

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



ДУВАНОВА ОЛЬГА ВАСИЛЬЕВНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ И ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТ
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ПОЛИМЕРАМИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия
(Химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент Зяблов А.Н.

Воронеж – 2016 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1. Карбоновые кислоты, их роль и значение	9
1.1.1. Жирные кислоты предельного и непредельного ряда.....	10
1.1.2. Жирные кислоты в жизнедеятельности человека.....	12
1.1.3 Методы анализа жирных кислот.....	16
1.2. Химические сенсоры в современном анализе.....	20
1.2.1. Основные сведения о химических сенсорах.....	20
1.2.2. Способы повышения селективности химических сенсоров.	24
1.3. Селективные материалы – полимеры с	
молекулярными отпечатками.....	27
1.3.1. Общие представления о способах получения полимеров	
с молекулярными отпечатками	27
1.3.2. Методы исследования свойств полимеров с	
молекулярными отпечатками.....	31
Заключение к главе 1	33
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА	34
2.1. Карбоновые кислоты, их свойства.....	34
2.2. Состав и свойства растительных масел.....	36
2.3. Техника и способы определения веществ в жидкостях	
пьезоэлектрическими сенсорами.....	40
2.4. Распознающие материалы.....	44
2.5. Методы исследования свойств распознающих материалов.....	51
2.5.1. Метод ИК-спектроскопии.....	51
2.5.2. Метод хромато-масс-спектрометрии.....	53
2.5.3. Метод эталонной порометрии.....	54
2.5.4. Метод сканирующей силовой микроскопии.....	55
2.5.5. Метод электронной микроскопии.....	56

2.5.6. Метод термогравиметрии.....	57
2.5.7. Сорбция олеиновой и пальмитиновой кислот ПМО и их полимерами сравнения.....	58
2.6. Статистическая обработка результатов.....	59
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ И ИХ ПОЛИМЕРОВ СРАВНЕНИЯ.....	61
3.1. Синтез полимеров с молекулярными отпечатками на основе полиимидов.....	61
3.2. Свойства полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот и их полимеров сравнения.....	68
Заключение к главе 3.....	87
Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ И ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ	89
4.1. Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах модифицированным пьезоэлектрическим сенсором..	89
4.2. Определение олеиновой и пальмитиновой в динамическом режиме.....	102
Заключение к главе 4.....	106
ВЫВОДЫ.....	107
Список сокращений и условных обозначений.....	109
ЛИТЕРАТУРА.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Одной из проблем менеджмента качества масложировой продукции является фальсификация молочного жира, какао-масла, оливкового и других ценных натуральных жиров и масел малоценными жирами-заменителями на основе пальмового, соевого, рапсового масел, рыбных жиров. Главным критерием натуральности жиров и масел является их жирнокислотный состав. Для экспертизы качества и безопасности масложировой и молочной продукции существует целый комплекс методик определения химического состава, определяющих качество продуктов питания. Определение химического состава основывается на многооперационных, длительных и трудоемких химических и физико-химических методах анализа. В связи с этим в аналитической практике внедрены простые физико-химические методики интегрального определения низкомолекулярных жирных кислот – масляной и капроновой (число Рейхерта – Мейссля), каприловой, каприновой и частично лауриновой (число Поленски). В идентификации жиров важным показателем является также определение содержания и количественных соотношений в них таких высших насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, как пальмитиновая и олеиновая кислота. Разработка оперативных способов этого показателя является актуальной задачей, для решения которой целесообразно использовать химические сенсоры, характеризующиеся компактностью, селективностью, низкими пределами обнаружения и простотой эксплуатации, не требующие специальной подготовки аналитика. Особое место среди таких устройств занимают пьезоэлектрические сенсоры, поверхность электродов которых модифицируют различными селективными материалами.

Одними из перспективных для модификации сенсоров являются полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Интерес к ним неуклонно растет. Это связано с их строением, наличием отпечатков – специфических

центров связывания, комплементарных по размеру, форме молекулам того вещества, которое использовалось в качестве шаблона.

Среди большого разнообразия полимерных материалов выделяется особая группа – полиимиды и их производные, получаемые в процессе поликонденсации диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Высокая термо- и химическая стойкость делает их привлекательными для широкого круга задач, в частности на их основе могут быть получены полимеры с молекулярными отпечатками. Для успешного применения ПМО в качестве селективных материалов сенсоров необходимо подобрать условия синтеза, исследовать свойства полученных материалов и апробировать модифицированные сенсоры при определении веществ в различных средах.

Работа проведена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111.

Цель работы. Создание на основе полиимидов полимеров с молекулярными отпечатками и обоснование их использования в качестве модификаторов пьезоэлектрических сенсоров для селективного определения олеиновой и пальмитиновой кислот в жидких средах.

Задачи работы:

1. Выбрать условия получения ароматических полиимидов с молекулярными отпечатками на основе поликонденсации диангидрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида (ПМ); диангидрида дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и ди(4-амино)фенилового эфира резорцина (РД); диангидрида дифенилоксида-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и фенилового эфира 4,4'-диаминодифенилоксида (ДФО).
2. Провести структурно-групповой анализ, оценить морфологию поверхности, изучить сорбционные свойства полимеров с

молекулярными отпечатками на основе полимеров ПМ, РД и ДФО для применения их в качестве селективных покрытий пьезоэлектрических сенсоров при определении высших жирных кислот в жидких средах.

3. Разработать и апробировать способ определения жирных кислот в растительных маслах пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками.

Научная новизна.

1. Предложены полиимиды ПМ, РД, ДФО для получения полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот. Выбраны оптимальные условия синтеза ПМО, при которых образуются полимеры со степенью имидизации 95,5 – 98,6 %.
2. На основании сравнения свойств полимеров с молекулярными отпечатками, полученных на основе ПМ, РД, ДФО, физико-химическими методами показано, что полимеры с молекулярными отпечатками на основе ПМ обладают лучшей сорбционной способностью к олеиновой и пальмитиновой кислотам, чем ПМО на основе РД и ДФО. Импринтинг-фактор (IF) для ПМО на основе полиимида ПМ имеет наибольшее значение из рассмотренных полимеров (IF = 6,4 – 7,8).
3. Разработаны способы определения в статическом и динамическом режимах жирных кислот в растительных маслах пьезоэлектрическими сенсорами на основе полиимида ПМ. Предел обнаружения для олеиновой кислоты составляет 0,14 г/дм³, для пальмитиновой – 0,12 г/дм³.

Практическая значимость.

1. Разработаны пьезоэлектрические ПМО-сенсоры на основе полиимида ПМ, отличающиеся избирательностью к олеиновой и пальмитиновой кислотам и апробированы в растительных маслах в статическом и динамическом режимах (Пат. 137946 РФ, опубл. 27.02.2014; Пат. 138636 РФ, опубл. 20.03.2014).

2. Разработана кондуктометрическая установка для исследования сорбции жирных кислот из жидких сред полимерами с молекулярными отпечатками (Пат. 156900 РФ, опубл. 20.11.2015).

Положения выносимые на защиту.

1. Способ получения на основе полиимидов ПМ, РД и ДФО полимеров с молекулярными отпечатками, способных к распознаванию олеиновой и пальмитиновой кислот среди структурно сходных соединений.
2. Обоснование возможности использования полимеров с молекулярными отпечатками на основе полиимидов ПМ, РД и ДФО в качестве модификаторов пьезоэлектрических сенсоров методами: ИК-спектроскопии, эталонной порометрии, сканирующей силовой и электронной микроскопии.
3. Способы определения олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и растительных маслах пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полиимидом ПМ с молекулярными отпечатками.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях и симпозиумах: II Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2013); II Съезде аналитиков России (Москва, 2013); II, III, IV Всероссийских симпозиумах «Кинетика и динамика обменных процессов» (Москва, 2013; Воронеж, 2014; Сочи, 2015); IX Всероссийской конференции «Экоаналитика-2014» (Калининград, 2014); IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014); XIV конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ – 2014)» (Воронеж, 2014); II, III Всероссийских научных конференциях «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2014, 2015); Всероссийской конференции с международным участием «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015); Всероссийской молодежной конференции

«Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2015); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015).

Личный вклад автора. Результаты, полученные в соавторстве и отраженные в диссертации, выполнены автором или под его руководством. Автор участвовал в постановке и выполнении экспериментальных работ, обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов на конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 работы, среди которых 8 статей в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 3 патента и 12 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов; изложена на 152 страницах, включает 26 таблиц, 59 рисунков, список литературы из 221 источника и приложение.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Карбоновые кислоты, их роль и значение

Карбоновые кислоты и их производные широко распространены в природе, быту, технике, этому способствует тот факт, что они являются конституционными компонентами живой материи, входя в состав жиров, эфирных масел, восков, смол. Вместе с тем они интенсивно продуцируются организмами в процессе метаболизма и являются конечным продуктом окисления других классов органических соединений, предшествуя их полному сгоранию до оксида углерода (IV) и воды [1].

Все это предопределяет обширный спектр их использования в различных областях химической промышленности – нефтехимии, химии полимеров, фармакологии, пищевой промышленности и в других отраслях хозяйства [1, 2].

Среди большого разнообразия карбоновых кислот следует выделить алифатические одноосновные карбоновые кислоты, чаще называемые жирными кислотами (ЖК) (содержащие от 4 до 24 углеродных атомов) в связи с тем, что входят в состав жиров, масел, восков растительного и животного происхождения [1, 2].

В настоящее время зарегистрировано свыше 800 жирных кислот. В клетках и тканях человека они встречаются не в свободном состоянии, а в ковалентно связанной форме в составе липидов различных классов [2 – 4]. Жирные кислоты подразделяют на насыщенные (только с одинарными связями между атомами углерода), мононенасыщенные (с одной двойной связью между атомами углерода) и полиненасыщенные (с двумя и более двойными связями) [3, 5].

1.1.1. Жирные кислоты предельного и непредельного ряда

Состав жирных кислот, встречающихся в живых организмах, весьма разнообразен. Однако доминирующими являются насыщенные кислоты с прямой цепью и четным числом атомов углерода в молекуле. При этом в большинстве организмов на первом месте по относительному содержанию находится пальмитиновая кислота. Насыщенные кислоты с прямой цепью и нечетным числом атомов углерода в молекуле тоже присутствуют в большинстве организмов, но чаще всего в небольших количествах. Вторым по важности типом распространенных карбоновых кислот являются ненасыщенные с прямой цепью и четным числом атомов углерода. Из них чаще всего встречается олеиновая кислота, иногда в больших концентрациях, чем пальмитиновая [1, 2, 4, 6].

Насыщенные ЖК – это одноосновные жирные кислоты, в структуре которых отсутствуют двойные связи между соседними атомами углерода, что заметно снижает реакционную способность этих кислот. В таблице 1.1. представлены наиболее распространенные насыщенные жирные кислоты.

Таблица 1.1.

Представители насыщенных жирных кислот [5]

Систематическое наименование	Тривиальное наименование	Сокращенное написание
Butanoic бутановая	Butyric масляная	4:0
Pentanoic пентановая	Valeric валериановая	5:0
Octanoic октановая	Caprylic каприловая	8:0
Dodecanoic додекановая	Lauric лауриновая	12:0
Tetradecanoic тетрадекановая	Myristic миристиновая	14:0
Hexadecanoic гексадекановая	Palmitic пальмитиновая	16:0
Octadecanoic октадекановая	Stearic стеариновая	18:0
Eicosanoic эозановая	Arachidic арахидиновая	20:0

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) представляют собой алифатические углеводородные цепи, содержащие 18 и более атомов углерода

и две или более двойные связи. Двойные связи в ПНЖК не сопряжены, чередуются с метиленовыми (CH₂) группами. В организме человека содержатся цис-изомеры данных кислот. Первая двойная связь может находиться у 3, 6, 7 или 9-го атома углерода. В соответствии с этим ПНЖК относятся к тому или иному семейству [7].

Наиболее важные для жизнедеятельности человека жирные кислоты объединены в четыре главных семейства обозначаемые ω-3 или n-3, ω-6, ω-7 или ω-9 (Табл. 1.2). Они выполняют различные физиологические функции, включая энергообразование, биосинтез липидов, контроль воспалительных процессов и поддержание целостности мембран [9 – 12].

Клетки организма человека способны образовывать мононенасыщенные жирные кислоты [3]. Однако способность синтезировать некоторые полиненасыщенные жирные кислоты клетки животных и человека утратили. Эти жирные кислоты должны поступать с пищей, поскольку именно они являются предшественниками двух больших семейств длинноцепочечных полиненасыщенных жирных кислот ω-6 и ω-3 [13].

Таблица 1.2.

Основные семейства полиненасыщенных жирных кислот [8]

Семейство ПНЖК	Предшественник	ЖК входящие в семейства
n-3 или ω-3 семейство	α-линоленовая кислота (Δ9,12,15-18:3)	16:3, 16:4, 18:4, 18:5, 20:2, 20:3, 20:4, 20:5, 21:5, 22:3, 22:4, 22:5, 22:6, 24:5, 24:6
n-6 или ω-6 семейство	Линолевая кислота (Δ9,12-18:2)	16:2, 18:3, 20:2, 20:3, 20:4, 22:2, 22:3, 22:4, 22:5, 24:4, 24:5
n-7 или ω-7 семейство	Пальмитолеиновая кислота (Δ9-16:1)	16:2, 17:2, 18:3, 19:2
n-9 или ω-9 семейство	Олеиновая кислота (Δ9-18:1)	17:2, 18:2, 20:2, 20:3, 22:3, 22:4

Это в первую очередь линолевая (ω -полиненасыщенная ЖК) и линоленовая (ω -3 ПНЖК); также выделяют омега-9 кислоты, к которым относится, например, олеиновая – мононенасыщенная жирная кислота [14].

Некоторые ЖК проявляют специфические функции. Так, повышение пальмитиновой кислоты в плазме приводит к развитию хронического воспаления у человека [15]. Пальмитиновая кислота является первичным продуктом, образующимся под действием синтетазы жирных кислот, и сырьем для биосинтеза других насыщенных и мононенасыщенных кислот. Избыток насыщенных жирных кислот в питании приводит к нарушению обмена жиров, повышению уровня холестерина в крови [16].

Нарушения, связанные с недостатком незаменимых (эссенциальных) жирных кислот отмечены у больных, жизнедеятельность которых в течение длительного времени поддерживается только за счет внутривенного питания, почти лишённого полиненасыщенных жирных кислот. Дефицит этих эссенциальных кислот связан с развитием различных заболеваний: кистозный фиброз, энтеропатический акродерматит, цирроз печени, хронический алкоголизм, болезнь Крона (гранулематоз кишечной стенки с изъязвлениями слизистой оболочки и сужением просвета кишки), синдром Шенгрена-Ларссона (олигофрения с задержкой физического развития), атеросклероз, ишемическая болезнь сердца и инфаркт миокарда, болезнь Альцгеймера (старческое слабоумие), тромбоз сосудов и их повышенная хрупкость, инсульты. Таким образом, необходимость включения в рацион питания полиненасыщенных жирных кислот вполне очевидна [17 – 19].

1.1.2. Жирные кислоты в жизнедеятельности человека

Жирные кислоты входят в состав всех пищевых жиров. Именно свойства этих кислот определяют биологические свойства жирового компонента продукта питания. Собственно говоря, жиры усваиваются человеческим организмом в виде жирных кислот (насыщенных и

ненасыщенных), на которые они распадаются в кишечнике, при отщеплении глицерина [20].

Наибольшее количество насыщенных жирных кислот содержится в животных жирах: например, в говяжьем и свином жире – 25 % пальмитиновой, в масле сливочном – 7% стеариновой, 25 % пальмитиновой и 8 % миристиновой кислот. Они могут частично синтезироваться в организме из углеводов (и даже из белков).

К числу наиболее распространенных мононенасыщенных жирных кислот относится олеиновая кислота, которой много в оливковом масле (65 %), маргаринах (43-47%), свином жире (43%), говяжьем жире (37%), сливочном масле (23%), мясе гусей (11-16%).

Из полиненасыщенных жирных кислот, широко встречающихся в пищевых продуктах, высокой биологической активностью обладает линолевая кислота, которой особенно много в подсолнечном масле (60%), в кунжутном масле до 55% от общего количества жирных кислот, входящих в состав триглицеридов, 45% в кукурузном [20 – 23]. Наибольшая биологическая активность свойственна арахидоновой кислоте, содержание которой в пищевых продуктах незначительно (в мозгах - 0,5%, яйцах - 0,1%, печени свиной - 0,3%, сердце - 0,2%).

Особенность масел крестоцветных (рапсовое, горчичное, рыжиковое, масло сурепное, каноловое) – наличие в их составе эруковой кислоты, которая усваивается несколько медленнее по сравнению с остальными ненасыщенными кислотами, что снижает пищевую ценность этих видов масел [24].

Тропические масла отличаются высоким содержанием насыщенных жирных кислот, и особенно пальмитиновой, которые не отвечают физиологическим требованиям, рекомендуемым Министерством здравоохранения РФ (пределный уровень содержания насыщенных жирных кислот в них превышен более чем на 20%) [25]. В состав пальмового масла входит до 47% пальмитиновой кислоты и до 42% олеиновой кислоты.

В составе жирных кислот кокосового масла преобладают насыщенные жирные кислоты, доля полиненасыщенных жирных кислот снижена, что отрицательно сказывается на его пищевой ценности. Пальмовое и кокосовое масла используются в основном для технологических целей: в качестве заменителей молочного жира, при производстве молочных и творожных изделий, мороженого, в составе жировой основы для кондитерской продукции и хлебобулочных изделий, комбинированных жировых продуктов, продуктов быстрого приготовления [26, 27].

Животные и растительные жиры обладают различными физическими свойствами и составом. Животные жиры – это твердые вещества, в состав которых входит большое количество насыщенных жирных кислот, имеющих высокую температуру плавления. Растительные жиры, как правило, жидкие вещества, содержащие в основном ненасыщенные жирные кислоты, имеющие низкую температуру плавления. Источником растительных жиров являются в основном растительные масла (99,9% жира), орехи (53 – 65%), овсяные (6,1%) и гречневые (3,3%) крупы. Источником животных жиров – шпик свинной (90 – 92% жира), сливочное масло (72 – 82%), жирная свинина (49%), колбасы (20 – 40%), сметана (30%), сыры (15 – 30%) [21]. Поэтому животные и растительные жиры в пище рекомендуется употреблять в комплексе. Оптимальным считается соотношение 70% животных и 30% растительных жиров. Это означает, что при норме 100 – 105 г жиров в сутки, 70-75 г должно быть животных и 30 г растительных жиров. Наилучшее соотношение жирных кислот в обычном рационе питания следующее: 10 – 20% полиненасыщенных; 30% насыщенных; 50 – 60% мононенасыщенных жирных кислот [28 – 30].

Многие растительные масла, например, оливковое, миндальное, персиковое применяют как растворители лекарственных средств в фармации. Эти масла используют при изготовлении инъекционных растворов камфоры, гормональных препаратов и препаратов для внутреннего применения («Пинабин», «Цистенал», «Олиметин»). Широкое распространение получили

фитопрепараты на основе жирных растительных масел в комплексной терапии доброкачественных и злокачественных новообразований [31].

В препаратах для наружного применения может быть использовано полувысыхающее масло, например, подсолнечное. Препарат «Аэкол» – масляный раствор (подсолнечное масло) каротина с добавлением токоферола. Как экстрагенты используют невысыхающие масла, реже полувысыхающие. Например, «Каротолин» – масляный экстракт мякоти плодов шиповника, содержит токоферолы, каротиноиды, ненасыщенные жирные кислоты.

К группе экстракционных препаратов можно отнести «Масло облепихи» (содержит смесь каротиноидов, токоферолов, хлорофилловых веществ, глицеридов олеиновой, линоленовой, пальмитиновой, стеариновой кислот) и «Масло шиповника». «Масло облепихи» входит в состав препаратов «Олазоль», «Гипозоль», «Облекол», применяемые в медицине как ранозаживляющие, бактерицидные и обезболивающие средства [32].

Препарат «Линетол» содержит смеси этиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот: олеиновой (около 15%), линолевой (около 15%) и линоленовой (около 57%), содержание насыщенных кислот составляет 9 – 11%. Внутреннее лечение для профилактики и лечения атеросклероза и наружно при ожогах и лучевых поражениях кожи. «Линетол» входит в состав аэрозольных препаратов «Винизоль», «Левовинизоль», «Ливиан» и «Лифузоль».

Полиненасыщенные жирные кислоты ω -3 входят в состав биологически активных добавок, например препарат «Полиен», получаемый из жиров морских рыб. Действие препарата определяется эффектами входящих в его состав витаминов и ненасыщенных жирных кислот; оказывает А и D-витаминное, гиполипидемическое, косвенное вазодилатирующее действие. Тормозит агрегацию тромбоцитов, улучшает реологические свойства крови. Ненасыщенные жирные кислоты принимают участие в синтезе арахидоновой кислоты, лейкотриенов; снижает концентрацию холестерина сыворотки крови [33].

В извлечениях из чистотела настойки гомеопатической матричной (НГМ) обнаружены жирные кислоты, стеролы, альфа-токоферол (витамин E), лупеол и сквален. Сумма жирных кислот в настойках составляет около 0,07 и 0,10% соответственно в НГМ из высушенного и свежего сырья. Преобладающей насыщенной кислотой является пальмитиновая, среди ненасыщенных – линолевая, линоленовая и олеиновая кислоты. Препараты, содержащие гомеопатические разведения чистотела большого НГМ, например, «Хелидониум гомаккорд», «Холеодорон», «Акнесан» и т. д., применяются при заболевании печени, органов пищеварения, дыхания, нервной системы [34].

1.1.3. Методы анализа жирных кислот

В настоящее время определение жирнокислотного состава в масложировой продукции проводится с применением хроматографических, спектральных и других методов анализа [35].

Наибольшее распространение для изучения жирнокислотного состава жировых продуктов получили хроматографические методы: плоскостная хроматография в ее тонкослойном (ТСХ) варианте, газовая (ГХ), газожидкостная хроматография (ГЖХ) [36 – 41].

Авторами [42] с помощью газовой хроматографии проведен анализ жирнокислотного состава специализированных жировых смесей, используемых в пищевой промышленности, с последующей идентификацией растительных масел, таких как соевое, пальмовое, кокосовое, пальмоядровое, подсолнечное. Были выделены жировые композиции, которые соответствуют формуле гипотетического идеального жира.

С использованием капиллярной газожидкостной хроматографии [43] определено содержание 6 высших жирных кислот в 20 видах растительных масел, проанализированы хроматографические данные по жирнокислотному

составу, полученные для молочного и кокосового жира, а также для пальмового масла. Показана принципиальная возможность данного метода для определения качества масложировой продукции [44 – 47].

Тем не менее, при исследовании состава жирных кислот методом ГХ возникают трудности, которые связаны с плохим разделением жирных кислот на капиллярных колонках с неполярной неподвижной фазой, поэтому для их разделения созданы специальные полярные капиллярные колонки [48].

С помощью микроколоночной обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с УФ-детектированием при 210 нм были определены триглицериды в маслах: оливковом, кукурузном, льняном, подсолнечном, тыквенном. Показано, что данная методика применима для идентификации растительных масел [49].

Для контроля жирнокислотного и триглицеридного состава масел семян подсолнечника предложен метод обращенно-фазовой ВЭЖХ на колонке, заполненной сорбентом Диасфер-110-С18 (6 мкм) в потоке смеси (2:8) ацетонитрил-ацетон с рефрактометрическим детектором [50]. Показано, что данный метод может быть использован также для количественного определения суммы триглицеридов в растительных маслах различных типов.

В анализе жиров и жирных кислот находят применение спектральные методы анализа. Масс-спектрометрия в сочетании с ГЖХ представляет собой один из наиболее эффективных методов идентификации химических соединений, поскольку требует очень небольшого количества исследуемого вещества [51]. В работе [52] с применением комплексной жидкостной хроматографии, которая включает несколько механизмов разделения (взаимодействие с ионом серебра и неводную ОФ ВЭЖХ), где в качестве детектора использовался масс-спектрометр с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI-MS), был проанализирован состав липидов рисового масла.

Авторами [53] проанализирован состав входящих в триглицериды растительных масел насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, стероидов при помощи хромато-масс-спектрометрии. Показана возможность идентификации трудноразделяемых в условиях ГХ изомеров эфиров карбоновых кислот C_{18} с разной степенью ненасыщенности.

Сочетание методов ВЭЖХ с обращенными фазами и масс-спектрометрии позволило авторам работы [54] провести определение жирных кислот с длинными цепями (C_{16} - C_{26}) наряду с триацилглицеринами и другими неполярными соединениями. Показано, что использование частично смешиваемых растворителей для градиентного элюирования позволяет обходиться без предварительного получения производных целевых соединений.

Авторами [55, 56] исследованы ядерно-магнитные релаксационные характеристики протонов триацилглицеринов растительных масел с использованием импульсного метода Кара-Перселла-Мейбума-Гилла на релаксаторе с управлением и обработкой результатов на базе персонального компьютера. Предлагаемый способ определения массовой доли олеиновой кислоты в высокоолеиновом масле, обладает высокой скоростью, экологической чистотой и исключает применение токсичных химических реактивов.

В работе [57] дана сравнительная оценка двух методов определения содержания общего жира с использованием экстракции в аппарате Сокслета и ЯМР-спектрометра MQC Oxford Instruments, показан ряд преимуществ последнего в оценке качества конечного продукта.

Данный метод был применен [58] для экспрессного определения жирных кислот, а именно олеиновой кислоты, в семенах масличных культур, в частности, в семенах подсолнечника. Определены аналитические ядерно-магнитные характеристики неразрушенных семян, функционально связанные с содержанием в масле семян олеиновой кислоты, и рассчитано ее процентное содержание. Для проведения анализа не требуется использование химических реактивов, время выполнения анализа

сократилось в 7 раз, за счет исключения ряда операций.

Несмотря на то, что современные аналитические приборы позволяют получать разнообразную информацию о качественном и количественном составе анализируемых объектов, их использование, в большинстве своем, требует стационарной лаборатории и высококвалифицированного персонала. Поэтому разработка новых эффективных химических методов становится одним из ключевых направлений аналитической химии [59, 60].

В этой связи одним из перспективных средств экспрессного контроля являются пьезокварцевые сенсоры. Авторами [61, 62] предложено использование пьезосенсорной проточной ячейки для сенсорометрического анализа жирных кислот. Были изучены параметры сорбции 6 жирных кислот на тонких пленках 6 сорбентов, нанесенных на электроды резонаторов, изучено 36 систем жирная кислота – модификатор. Результаты проведенных исследований могут быть использованы для разработки метода оценки качества и натуральности сливочного масла.

1.2. Химические сенсоры в современном анализе

Разработка и внедрение быстрых способов анализа позволяет получить информацию о состоянии воды, воздуха в местах жизнедеятельности человека, о качестве потребляемой им пищи, что дает возможность скорректировать некоторые природоохранные и социальные проблемы [59, 60]. Сенсорные системы просты в применении, относительно недороги, характеризуются хорошей воспроизводимостью результатов и экспрессностью [63].

1.2.1. Основные сведения о химических сенсорах

Химические сенсоры – это миниатюрные устройства, способные непрерывно определять концентрацию химических составляющих в жидкостях или газах и превращать эту информацию в режиме реального времени в электрический или оптический сигнал [64, 65].

Химический сенсор (ХС) состоит из:

- *рецептора* – элемент (функциональный материал), дающий отклик на присутствие определяемого компонента и изменение его содержания. Конструктивно рецептор представляет собой тонкую сорбирующую пленку, оболочку оптического волокна, миниатюрную электрохимическую ячейку, реагирующую на определяемое вещество;
- *преобразователя* (транздьюсера), который трансформирует отклик рецептора в электрический (реже оптический) сигнал. Например, в пьезоэлектрических сенсорах частота колебаний кварцевых кристаллов зависит от физико-химических свойств определяемых веществ.

Для регистрации сигнала, поступающего с транздьюсера, используют различные электронные устройства и приборы, которые преобразуют его в необходимую для исследователя форму [65 – 68].

Общая схема работы химического сенсора изображена на рисунке 1.1.

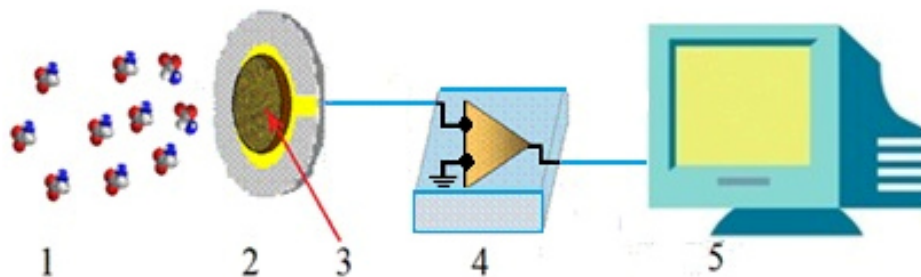


Рис. 1.1. Схема функционирования химического сенсора:
1 – анализируемое вещество; 2 – сенсор; 3 – селективное покрытие;
4 – генератор; 5 – компьютер

Химические сенсоры являются удобным аналитическим инструментом, это связано с их низкой стоимостью, небольшими размерами, возможностью в специальных условиях селективно определять различные вещества, как в лабораторном, так и внелабораторном применении [69 – 71].

В последнее время все большее распространение стали получать пьезоэлектрические сенсоры как для определения различных экстенсивных свойств газовых и жидких сред, так и для решения ряда аналитических задач (определение концентрации). Предпосылкой для их создания послужило открытие братьями Пьером и Жаком Кюри прямого и обратного пьезоэффектов [72].

Пьезоэлектрические сенсоры функционируют на: объемных акустических волнах (ОАВ) (кварцевые кристаллические микровесы (ККМ)) и поверхностных акустических волнах (ПАВ) [73 – 75].

Сенсоры на ОАВ представляет собой кварцевый диск с металлическими электродами с обеих сторон. При возбуждении переменным током кристалл совершает колебания, которые характеризуются собственной резонансной частотой. В соответствии с установленной Sauerbrey зависимостью изменение резонансной частоты от приращения массы при этом составляет:

$$\Delta f = - 2.3 \cdot 10^6 f^2 \Delta m / S \quad (1.1.)$$

где Δf – сдвиг частоты (Гц), f – резонансная частота пьезокристалла (МГц), Δm – прирост массы кристалла (г) за счет адсорбции поверхностных веществ, S – площадь активной зоны кристалла (см²) [76].

ПАВ-сенсоры работают при значительно более высоких, чем ККМ частотах (от 200 до 500 МГц). Поверхностные акустические волны, распространяющиеся вдоль поверхности твердых тел, способны взаимодействовать с электрическими зарядами, примыкающими к этой поверхности, с полями и волнами другой физической природы молекулами, сорбирующимися на этой поверхности [77].

Несмотря на свои достоинства – высокая чувствительность, технологичность изготовления, малые габариты и вес, ПАВ-сенсоры не обладают высокой химической селективностью, а применение таких сенсоров в анализе биологических сред затрудняется из-за затухания акустической волны в процессе распространения в жидкой среде [77, 78 – 80]. Поэтому наибольшее распространение получили сенсоры на ОАВ, отличительной чертой которых является портативность, простота конструкции, низкая стоимость, хорошая воспроизводимость результатов.

Сегодня сенсорные устройства на объемных акустических волнах широко применяются в аналитическом контроле состояния атмосферы и гидросферы, пищевых и непищевых продуктов, лекарственных препаратов, клинической диагностики [81].

Значительное внимание уделяется созданию экспресс-методов анализа различных веществ в газовых средах пьезоэлектрическими сенсорами. Разработаны способы определения в воздухе с помощью модифицированных пьезосенсоров карбоновых кислот [82], фенола, диэтиламина, ацетона [83], определения паров легколетучих кетонов и алкилацетатов [84], аммиака [85], аминов [86], формальдегида [87], сероводорода [88], муравьиной кислоты [89]. Предложены способы отдельного определения в газовых средах: бензилацетата и этилбензоата [90], этилацетата и ацетона [91], определения муравьиной и уксусной кислот [92].

Разработан способ экспресс-оценки качества азотсодержащих минеральных удобрений (на примере аммиачной селитры и нитроаммофоски) с применением химических газовых пьезосенсоров [93].

Предложен экспресс-способ оценки «фона» строительных материалов в воздухе помещений по сигналам пьезосенсоров в матрице [94]. Разработанная методика характеризуется простотой и доступностью применения и рекомендуется для скрининга – анализа воздуха после ремонта в бытовых условиях.

Проводятся систематические исследования по созданию сенсоров на основе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов для распознавания, идентификации, установления фактов грубой фальсификации пищевых продуктов. Пьезоэлектрические сенсоры находят свое применение в анализе различных напитков [95 – 98], молока и молочных продуктов [61, 99 – 102], мясных продуктов [103, 104], кондитерских изделий [105].

Представленные выше способы применения пьезоэлектрических сенсоров касаются определения веществ в газовой фазе. Однако зачастую требуется проводить анализ непосредственно в растворах.

Исследования по использованию пьезосенсоров в анализе жидкостей ведутся с 1985 года [75, 106 – 108]. Первые попытки применения пьезосенсоров в жидкостях были неудачными, потому что кристалл при погружении в раствор (метод «dip and dry») прекращал осциллировать, так как на резонансную частоту кристалла при погружении в раствор оказывают влияние характеристики жидкой фазы [75]. Расширение возможностей микроэлектроники позволило использовать пьезоэлектрические сенсоры для анализа растворов [68].

В настоящее время созданию пьезоэлектрических сенсоров для определения веществ в жидкостях уделяется все больше внимания [109, 110 – 115]. Так, в статическом режиме методом нанесения анализируемого раствора на сенсор были проведены эксперименты при определении аминокислот в водных растворах и в препарате спортивного питания [116], растительных масел [117].

Кроме того пьезоэлектрические сенсоры также используют в качестве детекторов в проточно-инжекционном анализе. Чувствительность и воспроизводимость измерений, в этом случае, связаны с особенностями

конструкции установки. Так, авторами [118] определены катионы металлов K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} в водных растворах.

В работах [119, 120] для определения высоко- и низкомолекулярных соединений в проточно-инжекционном режиме использовали пьезокварцевый иммуносенсор, для анализа растительных масел был разработан сенсор на основе полимеров с молекулярными отпечатками [121].

Поскольку пьезокварцевые сенсоры широко применяются в различных областях промышленности, медицине, сельском хозяйстве, экологии, это позволяет сделать вывод о том, что эти устройства характеризуются надежностью в работе, обладают возможностью измерения неограниченного количества различных классов веществ.

Основным недостатком всех сенсорных систем является их недостаточная селективность к определяемым веществам. В связи с этим актуальной задачей является создание высокоселективных сенсоров.

1.2.2. Способы повышения селективности химических сенсоров

Для повышения селективности отклика, снижения предела обнаружения, упрощения анализа, а также для уменьшения времени отклика поверхность химического сенсора модифицируют с помощью специальных материалов, в качестве которых используют органические и элементарно-органические полимеры и олигомеры, моно- и полимакроциклические соединения (каликсарены, краун-эфир, циклодекстрины и т.д.), цеолиты, компоненты биомолекулярных систем (антитела, ферменты) и др. [76, 80, 122 – 125].

Также электроды резонатора модифицируют жидкими или вязкими полимерами. Такие покрытия характеризуются эффективной абсорбцией органических соединений, в частности, в работе [126] обоснован выбор модели, адекватно описывающей функционирование пьезокварцевого

резонатора с вязкой пленкой в газовой фазе на примере ментол-фенистилсалицилат-вазелинового масла.

Для модифицирования пьезокварцевого резонатора могут быть использованы продукты жизнедеятельности пчел: пчелиный воск и пчелиный клей (прополис). В работах [127, 128] изучены природные и синтетические сорбенты (пчелиный воск, прополис, полистирол, сквалан, апиезон-N), установлены сорбционная активность покрытий и селективность сенсоров для детектирования ацетона и фенола в воздухе. Показано, что сенсоры, модифицированные апиезоном-N рекомендуются для суммарного детектирования ацетона и этилацетата в воздухе, а сенсоры на основе пленки сквалана – для определения легколетучих полярных органических растворителей, фенола и формальдегида в воздухе.

Наряду с химическими модификаторами могут использоваться и материалы биологической природы. Так в последнее время получили распространение пьезоэлектрические иммуносенсоры с иммобилизованными на поверхности пьезокварца биохимическими реагентами [119, 120, 129 – 132] – антителами или антигенами, которые используются для определения вирусов, лекарственных средств, пестицидов и других веществ [70].

Актуальными являются работы в области создания сенсоров на основе наноматериалов и с использованием нанотехнологий [133]. Развитие наносенсоров поможет решить многие вопросы диагностики и мониторинга функционирования живых организмов и объектов окружающей среды, особенно в области малых концентраций определяемых веществ.

Авторами [134, 135] для создания чувствительного слоя пьезокварцевого резонатора предложено использовать технологию Ленгмюра-Блоджетт, заключающуюся в многократном переносе мономолекулярных слоев с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку. Для формирования пленок использовали: арахидоновую кислоту, а также специально синтезированные алкилированные каликсрезорцинарен и β -циклодекстрин, являющиеся молекулами-рецепторами, способными обеспечить дополнительную селективность благодаря взаимодействию типа

«гость-хозяин». Полученные пленки Ленгмюра-Блоджетт использованы в качестве модификаторов поверхности пьезосенсоров для определения нитроалканов.

В работе [136] разработан новый пьезокварцевый иммуносенсор для определения пирена в водных средах, в котором в качестве чувствительного слоя используются наноразмерные пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие пиренбутановую кислоту. Принцип действия сенсора основан на конкурентном связывании специфических антител с пиреном в анализируемом растворе и пиренбутановой кислотой на поверхности сенсора. Разработанный иммуносенсор применен для определения пирена в образцах питьевой (бутилированной) и водопроводной воды.

В настоящее время становится актуальным использование в качестве модификаторов пьезокварцевых сенсоров полимеров с молекулярными отпечатками [109, 117, 121, 137, 138]. Предложен в качестве чувствительного слоя сенсора коллоксилин – для определения глицина [137], а также полиамидокислота, которая является одним из важных составляющих при синтезе полиимидов, используемых в качестве пленок, волокон в разнообразных отраслях промышленности [109, 117, 121, 137].

Разработаны сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками для обнаружения ванилина в пищевых продуктах [139], сахаров, лекарств, нуклеиновых кислот, отравляющих веществ [140].

Модифицированные сенсоры обеспечивают высокую селективность к определяемым веществам, характеризуются высокой чувствительностью, малым временем отклика и простотой использования.

1.3. Селективные материалы – полимеры с молекулярными отпечатками

Публикации в области молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), или полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), число которых увеличивается с каждым годом, демонстрируют прогресс технологий молекулярного импринтинга. Применение этих полимеров не ограничивается научными исследованиями, они уже внедряются в химической, фармацевтической и биотехнологической промышленности [140]. ПМО используются в виде тонкого слоя, нанесенного на поверхность различных материалов (стеклянные пластины для тонкослойной хроматографии [141], мембран [142], сенсоров [143, 144]).

Постоянно появляются новые работы, расширяющие представления о способах получения МИПов и возможностях их использования.

1.3.1. Общие представления о способах получения полимеров с молекулярными отпечатками

Синтетические молекулярно-импринтированные полимеры (МИПы), или полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), получают в результате молекулярного импринтинга – сополимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии молекул-шаблонов (template – лекало, образец, трафарет), или импринт-молекул (imprint – отпечаток, оттиск, штамп). Этот процесс представлен на рисунке 1.2 [145]. При полимеризации комплексы мономеров с шаблонами фиксируются в определенных позициях жесткой полимерной структуры. Последующее удаление шаблона путем экстракции растворителем или химического разрушения связей приводит к появлению в полимере молекулярных отпечатков – полостей, комплементарных шаблону по размеру, форме и расположению функциональных групп. Благодаря

«молекулярной памяти», заложенной в сверхсшитой полимерной решетке, эти участки способны к повторному высокоспецифичному взаимодействию с шаблоном или его структурным аналогом [146].

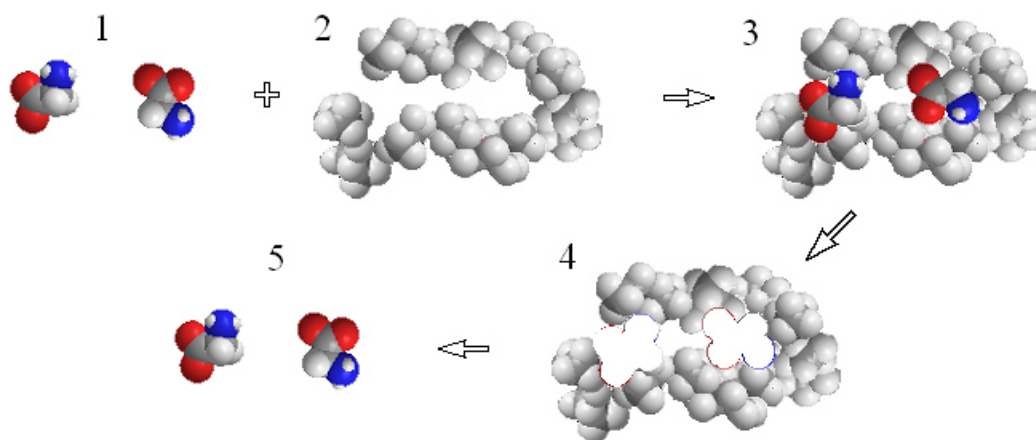


Рис. 1.2. Схема синтеза полимеров с молекулярными отпечатками [145]

1 – молекулы-шаблоны; 2 – мономер; 3 – полимер, содержащий молекулы-шаблоны; 4 – полимер, содержащий молекулярный отпечаток; 5 – молекулы-шаблоны, экстрагированные из полимера

Матрица полимеров с молекулярными отпечатками бывает органической или неорганической. В первом случае самый простой и универсальный способ получения – смешать шаблон с органическим мономером, полимеризовать мономер и удалить из полимера шаблон. В этом варианте шаблон и мономер перед полимеризацией подбирают таким образом, чтобы они связывались друг с другом слабыми взаимодействиями, например водородными связями (нековалентный молекулярный импринтинг). Затем шаблон легко удалить из готового материала обычным растворителем. Ключевую роль в молекулярном распознавании играет соответствие шаблона и полости по форме и размерам, но движущая сила – соответствие между функциональными группами молекулы-шаблона и центра распознавания – «комплементарность» [140]. Впервые нековалентный способ молекулярного импринтинга был предложен в работе [147].

Второй подход – ковалентный импринтинг. Комплекс между шаблоном и мономером синтезируют заранее, который связан прочной ковалентной связью. В этом случае удалить шаблон из полимера, можно только разрушив химическую связь. При этом функциональная группа, ожидающая свою «цель», всегда четко и правильно расположена в полости. Ковалентный импринтинг гораздо более трудоемок и на этапе выбора подходящих компонентов, и при экспериментальной реализации, поэтому нековалентный импринтинг изучают и используют более активно [146]. Так, например, с использованием нековалентного импринтинга в работе [148] описан синтез полимеров с молекулярным отпечатком 4-нитрофенола, в работе [149] – синтез ПМО аминокислот, в работе [150, 151] – синтез ПМО лекарственных препаратов.

Существует несколько способов получения ПМО.

Метод полимеризации в массе (bulk polymerization) [152] – темплат, функциональный мономер и сшивающий агент, а также инициатор полимеризации растворяют в подходящем для образования пор растворителе. Далее проводят инициирование реакции полимеризации нагреванием реакционной смеси или ультрафиолетовым облучением. На следующем этапе проводят подготовку синтезированного сорбента для дальнейшего применения (механически размалывают с получением неоднородных частиц в виде порошка). А затем проводится отмывка полимера.

Суспензионная полимеризация [153, 154] – в данной реакции в качестве дисперсионной фазы используются жидкие перфторуглероды, не смешивающиеся практически ни с какими органическими соединениями и, благодаря этому, являющиеся инертной средой для полимеризации [146].

Преципитационная полимеризация – в условиях избыточного разбавления, первично сформированные частицы, в норме далее объединяющиеся с получением гелеподобного или макропористого полимера, остаются в неагрегированном состоянии и могут быть выделены в порошкообразном виде [146].

Дисперсионная полимеризация – процесс полимеризации начинается в гомогенной среде, содержащей все компоненты импринтинга и сурфактанты. По мере полимеризации растущая матрица становится нерастворимой [146].

Методом термической радикальной полимеризации на основе акриламида были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками кверцетина [155, 156]. Установлено, что варьирование растворителя как на стадии синтеза, так и на стадии сорбции оказывает сильное влияние на способность полимеров с молекулярными отпечатками к повторному связыванию кверцетина.

С использованием акриламида и метакриловой кислоты в качестве функциональных мономеров синтезированы методом радикальной блочной полимеризации полимеры с молекулярными отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты, барбитала, никотинамида и гистамина и соответствующие полимеры сравнения [157, 158]. В работе удельную поверхность полимеров определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом тепловой десорбции. Установлено, что для большинства изученных систем лучшими распознавательными способностями обладают полимеры, синтезированные с соотношением мономер–темплат, равным 1:1.

Синтезирован новый сорбент для селективного выделения 2,4-дихлорфенолуксусной кислоты (2,4-Д) из водных растворов – силикагель, модифицированный сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-Д и проведена оценка его удельной поверхности [159]. На примере структурно родственных соединений проведена оценка селективности синтезированного сорбента.

Благодаря различным способам синтеза МИПы демонстрируют гибкость в отношении используемых темплатов, которые в настоящее время включают широкий спектр органических соединений, имеющих большую практическую значимость. При синтезе ПМО большую роль играет изучение свойств полимерных частиц.

1.3.2. Методы исследования свойств полимеров с молекулярными отпечатками

Полимеры с молекулярными отпечатками находят применение в современном мире благодаря своим уникальным свойствам, поэтому изучению их свойств уделяется особое внимание. Среди физико-химических методов, используемых для исследования свойств ПМО, можно выделить несколько, наиболее часто используемые в последнее время.

Прежде всего, это элементный микроанализ – определение содержания в полимере разных атомов. Другой способ количественного описания состава полимера – инфракрасная спектроскопия. Так в работе [160] методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии исследованы полимеры на основе имидизированной полиаминокислоты, а также на основе полиимидов РД и ДФО с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот.

Твердофазный ядерный магнитный резонанс (ЯМР) также позволяет оценить химический состав полимера, а ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) дает информацию о структурных особенностях полимерной матрицы, а также подвижности полимерных цепей и сорбированных полимером низкомолекулярных веществ. Авторами [161] синтезированы ионообменные полиаминокислотные мембраны на основе сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Изучены особенности структуры данных мембран, полученных при различных температурах синтеза. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля определены характеристики транспортных каналов в гелевых участках мембран. Состояние поверхности исследовано методом сканирующей зондовой микроскопии.

Весьма информативным средством изучения физических свойств полимера служит микроскопия, дающая наглядные изображения частиц полимеров с молекулярными отпечатками [146]. В работе [137] методом сканирующей силовой микроскопии в контактном режиме, режиме фазового

контраста и пьезоэлектрического отклика исследована поверхность пленки коллоксилина на электроде пьезокварцевого резонатора. Установлено, что поверхность пленки неоднородна, содержит заряженные участки.

Авторы [138, 162] исследовали морфологию поверхности полимерных пленок методом сканирующей силовой микроскопии в полуконтактном режиме, что позволило наиболее полно оценить их рельеф при большей площади сканирования.

В работе [163] методом термогравиметрии исследована термическая имидизация полиамидокислоты и полимера с молекулярным отпечатком на ее основе. Установлено, что процесс дегидратации проходит в три стадии.

Электронные и энергетические свойства комплексов глицина с функциональными мономерами полимеров, используемых в молекулярном импринтинге, для объяснения их конформационных особенностей были изучены в работе [164]. Расчет характеристик комплексов проводился с использованием пакета программ Gaussian 03 методами Хартри теории функционала плотности в базисах 6-31G+ и 6-311G+. Для подтверждения результатов расчетов использовали метод ИК спектроскопии.

Авторами [165, 166] с помощью программ Gaussian 03 методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G проведены расчеты комплексов глицин-полиамидокислота (ПАК), жирная кислота (олеиновая и пальмитиновая)-спирт-полиамидокислота. В работе [165] полученные данные использованы для качественного объяснения процессов, происходящих на границе полимер – глицин при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками аминокислоты. В данном случае с увеличением числа элементарных звеньев в полимере стабильность комплекса увеличивается. В работе [166] были определены энергии взаимодействия, заряды атомов и структурные параметры комплексов мономера с изолированными и сольватированными молекулами спирта жирными кислотами. Установлено, что комплексы функциональный мономер ПАК – этанол – жирная кислота имеют меньшую энергию взаимодействия, что свидетельствует об образовании водородных связей.

Заключение к главе 1

Обзор исследований в области анализа растительных масел показал, что определение жирных кислот проводится с использованием методов газовой, газожидкостной и тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-, спектрофотометрии и др. Недостатки использования известных методов связаны с достаточно сложной пробоподготовкой, дорогостоящим оборудованием, длительностью проведения анализа. В связи с этим, возникает необходимость создания способов, осуществляющих оценку качества растительных масел за короткий промежуток времени, без применения химически токсичных веществ и характеризующихся достаточной простотой реализации. Поскольку одними из перспективных для решения данных задач являются пьезоэлектрические сенсоры, в представленном обзоре описаны их преимущества, основными из которых является простота конструкции, низкая стоимость, хорошая воспроизводимость результатов.

Несмотря на то, что пьезоэлектрические сенсоры широко применяются в различных областях и, в частности, для контроля качества и безопасности пищевых продуктов, актуальным остается создание высокоселективных сенсоров на их основе. В этой связи наиболее перспективными являются полимеры с молекулярными отпечатками – новое поколение сорбентов, отличающихся простотой получения и относительно низкой стоимостью, высокой устойчивостью к химическим и физическим воздействиям.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Карбоновые кислоты, их свойства

Карбоновые кислоты – класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных карбоксильных групп – COOH.

В зависимости от природы органического радикала карбоновые кислоты могут быть алифатическими (насыщенными или ненасыщенными) R–COOH и ароматическими Ar–COOH. По числу карбоксильных групп они подразделяются на монокарбоновые, дикарбоновые и трикарбоновые.

Карбоновые кислоты благодаря карбоксильной группе полярны и могут участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей. Такими связями с молекулами воды объясняется неограниченная растворимость низших кислот ($C_1 - C_4$). По мере увеличения длины радикала R снижается растворимость в воде. Высшие карбоновые кислоты алифатического ряда (начиная с C_{10}) в воде практически нерастворимы [1].

В работе использовали алифатические монокарбоновые кислоты – пальмитиновая, олеиновая. Физико-химические свойства данных кислот представлены в таблице 2.1.

Олеиновая (цис-9-октадеценовая) кислота – наиболее распространенная в природе непредельная кислота. Она входит в состав почти всех животных и растительных жиров.

Олеиновая кислота образуется в природе путем дегидрирования стеариновой кислоты (аэробный путь в организме животных) или удлинением цепи ненасыщенных жирных кислот (анаэробный путь в микроорганизмах). Олеиновую кислоту получают гидролизом жиров и растительных масел с последующим фракционированием образующейся смеси жирных кислот и многократной кристаллизацией из метанола или ацетона при -40°C [169].

Таблица 2.1.

Физико-химические свойства карбоновых кислот [167, 168]

Карбоновая кислота	Структура	M _r	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Растворимость
Насыщенные карбоновые кислоты					
Пальмитиновая кислота		256,43	62,9	215 при 15 мм рт. ст.	в метаноле – 3,7 (20 ⁰ C), этаноле – 7,2 (20 ⁰ C)
Ненасыщенные карбоновые кислоты					
Олеиновая кислота		282,47	13,4 и 16,3 (поли-морфизм)	228 при 15 мм рт. ст.	в органических растворителях

Пальмитиновая (гексадекановая) кислота – твердое белое вещество в виде игольчатых кристаллов, преобладает в жирах животного происхождения, содержится также в растительных твердых жирах. В значительных количествах пальмитиновая кислота входит в состав некоторых восков – например, в спермацете кашалота 90% цетилового эфира, а в пчелином воске 30% миристилового эфира пальмитиновой кислоты. В животных жирах и хлопковом масле эта кислота составляет четверть всех жирных кислот. Пальмитиновая кислота является одной из главных жирных кислот в бактериях. Наиболее богато пальмитиновой кислотой (почти половины суммы всех жирных кислот) пальмовое масло. В России источником для получения пальмитиновой кислоты служит хлопковое масло, которое из прочих насыщенных кислот содержит совсем немного стеариновой кислоты и других близких кислот [169].

Методика приготовления растворов жирных кислот

Для построения градуировочных графиков готовили модельные растворы олеиновой и пальмитиновой кислот в бутаноле по точной навеске из реактивов квалификации «х.ч.» (ЗАО «Воронежреактив») в диапазоне концентраций: для олеиновой кислоты 0,16 – 0,86 г/дм³; для пальмитиновой кислоты 0,14 – 0,34 г/дм³.

2.2. Состав и свойства растительных масел

Растительные масла (жиры растительные) – продукты, извлекаемые из растительного сырья и состоящие в основном из триглицеридов высших жирных кислот. Основные источники растительных масел – маслиничные растения (маслиничные культуры). Растительные масла содержатся также в косточках некоторых плодовых деревьев (абрикос, персик, вишня, черешня, миндаль), семенах винограда, арбуза, томатов, чая, а также в различных

маслосодержащих отходах пищевых производств, перерабатывающих сельхозсырье.

Растительные масла на 94 – 96% состоят из смесей триглицеридов высших жирных кислот. Оставшуюся часть составляют вещества, близкие к жирам (фосфолипиды, стеринны, витамины), свободные жирные кислоты и другие компоненты [170].

Свойства растительных масел определяются главным образом составом и содержанием жирных кислот, образующих триглицериды. Обычно это насыщенные и ненасыщенные одноосновные жирные кислоты с неразветвленной углеродной цепью и четным числом атомов углерода. В подавляющем большинстве масла содержат смеси глицеридов различных кислот, в некоторых присутствуют и глицериды одной кислоты.

Компоненты растительных масел, отличные по химическому строению от триглицеридов, подразделяют на омыляемые и неомыляемые. К первым относят свободные жирные кислоты (содержание 1 – 2%), фосфолипиды (0,5 – 4%), стеринны (0,3 – 1,3%), воски (0,002 – 0,4%), пигменты (не более 0,16%), ко вторым – белки (0,1 – 1,5%), витамины (до 0,5%), углеводороды и др.

Свободные жирные кислоты могут содержаться в растительном сырье (семена недозревших растений) или образовываться в процессе выделения масла в результате частичного гидролиза триглицеридов и их окисления под действием света и при длительном хранении [171].

Фосфолипиды в растительных маслах представлены в основном глицерофосфатидами (лецитинами). Из стеринов растительного происхождения наиболее часто в маслах содержатся ситостерин и стигмастерин, являющиеся предшественниками витамина D. Воски и воскообразные вещества в маслах образуют эмульсии и вызывают помутнение масла. Пигменты, содержащиеся в семенах и плодах маслических растений, придают растительным маслам различную окраску. Красные и желтые оттенки в цвете масел определяются присутствием в них каротиноидов (красный оттенок – каротин, желтый – ксантофиллы). Зеленый

оттенок, характерный для соевого, кукурузного, рапсового, горчичного и других масел, определяется присутствием в смеси хлорофиллов А и В.

Основную массу белковых веществ, переходящих в масла из семян, составляют альбумины и глобулины. Часть неомыляемых веществ, входящих в масла, составляют витамины Е, А, D и К. В растительных маслах присутствуют также незначительные количества насыщенных и ненасыщенных углеводов с разветвленной цепью. В частности, в состав подсолнечного, хлопкового и соевого масел входит сквален. Углеводы, совместно с белками, в значительной степени определяют вкус и запах масла [169, 172 – 174].

Плотность растительных масел составляет 900 – 980 кг/м³, показатель преломления для желтой спектральной линии при 20°C варьируется в пределах 1,440 – 1,480. Масла способны растворять газы, сорбировать летучие вещества и эфирные масла. Важным свойством масел является растворимость в органических растворителях (гексане, бензине, бензоле, дихлорэтане, ацетоне, диэтиловом эфире). Этанол и метанол при комнатной температуре растворяют масла ограниченно; при нагревании растворимость увеличивается. В воде масла практически не растворяются.

Некоторые физико-химические характеристики растительных масел приведены в таблице 2.2 [174].

Таблица 2.2

Основные физико-химические характеристики растительных масел [174]

Масло	Плотность, кг/м ³ (15°C)	Показатель преломления n_D при 20°C	Вязкость при 20°C, мПа·с	Температура плавления, °C	Температура застывания, °C
Подсолнечное	920–927	1,473–1,475	54,9–59,8	–	от -16 до -19
Кукурузное	924–926	1,471–1,474	67,7–72,3	–	от -10 до -20
Оливковое	914–919	1,466–1,471	73,1–87,4	–	от 0 до -6
Льняное	924–930 при 25°C	1,480–1,487	47,9–53,0	–	–
Рапсовое	908–915	1,472–1,476	68,7	–	от 0 до -10

Отечественная пищевая промышленность вырабатывает около 40 видов растительных масел, которые различаются жирнокислотным составом, количеством сопутствующих веществ, степенью очистки.

Подсолнечное масло – одно из важнейших растительных масел (около 80% общего объема производства). Подсолнечное масло получают из семян однолетнего растения подсолнечника. Доминирующими в составе триглицеридов подсолнечного масла из ненасыщенных кислот является олеиновая, из насыщенных – пальмитиновая [174].

Применяют подсолнечное масло главным образом как пищевой продукт. Используется также в производстве мыла, глицерина, жирных кислот, масляных лаков, медицинских мазей, косметических средств и др. [174].

Кукурузное масло вырабатывают прессованием или экстракцией из зародышей кукурузы, получаемых в качестве отходов крупяного или крахмалопаточного производства [175]. Это масло содержит значительное количество токоферолов, содержание олеиновой кислоты меньше, чем пальмитиновой.

Оливковое масло – ценное пищевое масло, которое вырабатывают прессованием мякоти плодов оливкового дерева. В составе триглицеридов оливкового масла преобладает олеиновая кислота, пальмитиновая и линолевая кислоты. Качество оливкового масла зависит от способа его извлечения. Высшие сорта получают холодным прессованием из мякоти незрелых плодов. Такое масло золотисто-желтого цвета, с легким приятным запахом. Его применяют в пищевых и медицинских целях. По мере увеличения температуры отжима качество масла снижается. При окончательном прессовании в условиях повышенных температур и после экстракции полуобезжиренных маслин получают столовые и технические масла.

Льняное масло получают из семян льна холодным прессованием. Льняное масло относится к быстро высыхающим маслам, так как легко полимеризуется в присутствии кислорода воздуха («высыхает»). Эта способность обусловлена высоким содержанием ненасыщенных жирных

кислот. Льняное масло имеет важное техническое значение: из него изготавливают быстросохнущие лаки, олифы, жидкие сиккативы, а также масляные краски, используемые в живописи. Льняное масло употребляют в пищу и применяют в медицине (мази, втирание). Так, льняное масло способствует нормализации обменных процессов в организме.

Рапсовое масло получают прессованием и экстракцией из семян рапса – растений семейства крестоцветных. Рапсовое масло используют непосредственно как растительное масло, а также для получения маргаринов и майонезов. Кроме масла и шрота из технического рапсового масла можно производить биотопливо, а также глицерин. Рапсовое масло имеет специфические вкус и запах, темно-коричневый цвет с зеленоватым оттенком. В пищу используется только рафинированное рапсовое масло [169].

2.3. Техника и способы определения веществ в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами

Пьезоэлектрические сенсоры – измерительные преобразователи, в которых чувствительным элементом является пьезокварцевый резонатор, характеризующийся резонансными электромеханическими свойствами. В настоящее время число разновидностей пьезорезонансных преобразователей значительно возросло, и данная область технологий продолжает активно развиваться. Наиболее часто в пьезорезонаторах используются пластины α -кварца [176, 177].

Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы изготавливают в широком ассортименте и охватывают диапазон частот от единиц килогерц до нескольких сотен мегагерц [178]. Устройство пьезокварцевого резонатора представлено на рисунке 2.1.

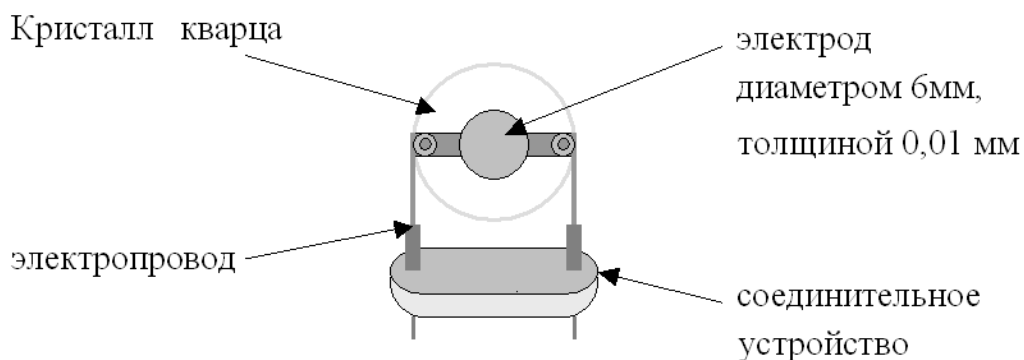


Рис. 2.1. Устройство пьезокварцевого резонатора [177]

В качестве сенсоров использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол $35'25''$) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц. Такой выбор обусловлен тем, что пьезорезонаторы АТ-среза позволяют проводить измерения в широком интервале температур благодаря низкому температурному коэффициенту.

Эксперименты проводили на установках, разработанных на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета.

1. Установка для определения жирных кислот в жидкостях в статических условиях

Установка состояла из: частотомера АКТАКОМ-АСН-8322 подключенного к компьютеру, портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора (Рис. 2.2).

Сенсор закрепляли в горизонтальном положении. Включали установку и регистрировали показания сенсора без нагрузки (на воздухе) по частотомеру. Затем на поверхность электрода микрошприцем ($V = 1$ мкл) наносили бутиловый спирт и регистрировали сигнал (f_1). Бутанол удаляли полоской фильтровальной бумагой, ждали 5 – 10 с пока показания сенсора не вернуться к исходному значению «на воздухе» и наносили такой же объем анализируемого раствора, и записывали сигнал (f_2). Считывание сигнала проводили через каждую секунду, регистрируя 10 значений, после чего

раствор удаляли полоской фильтровальной бумагой. Относительный сдвиг частоты Δf вычисляли по уравнению:

$$\Delta f = f_1 - f_2, \quad (2.1)$$

где f_1 – частота колебаний сенсора в холостой пробе, кГц; f_2 – частота колебаний сенсора в анализируемом растворе, кГц [179].

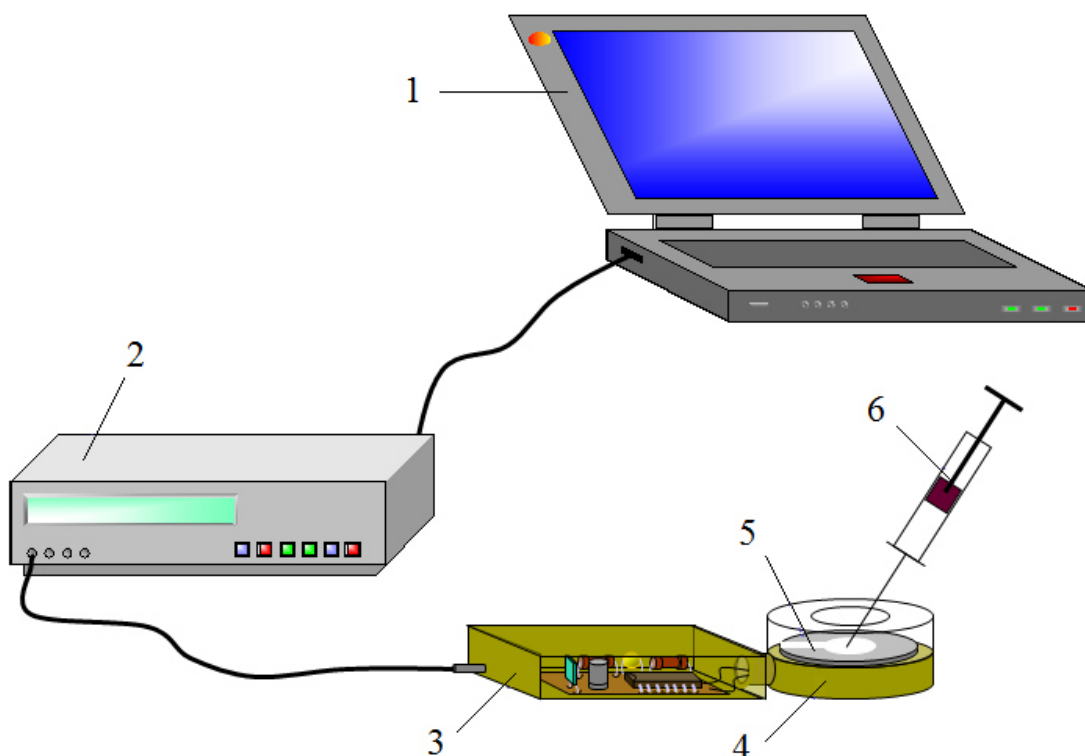


Рис. 2.2. Установка для определения веществ в жидкостях пьезоэлектрическим сенсором [179 – 181]:

1 – компьютер; 2 – частотомер; 3 – генератор; 4 – ячейка;
5 – пьезоэлектрический сенсор; 6 – шприц для ввода пробы

2. Установка для определения жирных кислот в жидкостях в проточно-инжекционном режиме

Установка состояла из: перистальтического насоса Регірmp-5186 (скорость потока носителя 0.9 мл/мин); инжектора (объем пробы 100 мкл); измерительной ячейки с пьезоэлектрическим сенсором, подключенным к частотомеру АКТАКОМ-АСН-8322 (Рис. 2.3).

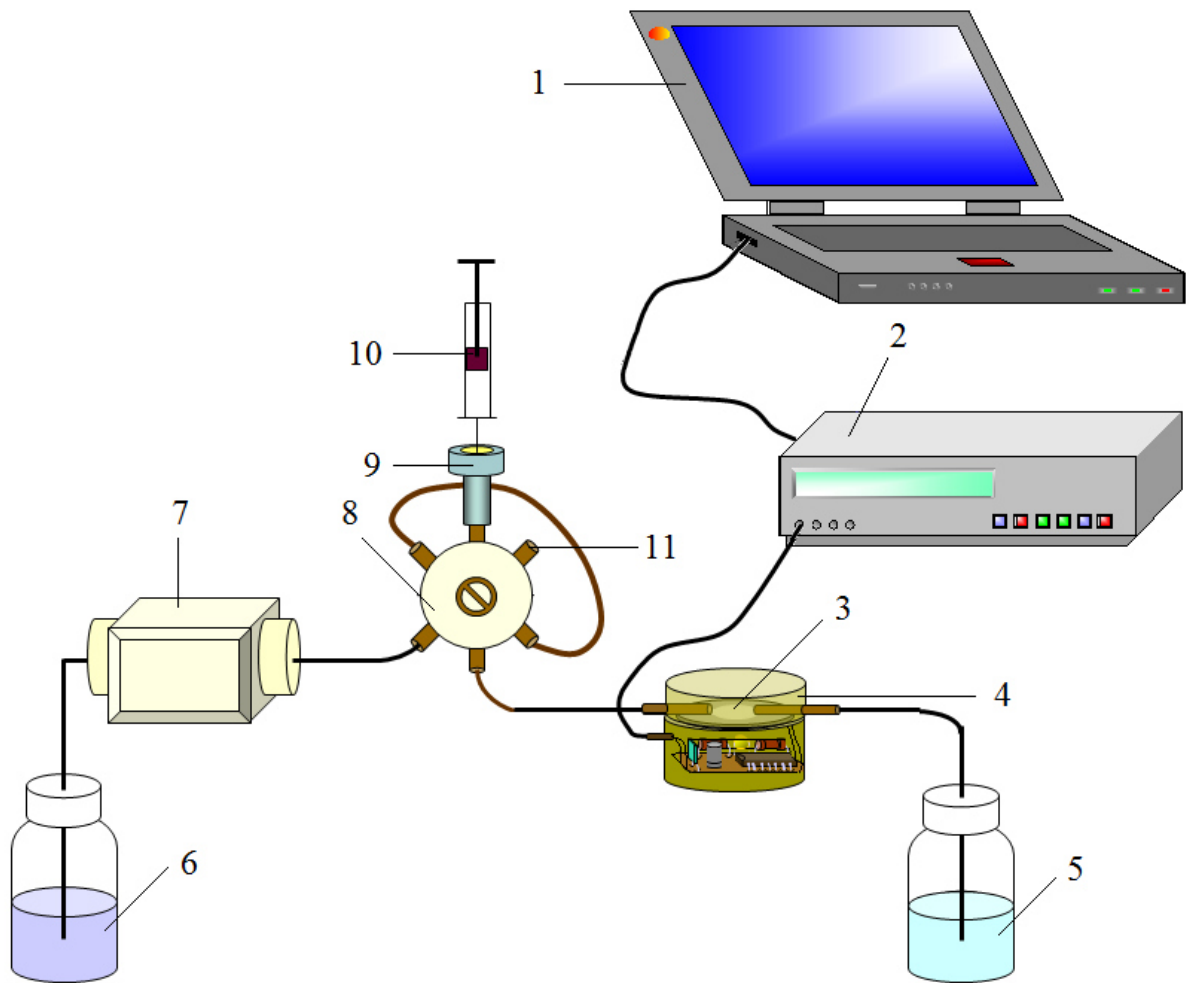


Рис. 2.3. Схема установки для проточно-инжекционного определения веществ с пьезоэлектрическим сенсором [181]:

- 1 – компьютер; 2 – частотомер; 3 – пьезоэлектрический сенсор;
 4 – измерительная ячейка с генератором; 5 – слив; 6 – элюент;
 7 – перистальтический насос; 8 – кран-дозатор; 9 – место ввода пробы;
 10 – шприц для ввода пробы; 11 – слив

В начале эксперимента выставляли скорость потока элюента и, дождавшись установления стабильных показаний частотомера, вводили анализируемую пробу и регистрировали показания частотомера. В качестве элюента была выбрана водно-бутанольная смесь в соотношении 1 : 1, как дающая оптимальное соотношение стабильности нулевой линии и чувствительности.

После возвращения частоты колебаний сенсора к фоновому значению (в течение 25 с) вводили аликвоту следующей концентрации, измерения

выполняли, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным, и вычисляли относительный сдвиг частоты Δf по уравнению:

$$\Delta f = f_2 - f_1, \quad (2.2)$$

где f_1 и f_2 – частоты колебаний сенсора в элюенте и в анализируемом растворе соответственно, кГц [121].

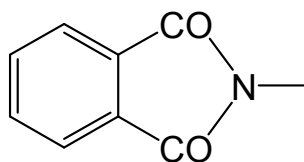
Условия проведения измерений. Все эксперименты проводили при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. Для каждой концентрации жирной кислоты измерения повторяли не менее 3 раз. По полученным результатам строили графики зависимости разности частот колебаний пьезоэлектрического сенсора в холостой пробе и в растворах от концентрации жирной кислоты.

По окончании определения пьезоэлектрический сенсор удаляли из ячейки, сенсор промывали в дистиллированной воде и сушили в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 1 часа. Проводили контрольное измерение частоты колебаний пьезоэлектрического сенсора. Если частота возвращалась к исходной (частота колебаний пьезоэлектрического сенсора до начала эксперимента), то сенсор готов для проведения следующего измерения (анализа) [121, 181].

2.4. Распознающие материалы

Для создания селективных сенсоров часто проводят модификацию их поверхности различными материалами [126, 128, 133, 182]. В данной работе использовали полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимидов.

Полиимиды – класс синтетических термостойких полимеров, содержащих в полимерных цепях циклические имидные группы:



Имидные группы обычно образуются при поликонденсации ангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Различают полиимиды с алифатическими звеньями в основной цепи макромолекулы и чисто ароматические. Полиимиды с алифатическими звеньями – твердые легко кристаллизующиеся вещества белого или желтого цвета.

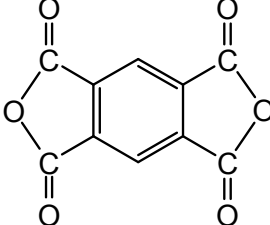
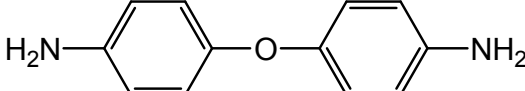
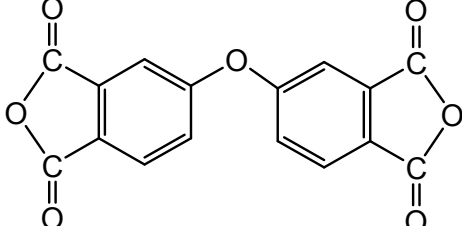
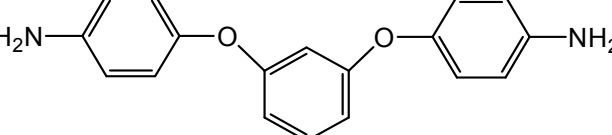
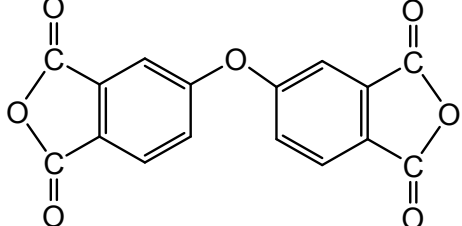
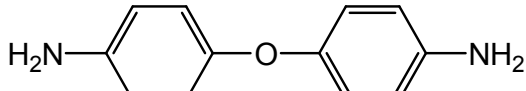
Ароматические полиимиды – твердые трудно горючие вещества аморфной, мезоморфной или кристаллической структуры. Большинство полиимидов нерастворимы в органических растворителях и инертны к действию масел, а также почти не изменяются под действием разбавленных кислот. Растворимы только в SbCl_5 и смеси его с AsCl_3 , с разложением – в концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 [183 – 186].

На основе ароматических соединений, начальные составы которых представлены в таблице 2.3, были получены полимеры с молекулярными отпечатками.

Полиимид ПМ – ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, синтезирован на НПО «Пластик», г. Москва. Молекулярно-массовое распределение сополимера было в пределах 15–55 тыс. у.е. Масса элементарного звена составляла 418 у.е., содержание карбоксильных групп 4.78 ммоль/г сухого вещества. ПАК растворима в амидных растворителях, ДМФА, бензоле, циклогексане, этиловом спирте. В работе использованы растворы ПАК в ДМФА с концентрациями 12 – 20 %. Температура кипения растворителя ДМФА – 426 К. Так как под действием воды и при повышении температуры ПАК деструктурируются и циклизуются (имидизируются) до полиимидов [185], то раствор ПАК в ДМФА хранили в течение 3 месяцев в морозильной камере при температуре -18°C .

Таблица 2.3.

Начальные составы ароматических соединений [184]

Полимер	Начальные составы полиимидов	
	Название	Структурная формула
Аримид ПМ Kapton	Диангидрид 1,2,4,5-бензол-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир	
РД (Россия)	Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир резорцина Диамин «Р»	
ДФО (Россия)	Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир 4,4'-диаминодифенилоксид (ДАДФО)	

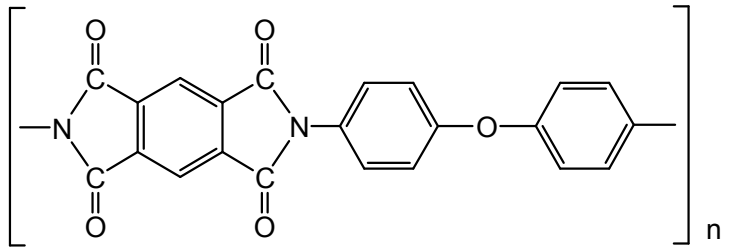
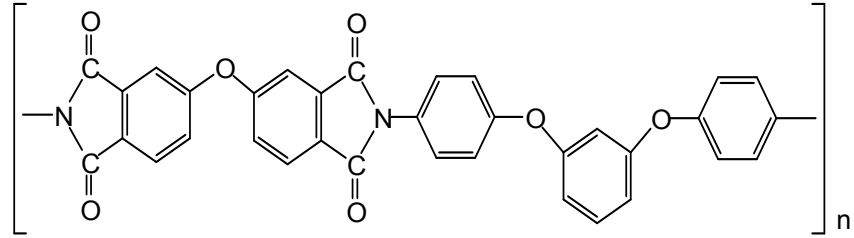
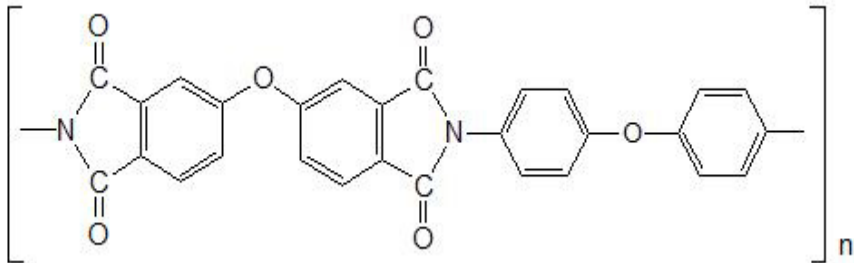
Полиимид РД – ароматический сополимер диангидрида дифенилоксида-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты с ди(4-амино-) фениловым эфиром резорцина, синтезирован на НПО «Пластик», г. Москва.

Полиимид ДФО – ароматический сополимер диангидрида дифенилоксида-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, синтезирован на НПО «Пластик», г. Москва.

Характеристики полиимидов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4.

Характеристики полиимидов [184,185]

Полимер	Составное повторяющееся звено	M_0	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Конформация скелета цепи
ПМ		382	525	–	Плоский зигзаг
РД		566	255	430	Спиральная
ДФО		474	270	–	Спиральная

Наиболее распространенным способом получения ароматических полиимидов является реакция взаимодействия диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, протекающая в две стадии. Схема синтеза полиимида на примере полиимида ПМ представлена на рисунке 2.4 [187, 188].

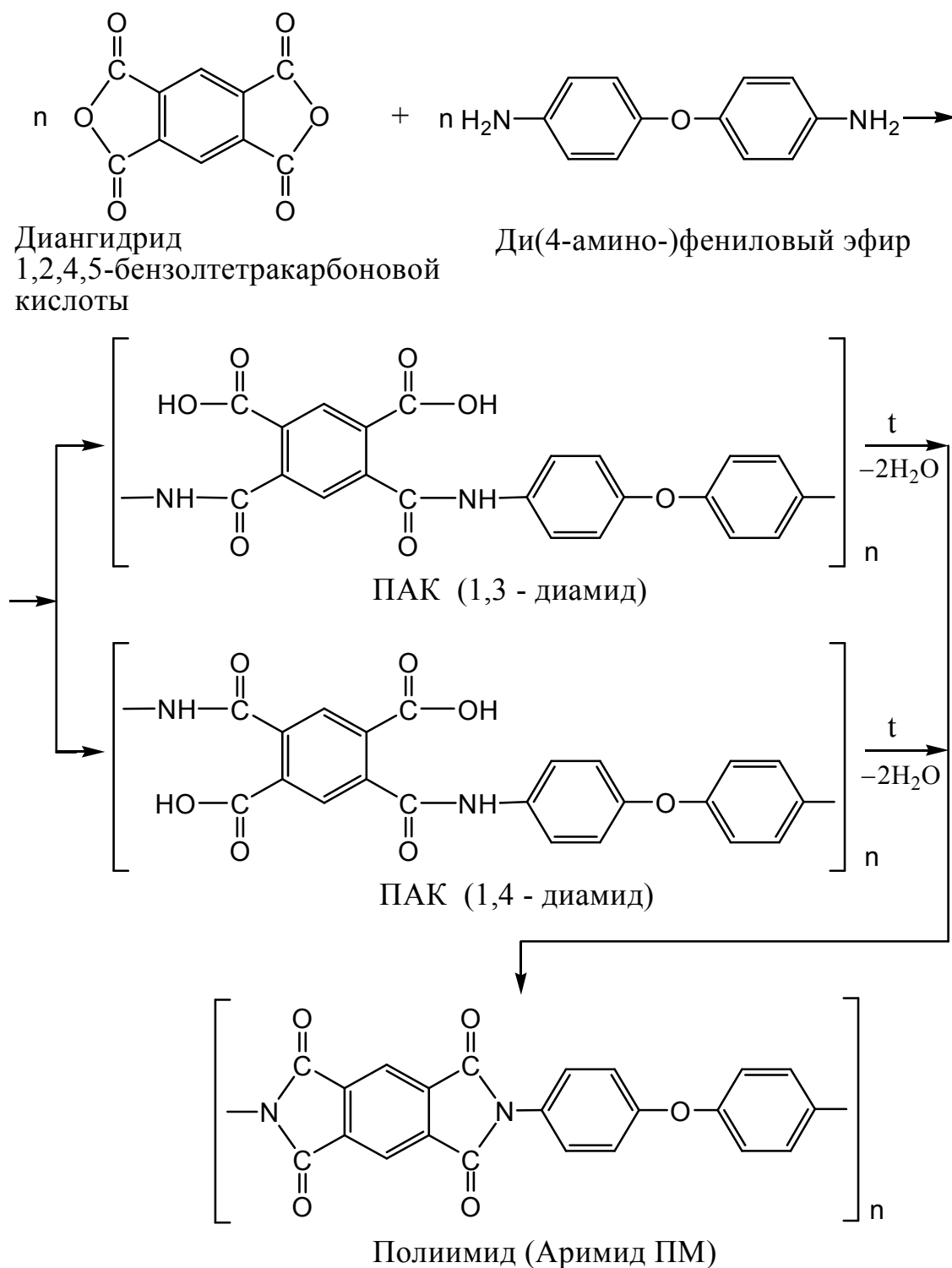


Рис. 2.4. Схема получения полиимида [187, 188]

На первой стадии получается растворимый форполимер, из которого можно формировать пленки, волокна, покрытия и другие изделия. Эта стадия реакции заключается в ацилировании диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты (ПАК). Вторая стадия – термическая дегидроциклизация (имидизация) ПАК с образованием полиимида [184].

Полученные на первой стадии ПАК имеют две изомерные формы положения карбоксильной и карбоксиамидной групп относительно бензольного кольца: 1,3-диамид и 1,4-диамид. Исследование первичной структуры частично имидизированных ПАК [186] показало, разноразветвленность этих полимеров, что указывает на последовательную дегидратацию мономерных звеньев. Кроме того, наличие активных атомов водорода и близость их с электроотрицательными атомами определяет наличие сетки внутримолекулярных водородных связей.

Методика получения полимеров с молекулярными отпечатками

Методика получения полимеров с молекулярными отпечатками является универсальной для полимеров на основе ПМ, РД и ДФО.

Полимеры с молекулярными отпечатками олеиновой (ПМО-Oleic) и пальмитиновой кислот (ПМО-Palmitic) получали следующим образом: готовили полимеризационную смесь, содержащую смесь исходных мономеров и раствор жирных кислот в бутаноле (с массовой долей кислоты 1%) в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Полученный раствор наносили микрошпателем на поверхность электрода пьезоэлектрического резонатора. Образец помещали в сушильный шкаф, где проводили двухступенчатую температурную обработку. На первой ступени при температуре 353 К в течение одного часа проходило постепенное удаление основной массы растворителя из полимеризационной смеси. Затем при температуре 453 К, на второй ступени, в течение 30 минут проходил процесс отщепления воды с

образованием имидных связей, а также удаление остатков растворителя и образующейся воды из продукта термической обработки. После завершения процесса образец охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 часа в водно-спиртовые смеси для удаления шаблона [189 – 191].

Полимеры сравнения (ПС) получали аналогичным образом, но в отсутствии шаблонов.

По данной методике были получены пьезоэлектрические сенсоры:

ПМО_{ПМ}-Oleic, ПМО_{ПМ}-Palmitic, ПС_{ПМ}

ПМО_{РД}-Oleic, ПМО_{РД}-Palmitic, ПС_{РД}

ПМО_{ДФО}-Oleic, ПМО_{ДФО}-Palmitic, ПС_{ДФО}

Установление степени имидизации полимеров. Для определения степени имидизации использовали метод прямого титрования. Образцы предварительно высушенных при 353 К мембран массой 10 – 20 мг взвешивали на аналитических весах, заливали 10 мл дистиллированной воды, а затем проводили их потенциометрическое титрование 0,01 М раствором NaOH с использованием потенциометра рН-150М. Равновесие после добавления определенных порций раствора устанавливалось в течение 1 минуты. Общее время анализа составляло около 10 минут. Конечную точку титрования определяли графическим методом, анализируя интегральные и дифференциальные (по первой производной) кривые титрования. После проведения анализа рассчитывали объемную емкость E пленок в ммоль/г по уравнению:

$$E = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{m_{Mб}} \quad (2.3)$$

где V_{NaOH} и C_{NaOH} – объем и концентрация щелочи, пошедшей на титрование; $m_{Mб}$ – масса мембраны.

С целью исключения влияния растворенного в дистиллированной воде углекислого газа проводили предварительное титрование воды.

Полученные значения обменной емкости использовали для расчета степеней имидизации ПМ (R) в соответствии с уравнением:

$$R = \frac{E_o - E_i}{E_o} \quad (2.4)$$

где E_o и E_i – соответственно обменная емкость исходной полиамидокислоты и продукта ее термической имидизации. E_o , рассчитанная из формулы элементарного звена сополимера, образующегося на первой ступени, составляла: ПАК – 4,78 ммоль/г [187], ДФО – 3,92 ммоль/г, РД – 3,33 ммоль/г.

2.5. Методы исследования свойств распознающих материалов

2.5.1. Метод ИК-спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений [192].

Для исследования образцов полимеров использовали метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), который наиболее подходит для исследования поверхностей полимеров. В этом методе поверхность анализируемого образца приводят в идеальный контакт с поверхностью призмы, сделанной из материала с высоким показателем преломления. Луч, проходящий через границу со стороны оптически более плотной среды при достаточно большом угле падения, полностью отражается. Тем не менее, он проникает на небольшое расстояние в оптически менее плотную среду, что и является определяемой величиной.

ИК-спектры снимали на приборе VERTEX-75 при следующих условиях: спектральный диапазон 4000-400 см⁻¹; разрешение 4 см⁻¹; детектор DTGS; источник Ceramic Source; светоделитель из Ge-on-KBr.

Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [192 – 194].

*Структурно-групповой анализ по ИК спектрам полимеров с
молекулярными отпечатками*

Карбоновые кислоты существуют в виде димеров с очень прочными водородными мостиками между карбонильной и гидроксильной группами двух молекул. Такого рода ассоциация молекул в какой-то мере сохраняется даже в парообразном состоянии и в разбавленных растворах (для некоторых растворителей), так что частота колебаний карбонила значительно изменена по сравнению с нормальной частотой. Поэтому такие вещества при исследовании их методом инфракрасной спектроскопии обычно применяются в твердом или жидком состоянии. При этом в какой-то степени маскируются различия, обусловленные изменениями структуры молекулы непосредственно вблизи карбонильной группы, так что различия между α,β -ненасыщенными или α -галогенпроизводными кислотами не всегда бывают отчетливо выражены.

Поскольку водородная связь в этих кислотах является чрезвычайно сильной, то и частоты валентных колебаний ОН-групп настолько отличаются от нормальных значений, что становятся характеристичными, поэтому изучение соответствующей спектральной области позволяет установить присутствие карбоновых кислот.

Имеются также другие области спектра, при исследовании которых можно получить данные, хотя и менее надежные, чем те, о которых упоминалось выше. Такими областями являются области вблизи 1400, 1250 и 920 см^{-1} . Происхождение полос в этих областях неясно. Первые две полосы относятся к валентным колебаниям ординарной связи С–О–. Третья полоса, по-видимому, возникает в результате деформационных колебаний -ОН.

Полоса валентных колебаний -ОН мономеров расположена вблизи 3600 см^{-1} , а для димеров имеется широкая область пропускания со многими подмаксимумами между 3000 и 2500 см^{-1} . Аналогичные изменения происходят и в области пропускания карбонила.

Повышенная прочность водородной связи в димерах жирных кислот, а также большое смещение полос -ОН объясняется сильным влиянием ионной резонансной структуры.

Полосы пропускания ОН-групп жирных кислот должны находиться в области $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, которая несколько перекрывается полосами валентных колебаний СН. Пропускание в интервале $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ служит только признаком наличия группы ОН, сильно связанной водородной связью.

У жирных кислот с длинной цепью присутствует дублет между 1280 и 1250 см^{-1} , который можно считать характерным для таких соединений. Положение данной полосы сильно изменяется при переходе от одного соединения к другому и может появляться где-либо в пределах интервала $1320\text{--}1210\text{ см}^{-1}$ [192, 195].

2.5.2. Метод хромато-масс-спектрометрии

Анализ проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technological 7890B GC Systems масс-селективным детектором Agilent Technological 5977A MSDA. Условия анализа: температура узла ввода пробы – 250°C , деление потока 50:1, количество – 1 мкл; скорость потока постоянная, 1 мл/мин; температурный режим – градиентный; начало анализа 120°C (5 мин), нагрев $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 250°C , изотерма – 20 мин. Колонка полярная, цианопропильная – SP 2340, Cat. №24023 (Supelco). Расчет поправочных коэффициентов k , проводили на основании данных, полученных из анализа стандартной смеси Supelco 37 Component FAME Mix LC04806V/CRM47885.

Пробоподготовка: 40 мг образца масла растворяли в 5 мл н-гексана, и энергично перемешивали с 1 мл 2М раствора MeONa в метаноле. Полученный раствор FAME, промывали водой, отделяли и анализировали [37, 196].

2.5.3. Метод эталонной порометрии

Для исследования структурных характеристик полиимидных пленок использовали метод контактной эталонной порометрии, который позволяет получать информацию о структурно-сорбционных свойствах материала: интегральные и дифференциальные кривые распределения величин объема и поверхности пор по радиусам в максимально широком диапазоне \sim от 1 до 3×10^5 нм, площадь внутренней удельной поверхности и другие характеристики. Из порометрических кривых определяли максимальное влагосодержание V_0 и площадь внутренней удельной поверхности S :

$$S_1 = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{dV}{r} \quad (2.5)$$

где V и r – объем и радиус пор соответственно.

Нижний предел интегрирования приблизительно соответствует 1 нм; это значение является нижней границей применимости данного метода. Объем микропор с радиусом менее 1 нм приблизительно оценивали по формуле:

$$S_2 = \frac{2 * V_{r=1}}{r} \quad (2.6)$$

где $r = 1$ нм. Общая площадь внутренней удельной поверхности складывается из этих двух слагаемых: $S = S_1 + S_2$ [197 – 199].

Методика состояла в следующем. Сначала гравиметрически определяли исходное влагосодержание полимерной пленки (образцы пленок были выполнены в виде дисков диаметром 20 мм). Затем исследуемые образцы помещали между двумя эталонами с известным распределением пор по радиусам и проводили высушивание при 298 К. После испарения определенного количества жидкости и установления капиллярного равновесия образцы взвешивали, рассчитывали текущее значение влагосодержания и с помощью порометрической кривой эталонов определяли величину радиуса пор, соответствующих полимерной пленке с

данным влажесодержанием. Определения повторяли до полного высушивания образца и по полученным данным строили порометрические кривые в координатах $V_t\text{-lgr}$ (интегральная) и $dV_i\text{-dlgr}$ (дифференциальная), где V_t – текущее влажесодержание, r – радиус пор.

2.5.4. Метод сканирующей силовой микроскопии

Сканирующая силовая микроскопия представляет собой совокупность большого числа экспериментальных методов по изучению структуры и свойств поверхности, как на микроуровне, так и на уровне отдельных молекул и атомов. Этот метод находит самое широкое применение при исследовании свойств поверхности на воздухе, в газах и жидкостях [138, 200, 201]. Схема системы управления сканирующим силовым микроскопом представлена на рисунке 2.5.

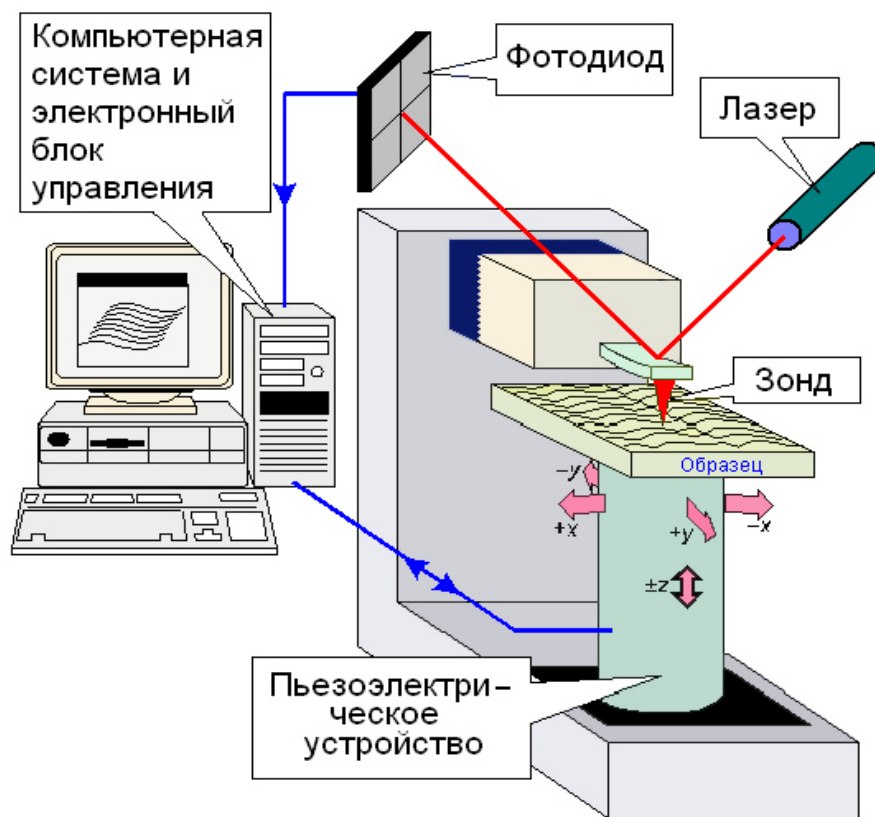


Рис. 2.5. Схема системы управления сканирующим силовым микроскопом [202]

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) «Solver P47 PRO» производства ЗАО «НТ-МДТ» в полуконтактном режиме. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан [203].

Пленки закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы NT-MDT модели НА_НС длиной 87 ± 2 мкм, жесткость 3,5 Н/м.

2.5.5. Метод электронной микроскопии

В работе использовали электронный микроскоп JSM-6380 с приставкой для элементного анализа INCA Energy-250. Несмотря на то, что эти два метода (растровая электронная микроскопия (РЭМ) и электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА) традиционно рассматриваются отдельно, они реализованы в одном приборе). РЭМ используют для получения изображения, ЭЗМА – в целях элементного анализа. Сочетание сигналов вторичных электронов, дающих изображение топографии поверхности, и сигналов отраженных электронов, дающих картину распределения среднего атомного номера, с качественным и количественным рентгеновским анализом делают этот метод одним из важнейших в анализе твердых тел [204].

Эксперименты проводили в вакууме 10^{-5} Па, на области полимера 100 мкм. Образцы полимеров наносились на подложку из сплава цинка и серебра для обеспечения отражения электронов. Относительная погрешность в определении содержания элементов не превышала 1%.

2.5.6. Метод термогравиметрии

Термогравиметрический анализ (ТГА) основан на непрерывной регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях линейного изменения температуры среды [205, 206].

Для исследования термической имидизации полиимидов была собрана установка (рис. 2.6).

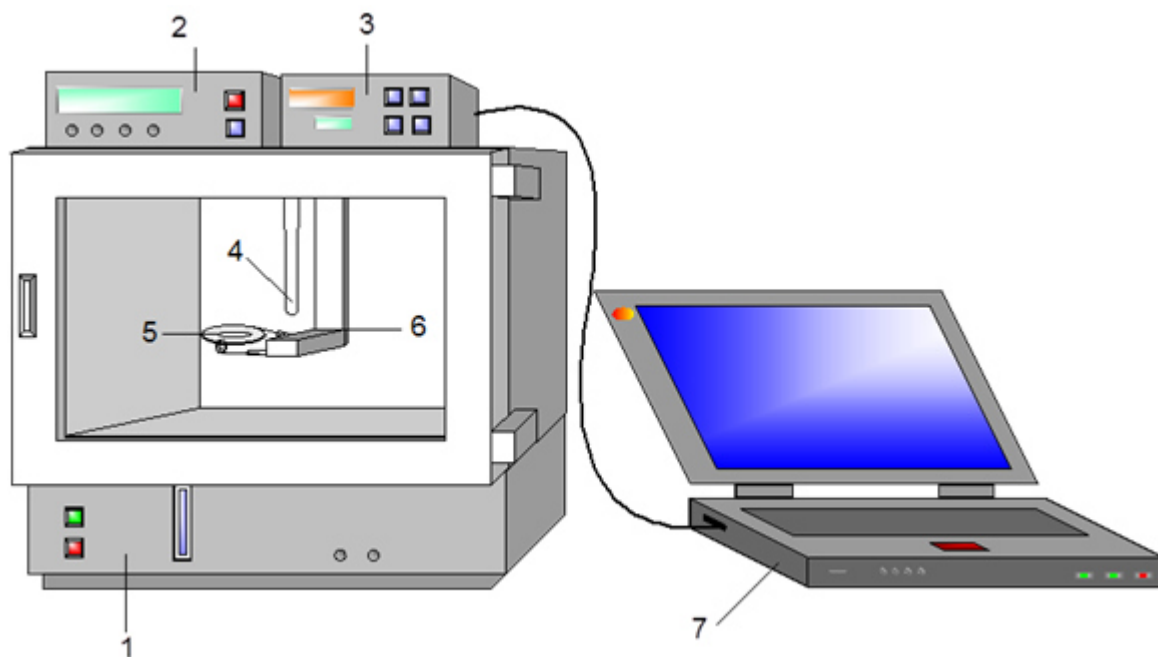


Рис. 2.6. Установка для термогравиметрии [181]

1 – термостат; 2 – частотомер с генератором частоты; 3 – терморегистратор ТРМ-202; 4 – термопара; 5 – пьезосенсор; 6 – держатель; 7 – компьютер

В термостат были встроены частотомер, соединенный с пьезосенсором, и терморегистратор. В режиме реального времени на компьютере записывали изменение частоты колебаний и температуры пьезосенсора [163].

2.5.7. Сорбция олеиновой и пальмитиновой кислот ПМО и их полимерами сравнения

Для изучения сорбции жирных кислоты полимерами использовали метод прямой кондуктометрии. Для этого в коническую колбу наливали 70 мл исследуемого раствора, помещали в раствор электрод, затем засыпали точную навеску сорбента ($0,07 \pm 0,001$ г). Исходные растворы жирных кислот в диапазоне $0,14 - 0,34$ г/дм³ для пальмитиновой и $0,16 - 0,86$ г/дм³ для олеиновой готовили растворением точной навески в бутаноле. Измерения проводили в on-line режиме (шаг – 1 с.), при постоянном перемешивании раствора (на электромагнитной мешалке) с помощью установки представленной на рисунке 2.7 [207].

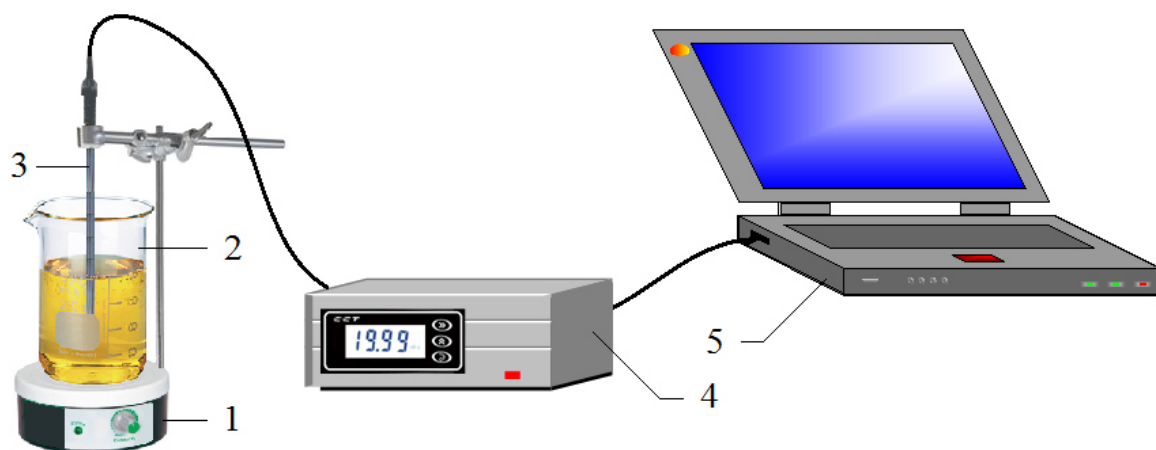


Рис. 2.7. Схема установки для кондуктометрии

1 – электромагнитная мешалка; 2 – стакан с исследуемым раствором;
3 – электрод; 4 – измерительный блок, включающий: кондуктометр, контроллер аналогового ввода, преобразователь интерфейсов; 5 – компьютер.

По полученным данным рассчитывали величины степеней извлечения (R,%) по уравнению:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

где C_0 – концентрация определяемого соединения в растворе до сорбции, г/дм³; C – концентрация в растворе после сорбции, г/дм³.

Значения коэффициентов распределения (D) рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.8)$$

где V – объем анализируемого раствора, дм^3 ; m – масса сорбента, г.

Способность сорбента с молекулярными отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{D_{\text{ПМО}}}{D_{\text{ПС}}} \quad (2.9)$$

где $D_{\text{ПМО}}$ – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{\text{ПС}}$ – коэффициент распределения вещества на полимере сравнения [155].

2.6. Статистическая обработка результатов

Оценку надежности полученных экспериментальных данных проводили методом математической статистики для малых выборок [208 – 211]. С этой целью определяли воспроизводимость прямых измерений. В качестве численной меры воспроизводимости использовали величину стандартного отклонения S и величину относительного стандартного отклонения S_r . Для их расчета использовали следующие формулы:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (2.10)$$

где X_i – результат единичного измерения; \bar{X} – среднее арифметическое измеряемой величины; n – число параллельных измерений;

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

Перед расчетом стандартного отклонения S результаты проверялись на наличие грубых промахов в соответствии с Q критерием.

Точность измерений определяли полушириной доверительного интервала $\Delta\bar{X}$:

$$\Delta\bar{X} = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2.12)$$

где t – коэффициент Стьюдента при заданной вероятности $P = 0.95$ и числе степеней свободы $f = n - 1$. Значение t находили из таблицы [212].

Оценку значимости расхождения результата измерения \bar{X} с известным, принимаемым за истинное значение μ , проводили с помощью t -критерия:

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{s} \quad (2.13)$$

Значение t сравнивали с табличным для уровня значимости α и числа степеней свободы f по которым определяли s [208, 210, 213, 214].

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ И ИХ ПОЛИМЕРОВ СРАВНЕНИЯ

3.1. Синтез полимеров с молекулярными отпечатками на основе полиимидов

Анализ литературы показал, что синтезу полимеров с молекулярными отпечатками уделяется все больше внимания, поскольку они являются одними из перспективных материалов как в процессах выделения, разделения, концентрирования, так и в определении различных веществ. Среди большого разнообразия полимерных материалов особое место занимают полиимиды благодаря своим уникальным свойствам. Высокая химическая и термостойкость, хорошие механические показатели способствуют их широкому применению в различных отраслях. Все это способствует развитию интереса к получению и исследованию свойств этих материалов.

В связи с этим методом нековалентного импринтинга были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимидов ПМ, РД и ДФО и соответствующие им полимеры сравнения, которые получали одновременно с ПМО в идентичных условиях, но в отсутствие шаблонов по методике [190, 191], представленной в главе 2. Количества реагентов, взятых для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками, представлены в таблице 3.1.

В определенном смысле полимеры с молекулярными отпечатками можно считать пористыми мембранами, в которых форма и размеры пор соответствуют структуре шаблона (темплата). Поэтому при выборе соотношений предполимеризационная смесь – темплат (ППС:Т) учитывали импринтинг-фактор, который показывает способность распознавать целевые молекулы полимерами с молекулярными отпечатками по сравнению с их полимерами сравнения.

Таблица 3.1.

Соотношения реагентов, использованных при синтезе ПМО жирных кислот и значения импринтинг-фактора (IF)

Сорбент	Предполимеризационная смесь (ППС)	Темплат (Т)	ППС : Т	IF
ПМО _{ПМ} -Oleic	ПМ (АД-9103)	Oleic	1:1	6,4
			1:2	2,5
			1:3	2,4
			2:1	1,7
			3:1	0,9
ПМО _{ПМ} -Palmitic	ПМ (АД-9103)	Palmitic	1:1	7,8
			1:2	2,3
			1:3	3,0
			2:1	2,2
			3:1	1,3
ПМО _{РД} -Oleic	РД	Oleic	1:1	2,6
			1:2	2,2
			1:3	2,3
			2:1	1,4
			3:1	1,0
ПМО _{РД} -Palmitic	РД	Palmitic	1:1	2,0
			1:2	1,9
			1:3	1,2
			2:1	1,5
			3:1	0,9
ПМО _{ДФО} -Oleic	ДФО	Oleic	1:1	1,7
			1:2	1,2
			1:3	1,3
			2:1	1,1
			3:1	1,0
ПМО _{ДФО} -Palmitic	ДФО	Palmitic	1:1	1,3
			1:2	1,0
			1:3	1,2
			2:1	1,2
			3:1	1,1

Как видно из таблицы 3.1, используемые в качестве молекул-шаблонов олеиновая и пальмитиновая кислоты лучше всего распознаются ПМО при соотношении ППС:Т в смеси 1:1. Для ПМО на основе ПМ значения импринтинг-фактора уменьшается при дальнейшем увеличении соотношения ППС:Т. Это связано с тем, что при увеличении количества молекул-

темплатов (с возрастанием числа центров порообразования) происходит уменьшение размера пор за счет деформации (изменении конфигурации) части молекул-шаблонов, а также за счет ориентации молекул-шаблонов перпендикулярно плоскости матрицы полимера. Для полимеров с молекулярными отпечатками на основе РД и ДФО не наблюдается столь существенного изменения импринтинг-фактора. Сравнительная оценка значений импринтинг-фактора полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот на основе ПМ, РД и ДФО показала, что значение IF синтезированных ПМО зависит от природы функционального мономера, используемого при их синтезе (Рис.3.1).

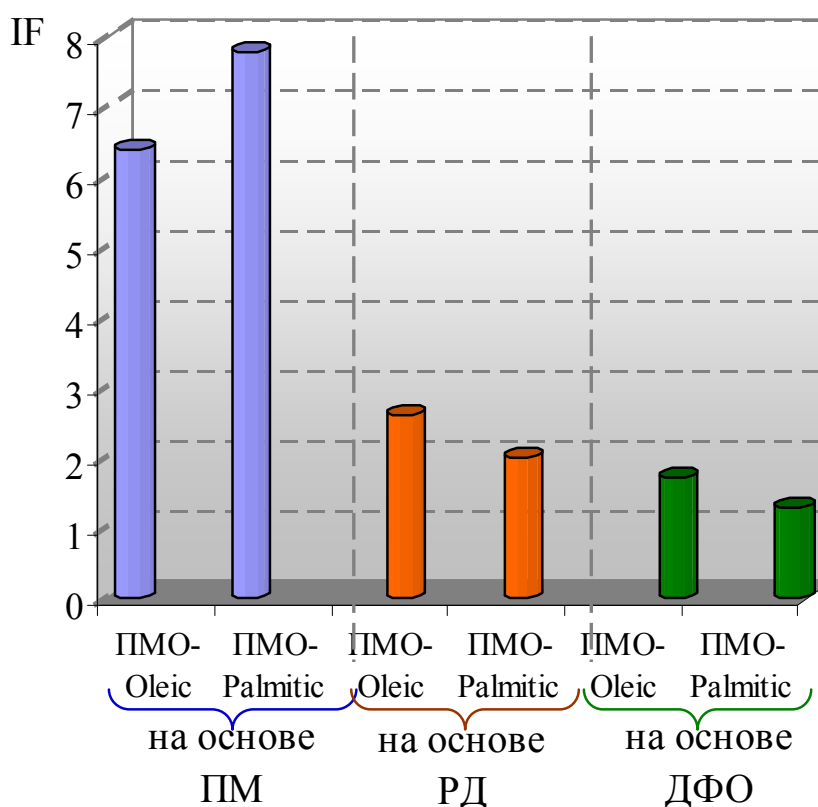


Рис. 3.1. Зависимость импринтинг-фактора от природы полимера

Наибольшие величины импринтинг-фактора соответствуют полимерам с молекулярными отпечатками жирных кислот на основе ПМ. Таким образом, варьируя соотношения предполимеризационная смесь – темплат выбраны оптимальные условия синтеза полимеров с молекулярными отпечатками.

Как было показано в работах [184] синтез полиимидов протекает в две стадии с образованием сильносшитого ароматического полиимида с незначительным остаточным количеством карбоксильных групп. Процесс имидизации обычно характеризуется мерой превращения диангирида тетракарбоновой кислоты в полиимид, за которую принимается степень имидизации, представляющая собой отношение данной концентрации имидных связей в полимере к максимально возможной. В зависимости от температуры синтеза могут быть получены как частично имидизированные полимеры с остаточным количеством карбоксильных групп, так и полиимиды. На основании экспериментальных данных, полученных методом прямого титрования о содержании карбоксильных групп в полимере [187], рассчитаны обменная емкость E и степени имидизации (R) полимерных пленок (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Обменная емкость и степень имидизации полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот

Образец	Обменная емкость, E , ммоль/г	Степень имидизации, R , %
ПМ	0,115	97,58
ПМО _{ПМ} -Oleic	0,116	97,56
ПМО _{ПМ} -Palmitic	0,114	97,61
РД	0,068	97,34
ПМО _{РД} -Oleic	0,150	95,49
ПМО _{РД} -Palmitic	0,130	96,09
ДФО	0,056	98,57
ПМО _{ДФО} -Oleic	0,080	97,96
ПМО _{ДФО} -Palmitic	0,090	97,70

Как видно из таблицы, степень имидизации синтезированных полимеров составляет $95,49 \pm 0,02\%$, обменная емкость $0,12 \pm 0,01$ ммоль/г.

Поскольку синтез протекает под действием температуры [163], методом термогравиметрии исследовали процесс термоимидизации рассмотренных полимеров непосредственно на поверхности сенсора, при этом микровесами служил сам сенсор (Рис. 2.7, глава 2), что позволило наблюдать за процессом полимеризации в режиме реального времени. Хроночастотограммы, полученные для полимеров сравнения и ПМО на основе ПМ, РД и ДФО, представлены на рисунках 1 – 9 Приложения.

По полученным экспериментальным данным рассчитывали степень превращения α и строили ее зависимость от температуры [209, 210] при этом термогравиметрическая кривая имеет S-образный вид. Для более четкого установления количества десорбированного растворителя и температурных интервалов стадий имидизации использовали зависимость $-\lg \alpha$ от величины, обратной температуре ($1/T$) (Рис. 3.2). Потерю массы полимера Δm определяли с интервалом 10°C и относили ее к величине изменения массы образца (m) в ходе всего процесса имидизации [163]. Погрешность метода в определении α составляла не более 10% [181]. В таблице 1 Приложения представлены уравнения, характеризующие линейные участки.

Зависимости $-\lg \alpha$ от ($1/T$) состоят из трех линейных участков, что указывает на ступенчатое выделение растворителя из полимера. На первой стадии синтеза происходит удаление свободной воды (температура в сушильном шкафу в течении 30 минут повышалась до 80°C), при этом параллельно протекают процессы межцепной и внутрицепной дегидратации, а также растворителя. По истечении 30 минут замедляется процесс межмолекулярной дегидратации и вследствие сшивки полимерных цепей образуется некоторое количество микрогеля [163, 188].

На второй стадии при дальнейшем повышении температуры протекает внутримолекулярная дегидратация с образованием имидных циклов в линейных цепях макромолекул [187, 215].

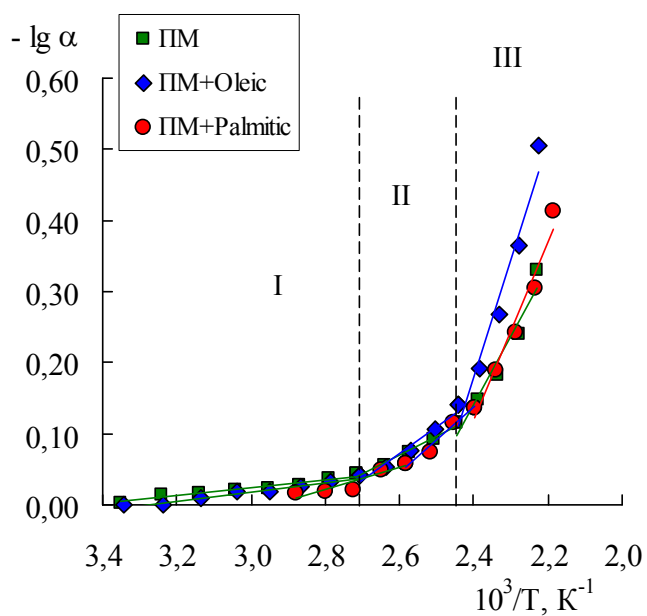


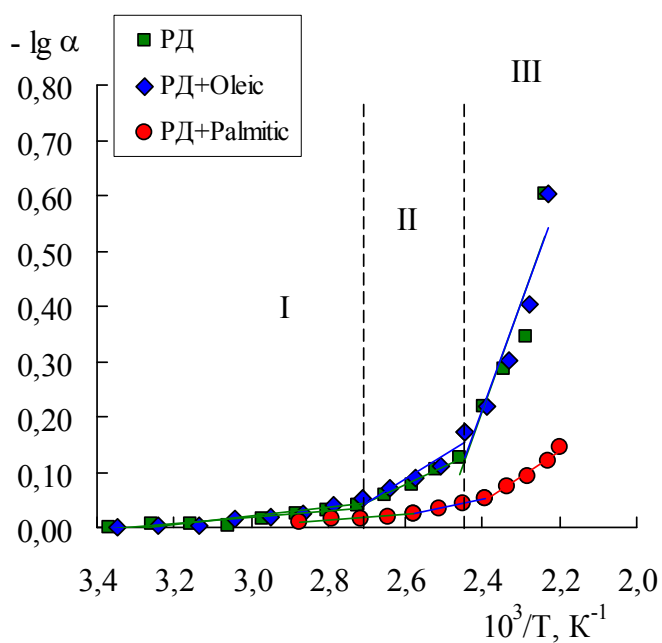
Рис. 3.2. Зависимости степени превращения $-\lg \alpha$ от величины, обратной температуре

а) для полимеров на основе ПМ

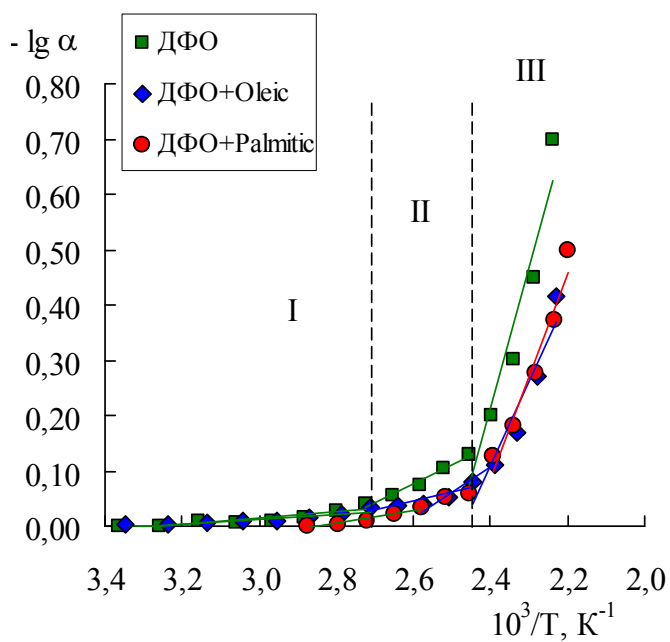
б) для полимеров на основе РД

в) для полимеров на основе ДФО

а)



б)



в)

На этой стадии полимер содержит воду «промежуточной степени связанности». Она состоит из нескольких слоев молекул воды, связанных более прочно с полимерной пленкой по сравнению со свободной водой и имеющая более искаженную структуру, чем вода в объеме [216, 217].

Образующаяся на второй стадии твердая пленка далее подвергается высокотемпературной дегидроциклизации ($T = 180^{\circ}\text{C}$) в процессе которой удаляются остатки растворителя из продукта. Тем не менее, после завершения процесса синтеза в полимерной матрице остается незначительное количество сильносвязанных молекул воды [216, 217].

Для всех рассмотренных полимеров дегидратация на первой ступени протекает симметрично (Рис.3.2), различия появляются, начиная со второй ступени. Это связано с особенностями строения этих полимеров, в частности, ПМ имеет слоистую структуру, а РД и ДФО – спиралевидную [184], т.е. при одинаковых площадях пленок у РД и ДФО удельная поверхность выше, чем у ПМ, следовательно, РД и ДФО содержат больше молекул воды, чем полимеры на основе полиимида ПМ.

3.2. Свойства полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот и их полимеров сравнения

Создание сорбентов с заранее заданными свойствами является актуальной задачей, для решения которой лучше всего подходят полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимидов [179, 190, 191]. Поэтому представлялось целесообразным сравнить свойства различных полиимидов, оценить возможность их использования при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками и выбрать наиболее оптимальный из них в качестве селективного покрытия пьезоэлектрических сенсоров.

Методом ИК-спектроскопии были исследованы образцы полимеров с молекулярными отпечатками и их полимеры сравнения (Рис. 3.3 – 3.8) (Полные ИК-спектры полимеров представлены в Приложении рисунок 10 – 15). Анализ характеристических полос пропускания ИК-спектров привел к установлению ряда надежных соотношений между положением полос и типами присутствующих группировок (Табл. 2 – 7 Приложения).

Для всех рассмотренных полимеров характерны частоты в области 2900 см^{-1} , характеризующие валентные колебания С–Н в метильных и метиленовых группах алифатических фрагментов молекул, а также частоты в области 1450 и 1200 см^{-1} , определяющие деформационные колебания в результате изменения углов связи Н–С–Н и С–С–Н соответственно [192 – 195]. Минимумы в области $2600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ указывают на валентные колебания ОН-групп. На спектрах всех типов присутствуют широкие полосы неплоских δ -колебаний ОН-групп в –СООН, характеризующиеся частотами в области 935 см^{-1} , причем интенсивность данных полос поглощения в спектрах жирных кислот существенно выше, чем в спектрах полимеров, что связано с высокой степенью имидизации полученных пленок. Об этом свидетельствует также тот факт, что на спектрах пленок ПМ, РД и ДФО

практически не содержатся минимумы 1409 см^{-1} , 1411 см^{-1} указывающие на симметричные колебания карбоксилат-ионов.

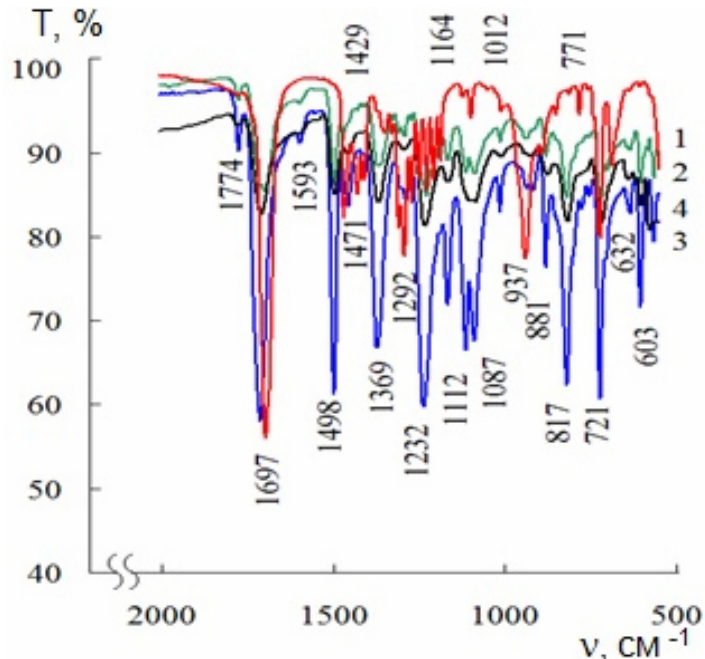


Рис. 3.3. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ПМ:

1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

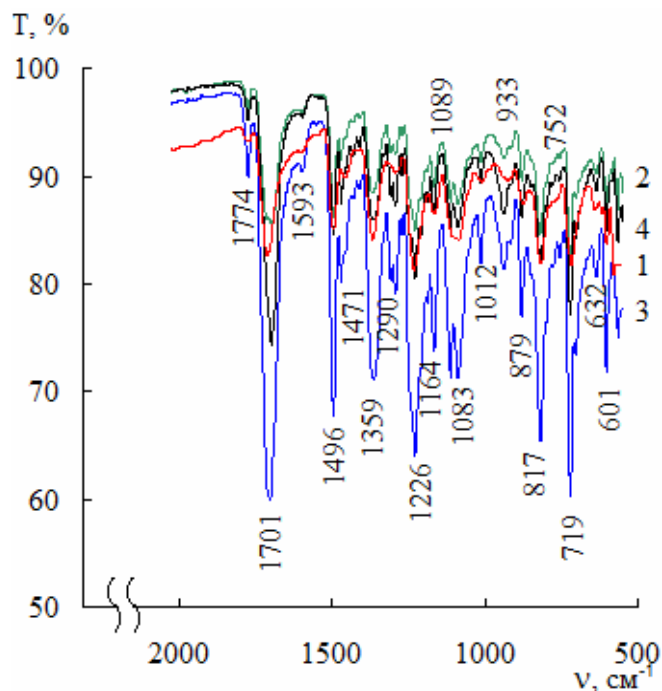


Рис. 3.4. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ПМ:

1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

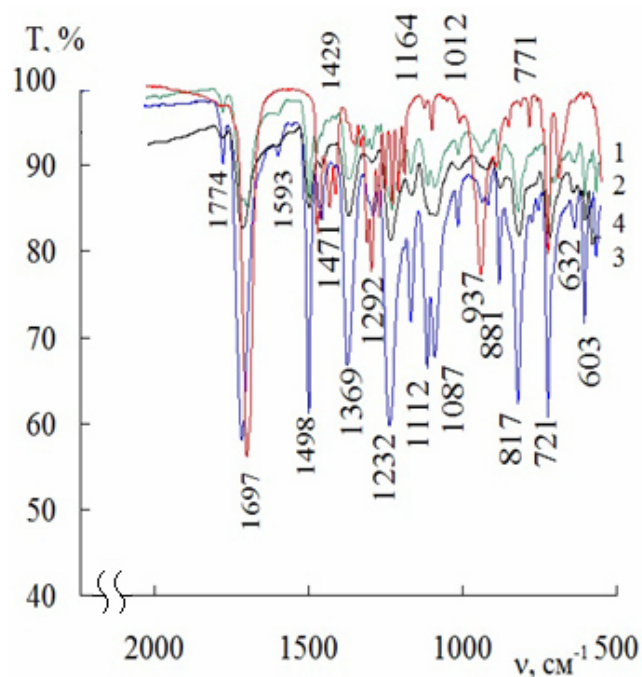


Рис. 3.5. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида РД:

1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

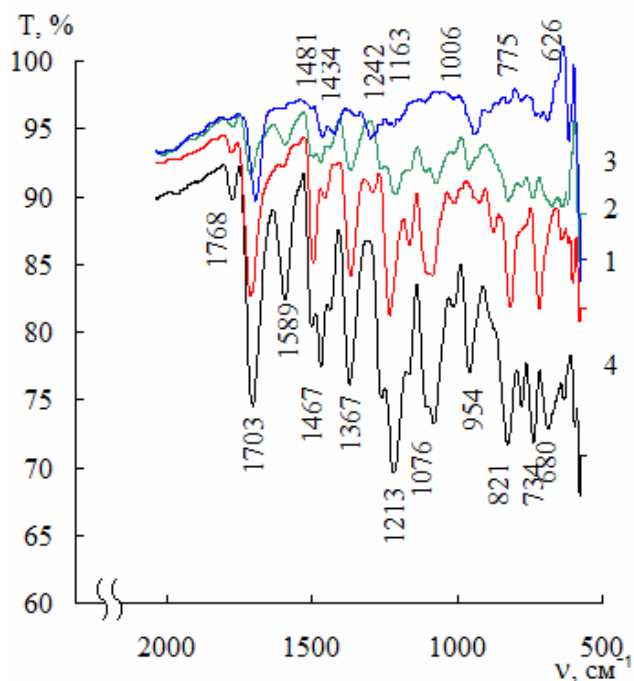


Рис. 3.6. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида РД:

1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

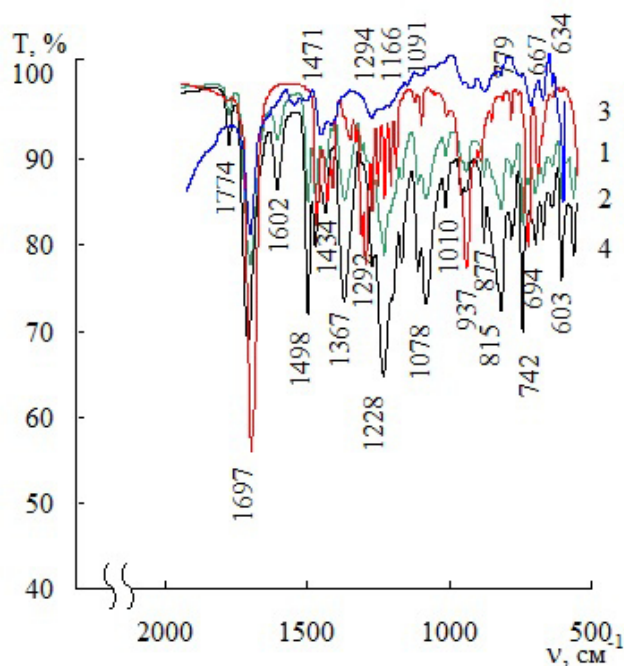


Рис. 3.7. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ДФО:

1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

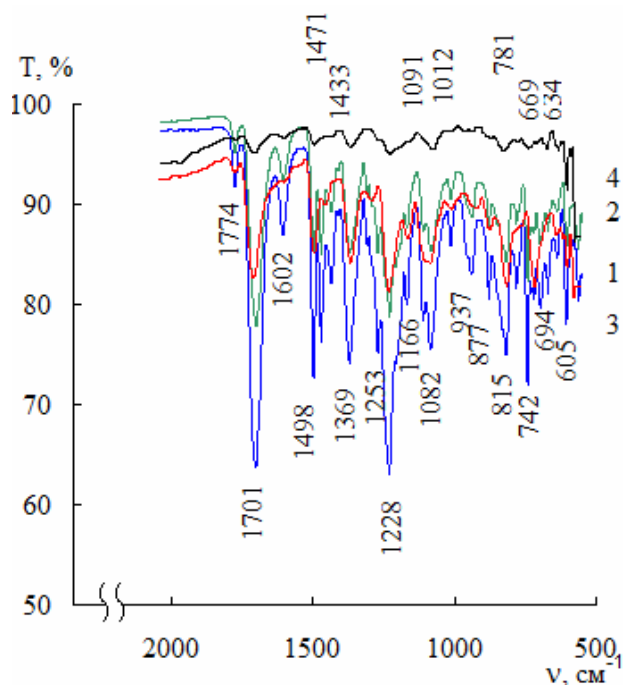


Рис. 3.8. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ДФО:

1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

Наличие имидных циклов соответствуют минимумам $1790 - 1740 \text{ см}^{-1}$ и $1730-1690 \text{ см}^{-1}$ (симметричные и асимметричные валентные колебания $>\text{CO}$), $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C-N полиимидов). Частоты валентных колебаний $-\text{O}-\text{O}-$ групп составляют 877 см^{-1} , $-\text{C}=\text{O} - 2020 \text{ см}^{-1}$, $=\text{C}-\text{H} - 3108 \text{ см}^{-1}$ и $-\text{C}-\text{OH} - 1085-1050 \text{ см}^{-1}$. Также проявляются полосы в диапазоне колебания бензольного кольца $1000-950 \text{ см}^{-1}$, $1025-1017 \text{ см}^{-1}$, $1500-1480 \text{ см}^{-1}$, $1610-1590 \text{ см}^{-1}$ и в области асимметричных колебаний кольца $1098-1075 \text{ см}^{-1}$, характерных для данных полимерных структур [193].

Полосы пропускания $1706 \text{ см}^{-1} - 1701 \text{ см}^{-1}$, $1699 \text{ см}^{-1} - 1695 \text{ см}^{-1}$ и 1710 см^{-1} характеризуют валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в карбонильных группах. В ИК-спектрах полимеров на основе ПМ проявляются полосы $1098-1063 \text{ см}^{-1}$ (у ПС) и $1116-1105 \text{ см}^{-1}$ (у ПМО), характеризующие скелетные валентные колебания [192 – 195].

Проведенный структурно-групповой анализ показал увеличение интенсивности характеристических полос пропускания для полимеров с молекулами-шаблонами и отсутствие существенных изменений в ИК-спектрах ПМО и их полимеров сравнения.

Данные элементного анализа, полученные на приборе JSM-6380 также свидетельствуют о том, что составы полимеров с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения практически совпадают (Табл. 3.3.). Остаточное содержание олеиновой и пальмитиновой кислот в полученных пленках ПМО составляет около 3%. Следовательно, при получении полимеров с молекулярными отпечатками шаблоны – олеиновая и пальмитиновая кислоты – практически полностью вымываются из них.

Такое, относительно легкое, удаление шаблона связано с тем, что взаимодействие полимеров сравнения с шаблоном происходит посредством гидрато-разделенной пары [166, 218]. Следует отметить, что любое взаимодействие матрицы полимера с шаблоном, по ковалентному или нековалентному механизму, приводит к изменению структуры, как в объеме полимера, так и на поверхности полимерной пленки.

Таблица 3.3

Элементный состав полимерных пленок на основе ПМ, РД, ДФО

Элемент	Содержание атомов, %	δ , %	Содержание атомов, %	δ , %	Содержание атомов, %	δ , %
	ПС _(ПМ)		ПМ+Oleic		ПМО _(ПМ) -Oleic	
C	68,58	6,69	71,86	6,96	70,93	6,76
N	6,42	0,93	6,19	0,91	7,81	1,10
O	23,93	3,24	21,91	3,01	20,91	2,84
	ПС _(ПМ)		ПМ+Palmitic		ПМО _(ПМ) -Palmitic	
C	69,58	6,69	70,58	4,46	70,00	6,75
N	6,42	0,93	5,63	0,56	7,27	1,04
O	23,93	3,24	22,31	2,02	22,70	3,10
	ПС _(РД)		РД +Oleic		ПМО _(РД) -Oleic	
C	69,24	6,65	72,83	6,76	71,60	6,70
N	3,84	0,85	3,94	0,60	4,61	0,76
O	24,86	3,35	22,49	2,97	23,78	3,13
	ПС _(РД)		РД+ Palmitic		ПМО _(РД) - Palmitic	
C	69,24	6,65	73,18	7,09	68,82	6,57
N	4,84	0,85	4,01	0,64	4,88	0,73
O	24,86	3,35	22,75	3,12	25,66	3,43
	ПС _(ДФО)		ДФО+Oleic		ПМО _(ДФО) -Oleic	
C	69,74	6,71	70,03	6,71	67,93	6,32
N	5,75	0,84	6,65	0,95	6,28	0,65
O	24,49	3,31	22,51	3,04	25,09	3,16
	ПС _(ДФО)		ДФО+Palmitic		ПМО _(ДФО) -Palmitic	
C	69,74	6,71	71,47	6,89	69,96	6,61
N	5,75	0,84	4,65	0,71	5,06	0,77
O	24,49	3,31	23,73	3,23	24,78	3,27

Анализ морфологии поверхностей пленок полимеров с молекулярными отпечатками и соответствующих им полимеров сравнения проводили методом сканирующей силовой микроскопии (ССМ).

На изображениях пленок полимеров видно, что их поверхности неоднородны, они состоят из глобул и пор разной формы и размеров, расположенных относительно друг друга в большинстве случаев беспорядочно или с малой степенью упорядоченности.

Пленка полиимида ПМ без добавления шаблона имеет однородную поверхность с перепадом высот 2 – 3 нм и содержит 73,7% пор радиусом до 25 нм [162, 122] (Рис. 3.9 а).

Для полимера содержащего шаблон – жирную кислоту характерна наибольшая шероховатость поверхности (Табл. 3.4.). Неровности различного масштаба глобулярной и фибриллярной форм представляют собой ассоциаты из молекул-шаблонов, адсорбированных на поверхности полимерной пленки. Размер и форма этих ассоциатов зависит от длины и разветвленности цепей молекул-шаблонов, а также особенности их сорбции на поверхности полимера, вдоль (а) или перпендикулярно (б) его плоскости (Рис. 3.10). При этом углеводородные цепи молекул жирных кислот располагаются противоположно друг другу по принципу «голова» к «хвосту».

Таблица 3.4.

Параметры шероховатости поверхности, полученные с помощью сканирующей силовой микроскопии

Образец	Максимальная высота h, нм	Средняя арифметическая шероховатость S_a , нм
ПМ	4,43	0,19
ПМ+Oleic	17,31	1,14
ПМО-Oleic	11,92	0,84
ПМ+ Palmitic	9,05	0,46
ПМО-Palmitic	6,18	0,43

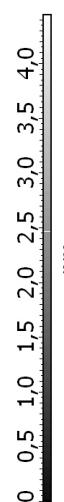
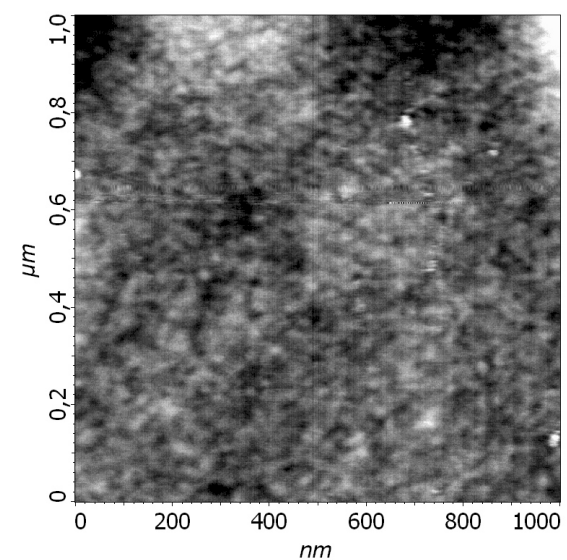
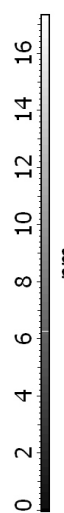
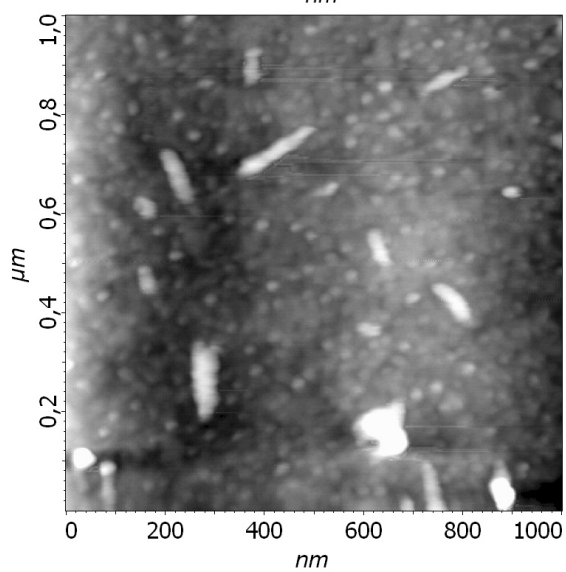


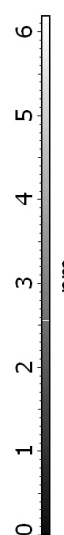
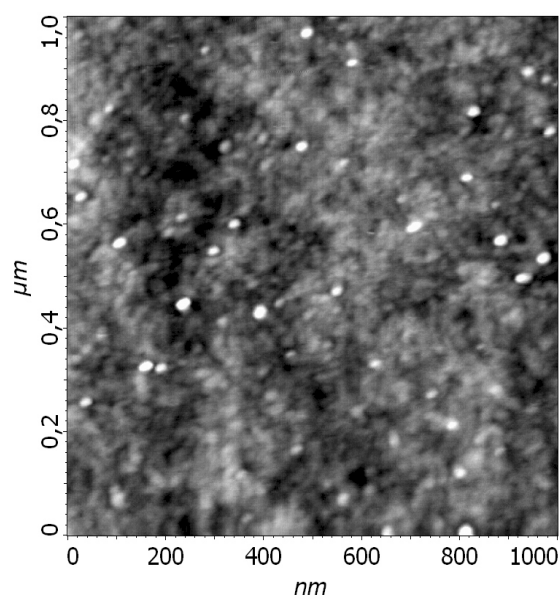
Рис. 3.9. ССМ-изображение поверхности пленки на основе полиимида ПМ

а – полимер сравнения
 б – полимер с олеиновой кислотой
 в – полимер с пальмитиновой кислотой

а



б



в

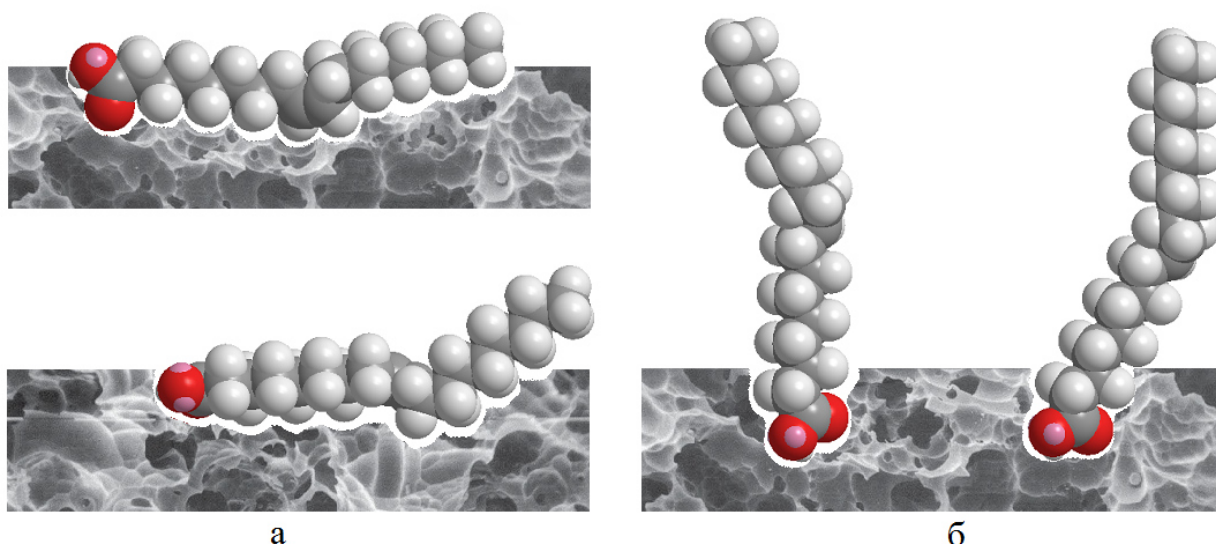


Рис. 3.10. Схема расположения молекул жирной кислоты на поверхности полимерной пленки
а – горизонтальная ориентация, б – вертикальная ориентация

При формировании отпечатков проводят удаление шаблона из полимера, как правило, многократной экстракцией различными растворителями. Так, в данной работе при получении полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот шаблоны экстрагировали вначале водно-спиртовыми растворами, а затем дистиллированной водой. ССМ-изображения поверхностей пленок полимеров на основе полиимида ПМ с молекулярными отпечатками представлены на рисунке 3.11.

Эти изображения позволяют интерпретировать одиночные глобулы, как неоднородности структуры самого полимера поскольку в процессе экстракции адсорбированные молекулы-шаблоны практически полностью удалены с его поверхности [122, 137].

Анализ, проведенный методом сканирующей силовой микроскопии, полимерных пленок, подвергшихся двухстадийной обработке растворителями для удаления молекул-шаблонов, выявил различие в морфологии поверхности этих полимеров.

Установлено, что после пребывания в водно-спиртовом растворе полимеры имеют высокую зернистость поверхности с остаточным содержанием глобул (Таблица 3.5), представляющих собой ассоциаты

жирной кислоты и спирта. Рельеф поверхности при этом сильно изменяется, перепад высот составляет 26,79 нм [162].

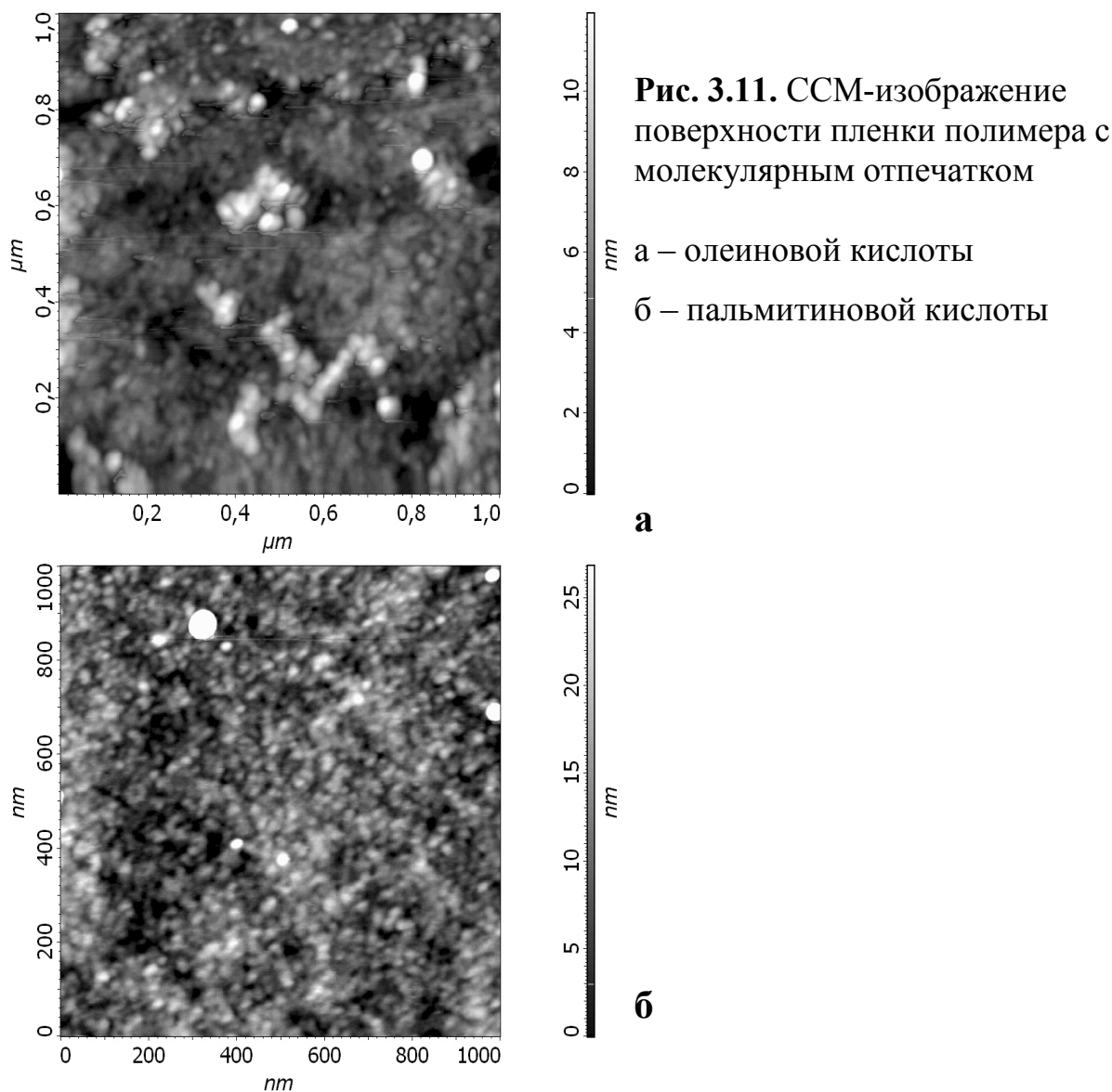


Таблица 3.5

Содержание пор (%) в исследованных полимерах

Классификация пор r, нм		ПС		ПМ+Oleic		ПМО-Oleic		ПМ+Palmitic		ПМО-Palmitic	
		n, %	S _r , %	n, %	S _r , %	n, %	S _r , %	n, %	S _r , %	n, %	S _r , %
ультра-	1–10	8,3	3,7	3,6	6,9	6,2	4,1	4,3	9,2	8,2	12,8
микро-	10–25	73,1	2,6	77,2	2,1	68,7	1,3	71,2	4,0	59,3	5,5
мезо-	25–50	16,1	7,5	18,2	8,4	24,5	10,8	22,4	5,7	30,2	8,1
макро-	более 50	2,5	10,6	1,0	6,0	0,6	10,2	2,1	11,7	2,3	6,7

После второй стадии экстракции молекул-шаблонов дистиллированной водой шероховатость поверхности полимерной пленки уменьшается. Отсутствуют глобулы и фибриллы, что свидетельствует о десорбции жирных кислот с поверхности полимера. Перепад высот на рельефе поверхности полученного полимера составляет 6,18 нм [162].

Анализ ССМ-изображений, полученных на различных этапах синтеза ПМО, свидетельствует о перестройке структуры полимеров, связанной с перераспределением количества и размеров пор в полимерных пленках (Табл. 3.5) [145].

По экспериментальным данным, полученным методом эталонной порометрии для пленок полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот, построены интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор, представленные на рисунке 3.12. Как видно из рисунка, пленка ПМО-Oleic имеет поры во всем диапазоне радиусов, чего не наблюдается для ПМО-Palmitic. На рисунке 3.12 приведены дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для исследованных полимерных пленок. Характер кривых говорит о значительной доле пор радиусом 3 – 100 нм в образцах. Выше этого диапазона пор расположена область, в которой присутствуют в основном дефекты структуры (трещины, разломы) полимерной пленки. Этой области соответствуют максимумы при $\lg r = 2,3; 3,1$ и $3,5$ [187]. Сравнение структурных характеристик пленок ПМО (Таблица 3.6) показало, что максимальное влагосодержание V_0 отличается на 53% (в два раза), а площадь внутренней удельной поверхности S – на 20%, при этом в мембранах количество пор с радиусом менее 1 нм примерно одинаковое.

Таким образом, исследование пленок полимеров с молекулярными отпечатками, синтезированных на основе ПМ, выявило широкий диапазон распределения пор по размерам.

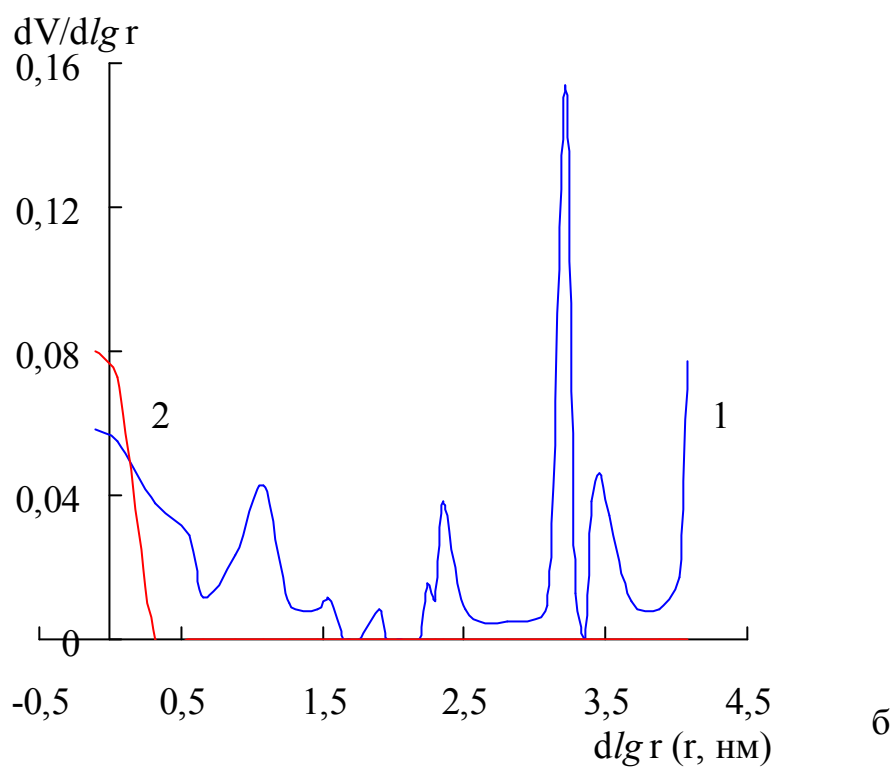
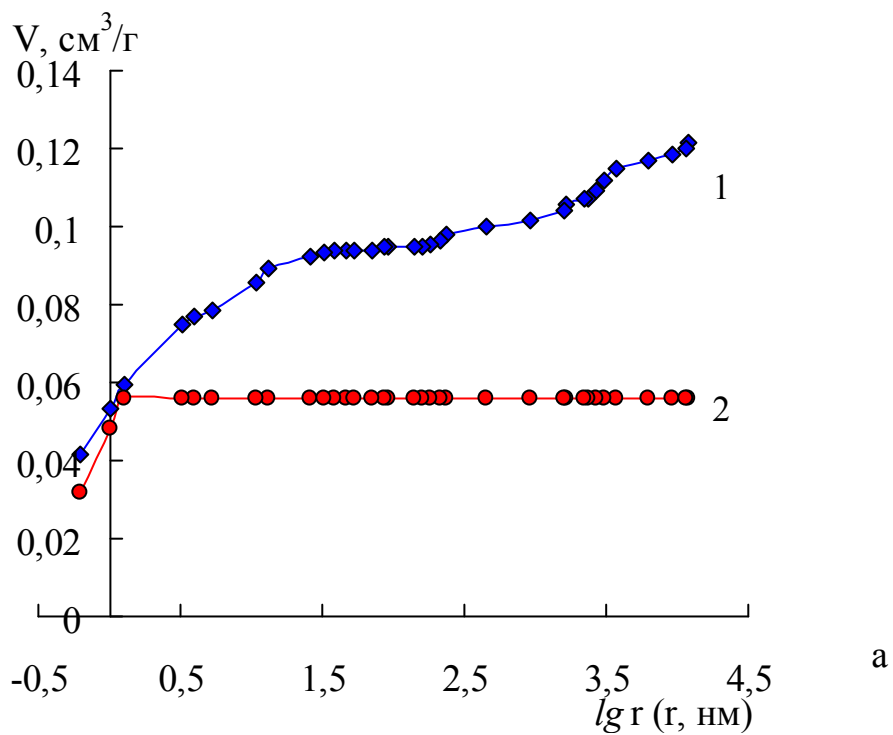


Рис. 3.12. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по эффективным радиусам пор

1 – полимер с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты,

2 – полимер с молекулярным отпечатком пальмитиновой кислоты

Таблица 3.6

Структурные характеристики полиимидных мембран

	$V_0, \text{см}^3/\text{Г}$	$S_1, \text{м}^2/\text{Г},$ $r > 1 \text{нм}$	$S_2, \text{м}^2/\text{Г}$ $r < 1 \text{нм}$	$S, \text{м}^2/\text{Г}$
ПМО-Oleic	0,12	106	31	137
ПМО-Palmitic	0,056	96	14	110

Поскольку сенсоры на основе ПМО разрабатывались для работы в жидких средах, была также проведена методом прямой кондуктометрии в режиме реального времени (глава 2 п. 2.5.7) оценка способности полимеров с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения сорбировать жирные кислоты из жидкостей. Все сорбенты проанализированы на предмет извлечения из спиртовых растворов шаблонов – жирных кислот, участвующих в синтезе ПМО.

На рисунке 3.13 представлена кинетическая кривая сорбции пальмитиновой кислоты на ПС_{ПМ} и ПМО_{ПМ}-Palmitic.

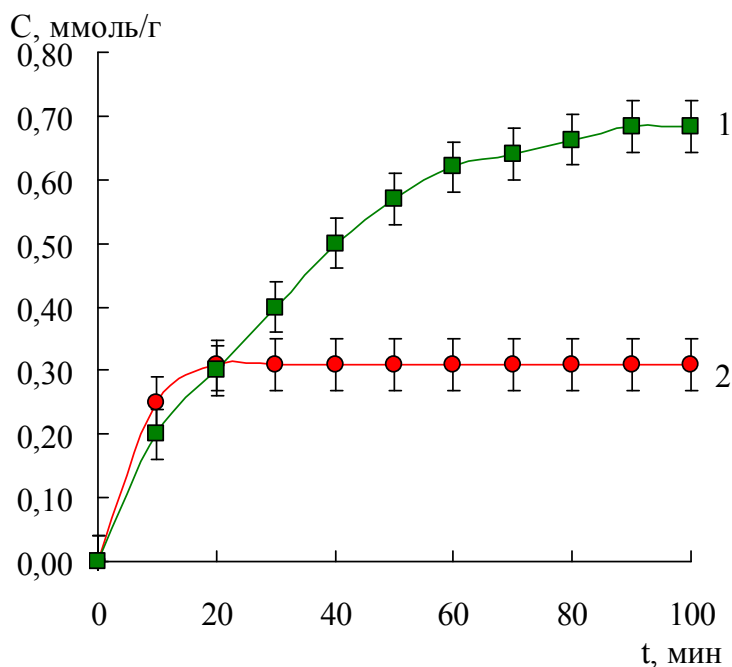


Рис. 3.13. Кинетические кривые сорбции пальмитиновой кислоты на ПС_{ПМ} (1) и ПМО_{ПМ}-Palmitic (2)

Кинетические кривые для ПМО_{ПМ}-Oleic, ПМО_{ДФО}-Palmitic, ПМО_{ДФО}-Oleic, ПМО_{РД}-Palmitic, ПМО_{РД}-Oleic и их ПС представлены на рис. 16 – 20 Приложения.

Время установления равновесия для ПМ – 80 мин, для ПМО_{ПМ} с отпечатком олеиновой кислоты 60 мин, пальмитиновой кислоты – 20 мин, для полимеров на основе РД от 40 до 50 мин, для ДФО от 20 до 30 мин. Разное время установления равновесия связано с различным химическим строением данных полимеров.

На рисунке 3.14 и 3.15 представлены изотермы сорбции олеиновой и пальмитиновой кислот на ПС_{ПМ} и ПМО_{ПМ}. Изотермы сорбции для полимера с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты и его полимера сравнения имеют сходный характер. Этот тип изотермы свойственен полимерным материалам, имеющим мезопоры. На начальном участке изотерм происходит образование мономолекулярного слоя. Далее происходит постепенное формирование полислоев до тех пор, пока поры не заполнятся олеиновой кислотой, после чего сорбция завершается [219].

Иная картина наблюдается при сорбции пальмитиновой кислоты (Рис. 3.15). Начальные участки изотерм имеют вогнутую форму, характерную для систем, когда взаимодействие для молекул сорбента с сорбатом меньше межмолекулярных взаимодействий сорбат – сорбат.

Изотермы на рисунках 3.16 – 3.18 отражают мономолекулярную адсорбцию. Крутизна изотерм адсорбции обусловлена полным заполнением микропор. Причем, чем больше объем микропор и меньше их размер, тем больше крутизна изотермы. Выход на плато говорит о завершении образования монослоя [219].

Для ПМО_{РД} и ПМО_{ДФО} при сорбции кислот из раствора наблюдается совпадение характера кривых изотерм, что, вероятно, связано со сходными структурными характеристиками данных полимеров. Полимеры РД и ДФО имеют спиральную структуру, а для ПМ характерна слоистая кластерно-канальная структура [188].

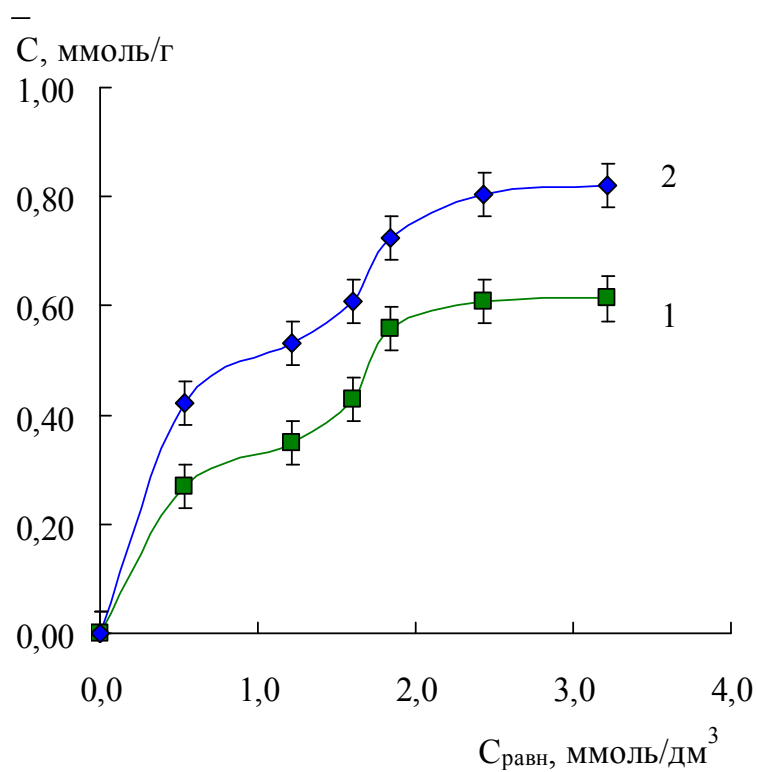


Рис. 3.14. Изотермы сорбции олеиновой кислоты

1 – PC_{PM}

2 – PMO_{PM}-Oleic

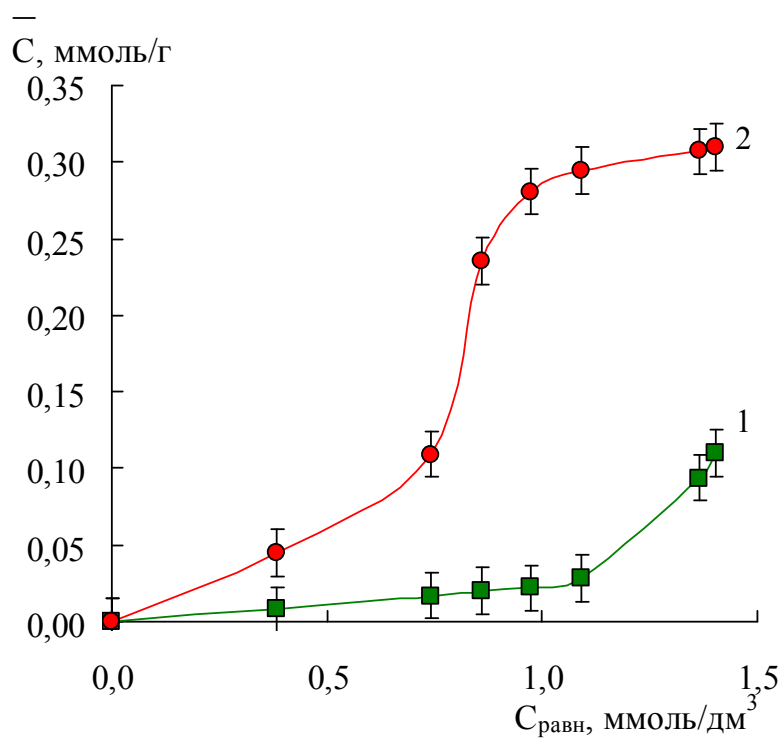


Рис. 3.15. Изотермы сорбции пальмитиновой кислоты

1 – PC_{PM}

2 – PMO_{PM}-Palmitic

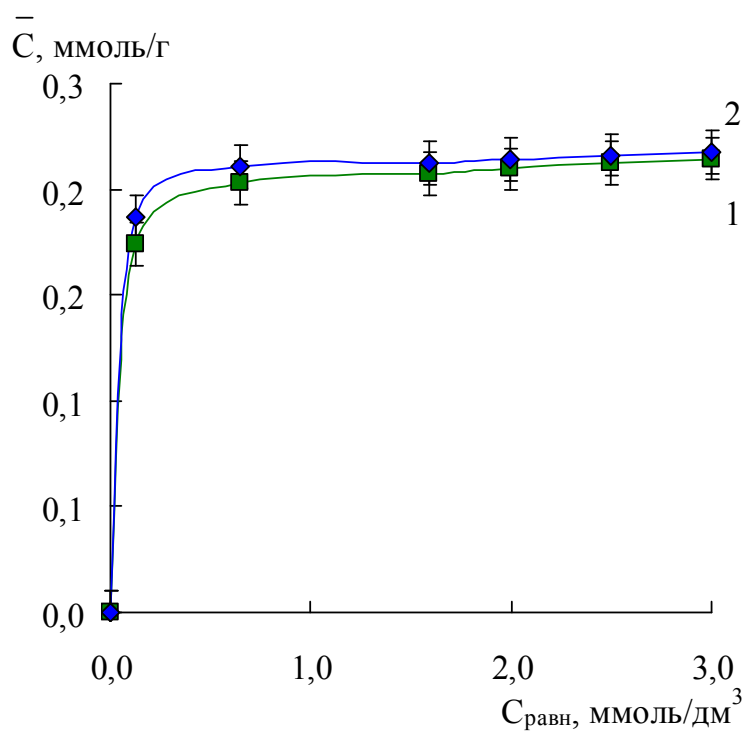


Рис. 3.16. Изотермы сорбции олеиновой кислоты

1 – ПС_{ДФО}

2 – ПМО_{ДФО}-Oleic

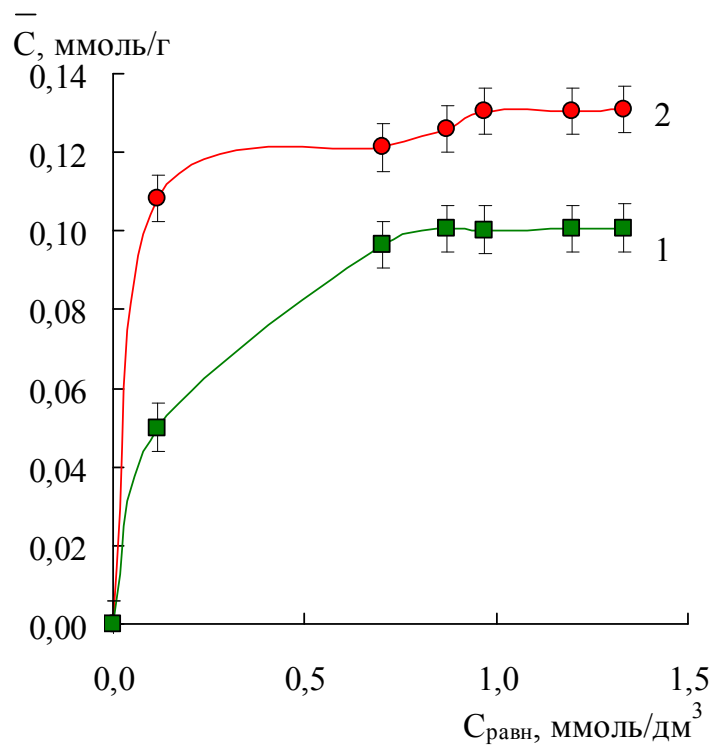


Рис. 3.17. Изотермы сорбции пальмитиновой кислоты

1 – ПС_{ДФО}

2 – ПМО_{ДФО}-Palmitic

Изотермы сорбции пальмитиновой кислоты ПМО и его полимером сравнения, синтезированными на основе полиимида РД (Рис. 3.19) имеют форму, схожую с изотермой сорбции этой кислоты ПМО_{ПМ} (Рис. 3.15).

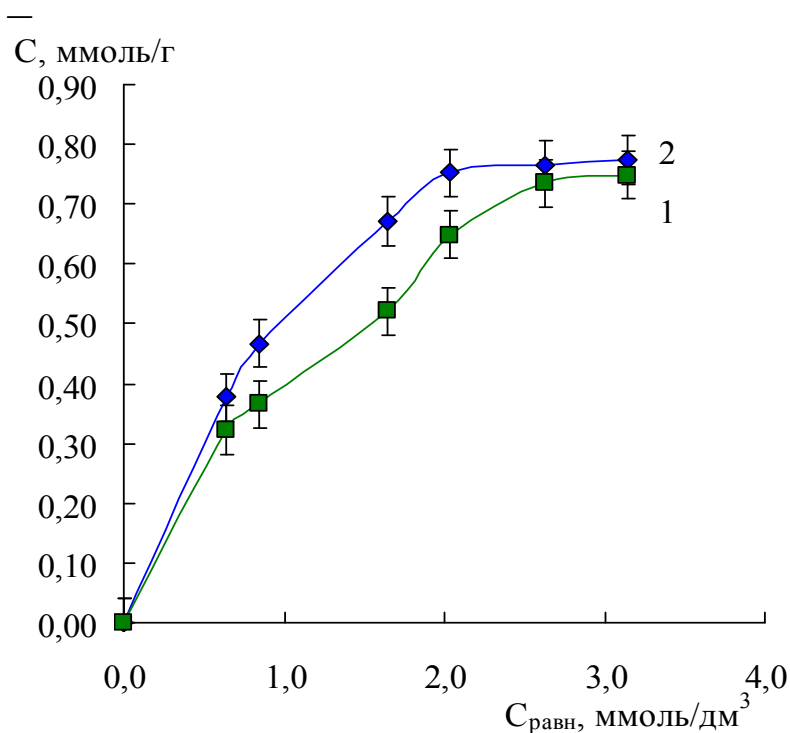


Рис. 3.18. Изотермы сорбции олеиновой кислоты

1 – ПС_{РД}
2 – ПМО_{РД}-Oleic

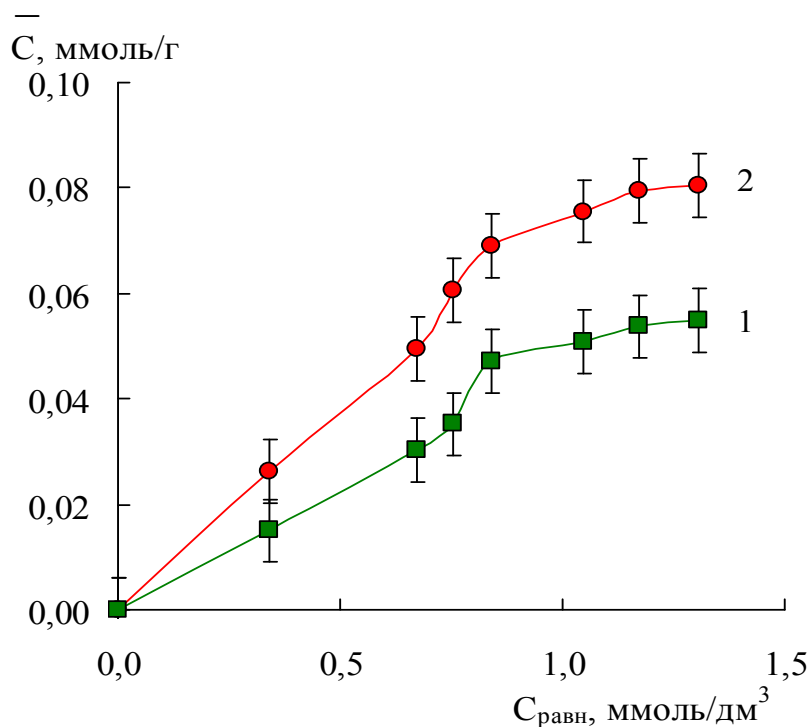


Рис. 3.19. Изотермы сорбции пальмитиновой кислоты

1 – ПС_{РД}
2 – ПМО_{РД}-Palmitic

На рисунках 3.20 и 3.21 представлены диаграммы, показывающие количество сорбированной кислоты полимерами с молекулярными отпечатками и их полимерами сравнения.

Как видно из диаграмм, количество поглощенной олеиновой кислоты убывает в ряду: ПМ > РД > ДФО. Для пальмитиновой кислоты наблюдается следующая зависимость: ПМ > ДФО > РД.

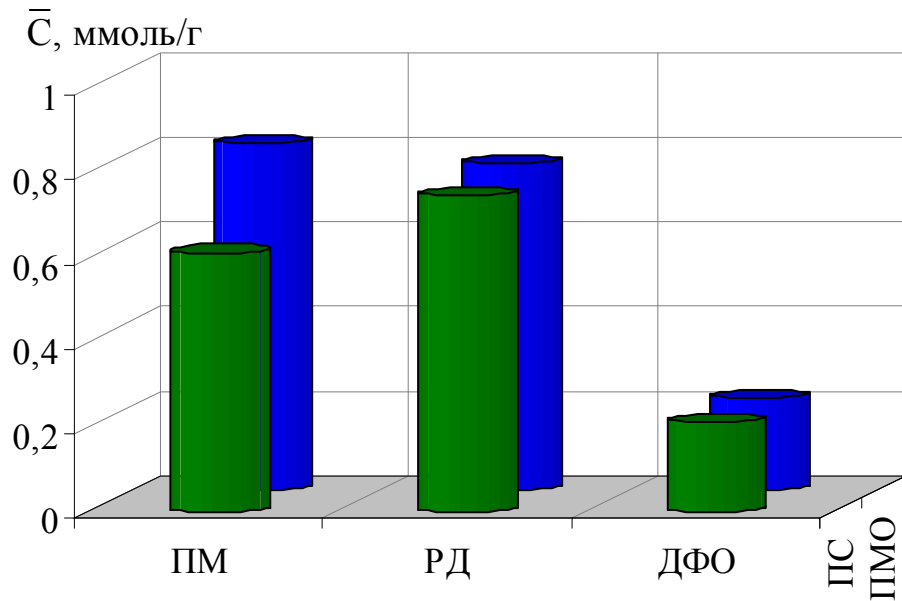


Рис. 3.20. Количество сорбированной олеиновой кислоты полимером ПМО-Oleic и его полимером сравнения

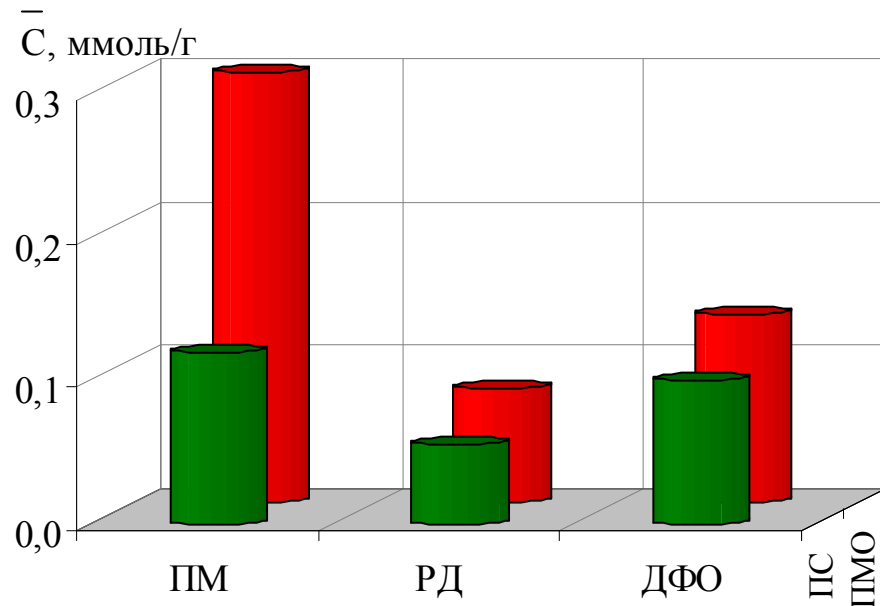


Рис. 3.21. Количество сорбированной пальмитиновой кислоты полимером ПМО-Palmitic и его полимером сравнения

Это связано с угловым строением молекулы олеиновой кислоты, приводящим к уменьшению длины жирнокислотной цепочки и, как следствие, к увеличению объема, занимаемого молекулой данной кислоты.

При сравнении сорбционной способности пар полимеров: ПМО_{ПМ} и ПС_{ПМ}; ПМО_{РД} и ПС_{РД}; ПМО_{ДФО} и ПС_{ДФО}, можно отметить, что лучшей сорбционной способностью обладает полимер с молекулярными отпечатками

на основе ПМ, чем его полимер сравнения ПМ, а для остальных пар полимеров количества поглощенной кислоты практически совпадают.

По данным сорбции были рассчитаны коэффициенты распределения, степени извлечения и импринтинг-факторы для полученных полимеров (Табл. 3.7.).

Таблица 3.7.

Степени извлечения (R%), коэффициенты распределения (D) жирных кислот на полимерах с молекулярными отпечатками и их полимерах сравнения (ПС) и значение импринтинг-фактора (IF)

Сорбент	Вещество	R, %	S _r %	D	S _r %	IF	S _r %
ПС _{ПМ}	Palmitic acid	20±1	5,0	1	1,0	11,0	1,1
ПМО _{ПМ} -Palmitic		76±1	1,3	11	1,1		
ПС _{ПМ}	Oleic acid	59±1	1,7	1	1,0	9,0	2,1
ПМО _{ПМ} -Oleic		70±1	1,4	9	1,2		
ПС _{ДФО}	Palmitic acid	57±1	1,8	2	0,5	3,5	5,3
ПМО _{ДФО} -Palmitic		84±2	2,4	7	1,0		
ПС _{ДФО}	Oleic acid	68±2	2,9	2	0,7	4,5	2,2
ПМО _{ДФО} -Oleic		89±1	1,1	9	1,1		
ПС _{РД}	Palmitic acid	11±1	9,1	1	0,9	3,0	3,3
ПМО _{РД} -Palmitic		75±2	2,7	3	1,0		
ПС _{РД}	Oleic acid	5±0,5	10,0	0,04	9,7	2,0	5,5
ПМО _{РД} -Oleic		7±0,5	7,1	0,08	6,3		

Из таблицы видно, что значения импринтинг-фактора для полимеров с отпечатками олеиновой кислоты увеличиваются в ряду:

$$\text{ПМО}_{\text{ДФО-Oleic}} < \text{ПМО}_{\text{РД-Oleic}} < \text{ПМО}_{\text{ПМ-Oleic}}$$

Для полимеров с отпечатками пальмитиновой кислоты:

$$\text{ПМО}_{\text{РД-Palmitic}} < \text{ПМО}_{\text{ДФО-Palmitic}} < \text{ПМО}_{\text{ПМ-Palmitic}}$$

Таким образом, полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида ПМ обладают лучшей сорбционной способностью по отношению к целевым молекулам, чем ПМО на основе полиимидов РД и ДФО.

Заключение к главе 3

Полиимиды широко используются в различных отраслях, в частности в качестве ультрафильтрационных мембран в процессах выделения, разделения и концентрирования веществ [189]. В последнее время появилось новое направление применения полиимидов как модификаторов химических сенсоров [117, 121]. В связи с этим были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками на основе ПМ, РД, ДФО и исследованы их свойства.

Прежде всего, для получения полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот была модифицирована методика [179]. При выборе соотношений предполимеризационная смесь – темплат (ППС:Т) учитывали импринтинг-фактор. Установлено, что наибольшие величины импринтинг-фактора характерны для ПМО, полученных в соотношении ППС:Т – 1:1. Сравнение значений импринтинг-факторов полимеров с молекулярными отпечатками на основе ПМ, РД, ДФО показало, что $IF_{\text{ПМ}} > IF_{\text{РД}} > IF_{\text{ДФО}}$.

Поскольку в результате синтеза образуется сильноосшитый ароматический полиимид с незначительным остаточным количеством карбоксильных групп, были установлены обменная емкость E и степени имидизации R полученных полимеров, которая лежит в диапазоне от 95,5 до 98,6 %.

Процесс имидизации исследовали методом термогравиметрии. Показано, что для всех исследованных полимеров дегидратация на первой ступени протекает симметрично. Начиная со второй ступени, наблюдаются различия связанные с гидратацией полимеров (полимеры на основе РД и ДФО содержат больше молекул воды, чем полимеры на основе полиимида ПМ) и особенностями их структуры.

Анализ, проведенный методом ИК-спектроскопии подтвердил наличие имидных циклов в полученных полимерах. Сравнение спектров ПМО и их

полимеров сравнения не выявило изменений в их структуре. По данные элементного анализа составы полимеров с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения практически совпадают. Остаточное содержание жирных кислот в ПМО составляет около 3%.

Сканирующая силовая микроскопия позволила оценить морфологию поверхностей полимерных пленок. Они имеют неоднородную структуру, содержат глобулы и поры разной формы и размеров. На конечной стадии получения ПМО удаляют шаблон из полимера многократной экстракцией различными растворителями. Методом ССМ установлено, что поверхности полимеров после пребывания в водно-спиртовом растворе имеют высокую зернистость с остаточным содержанием глобул. После второй стадии экстракции дистиллированной водой рельеф поверхности полимерной пленки становится более однородным, отсутствуют глобулы, шероховатость поверхности уменьшается. Методом эталонной порометрии установлен широкий диапазон распределения пор по размерам для рассмотренных полимеров, что подтверждает данные сканирующей силовой микроскопии.

Сорбция полимеров в жидкости исследована методом прямой кондуктометрии. Построены изотермы сорбции, рассчитаны коэффициенты распределения, степени извлечения и импринтинг-факторы для полученных полимеров. Установлено, что все исследованные ПМО способны распознавать целевые молекулы-шаблоны в той или иной степени. Однако эта способность для ПМО на основе РД и ДФО выражена значительно меньше, чем для ПМО на основе ПМ.

Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ И ПАЛЬМИТИНОВОЙ КИСЛОТ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

4.1. Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах модифицированным пьезоэлектрическим сенсором

Одними из перспективных в экспресс-определении жирных кислот в растительных маслах являются селективные пьезоэлектрические сенсоры. При создании таких сенсоров использовали полимеры ПМ, РД и ДФО с отпечатками олеиновой (ПМО–Oleic) и пальмитиновой (ПМО–Palmitic) кислот.

Поскольку масла обладают высокой вязкостью и плотностью, проводить измерения пьезоэлектрическими сенсорами без предварительного разбавления анализируемого объекта не представляется возможным, так как наблюдается срыв генерации частоты колебаний пьезокварца. Наиболее оптимальным растворителем для рассмотренных масел, в данном случае, является бутанол. В связи с этим, на первом этапе подбирали условия определения жирных кислот в модельных водно-спиртовых растворах, на втором этапе апробировали эти сенсоры на растительных маслах.

При определении концентрации анализируемых растворов использовали метод градуировочного графика в полулогарифмических координатах (Рис. 4.1 – 4.6). Для сенсоров на основе ПМО_{ПМ} наблюдаются линейные градуировочные графики с коэффициентом детерминации ($R^2 > 97\%$) и коэффициентом чувствительности S 23,5 – 45,5. Аналогичные исследования были проведены для полимеров сравнения. Для сенсоров, модифицированных этими полимерами, линейной зависимости частоты колебаний сенсора от $-\lg C$ не наблюдается.

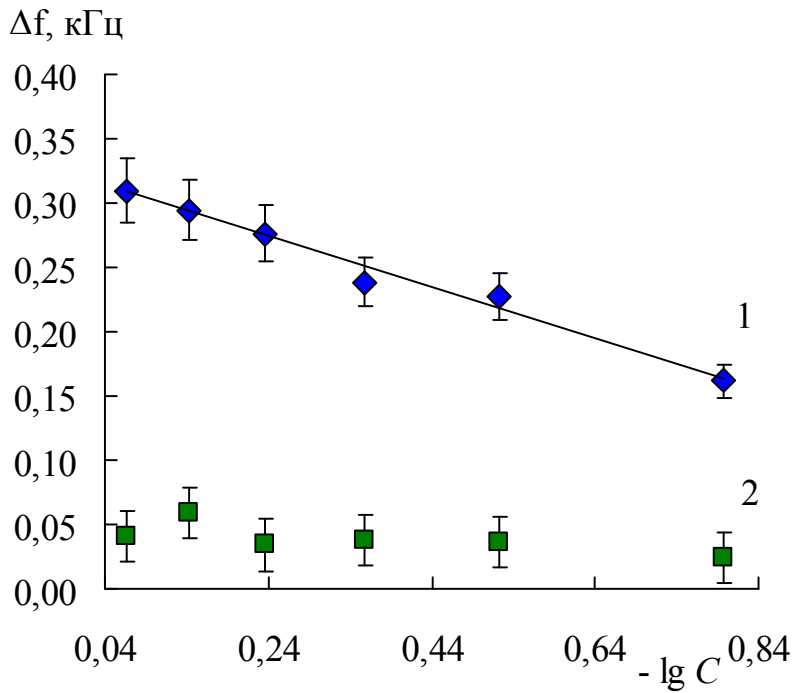


Рис. 4.1 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации олеиновой кислоты в спиртовом растворе:

1 – сенсор на основе ПМО_{ПМ}–Oleic;
2 – сенсор на основе ПС_{ПМ}

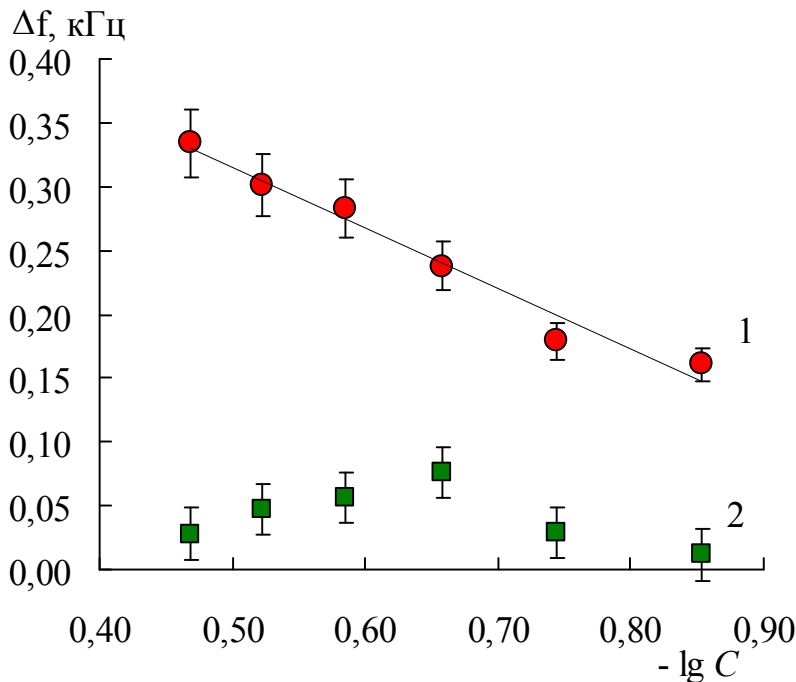


Рис. 4.2 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации пальмитиновой кислоты в спиртовом растворе:

1 – сенсор на основе ПМО_{ПМ}–Palmitic;
2 – сенсор на основе ПС_{ПМ}

Способность сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{\Delta f_{\text{ПМО}}}{\Delta f_{\text{ПС}}}$$

где $\Delta f_{\text{ПМО}}$ – разностная частота колебаний сенсора на основе ПМО, $\Delta f_{\text{ПС}}$ – разностная частота колебаний сенсора, модифицированного полимером

сравнения [158, 220]. А также рассчитывали коэффициент селективности (k) определяемой кислоты к родственным соединениям:

$$k = \frac{S_{\text{ЖК}}}{S_{\text{ОПР.ЖК}}}$$

где $S_{\text{ЖК}}$ – коэффициент чувствительности ПМО к посторонней жирной кислоте; $S_{\text{ОПР.ЖК}}$ – коэффициент чувствительности ПМО к определяемой кислоте. Чувствительность сенсоров рассчитывали как отношение разностной частоты колебаний сенсора к концентрации определяемого компонента [210]. Величины импринтинг-фактора и коэффициенты селективности представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров
на основе ПМО_{ПМ}

Анализируемое вещество	IF	k	IF	k
	Сенсор на основе ПМО _{ПМ} -Oleic		Сенсор на основе ПМО _{ПМ} -Palmitic	
Олеиновая кислота	6,4	1	0,03	0,23
Пальмитиновая кислота	0,1	0,19	7,8	1
Акриловая кислота	0,1	0,17	0,07	0,06

Как видно из таблицы 4.1, для сенсора на основе ПМО_{ПМ}-Oleic получены низкие коэффициенты селективности к пальмитиновой и акриловой кислотам, а для сенсора на основе ПМО_{ПМ}-Palmitic – низкие коэффициенты селективности к акриловой и олеиновой кислотам. Высокие величины импринтинг-фактора и коэффициентов селективности наблюдаются для сенсоров при определении той жирной кислоты, которая использовалась в качестве шаблона при синтезе ПМО. Результаты статистической обработки представлены в таблице 5 Приложения.

Аналогичные сравнения проводили с сенсорами на основе ПМО_{РД} и ПМО_{ДФО}. Градуировочные графики при определении жирных кислот

сенсорами на основе ПМО_{РД} и ПМО_{ДФО} имеют коэффициенты детерминации от 0,79 до 0,94 и низкие коэффициенты чувствительности (Рис. 4.3 – 4.6).

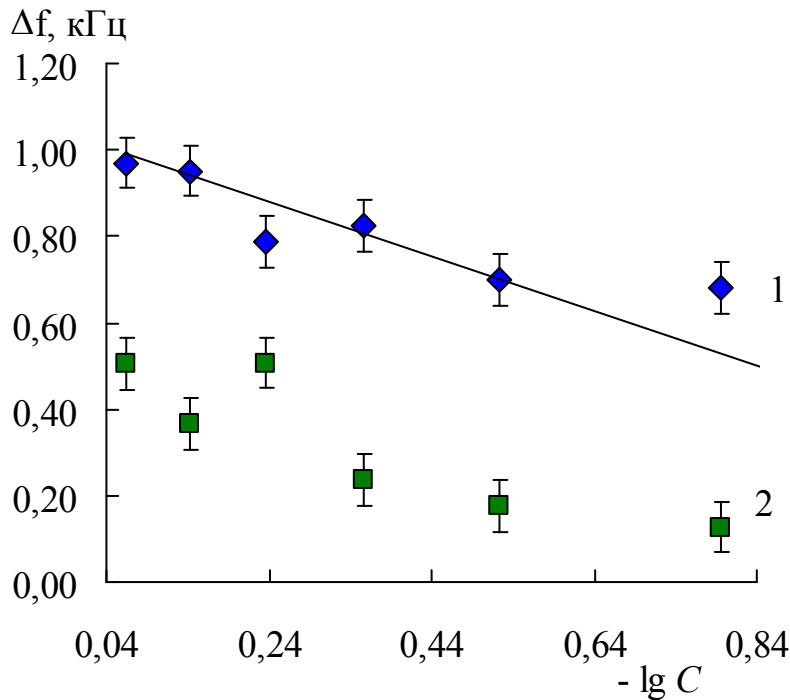


Рис. 4.3 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации олеиновой кислоты в спиртовом растворе:

1 – сенсор на основе ПМО_{РД}-Oleic;

2 – сенсор на основе ПС_{РД}

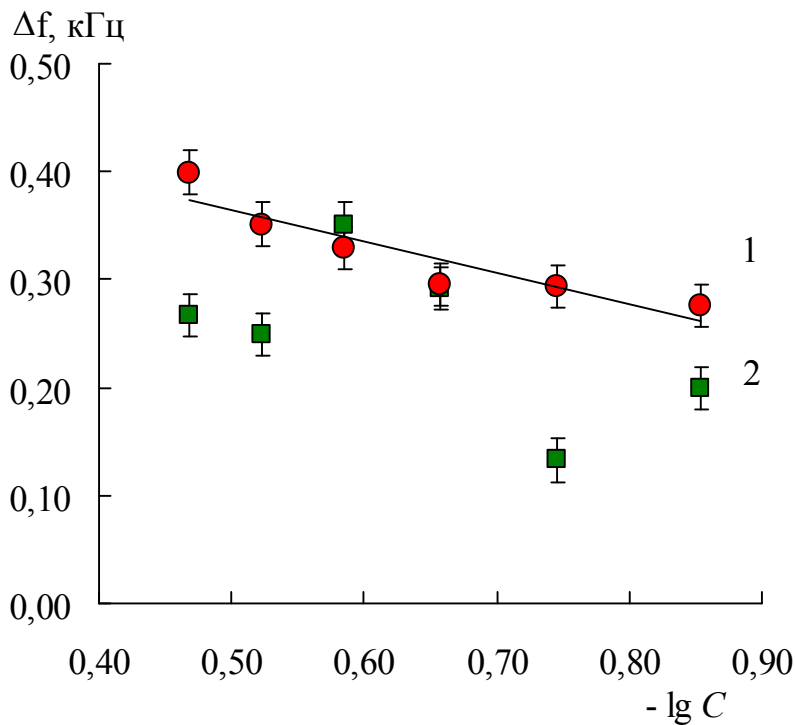


Рис. 4.4 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации пальмитиновой кислоты в спиртовом растворе:

1 – сенсор на основе ПМО_{РД}-Palmitic;

2 – сенсор на основе ПС_{РД}

В таблице 4.2 представлены значения импринтинг-фактора и коэффициенты селективности пьезосенсоров, модифицированных ПМО на основе РД и ДФО. Для сенсоров ПМО_{РД} с отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот импринтинг-фактор составляет 2,0 – 2,6, т.е. полимеры с молекулярными отпечатками на основе РД более чувствительны к этим жирным кислотам, чем их полимер сравнения.

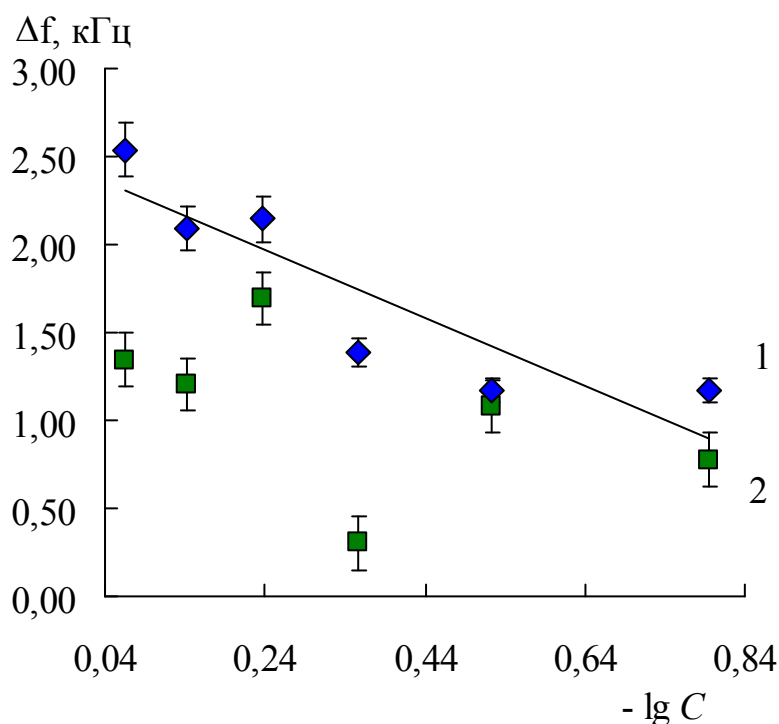


Рис. 4.5 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации олеиновой кислоты в спиртовом растворе:

1 – сенсор на основе ПМО_{ДФО}–Oleic;
2 – сенсор на основе ПС_{ДФО}

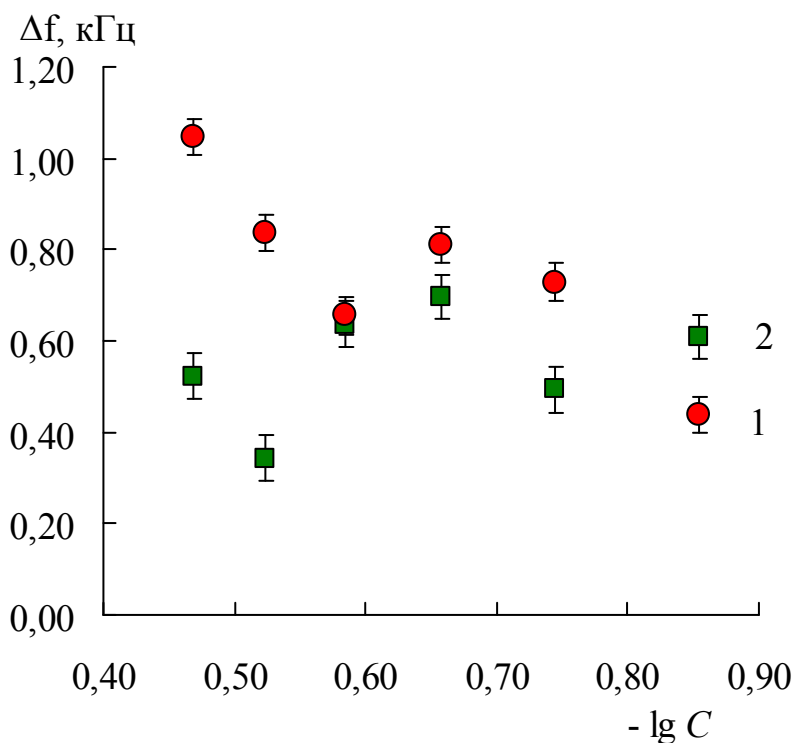


Рис. 4.6 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации пальмитиновой кислоты в спиртовом растворе:

1 – сенсор на основе ПМО_{ДФО}–Palmitic;
2 – сенсор на основе ПС_{ДФО}

Полимеры на основе ДФО не обладают селективностью свойственной полимерам с молекулярными отпечатками (импринтинг-фактор близкий к единице) и не могут быть рекомендованы для дальнейшего использования в анализе.

Из полученных экспериментальных данных видно, что линейные градуировочные графики с высоким коэффициентом детерминации наблюдаются для ПМО только на основе ПМ, для РД и ДФО характерны

низкие значения коэффициентов детерминации, а также низкие значения импринтинг-фактора.

Таблица 4.2

Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров
на основе ПМО_{РД} и ПМО_{ДФО}

Анализируемое вещество	IF	k	IF	k
	Сенсор на основе ПМО _{РД} –Oleic		Сенсор на основе ПМО _{РД} –Palmitic	
Олеиновая кислота	2,6	1	1,6	0,74
Пальмитиновая кислота	0,5	0,87	2,0	1
Акриловая кислота	0,01	0,02	0,02	0,41
	Сенсор на основе ПМО _{ДФО} –Oleic		Сенсор на основе ПМО _{ДФО} –Palmitic	
Олеиновая кислота	1,7	1	0,5	0,10
Пальмитиновая кислота	0,5	0,36	1,3	1
Акриловая кислота	0,1	0,02	0,9	0,34

Правильность определения кислот в модельных растворах с помощью модифицированных пьезоэлектрических сенсоров проверено методом «введено – найдено» (Табл. 4.3). Разность результатов определения кислот пьезоэлектрическим сенсором на основе ПМ не превышает 10 %, а на основе РД и ДФО, ошибка определений при этом составила более 20 %. Следовательно, наиболее предпочтительными для использования в качестве селективного покрытия сенсоров и определения жирных кислот в растворах являются полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида ПМ. Поэтому в дальнейшем использовали сенсоры, модифицированные ПМО_{ПМ}.

Таблица 4.3

Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах методом «введено-найдено»

Анализируемое вещество	ПМ			РД			ДФО		
	С, г/дм ³		S _г , %	С, г/дм ³		S _г , %	С, г/дм ³		S _г , %
	Введено	Найдено		Введено	Найдено		Введено	Найдено	
	Сенсор с ПМО_{ПМ}-Oleic			Сенсор с ПМО_{РД}-Oleic			Сенсор с ПМО_{ДФО}-Oleic		
Олеиновая кислота	0,86	0,81±0,04	4,9	0,86	0,68±0,14	20,6	0,86	0,91±0,10	11,0
	0,72	0,77±0,05	6,5	0,72	0,60±0,10	16,7	0,72	0,82±0,12	14,6
	0,58	0,56±0,02	3,6	0,58	0,48±0,09	18,8	0,58	0,65±0,14	21,5
	Сенсор с ПМО_{ПМ}-Palmitic			Сенсор с ПМО_{РД}-Palmitic			Сенсор с ПМО_{ДФО}-Palmitic		
Пальмитиновая кислота	0,34	0,33±0,02	6,1	0,34	0,41±0,07	17,1	0,34	0,29±0,07	24,1
	0,30	0,32±0,02	6,3	0,30	0,38±0,04	10,5	0,30	0,25±0,04	16,0
	0,26	0,24±0,01	4,2	0,26	0,33±0,04	12,1	0,26	0,28±0,04	14,3

Метрологические характеристики определения жирных кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Метрологические характеристики определения жирных кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами.

Сенсор	Аналит	S_s , кГц* г/дм ³	Диапазон определяемых концентраций, г/дм ³	C_{min} , г/дм ³	S_r , %
ПМО _{ПМ} -Oleic	Oleic acid	32,2	0,16 – 0,86	0,14	5,8
ПМО _{ПМ} -Palmitic	Palmitic acid	37,3	0,14 – 0,34	0,12	3,2

В процессе эксплуатации сенсора на основе ПМО, с ростом количества аналитических серий (n), его чувствительность уменьшается. На рисунке 4.7 представлены зависимости чувствительности сенсоров ПМО_{ПМ}-Oleic и ПМО_{ПМ}-Palmitic от количества аналитических серий. Из графиков видно, что для ПМО-сенсора с отпечатком олеиновой кислоты снижение чувствительности происходит после 21 аналитической серии измерений, а для сенсора ПМО_{ПМ}-Palmitic чувствительность падает после 18 аналитической серии.

Методом сканирующей силовой микроскопии установлено изменение морфологии поверхности пленки ПМО_{ПМ}-Oleic в процессе эксплуатации (Рис. 4.7 б). Как видно из диаграмм многократное использование ПМО-сенсора приводят вначале к росту шероховатости, а затем к эрозии пленки. Поскольку ее толщина составляет 1,2 мкм, то все зафиксированные изменения в рельефе происходят в поверхностном слое полимера. Несмотря на то, что покрытия на основе полиимида ПМ обладают химической и механической прочностью, тем не менее, они подвержены «старению», что приводит к снижению чувствительности сенсора.

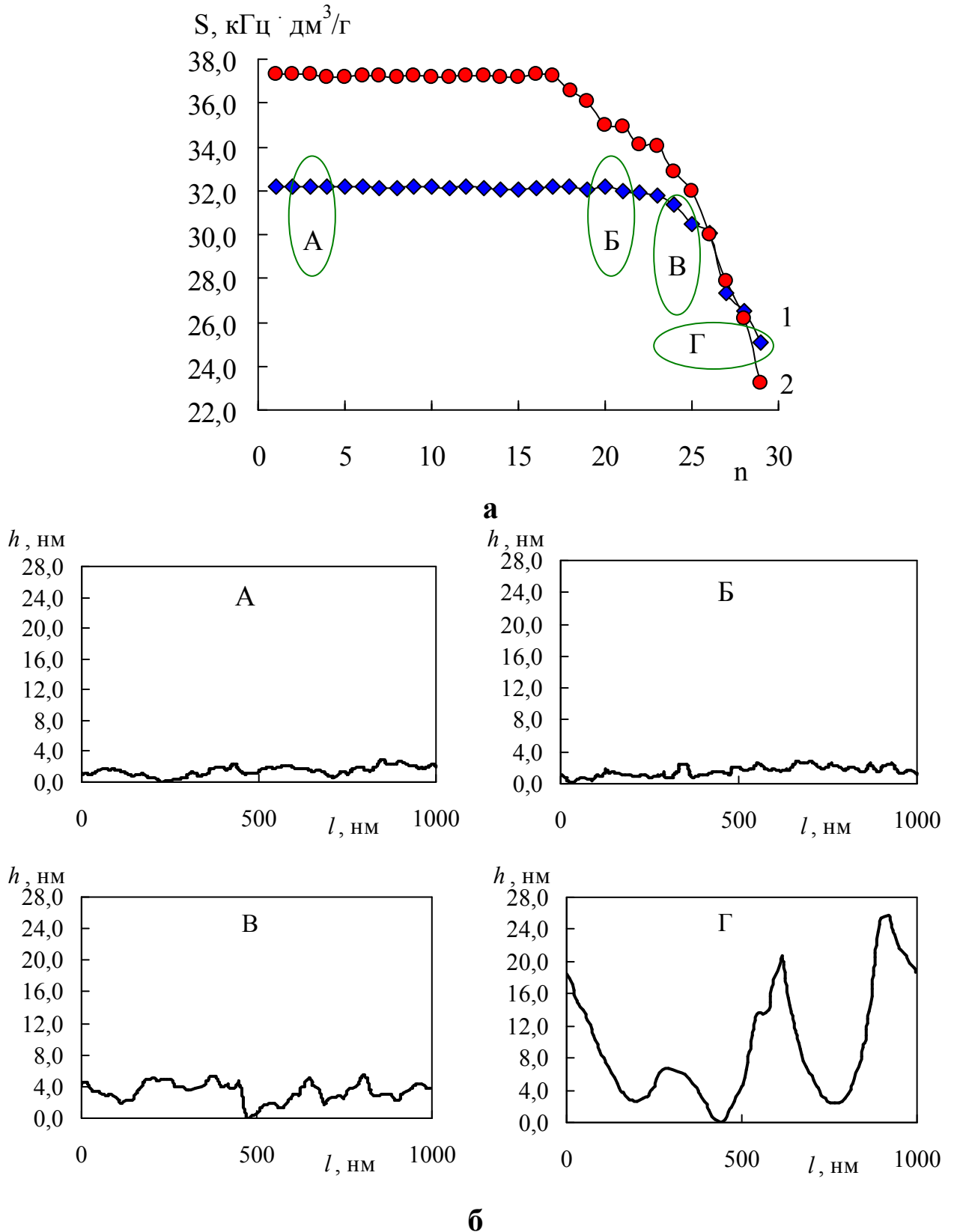


Рис. 4.7 Зависимость чувствительности сенсоров ПМО_{PIM}-Oleic (1) и ПМО_{PIM}-Palmitic (2) (а) и диаграммы изменения рельефа поверхности ПМО_{PIM}-Oleic (б) от количества аналитических серий

Для оценки избирательности ПМО-сенсора к шаблону анализировали модельные бинарные и тройные смеси жирных кислот (Табл. 4.5).

Таблица 4.5

Определение жирных кислот в смеси модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

Аналит		C, г/дм ³		S _г , %
		Введено	Найдено	
Сенсор ПМО_{ПМ}-Oleic				
Раствор олеиновой кислоты		0,30	0,32±0,01	3,1
Раствор пальмитиновой кислоты		0,14	–	–
Раствор акриловой кислоты		0,11	–	–
Раствор олеиновой и пальмитиновой кислот	Oleic acid	0,30	0,33±0,02	6,1
	Palmitic acid	0,14		
Раствор олеиновой и акриловой кислот	Oleic acid	0,30	0,28±0,02	7,1
	Acrylic acid	0,11		
Раствор олеиновой, пальмитиновой и акриловой кислот	Oleic acid	0,30	0,31±0,03	9,7
	Palmitic acid	0,14		
	Acrylic acid	0,11		
Сенсор ПМО_{ПМ}-Palmitic				
Раствор олеиновой кислоты		0,30	–	–
Раствор пальмитиновой кислоты		0,14	0,14 ± 0,01	7,1
Раствор акриловой кислоты		0,11	–	–
Раствор пальмитиновой и олеиновой кислот	Palmitic acid	0,14	0,17±0,01	5,9
	Oleic acid	0,30		
Раствор пальмитиновой и акриловой кислот	Palmitic acid	0,14	0,15±0,01	6,7
	Acrylic acid	0,11		
Раствор пальмитиновой, олеиновой и акриловой кислот	Palmitic acid	0,14	0,16±0,02	6,3
	Oleic acid	0,30		
	Acrylic acid	0,11		

При определении жирных кислот в смеси сенсор на основе ПМО наиболее чувствителен к той кислоте, которая была шаблоном при получении селективного покрытия. Относительное стандартное отклонение проведенных измерений не превышает 10 %.

Проведенные исследования по определению жирных кислот в модельных растворах сенсорами на основе ПМО-Oleic и ПМО-Palmitic позволили апробировать их при анализе растительных масел.

Важной мерой оценки качества, потребительских свойств, а также биологической ценности растительных масел является их жирнокислотный состав. Основную массу состава растительных жиров составляют глицериды пальмитиновой и олеиновой кислот. Как известно [169, 172, 174], в состав растительных масел, помимо триглицеридов олеиновой и пальмитиновой кислот, входят: сложные эфиры глицерина и других высших алифатических кислот (триацилглицерины), а также фосфолипиды, свободные жирные кислоты, воски, углеводороды, витамины, каротиноиды, хлорофиллы, которые могут маскировать аналитический сигнал определяемого компонента. Для оценки влияния «матрицы» объекта (подсолнечного масла) на величину аналитического сигнала применяли метод добавок [210, 212]. Неизвестную концентрацию определяемой жирной кислоты рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{\Delta f_x \cdot V_{доб} \cdot C_{доб}}{\Delta f_{x+доб} \cdot V_{доб} + (\Delta f_{x+доб} - \Delta f_x) \cdot V}$$

где Δf_x , $\Delta f_{x+доб}$ – разностная частота колебаний сенсора при контакте с анализируемым раствором и анализируемым раствором с известной добавкой определяемой жирной кислоты соответственно; $V_{доб}$, $C_{доб}$ – соответственно объем и концентрация добавленного раствора определяемой жирной кислоты; V – объем анализируемого раствора.

Полученные результаты представлены в таблице 4.6. Содержание олеиновой кислоты в масле составляет 0,30 г/дм³, а пальмитиновой – 0,11 г/дм³. Сравнение методом добавок результатов определения олеиновой и

пальмитиновой кислот методом добавок пьезосенсорами на основе ПМО-Oleic и ПМО-Palmitic и методом хромато-масс-спектрометрии показало, что погрешность определения олеиновой кислоты в масле – 7,0 %, пальмитиновой – 9,4%.

Таблица 4.6

Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и подсолнечном масле методом добавок

Анализируемое вещество		С, г/дм ³	С _{доб} , г/дм ³	С _х , г/дм ³	δ, %
Сенсор на основе ПМО_{ПМ}-Oleic					
Модельный раствор олеиновой кислоты		0,30	0,58	0,32	5,1
Масло подсолнечное рафинированное «Слобода»	Oleic acid	0,28*	0,58	0,30	7,0
	Palmitic acid	0,10*	–	–	–
Сенсор на основе ПМО_{ПМ}-Palmitic					
Модельный раствор пальмитиновой кислоты		0,14	0,22	0,15	4,8
Масло подсолнечное рафинированное «Слобода»	Palmitic acid	0,10*	0,22	0,11	9,4
	Oleic acid	0,28*	–	–	–

*концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе

Методом добавок установлено, что состав «матрицы» подсолнечного масла не влияет на величину аналитического сигнала пьезоэлектрического сенсора. Разработанные пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО_{ПМ}-Oleic обладают избирательностью по отношению к олеиновой кислоте, а сенсоры на основе ПМО_{ПМ}-Palmitic к пальмитиновой кислоте.

Правильность определения жирных кислот проверена методом «введено – найдено» на модельных растворах и растительных маслах. Результаты представлены в таблице 4.7. Разность результатов определения кислот пьезоэлектрическим сенсором на основе ПМО и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10 %.

Таблица 4.7

Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и маслах методом «введено-найденно»

Аналит	Сенсор с ПМО _{ПМ} -Oleic			Сенсор с ПМО _{ПМ} -Palmitic		
	С, г/дм ³		S _r , %	С, г/дм ³		S _r , %
	Введено	Найдено		Введено	Найдено	
Модельные растворы						
Олеиновая кислота	0,86	0,81±0,04	4,9	0,86	–	
	0,72	0,77±0,05	6,5	0,72	–	
	0,58	0,56±0,02	3,6	0,58	–	
Пальмитиновая кислота	0,34	–		0,34	0,33±0,02	6,1
	0,30	–		0,30	0,32±0,02	6,3
	0,26	–		0,26	0,24±0,01	4,2
Растительные масла						
Масло подсолнечное кустарного изготовления	0,26*	0,24±0,02	8,3	0,09*	0,10±0,01	7,0
Масло подсолнечное «Слобода» нерафинированное	0,25*	0,26±0,02	6,5	0,09*	0,08±0,01	8,8
	0,28*	0,26±0,02	6,5	0,10*	0,09±0,01	7,8
Масло подсолнечное «Семилукская трапеза» нерафинированное	0,28*	0,26±0,01	4,2	0,09*	0,08±0,01	8,8
	0,24*	0,25±0,01	4,4	0,09*	0,07±0,01	9,5
Масло кукурузное «Светлица»	0,31*	0,33±0,03	9,1	0,12*	0,11±0,01	9,6
Масло оливковое «Maestro de Oliva»	0,60*	0,57±0,02	3,5	0,14*	0,14±0,01	7,1
Масло льняное	0,22*	0,23±0,01	4,3	0,07*	0,06±0,02	3,3
Масло рапсовое	0,46*	0,44±0,02	4,5	0,07*	0,07±0,03	4,3

*концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности селективного определения олеиновой и пальмитиновой кислот, входящих в состав триглицеридов растительных масел, среди структурно сходных соединений пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными ПМО на основе полиимида ПМ.

4.2. Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в динамическом режиме

Одним из перспективных методов аналитической химии является проточно-инжекционный анализ, который позволяет решать сложные аналитические задачи благодаря своей высокой производительности, экспрессности и простоте технического исполнения.

Установка для проточно-инжекционного анализа (Рис. 2.3 Глава 2) была подключена к компьютеру, что позволяло в режиме реального времени следить за ходом определений. В качестве носителя использовали водно-бутанольную смесь. Постоянную скорость потока носителя поддерживал перистальтический насос. Аликвоту анализируемого вещества инжескировали в поток носителя микрошприцем ($V=100$ мкл). Пробы подсолнечного масла в связи с высокой вязкостью предварительно разбавляли бутанолом в соотношении – 1:10. Для построения градуировочных графиков анализировали модельные растворы олеиновой и пальмитиновой кислот. Детекторами служили сенсоры на основе ПМО_{ПМ}-Oleic и ПМО_{ПМ}-Palmitic.

Проведенные исследования показали, что аналитический сигнал сенсора, модифицированного полимером с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты пропорционален концентрации олеиновой кислоты в растворе, уравнение градуировочного графика для нее имеет следующий вид: $\Delta f = -0,277 \cdot c + 0,337$, $R^2 = 0,98$. Уравнение градуировочного графика для

пальмитиновой кислоты: $\Delta f = -0,595 \cdot c + 0,619$, $R^2 = 0,98$ (Рис. 4.8; 4.9). Экспериментально установленный предел обнаружения олеиновой кислоты составил $0,14 \text{ г/дм}^3$, а для пальмитиновой кислоты – $0,13 \text{ г/дм}^3$. Импринтинг-фактор для сенсора, модифицированного ПМО_{ПМ}-Oleic IF = 6.0, для ПМО_{ПМ}-Palmitic IF = 7.0.

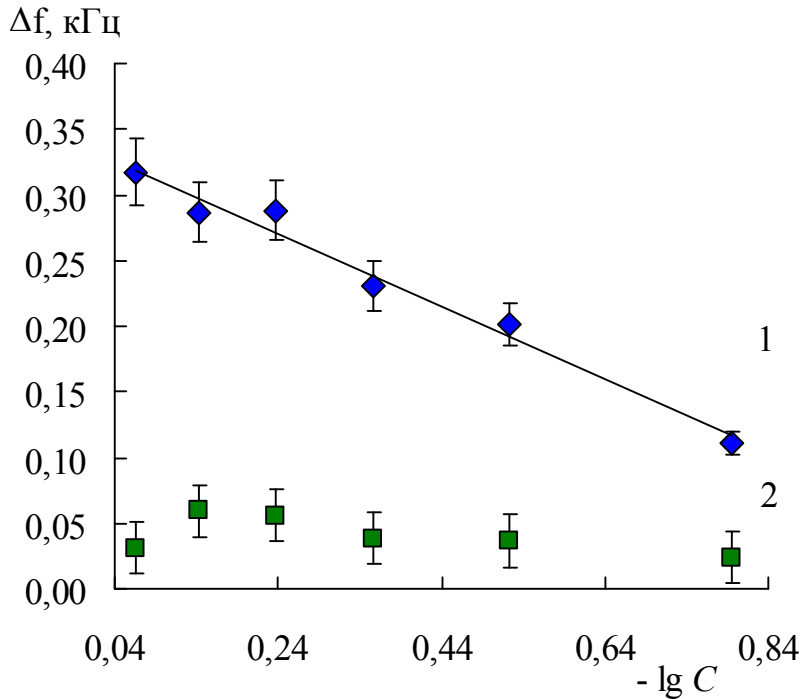


Рис. 4.8 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации олеиновой кислоты в спиртовом растворе в проточно-инжекционном режиме:

1 – сенсор на основе ПМО_{ПМ}-Oleic;
2 – сенсор на основе ПС_{ПМ}

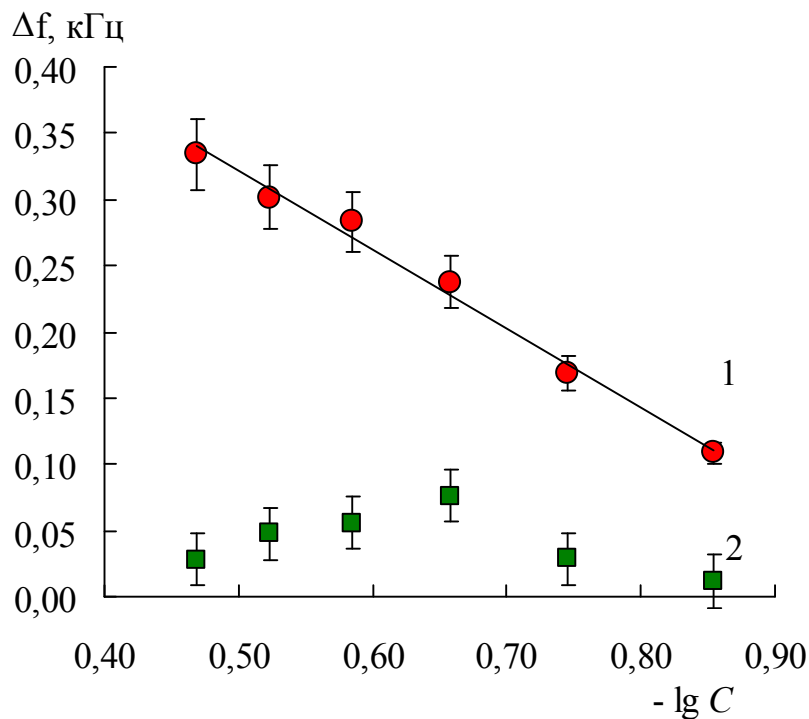


Рис. 4.9 Зависимость разностной частоты пьезосенсора от логарифма концентрации пальмитиновой кислоты в спиртовом растворе в проточно-инжекционном режиме:

1 – сенсор на основе ПМО_{ПМ}-Palmitic;
2 – сенсор на основе ПС_{ПМ}

Поскольку при синтезе ПМО образуются поры по форме и размеру соответствующие шаблону, то их размеры сопоставимы с размером

молекулы определяемой кислоты и составляют для олеиновой кислоты составят $\sim 2,16 \text{ нм}^3$, а для пальмитиновой кислоты $\sim 2,20 \text{ нм}^3$. Анализируемый раствор может содержать мешающие компоненты с размерами молекул меньше молекул жирных кислот. Следовательно, нельзя исключать возможности сорбции в отпечаток (пору) посторонних компонентов.

Поэтому для оценки селективности полученных сенсоров в поток носителя вводили посторонние вещества акриловую кислоту и валин, однако это не привело к изменению сигнала ПМО-сенсора (Таблица 4.8). Несмотря на то, что размеры молекулы валина значительно меньше размеров молекул олеиновой и пальмитиновой кислот, аналитический сигнал сенсора (при контакте с раствором валина) соответствовал отклику сенсора на элюент.

При использовании сенсора, модифицированного полимером сравнения, селективность к рассмотренным кислотам отсутствует.

Анализ бинарной смеси (олеиновая кислота – валин) показал способность сенсора с ПМО_{ПМ}-Oleic определять олеиновую кислоту в присутствии валина [221].

Проверку правильности определения жирных кислот в модельных растворах и подсолнечном масле пьезосенсорами на основе ПМО, выполняли методом «введено – найдено», сопоставляя с данными полученными хромато-масс-спектрометрическим анализом (Таблица 4.8).

Разность результатов определения кислот проточно-инжекционным способом и методом хромато-масс-спектрометрии не превышала 9 %.

При использовании сенсора ПМО_{ПМ}-Oleic аналитический сигнал, полученный после введения пробы подсолнечного масла, является сигналом олеиновой кислоты, а для ПМО_{ПМ}-Palmitic – сигналом пальмитиновой кислоты.

Благодаря «молекулярной памяти», заложенной в сверхсшитой полимерной решетке, участки с молекулярными отпечатками способны к

повторному высокоспецифичному взаимодействию с шаблоном или его структурным аналогом, что делает ПМО «распознающим» аналит [220, 221].

Таким образом, проточно-инжекционный анализ с использованием сенсоров, ПМО_{ПМ}-Oleic, ПМО_{ПМ}-Palmitic в качестве детектора позволяет определять содержание олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и в подсолнечном масле.

Таблица 4.8

Проточно-инжекционное определение жирных кислот ПМО-сенсорами
(n=6, P=0,95)

Анализируемые вещества		С, г/дм ³		S _r , %
		Введено	Найдено	
Сенсор с ПМО_{ПМ}-Oleic				
Олеиновая кислота		0,44	0,43 ± 0,02	4,7
		0,16	0,15 ± 0,04	6,7
Пальмитиновая кислота		0,26	0	–
		0,14	0	–
Акриловая кислота		0,11	0	–
Валин		0,10	0	–
Масло подсолнечное рафинированное «Слобода»	Oleic acid	0,28*	0,25 ± 0,02	8,0
	Palmitic acid	0,10*		
Сенсор с ПМО_{ПМ}-Palmitic				
Пальмитиновая кислота		0,26	0,25 ± 0,02	8,0
		0,14	0,15 ± 0,04	6,7
Олеиновая кислота		0,44	0	–
		0,16	0	–
Акриловая кислота		0,11	0	–
Валин		0,10	0	–
Масло подсолнечное рафинированное «Слобода»	Oleic acid	0,28*	0,12 ± 0,01	8,3
	Palmitic acid	0,10*		

*концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе

Заключение к главе 4

Как было показано, из рассмотренных полимеров ПМ, РД, ДФО наиболее предпочтительным для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растворах с помощью пьезоэлектрических сенсоров являются полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида ПМ поскольку обладают большей эффективностью к молекулярному распознаванию, чем полимеры на основе РД и ДФО.

Разработанные пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО_{ПМ}-Oleic обладают избирательностью по отношению к олеиновой кислоте, а сенсоры ПМО_{ПМ}-Palmitic к пальмитиновой кислоте. Кроме того, как установлено методом добавок, состав «матрицы» подсолнечного масла не влияет на величину аналитического сигнала пьезоэлектрического сенсора.

Установлено, что в процессе эксплуатации ПМО-сенсора меняется морфология поверхности селективного слоя, происходит «старение» пленки, и как следствие уменьшение чувствительности сенсора.

Для установления влияния мешающих компонентов сенсорами с отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот анализировали модельные бинарные и тройные смеси жирных кислот. Показано, что при определении жирных кислот в смеси сенсор на основе ПМО наиболее чувствителен к той кислоте, которая была шаблоном при получении селективного покрытия.

Пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО_{ПМ}-Oleic и ПМО_{ПМ}-Palmitic апробированы при определении олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах в статическом и динамическом режимах.

Установлено, что разность результатов определения жирных кислот пьезоэлектрическим сенсором на основе ПМО и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10 %.

Выводы

1. На основе структурно сходных полиимидов ПМ, РД и ДФО методом нековалентного импринтинга были получены полимеры с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот и синтезированы соответствующие им полимеры сравнения. Показано, что синтез ПМО на основе полиимидов протекает в две стадии при этом наблюдается ступенчатое удаление растворителя. Различия в дегидратации этих полимеров появляются на второй стадии, поскольку полимеры на основе РД и ДФО содержат больше молекул воды, чем полимеры на основе полиимида ПМ. При этом образуются полимеры со степенью имидизации 95,5 – 98,6 %. Варьируя соотношение предполимеризационная смесь (ППС) – темплат (Т), выбраны оптимальные условия синтеза ПМО. Установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками, полученные в соотношении 1:1, лучше распознают целевые молекулы. Для ПМО на основе полиимида ПМ характерно наибольшее значение импринтинг-фактора ($IF=7,8$) из всех рассмотренных полимеров ($IF_{ПМ} > IF_{РД} > IF_{ДФО}$).

2. Исследованы физико-химические свойства полученных полимеров с молекулярными отпечатками. Методом ИК-спектроскопии проведен структурно-групповой анализ и установлено, что взаимодействия жирной кислоты и полимера происходят через гидраторазделенную пару.

Анализ морфологии поверхности полимерных пленок проведенный методами электронной и сканирующей силовой микроскопии, эталонной порометрии показал, что рассмотренные полимеры имеют неоднородную структуру, содержат глобулы и поры различных размеров. Экстракция жирной кислоты из ПМО приводит к уменьшению шероховатости поверхности пленок, при этом остаточное содержание жирных кислот в ПМО составляет 3%. Показано, что в течение длительного времени морфология поверхности пленок не меняется, тем не менее, в процессе эксплуатации модифицированных сенсоров происходит «старение» полимеров. Установлен

рост шероховатости пленок ПМО с последующей их необратимой деформацией, приводящей к уменьшению селективности полимеров. Оценена степень извлечения из жидких сред жирных кислот полученными сорбентами. Установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида ПМ обладают лучшей сорбционной способностью к олеиновой и пальмитиновой кислотам, чем ПМО на основе полиимидов РД и ДФО.

3. Разработаны способы определения олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками. Установлено, что из рассмотренных полимеров большей эффективностью к молекулярному распознаванию обладают ПМО на основе полиимида ПМ, чем полимеры на основе полиимидов РД и ДФО.

Пьезоэлектрические сенсоры на основе полиимида ПМ апробированы при определении олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах в статическом и динамическом режимах. Разность результатов определения жирных кислот пьезоэлектрическими сенсорами на основе ПМО_{ПМ} и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10 %.

Список сокращений и условных обозначений

- ЖК – жирные кислоты;
- ПНЖК – полиненасыщенные жирные кислоты;
- ТСХ – тонкослойная хроматография;
- ГХ – газовая хроматография;
- ГЖХ – газожидкостная хроматография;
- ОФ ВЭЖХ – обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография;
- ХС – химический сенсор;
- ОАВ – объемные акустические волны;
- ККМ – кварцевые кристаллические микровесы;
- ПАВ – поверхностные акустические волны;
- F или f – частота колебаний пьезоэлектрического сенсора;
- m – масса;
- S – площадь; стандартное отклонение;
- ПМО – полимер с молекулярным отпечатком;
- 2,4-Д – 2,4-дихлорфенолуксусная кислота;
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
- ПАК – полиамидокислота;
- M_r – молярная масса;
- T – температура; темплат;
- ДМФА – диметилформамид;
- ПМ - ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом;
- РД – ароматический сополимер диангирида дифенилоксида-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты с ди(4-амино-) фениловым эфиром резорцина;
- ДФО – ароматический сополимер диангирида дифенилоксида-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом;
- ПС – полиимид;

ПМО–Oleic – полимер с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты;

ПМО–Palmitic – полимер с молекулярным отпечатком пальмитиновой кислоты;

Oleic acid – олеиновая кислота;

Palmitic acid – пальмитиновая кислота;

C – концентрация;

R – степень имидизации;

E – обменная емкость;

НПВО – метод нарушенного полного внутреннего отражения;

r – радиус;

ССМ – сканирующая силовая микроскопия;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ЭЗМА – электронно-зондовый микроанализ;

Sr – относительное стандартное отклонение;

R^2 – коэффициент детерминации;

t – время; коэффициент Стьюдента;

ППС – предполимеризационная смесь;

IF – импринтинг-фактор;

ПС – полимер сравнения;

x, y – координаты;

ПМО_{ПМ} – полимер с молекулярным отпечатком синтезированный на основе полиимида ПМ;

ПМО_{РД} – полимер с молекулярным отпечатком синтезированный на основе полиимида РД;

ПМО_{ДФО} – полимер с молекулярным отпечатком синтезированный на основе полиимида ДФО;

ν – волновое число;

ν , δ – валетные и деформационные колебания;

as, s – ассиметричные и симметричные колебания.

Список литературы

1. Чарыков А. К. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе / А. К. Чарыков, Н. Н. Осипов. – Ленинград : Химия, 1991. – 240 с.
2. Березов Т. Т. Биологическая химия : учебник для студ. мед. вузов / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Москва : Медицина, 2004. – 703 с.
3. Ленинджер А. Основы биохимии / А. Ленинджер ; пер. с англ. под ред А. А. Баева, Я. В. Варшавского. – Москва : Мир, 1985. – Т. 1. – 367 с.
4. Кнорре Д. Г. Биологическая химия : учебник для студ. хим., биол. и мед. специальностей вузов / Д. Г. Кнорре, С. Д. Мызина. – 3-е изд., испр. – Москва : Высшая школа, 2002. – 478 с.
5. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья : учебник по специальности "Технология жиров и жирозаменителей" / В. С. Стопский [и др.]. – Москва : Колос, 1992. – 286 с.
6. Биохимия : учебник для вузов / Т. Л. Алейникова [и др.] ; под ред. Е. С. Северина. – 3-е изд., испр. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2006. – 779 с.
7. The Lipid Handbook / F. D. Gunstone [et al.]. – London, 1994 – 892 p.
8. Fischer S. Dietary polyunsaturated fatty acid and eicosanoid formation in humans / S. Fischer // *Advances in Lipid Research*. – 1989. – № 23. – P. 169 – 198.
9. Зиновьев А. А. Химия жиров / А. А. Зиновьев. – Москва : Пищепромиздат, 1952. – 551 с.
10. Дятловицкая Э. В. Липиды как биоэффекторы / Э. В. Дятловицкая, В. В. Безуглов // *Биохимия*. – 1998. – Т. 63, № 1. – С. 3 – 5.
11. Людина А. Ю. Функциональная роль мононенасыщенных жирных кислот плазменных липидов у человека на Европейском Севере : дисс. ... к-та биол. наук. / А. Ю. Людина. – Сыктывкар, 2010. – 122 с.

12. Кулакова С. Н. Полиненасыщенные жирные кислоты – биологическое значение / С. Н. Кулакова, Е. В. Викторова, М. М. Левачев // *Масла и жиры*. – 2008. – № 3. – С. 12 – 16.
13. The metabolism of 7, 10, 13, 16, 19-docosapentaenoic acid to 4, 7, 10, 13, 16, 19-docosahexaenoic acid in rat liver is independent of 4-desaturase / A. Voss, M. Reinhart, S. Sankarappa [et al.] // *Journal of Biological Chemistry*. – 1991. – Vol. 266, № 30. – P. 19995 – 20000.
14. Benatti P. Polyunsaturated Fatty Acids : Biochemical, Nutritional and Epigenetic Properties / P. Benatti, G. Peluso, R. Nicolai, M. Calvani // *Journal of the American College of Nutrition (JACN)*. – 2004. – Vol. 23, № 4. – P. 281 – 302.
15. Expression of adiponectin receptor mRNA in human skeletal muscle cells is related to in vivo parameters of glucose and lipid metabolism / H. Staiger [et al.] // *Diabetes*. – 2004. – № 53. – P. 2195 – 2201.
16. Рудаков О. Б. Разработка метода оценки пищевой ценности жиров / О. Б. Рудаков // *Масла и жиры*. – 2005. – № 2 – С. 10 – 11.
17. Бурбелло А. Т. Омега-3 полиненасыщенные жирные кислоты. Фармакология. Клиническое применение / А. Т. Бурбелло. – Санкт-Петербург : СПбГМА им. И. И. Мечникова, 2005. – 304 с.
18. Возможности метаболической терапии у больных с ишемическими желудочковыми аритмиями / Е. В. Шляхто [и др.] // *Вестник аритмологии*. – 2006. – № 44. – С. 5 – 11.
19. Алимова Е. К. Липиды и жирные кислоты в норме и при ряде патологических состояний / Е. К. Алимова, А. Т. Аствацатурьян, Л. В. Жаров. – Москва : Медицина, 1975. – 280 с.
20. Рудаков О. Б. Жиры. Химический состав и экспертиза качества / О. Б. Рудаков, А. Н. Пономарев, К. К. Полянский, А. В. Любарь. – Москва : ДеЛи принт, 2005. – 312 с.

21. Химический состав пищевых продуктов / И. М. Скурихин, М. Н. Волгарева. – Москва : Агропромиздат, 1987. – Книга 2 – 360 с.
22. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен пер. с англ. 2-го изд. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Магды. – Санкт-Петербург : Профессия, 2007. – 752 с.
23. Рудаков О. Б. Кунжутное масло – состав и свойства / О. Б. Рудаков // Масла и жиры. – 2005. – № 3. – С. 8.
24. Особенности растительных масел и их роль в питании / С. Н. Кулакова [и др.] // Масложировая промышленность. – 2009. – № 3. – С. 16 – 18.
25. Ефименко С. Г. Новые виды подсолнечного масла с измененным жирнокислотным составом / С. Г. Ефименко, С. К. Ефименко, С. Ф. Быкова, Е. К. Давиденко // Масложировая промышленность. – 2012. – № 4. – С. 16 – 18.
26. Кулакова С. Н. Возможности использования растительных масел тропического происхождения / С. Н. Кулакова, В. В. Бессонов // Пищевая промышленность. – 2013. – № 4. – С. 14 – 17.
27. Золочевский В. Т. Стандарт на пальмовое масло: за и против / В. Т. Золочевский // Масла и жиры. – 2011. – № 7. – С. 22 – 24.
28. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л. Г. Ипатова [и др.]. – Москва : ДеЛи принт. – 2009. – 396 с.
29. Табакаева О. В. Растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом / О. В. Табакаева, Т. К. Каленик // Масложировая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 21 – 22.
30. Нечаев А. П. Растительные масла функционального назначения / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова // Масложировая промышленность. – 2005. – № 3. – С. 20 – 21.
31. Лобаева Т. А. Сравнительное изучение показателей качества экстракционных и неэкстракционных фитопрепаратов на основе жирных растительных масел / Т. А. Лобаева, Н. Н. Глущенко,

- О. А. Богословская, И. П. Ольховская // Вестник РУДН. Серия Медицина. Специальность «Фармация». – 2004. – № 4. – С. 293 – 299.
32. Павлов И. А. Современные лекарственные средства : справочник / И. А. Павлов. – Москва : ЭКСМО-ПРЕСС, 2001. – 544 с.
33. Борисова О. А. Универсальный справочник современных лекарственных средств / О. А. Борисова, И. А. Павлов, А. Е. Половинко. – Москва : АСТ, 2007. – 896 с.
34. Копытько Я. Ф. Состав липофильной фракции чистотела настойки гомеопатической матричной / Я. Ф. Копытько // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции. – 2005. – Вып. 60. – С. 236 – 238.
35. Чмиленко Ф. А. Идентификация и определение транс-изомеров жирных кислот в масложировой промышленности (Обзор) / Ф. А. Чмиленко, Л. П. Сидорова, Н. П. Минаев // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 106 – 117.
36. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. – Москва, 2000. – 8 с.
37. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. – Минск : Издательство стандартов, 1996. – 7 с.
38. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков [и др.]. – Воронеж : Издательство "Водолей", 2004. – 528 с.
39. Сумина Е. Г. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение / Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, Н. В. Тюрина. – Саратов : Издательство Саратовский университет, 2002. – 102 с.
40. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии / Ф. Гейсс. – Москва : Мир, 1999. – Т. 1. – 405 с.

41. Чечета О. В. Идентификация растительных масел и масляных экстрактов методом ТСХ / О. В. Чечета, Е. Ф. Сафонова, А. И. Сливкин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 4. – С. 646 – 653.
42. Нифталиев С. И. Газохроматографическое определение жирнокислотного состава заменителей молочного жира и других специализированных жиров / С. И. Нифталиев, Е. И. Мельникова, А. А. Селиванова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, №4. – С. 574 – 581.
43. Рудаков О. Б. Развитие метода интерпретации хроматограмм при идентификации растительных масел / О. Б. Рудаков // Химия растительного сырья. – 2001. – № 4. – С. 77 – 82.
44. Статистический подход в определении натуральности жиров по хроматографическим данным / О. Б. Рудаков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2, вып. 3. – С. 295 – 304.
45. Рудаков О. Б. Алгоритм идентификации жиров по жирнокислотному составу / О. Б. Рудаков // Масла и жиры. – 2003. – № 3. – С. 1 – 5.
46. Рудаков О. Б. Современные методы контроля качества растительного сырья / О. Б. Рудаков, Л. В. Рудакова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : Материалы IV Всероссийской конференции. – Барнаул : Издательство Алтайского гос. ун-та, 2009. – С. 172 – 173.
47. Калач А. В. Перспективы контроля качества растительных масел и жиров / А. В. Калач, О. В. Ковалева, Л. В. Рудакова, О. Б. Рудаков // Масла и жиры. – 2007. – № 7. – С. 20 – 22.
48. Gaudin K. Retention behavior of unsaturated fatty acid methyl esters on porous graphitic carbon / K. Gaudin, P. Chaminade, A. Baillet // Journal of Separation Science. – 2004. – Vol. 27. – P. 41 – 46.

49. Дейнека В. И. Анализ растительных масел методом микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии / В. И. Дейнека, Л. А. Дейнека // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 993 – 997.
50. Анализ растительных масел с использованием ВЭЖХ / В. И. Дейнека [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 12. – С. 1294 – 1299.
51. Новый эффективный метод хромато-масс-спектрометрического анализа жирных кислот в виде их дансилгидразидов / Н. М. Грецкая [и др.] // Известия Тихоокеанского научно-исследовательского рыбохозяйственного центра. – 2001. – № 129. – С. 40 – 51.
52. Silver-ion reversed-phase comprehensive two-dimensional liquid chromatography combined with mass spectrometric detection in lipidic food analysis / L. Mondello [et. al] // Journal of Chromatography. A. – 2005. – № 9. – 1086 (1 – 2). – P. 91 – 98.
53. Хасанов В. В. Состав жирных кислот и стероидов растительных масел / В. В. Хасанов, Г. Л. Рыжова, К. А. Дычко, Т. Т. Куряева // Химия растительного сырья. – 2006. – № 3. – С. 27 – 31.
54. Kornel N. An HPLC-MS approach for analysis of very long chain fatty acids and other apolar compounds on octadecyl-silica phase using partly miscibles olvents / N. Kornel, A. Jakab, J. Fekete, K. Vekey // Analytical Chemistry. – 2004. – Vol. 76, № 7. – P. 1935 – 1941.
55. Першакова Т. В. Экспресс-метод товароведной оценки массовой доли олеиновой кислоты в масле из семян подсолнечника / Т. В. Першакова, Н. Н. Наумов // Научный журнал КубГАУ. – 2011. – № 69. С. 107 – 116.
56. Прудников С. М. Определение содержания олеиновой кислоты в триацилглицеринах масла семян подсолнечника / С. М. Прудников, Н. Н. Наумов, И. И. Украинцева, Е. В. Жирова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2006. – № 2 – 3. – С. 96 – 97.
57. Селичев В. Е. Современное оборудование и методы анализа для контроля качества / В. Е. Селичев // Масла и жиры. – 2009. – № 5. – С. 8 – 9.

58. Витюк Б. Я. Способы определения содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника / Б. Я. Витюк, И. А. Гореликова // Пищевые масла и жиры. – 2004. – № 3. – С. 48 – 54.
59. Золотов Ю. А. Средства химического анализа: какими они будут? / Ю. А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1013 – 1018.
60. Золотов Ю. А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы / Ю. А. Золотов // Вестник РАН. – 1997. – Т. 67, № 6. – С. 508 – 513.
61. Нифталиев С. И. Пьезорезонансная проточная ячейка детектирования в сенсорометрическом анализе жирных кислот / С. И. Нифталиев, Е. И. Мельникова, А. А. Селиванова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, вып. 1. – С. 61 – 68.
62. Селиванова А. А. Сенсорометрический метод в оценке качества пищевых жиров и масел : дисс. ... к-та хим. наук. / А. А. Селиванова. Воронеж, 2011. – 137 с.
63. Peter G. Chemical sensor: An Introduction for Scientists and Engineers / G. Peter. – Springer, 2007. – 273 p.
64. Кельнер Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2-х т. / Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмер ; пер. с англ. А.Г. Борзенко [и др.] ; под ред. Ю.А. Золотова. – Москва : Мир : АСТ 2004. – Т. 1. – 743 с.
65. Эггинс Б. Р. Химические и биологические сенсоры / Б. Р. Эггинс ; пер. с англ. М. А. Слинкина ; под ред. Л. Ф. Соловейчика. – Москва : Техносфера, 2005. – 336 с.
66. Каттралл Р. В. Химические сенсоры / Р. В. Каттралл ; пер. с англ. О. О. Максименко ; под ред. О. М. Петрухина. – Москва : Научный мир, 2000. – 143 с.
67. Usher M. J. Sensors and Transducers / M. J. Usher, D. A. Keating. – New York : Macmillan, 1996. – 354 p.

68. Калач А. В. Введение в сенсорный анализ / А. В. Калач, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев. – Воронеж : Научная книга, 2007. – 164 с.
69. Золотов Ю. А. Химические сенсоры / Ю. А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45, № 8. – С. 1255 – 1258.
70. Петрухин О. М. Сенсоры в аналитической химии / О. М. Петрухин, О. О. Максименко // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LI, № 2. – С. 3 – 6.
71. Химические сенсоры и их системы / Ю. Г. Власов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 9. – С. 900 – 919.
72. Власов Ю. Г. Химические сенсоры: история создания и тенденции развития / Ю. Г. Власов // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47, вып. 1. – С. 114 – 121.
73. Дорожкин Л. М. Акустиковолновые химические газовые сенсоры / Л. М. Дорожкин, И. А. Розанов // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56, № 5. – С. 455 – 474.
74. Малов В. В. Пьезокварцевые датчики / В. В. Малов. – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 272 с.
75. McCallum J. J. Piezoelectric devices for Mass and Chemical Measurements: an update / J. J. McCallum // Analyst. – 1989. – Vol. 114. – P. 1173 – 1189.
76. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин [и др.] ; под ред. Г. В. Лисичкин. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
77. Крышталь Р. Г. Исследование сорбционных процессов в структуре пьезоэлектрик – пленка молекулярно-импринтированного полимера с помощью поверхностных акустических волн Рэлея / Р. Г. Крышталь, А. В. Медведь // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, вып. 9. – С. 120 – 124.

78. Grate J. W. Method for estimating polymer-coated acoustic wave sensor responses / J. W. Grate, S. J. Patrash, M. H. Abraham // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol. 67, № 13. – P. 2162 – 2169.
79. Welsch W. Development of a surface acoustic wave immunosensor / W. Welsch, C. Klein, M. Von Schickfus, S. Hunklinger // *Analytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 68, № 13. – P. 2000 – 2004.
80. Stone D. Interdigital capacitance and surface acoustic wave sensor / D. Stone, M. Thompson // *Analytical Chemistry*. – 1993. – Vol. 65, № 4. – P. 352 – 362.
81. Мясоедов Б. Ф. Химические сенсоры: возможности и перспективы / Б. Ф. Мясоедов, А. В. Давыдов // *Журнал аналитической химии*. – 1990. – Т. 45, вып. 7. – С. 1259 – 1278.
82. Коренман Я. И. Исследование сорбции карбоновых кислот $C_1 - C_4$ на эфирах полиэтиленгликоля с применением пьезосенсоров / Я. И. Коренман, Н. Н. Смагина, Т. А. Кучменко, С. М. Сулейманов // *Сенсор*. – 2005. – № 1. – С. 2 – 7.
83. Кучменко Т. А. Применение пьезокварцевых резонаторов для изучения сорбции паров легколетучих органических соединений. Часть I. Равновесия в двухкомпонентных системах / Т. А. Кучменко, Ж. Ю. Кочетова, Я. И. Коренман // *Сенсор*. – 2002. – № 2. – С. 17 – 22.
84. Кучменко Т. А. Изучение сорбции алкилацетатов и кетонов на тонких полимерных пленках методом пьезокварцевого микровзвешивания / Т. А. Кучменко, Д. А. Кудинов, Я. И. Коренман // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2001. – Т. 1, вып. 6. – С. 1092 – 1101.
85. Нифталиев С. И. Пьезосенсорное детектирование аммиака / С. И. Нифталиев, А. В. Астапов, Ю. В. Бакаева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2013. – Т. 13, вып. 2. – С. 245 – 250.
86. Кучменко Т. А. Особенности микровзвешивания следовых содержаний алкиламинов на полимерных и твердотельных тонких пленках /

- Т. А. Кучменко, Р. У. Умарханов // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68, № 4. – С. 397 – 405.
87. Селективное определение формальдегида в воздухе пьезорезонансными сенсорами с покрытиями из природных высокомолекулярных соединений / А. А. Звягин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 7. – С. 9 – 12.
88. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезодетектора / Т. А. Кучменко [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 8. – С. 866 – 873.
89. Попов Н. Н. Пьезосенсор для определения муравьиной кислоты в воздухе / Н. Н. Попов, Я. И. Коренман, Т. А. Кучменко // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 5. – С. 19 – 21.
90. Нифталиев С. И. Искусственные нейронные сети в мультисенсорном анализе двухкомпонентной смеси бензилацетат – этилбензоат / С. И. Нифталиев, С. Е. Плотникова // Вестник ВГУ, Серия: Химия, биология, фармация. – 2013. – № 1. – С. 41 – 46.
91. Кучменко Т. А. Аналитические возможности моносенсорной пьезорезонансной ячейки детектирования с открытым и закрытым входом / Т. А. Кучменко, Я. И. Коренман, Д. А. Кудинов, Л. В. Раякович // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1308 – 1313.
92. Коренман Я. И. Пьезосенсорный детектор для отдельного определения муравьиной и уксусной кислот в воздухе / Я. И. Коренман, Н. Н. Попова, Т. А. Кучменко // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 2. – С. 17 – 20.
93. Кучменко Т. А. Способ экспресс-оценки качества минеральных удобрений с использованием пьезодетектора / Т. А. Кучменко, Р. У. Умарханов // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, №1. – С. 46 – 52.

94. Силина Ю. Е. Скрининг – оценка уровня загрязнения воздуха летучими соединениями строительных материалов / Ю. Е. Силина, Т. А. Кучменко, Я. И. Коренман // Сенсор. – 2004. – № 2. – С. 24 – 28.
95. Кучменко Т. А. Применение пьезокварцевых сенсоров для экспресс-оценки фальсификации яблочного сока / Т. А. Кучменко, Р. П. Лисицкая, Ю. А. Стеганцева // Сенсор. – 2006. – № 2. – С. 39 – 45.
96. Бондаревский А. С. Сорбционные покрытия пьезокварцевых сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками для определения динонилфталата и кофеина / А. С. Бондаревский, И. Г. Соболева, Т. Н. Ермолаева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 3. – С. 378 – 384.
97. Кучменко Т. А. Информативность анализатора газов «электронный нос» для оценки качества вина / Т. А. Кучменко, Р. П. Лисицкая, А. А. Шуба // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 4. – С. 373 – 384.
98. Мельникова Е. И. Прогнозирование качества и безопасности алкогольного напитка методом пьезокварцевого микровзвешивания / Е. И. Мельникова, М. О. Фисенко, С. И. Нифталиев // Журнал «Фундаментальные исследования». – 2009. – № 7. – С. 24.
99. Кучменко Т. А. Новые инструментальные методы оценки органолептических показателей молока / Т. А. Кучменко, Д. А. Погребная, В. В. Хрипушин // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 3. – С. 289 – 298.
100. Демидов Д. Э. Новый экспресс-тест «4сенсор» – высокоточный контроль молока на четыре группы антибиотиков / Д. Э. Демидов // Молочная промышленность. – 2012. – № 8. – С. 48.
101. Боева С. Е. Мультисенсорный анализ осмофорических веществ творожной сыворотки / С. Е. Боева, Я. И. Коренман, Е. И. Мельникова // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 3. – С. 20 – 22.

102. Нифталиев С. И. Микровзвешивание равновесной газовой фазы легколетучих ароматобразующих веществ сливочного масла на тонких пленках модификаторов / С. И. Нифталиев, Е. И. Мельникова, А. А. Селиванова, И. В. Ватутина // *Химия и химическая технология*. – 2011. – Т. 54, вып. 1. – С. 48 – 51.
103. Кучменко Т. А. Сравнительная оценка возможностей интегрального и дифференциального анализаторов газа типа «электронный нос» для исследования мясных продуктов / Т. А. Кучменко, Д. А. Погребная // *Аналитика и контроль*. – 2011. – Т. 15, № 3. – С. 313 – 323.
104. Воронежцева О. В. Иммунохимические реакции, протекающие на поверхности пьезокварцевого сенсора, при определении стрептомицина в пищевых продуктах / О. В. Воронежцева, Ю. В. Нартова, Т. Н. Ермолаева, С. А. Еремин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, вып. 5. – С. 694 – 702.
105. Кучменко Т. А. Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газов / Т. А. Кучменко, Р. П. Хоперская, Ю. И. Стрельникова, О. С. Коблякова // *Аналитика и контроль*. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 399 – 405.
106. Kanazawa K. K. Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid / K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II // *Analytica Chimica Acta*. – 1985. – Vol. 57. – P. 1770 – 1771.
107. Kanazawa K. K. Oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid / K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II // *Analytica Chimica Acta*. – 1985. – Vol. 175. – P. 99 – 105.
108. Kurosawa S. Oscillating frequency of piezoelectric quartz crystal in solutions / S. Kurosawa, E. Tawara, N. Kamo, Y. Kobatake // *Analytica Chimica Acta*. – 1990. – Vol. 230. – P. 41 – 49.

109. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком / А. Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 1. – С. 93 – 95.
110. Зяблов А. Н. Определение глицина и глицил-глицина в водных и спиртовых растворах с применением пьезорезонансного сенсора / А. Н. Зяблов, А. В. Калач, В. Ф. Селеменев // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 12. – С. 1313 – 1316.
111. Калач А. В. Возможность использования пьезорезонансного сенсора для определения глицина в водных растворах / А. В. Калач, В. Ф. Селеменев, А. Н. Зяблов // Системный анализ и управление в биомедицинских системах. – 2006. – Т. 5, № 1. – С. 169 – 170.
112. Пьезорезонатор как детектор α - и β -аланина в водных растворах / А. Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 988 – 990.
113. Локтева И. А. Определение аминокислот в водных растворах по изменению частоты колебаний пьезосенсора / И. А. Локтева, А. Н. Зяблов, А. В. Калач, В. Ф. Селеменев // Системный анализ и управление в биомедицинских системах. – 2006. – Т. 5, № 4. – С. 933 – 935.
114. Селеменев В. Ф. Определение глицина и глицил-глицина в водных и спиртовых растворах с использованием акустического сенсора / В. Ф. Селеменев, А. Н. Зяблов, А. В. Калач // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 7. – С. 17 – 20.
115. Детектирование валина модифицированным пьезосенсором при ионообменном выделении / А. Н. Зяблов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68, № 4. – С. 331 – 333.
116. Зяблов А. Н. Детектирование аминокислот в препарате «ВСАА» пьезокварцевыми сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, Т. С. Моничева, В. Ф. Селеменев // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 406 – 409.

117. Оценка свойств молекулярно-импринтированных полимеров для определения жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами / О. В. Дуванова, А. И. Дашина, А. Н. Зяблов [и др.] // Вестник ВГАУ. – 2014. – № 3 (42). – С. 147 – 158.
118. Калач А. В. Определение катионов некоторых металлов в водных растворах с применением пьезорезонансного сенсора / А. В. Калач, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, вып. 4. – С. 557 – 564.
119. Пьезокварцевый иммуносенсор для проточного определения сульфопрепаратов в жидкостях / Е. Н. Калмыкова [и др.] // Сенсор. – 2005. – № 2. – С. 14 – 20.
120. Калмыкова Е. Н. Разработка пьезокварцевых иммуносенсоров для проточно-инжекционного анализа высоко- и низкомолекулярных соединений / Е. Н. Калмыкова, Т. Н. Ермолаева, С. А. Еремин // Вестник МГУ. Серия. 2. Химия. – 2002. – Т. 43, № 6. – С. 399 – 403.
121. Дуванова О. В. Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами / О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов, А. В. Фалалеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2014. – Т. 14, вып. 4. – С. 691 – 695.
122. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. – 470 с.
123. Murray R. W. Chemically modified electrodes. Molecular design for electroanalysis / R. W. Murray, A. G. Erving, R. A. Durst // Analytical Chemistry. – 1987. – Vol. 59, № 5. – P. 379 – 390.
124. Schrader T. Creative Chemical Sensor Systems. Topics in Current Chemistry / Volume Editor T. Schrader. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag GmbH., 2007. – Vol. 277. – 303 p.

125. Xing Wan-Li. Crown ether-coated piezoelectric crystal sensor array for detection of organic vapor mixtures using several chemometric methods / Xing Wan-Li, He Xi-Wen // *Analyst*. – 1997. – Vol. 122, № 6. – P. 587 – 591.
126. Коренман Я. И. Оптимальная модель описания функционирования пьезосенсоров, модифицированных вязкими пленками / Я. И. Коренман, Т. А. Кучменко, Ю. Е. Силина // *Сенсор*. – 2005. – № 2. – С. 28 – 30.
127. Коренман Я. И. Пьезокварцевое микровзвешивание легколетучих органических растворителей на сквалане / Я. И. Коренман, Т. А. Кучменко, Д. А. Кудинов // *Сенсор*. – 2003. – № 1. – С. 19 – 23.
128. Коренман Я. И. Неполярные модификаторы пьезосорбционных сенсоров для определения ацетона и этилацетата в воздухе / Я. И. Коренман, Д. А. Кудинов, Т. А. Кучменко, И. В. Аристов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2003. – Т. 3, вып. 5. – С. 535 – 542.
129. Бондаревский А. С. Биомимические сенсоры с рецепторными покрытиями на основе полимеров с молекулярными отпечатками / А. С. Бондаревский, Т. Н. Ермолаева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т. 7, вып. 1. – С. 171 – 179.
130. Калмыкова Е. Н. Оценка возможности использования пьезокварцевого резонатора в качестве иммуносенсора / Е. Н. Калмыкова, М. В. Струкова, С. А. Еремин, Т. Н. Ермолаева // *Труды VII Региональной конференции «Проблемы химии и химической технологии»*. – 2001. – С. 140 – 142.
131. Piezoelectric immunosensor for SARS-associated coronavirus in sputum / Zuo Boli [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 76, № 13. – P. 3536 – 3540.
132. Piezoelectric immunosensor for the detection of immunoglobulin / X. Chu [et al.] // *Analyst*. – 1995. – Vol. 120, № 12. – P. 2829 – 2832.
133. Штыков С. Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения / С. Н. Штыков, Т. Ю. Русанова // *Российский химический журнал*

- (Журнал российского химического общества имени Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 92 – 100.
134. Пленки Ленгмюра-Блоджетт как эффективные модификаторы пьезокварцевых сенсоров / С. Н. Штыков, Я. И. Коренман, Т. Ю. Русанова [и др.] // Доклады академии наук. – 2004. – Т. 396, № 4. – С. 508 – 510.
135. Применение пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве модификаторов пьезорезонансных сенсоров / С. Н. Штыков [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 5. – С. 544 – 548.
136. Русанова Т. Ю. Пьезокварцевый иммуносенсор на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт для определения пирена в водных средах / Т. Ю. Русанова, В. А. Таранов, С. Н. Штыков, И. Ю. Горячева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 5. – С. 23 – 27.
137. Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров. Сообщение 2. Анализ морфологии поверхности пленки коллоксилина / Ю. А. Жиброва [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 5. – С. 853 – 857.
138. Анализ морфологии поверхности модифицированного пьезокварцевого резонатора / А. Н. Зяблов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, вып. 5. – С. 869 – 874.
139. Supported liquid membrane-modified piezoelectric flow sensor with molecularly imprinted polymer for the determination of vanillin in food samples / M. Avila [et al.] // Talanta. – 2007. – Vol. 72, № 4. – P. 1362 – 1369.
140. Лисичкин Г. В. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение / Г. В. Лисичкин, Ю. А. Крутяков // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 10. – С. 998 – 1016.
141. Kriz D. Thin-layer chromatography based on molecular imprinting technique / D. Kriz, C.B. Kriz, L.I. Andersson, K. Mosbach // Analytical Chemistry. – 1994. – Vol. 66. – P. 2636 – 2640.

142. Kochkodan V. Thin layer molecularly imprinted microfiltration membranes by photofunctionalization using a coated α -cleavage photoinitiator / V. Kochkodan, W. Weigel, M. Ulbricht // *Analyst*. – 2001. – Vol. 126. – P. 803 – 809.
143. Haupt K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors / K. Haupt, K. Mosbach // *Chemical Society Reviews*. – 2000. – Vol. 100. – P. 2495 – 2504.
144. Jenkins A. L. Molecularly imprinted polymer sensors for pesticide and insecticide detection in water / A. L. Jenkins, R. Yin, J. L. Jensen // *Analyst*. – 2001. – Vol. 126. – P. 798 – 802.
145. Зяблов А. Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров / А. Н. Зяблов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2008. – Т. 8, вып. 1. – С. 172 – 175.
146. Гендриксон О. Д. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе / О. Д. Гендриксон, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев // *Успехи биологической химии*. – 2006. – Т. 46. – С. 149 – 192.
147. Arshady R. Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization / R. Arshady, K. Mosbach // *Macromolecular Chemistry*. – 1981. – Vol. 182. – P. 687 – 691.
148. Non-covalent and semi-covalent molecularly imprinted polymers for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from water samples / E. Caro [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 963. – P. 169 – 178.
149. Takeuchi T. Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers / T. Takeuchi, J. Haginaka // *Journal of Chromatography B*. – 1999. – Vol. 728. – P. 1 – 20.
150. Andersson L. I. Molecular imprinting for drug bioanalysis. A review on the application of imprinted polymers to solid-phase extraction and binding assay / L. I. Andersson // *Journal of Chromatography B*. – 2000. – Vol. 739. – P. 163 – 173.

151. Allender C. J. Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers / C. J. Allender // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2000. – Vol. 195. – P. 39 – 43.
152. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies / G. Wulff // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1995. – Vol. 34. – P. 1812 – 1832.
153. Ye L. Molecularly imprinted monodisperse microspheres for competitive radioassay / L. Ye, P.A.G. Cormack, K. Mosbach // *Analytical Communications*. – 1999. – Vol. 36. – P. 35 – 38.
154. Schweitz L. Molecularly imprinted microparticles for capillary electrochromatographic enantiomer separation of propranolol / L. Schweitz, P. Spiegel, S. Nilsson // *Analyst*. – 2000. – Vol. 125. – P. 1899 – 1901.
155. Кудринская В. А. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В. А. Кудринская, С. Г. Дмитриенко // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, вып. 6. – С. 824 – 829.
156. Кудринская В. А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В. А. Кудринская, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, 2009. – Т. 50, № 3. – С. 156 – 163.
157. Влияние соотношения функциональный мономер–темплат в предполимеризационной смеси на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений / С. Г. Дмитриенко [и др.] // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 210 – 217.
158. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты / С. Г. Дмитриенко [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2006. – Т. 61, № 1. – С. 18 – 23.

159. Синтез и исследование свойств сорбента на основе силикагеля, модифицированного сверхразветвленным поли(метилдихлорсилилпропил)карбосиланом с молекулярными отпечатками 2,4-дихлорфеноксисуксусной кислоты / С. А. Попов [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2008. – Т. 49, №1. – С. 45 – 52.
160. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Л. В. Володина, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2014. – Т. 14, вып. 1. – С. 111 – 120.
161. Дьяконова О. В. Особенности формирования структуры полиамидокислотных мембран в зависимости от температуры синтеза / О. В. Дьяконова, С. А. Соколова, А. Н. Зяблов, Ю. А. Жиброва // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, вып. 5. – С. 873 – 877.
162. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / О. В. Дуванова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 6. – С. 884 – 890.
163. Термогравиметрический анализ полимеров с молекулярным отпечатком валина / Е. С. Семилетова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, вып. 5. – С. 734 – 738.
164. Мишина А. А. Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками глицина на основе полиамидокислоты и коллоксилина / А. А. Мишина, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Известия Вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, вып. 4. – С. 20 – 24.
165. Моделирование структуры и стабильности комплексов глицина с полимером на основе полиамидокислоты / А. Н. Зяблов [и др.] //

- Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, вып. 6. – С. 1002 – 1007.
166. Као Ньят Линь. Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот на основе полиамидокислоты / Као Ньят Линь, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 8, вып. 3. – С. 421 – 428.
167. Свойства органических соединений: Справочник / М. А. Кузнецов [и др.] ; под ред. А. А. Потехина. – Ленинград : Химия : Ленинград. отделение, 1984. – 518 с.
168. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс ; пер. с англ. В. Л. Друцы, О. Н. Королевой. – Москва : Мир, 1991. – 543 с.
169. Технохимический контроль жиров и жирозаменителей : Учебное пособие / под ред. О. Б. Рудакова. – Санкт-Петербург : Издательство «Лань», 2011. – 576 с.
170. Рудаков О. Б. Цветометрия растительных масел / О. Б. Рудаков, В. В. Хрипушин, Л. В. Рудакова // Масла и жиры. – 2008. – № 12. – С. 18 – 21.
171. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников [и др.]. – Москва : Колос, 1992. – 448 с.
172. Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. Качество и безопасность : уч.-справ. пособие / Е. П. Корнена [и др.] – Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2007. – 272 с.
173. Техника и технологии производства и переработки растительных масел : учебное пособие / С. А. Нагорнов, Д. С. Дворецкий, С. В. Романцова, В. П. Таров. – Тамбов : Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 96 с.
174. Щербаков В. Г. Технология получения растительных масел / В. Г. Щербаков. – Москва : Колос, 1992. – 207 с.
175. Арутюнян Н. С. Рафинация масел и жиров: Теоретические основы, практика, технология, оборудование / Н. С. Арутюнян, Е. П. Корнена, Е. А. Нестерова. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2004. – 288 с.

176. Кучменко Т. А. Инновационные решения в аналитическом контроле / Т. А. Кучменко. – Воронеж : Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. – 252 с.
177. Мостяев В. А. Технология пьезо- и акустоэлектронных устройств / В. А. Мостяев, В. И. Дюжинов. – Москва : Наука, 1993. – 289 с.
178. О' Доноху М. Кварц / М. О' Доноху. – Москва : Мир, 1990. – 135 с.
179. Пат. 2282185 Российская Федерация, МПК G01N 31/00 G01N 27/00 C07C 229/08. Способ определения глицина в водных растворах / Калач А. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежская гостехнологическая академия. – № 2005121883/04; заявл. 11.07.2005; опубл. 20.08.2006, Бюл № 23. – 6 с.
180. Калач А. В. Сенсоры в анализе газов и жидкостей / А. В. Калач, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев. – Воронеж : ЛИО, 2011. – 240 с.
181. Зяблов А. Н. Определение аминокислот в водных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров : дисс. ... док. хим. наук / А. Н. Зяблов. – 2014. – 371 с.
182. Применение пьезосенсоров на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт арахидной кислоты для детектирования нитроалканов в воздухе / Я. И. Коренман [и др.] // Сенсор. – 2002. – № 2. – С. 14 – 17.
183. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров / А. А. Аскадский. – Москва : Химия, 1981. – 320 с.
184. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.] ; под ред. М. Н. Бессонова. – Ленинград : Наука, 1983. – 328 с.
185. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер. – Москва : Химия, 1984. – 1056 с.
186. Коршак В. В. Технология пластических масс / В. В. Коршак. – Москва : Химия, 1985. – 560 с.

187. Дьяконова О. В. Структура и электрохимические свойства частично имидизированных полиамидокислотных мембран : дисс. ... канд. хим. наук / О. В. Дьяконова. – Воронеж, 1999. – 158 с.
188. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты / О. В. Дьяконова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, вып. 6. – С. 824 – 831.
189. Дьяконова О. В. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации / О. В. Дьяконова, В. В. Котов, В. Ф. Селеменев, В. С. Воищев // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 72, № 7. – С. 1275 – 1279.
190. Пат. 137946 Российская Федерация, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. – 6 с.
191. Пат. 138636 Российская Федерация, МПК G01N27/406, G01N27/12. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2013144501/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8. – 6 с.
192. Казицына Л. А. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – Москва : Высшая школа, 1971. – 264 с.
193. Stuart B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications / B. Stuart. – John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 203 p.
194. Roeges N. P. G. A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures / N. P.G. Roeges. – John Wiley & Sons. – 1994. – 340 p.

195. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами ; пер. В. М. Акимова, Э. Г. Тетерина ; под. ред. Ю. А. Пентина. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1971. – 318 с.
196. Хмельницкий Р. А. Хромато-масс-спектрометрия / Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский. – Москва : Химия, 1984. – 216 с.
197. Volkovich Yu. M. The standard contact porosimetry / Yu. M. Volkovich, V. S. Bagotzky, V. E. Sosenkin, I. A. Blinov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – Vol. 187 – 188. – P. 349 – 365.
198. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран / Ю. М. Вольфкович [и др.] // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 656 – 664.
199. Кононенко Н. А. Пористая структура мембранных материалов : учебное пособие / Н. А. Кононенко, М. А. Фоменко, Н. П. Березина, Ю. М. Вольфкович. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2013. – 121 с.
200. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии : учебное пособие / В. Л. Миронов. – РАН : Институт физики микроструктур, 2004. – 110 с.
201. Аверко-Антонович И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров : учебное пособие / И. Ю. Аверко-Антонович. – Казань : КГТУ, 2002. – 604 с.
202. Суслов А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А. А. Суслов, С. А. Чижик // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. №3. – С. 78 – 89.
203. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online" Moscow : Advanced Technologies Center, spm@nanoscopy.org
204. Углов В. В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев / В. В. Углов, Н. Н. Черенда, В. М. Анищик. – Минск : БГУ, 2007. – 167 с.

205. Егунов В. П. Введение в термический анализ : монография / В. П. Егунов. – Самара : СамВен, 1996. – 270 с.
206. Котова Д. Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев. – Москва : Наука, 2002. – 156 с.
207. Пат. 156900 Российская федерация, МПК G01N30/00. Установка с кондуктометрическим детектором для исследования процессов сорбции / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2014154569/28, заявл. 31.12.2014; опубл. 20.11.2015; Бюл. № 32. – 7 с.
208. Дерфель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерфель ; пер. с нем. Л. Н. Петровой ; под ред. Ю. П. Адлера. – Москва : Мир, 1994. – 268 с.
209. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика : учебное пособие для вузов / В. Е. Гмурман. – Москва : Высшая школа, 2003. – 479 с.
210. Кристиан Г. Аналитическая химия : в 2 томах / Г. Кристиан ; пер. с англ. А. В. Гармаша, Н. В. Колычевой, Г. В. Прохоровой. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 1. – 623 с.
211. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. – Москва : Химия, 2001. – 263 с.
212. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1 : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Т. А. Большова [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – 5-е изд., стер. – Москва : издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
213. Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии : учебное пособие / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2012. – 346 с.
214. МГ 61-2010. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного

- химического анализа. Методы оценки. – Москва : Стандартиформ, 2012. – 59 с.
215. Соколова С. А. Особенности структуры ионообменных полиамидокислотных мембран, синтезированных при различных температурах / С. А. Соколова, О. В. Дьяконова, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 6. – С.1002 – 1007.
216. Зяблов А. Н. Гидратация аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах и ее влияние на диффузионный транспорт : дисс. ... канд. хим. наук / А. Н. Зяблов. – Воронеж, 1999. – 162 с.
217. Брык М. Т. Вода в полимерных мембранах / М. Т. Брык, И. Д. Атаманенко // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 5. – С. 398 – 435.
218. Ерина О. В. Межмолекулярные взаимодействия в экстракционной системе никотиновая кислота - вода - поли-N-винилпирролидон / О. В. Ерина, В. Ю. Хохлов, Е. В. Бутырская, Л. С. Нечаева // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, Вып. 3. – С. 379 – 382.
219. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва : Мир, 1984. – 407 с.
220. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений / С. Г. Дмитриенко [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 902 – 913.
221. Дуванова О. В. Проточно-инжекционное определение валина и олеиновой кислоты пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками / О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2015. – Т. 15, вып. 4. – С. 558 – 562.

ПРИЛОЖЕНИЕ

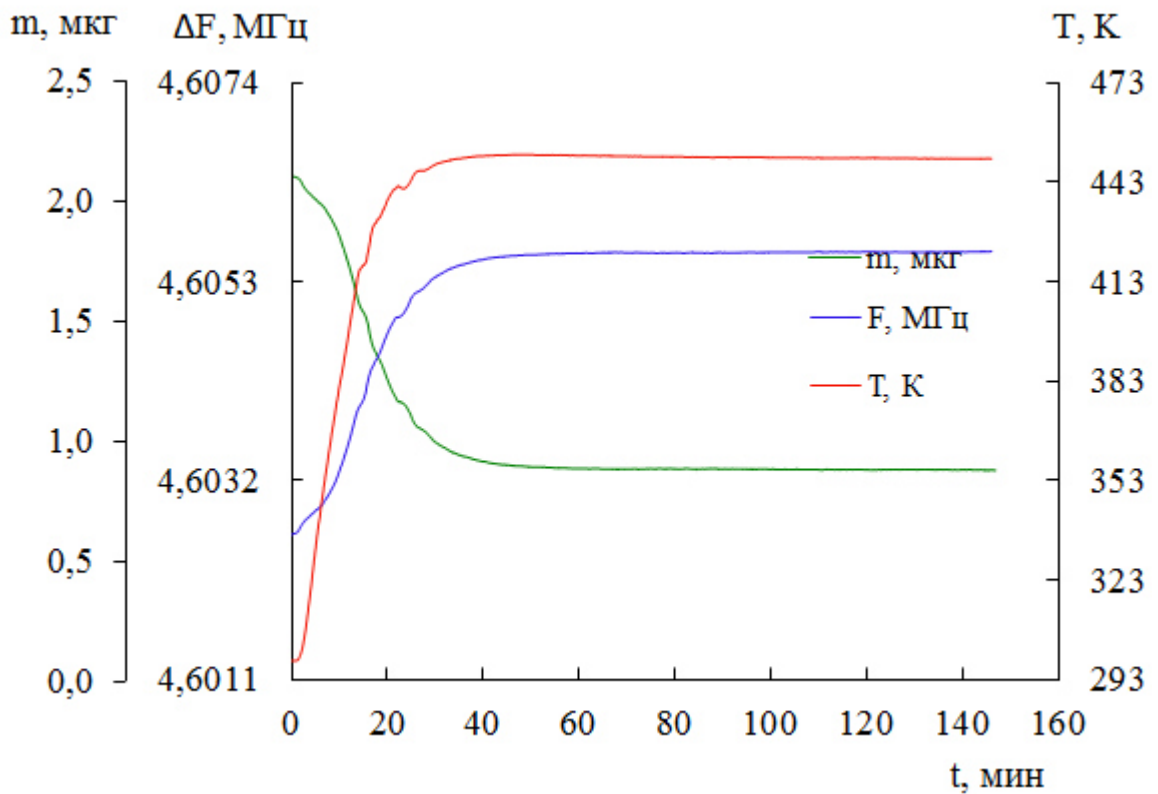


Рис. 1. Хроночастотограмма термической имидизации полиимида ПИ на поверхности пьезокварцевого сенсора

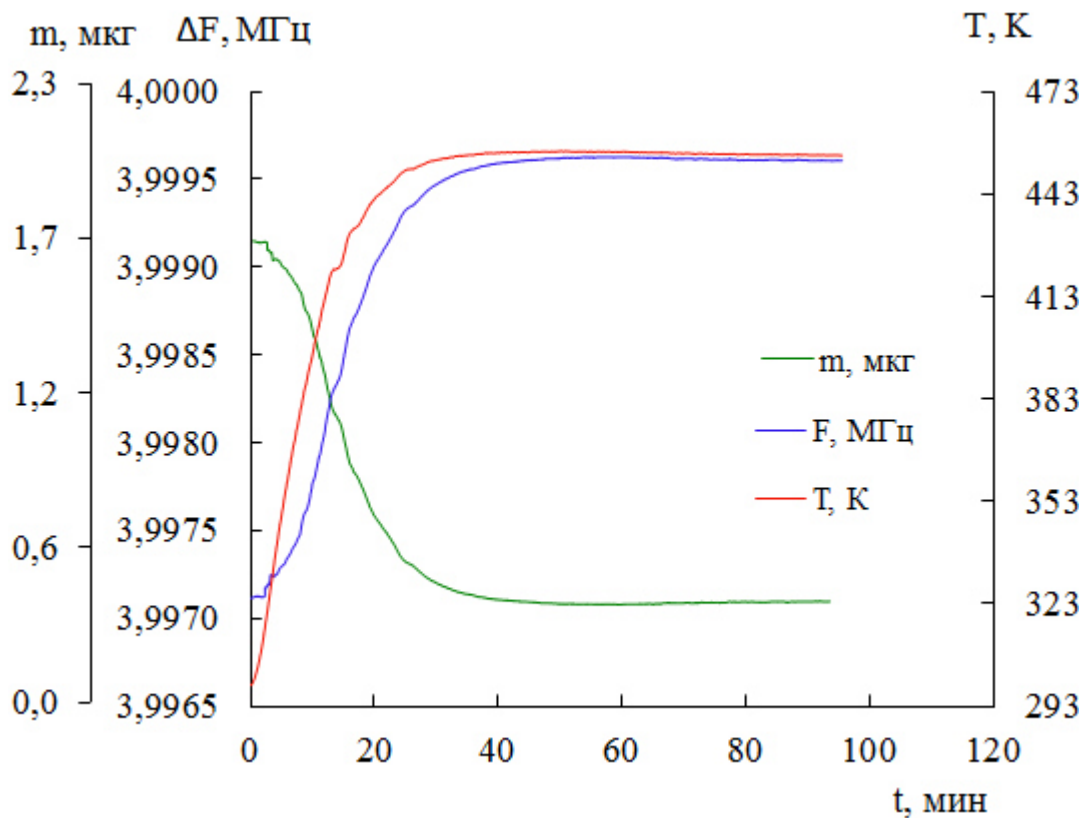


Рис. 2. Хроночастотограмма термической имидизации полимера (на основе полиимида ПИ) с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты на поверхности пьезокварцевого сенсора

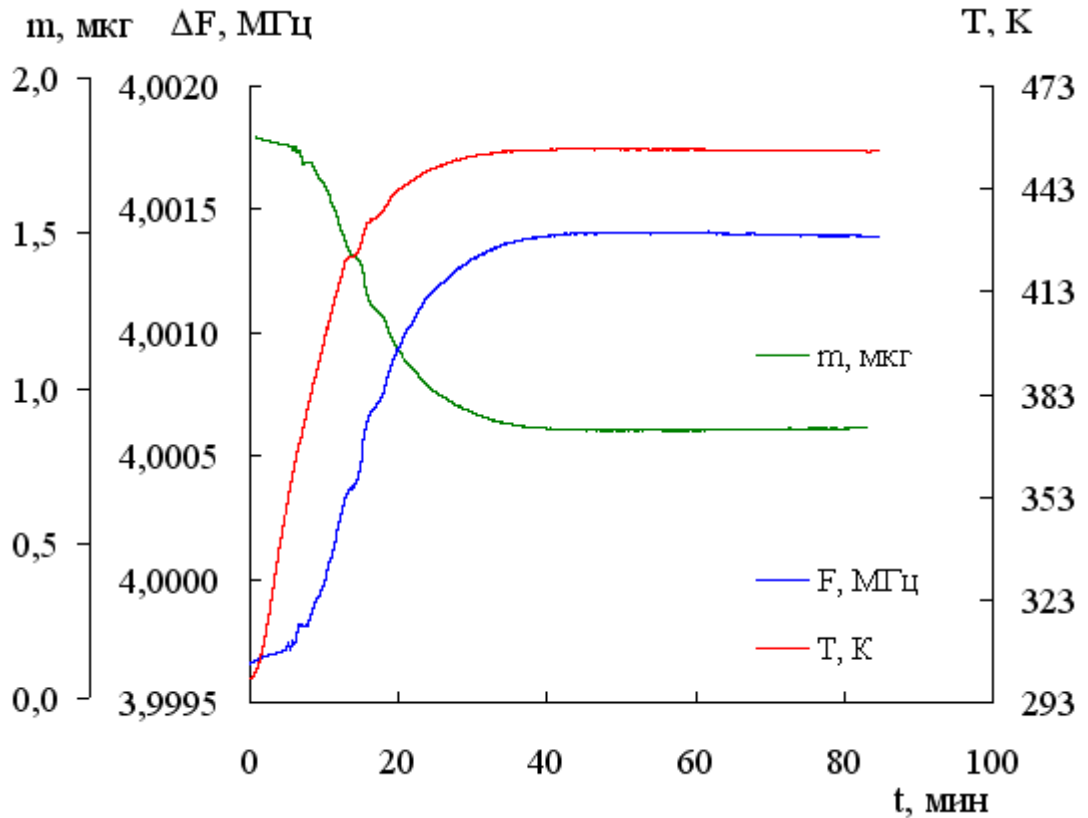


Рис. 3. Хроночастотограмма термической имидизации полимера (на основе полиимида ПМ) с молекулярным отпечатком пальмитиновой кислоты на поверхности пьезокварцевого сенсора

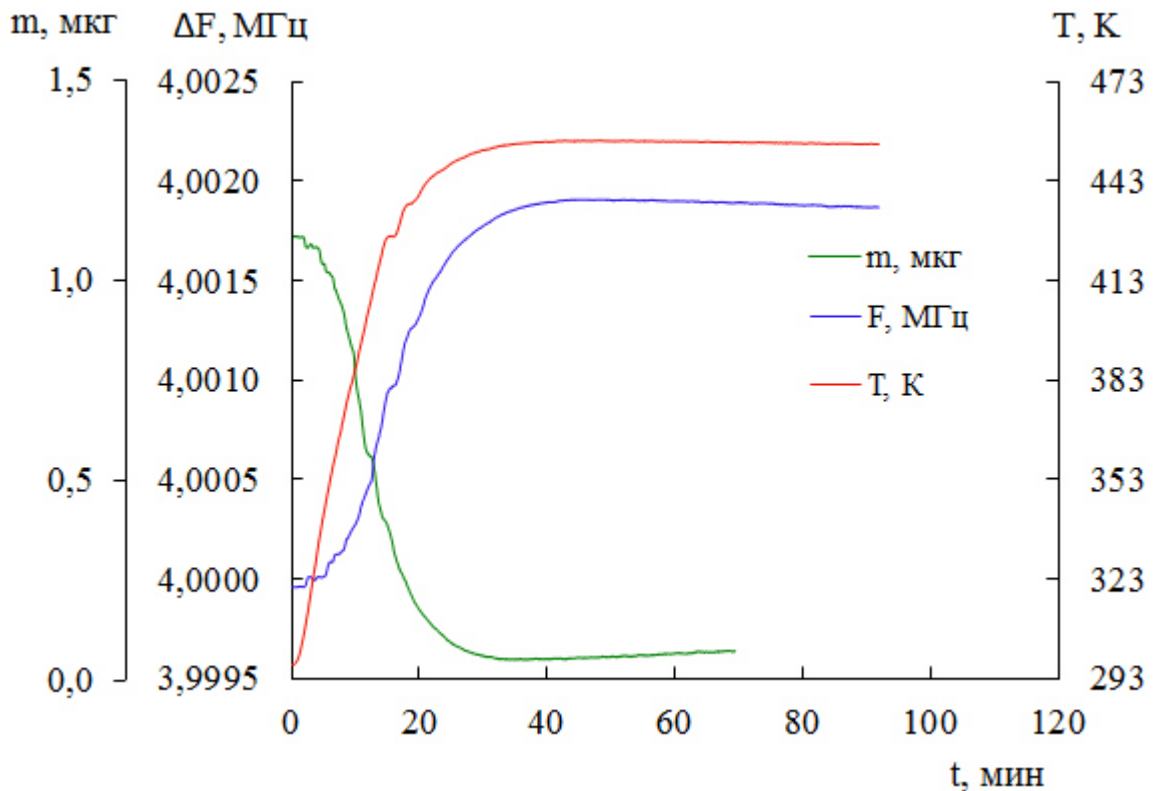


Рис. 4. Хроночастотограмма термической имидизации полиимида ДФО на поверхности пьезокварцевого сенсора

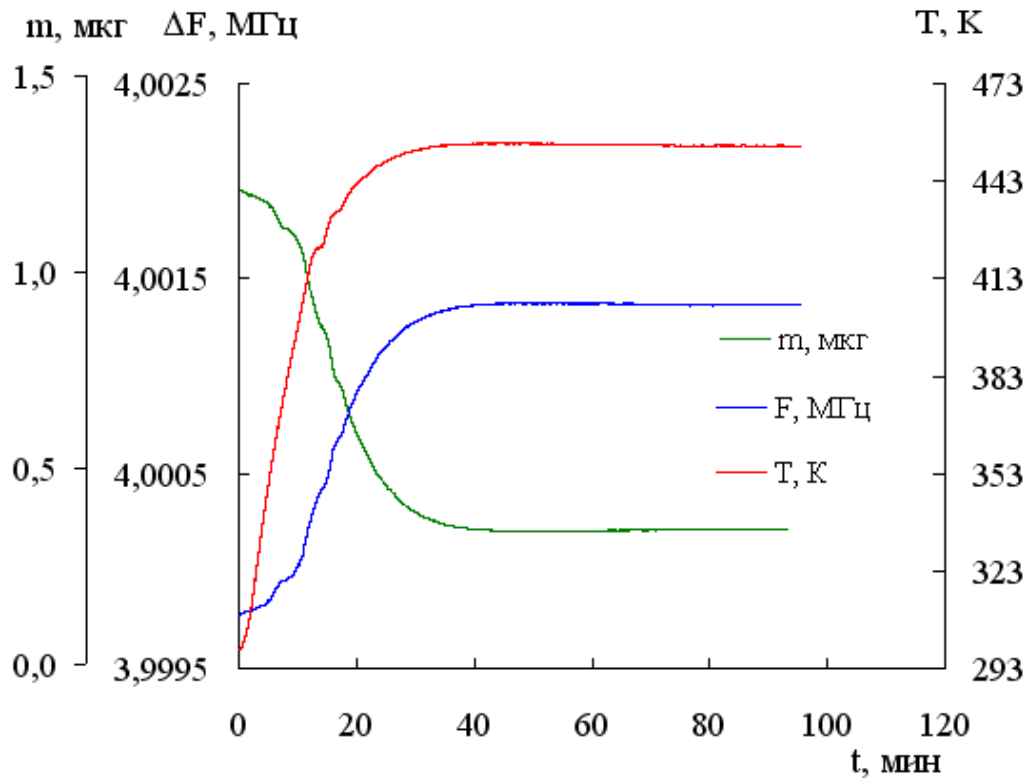


Рис. 5. Хроночастотграмма термической имидизации полимера (на основе полиимида ДФО) с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты на поверхности пьезокварцевого сенсора

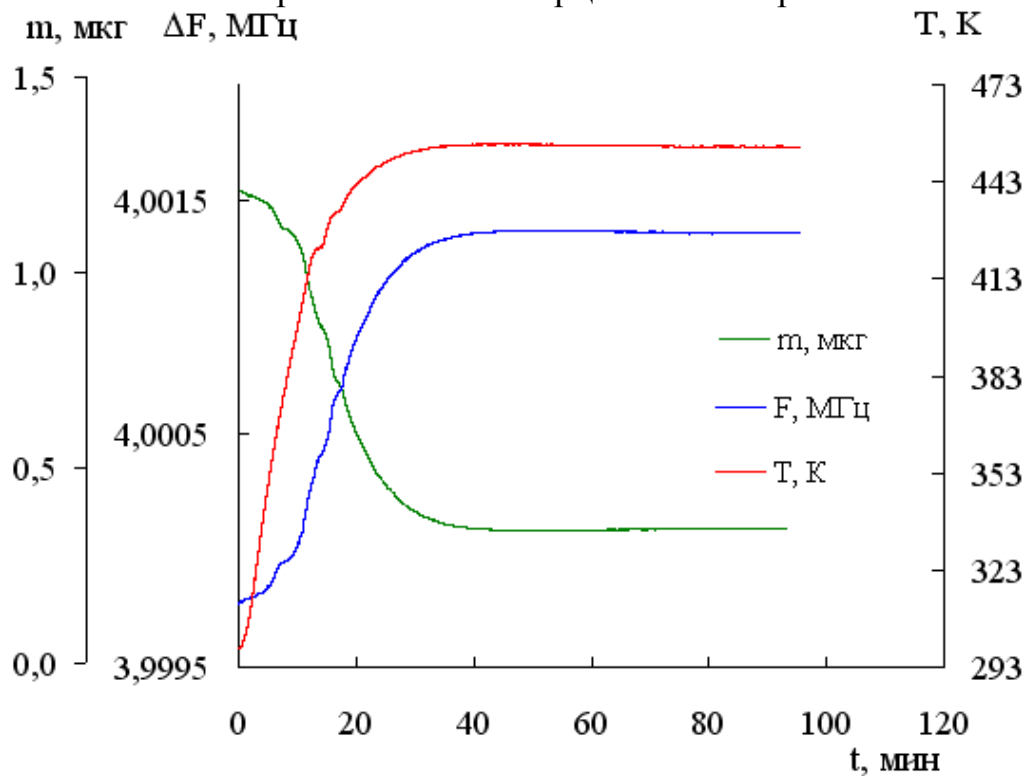


Рис. 6. Хроночастотграмма термической имидизации полимера (на основе полиимида ДФО) с молекулярным отпечатком пальмитиновой кислоты на поверхности пьезокварцевого сенсора

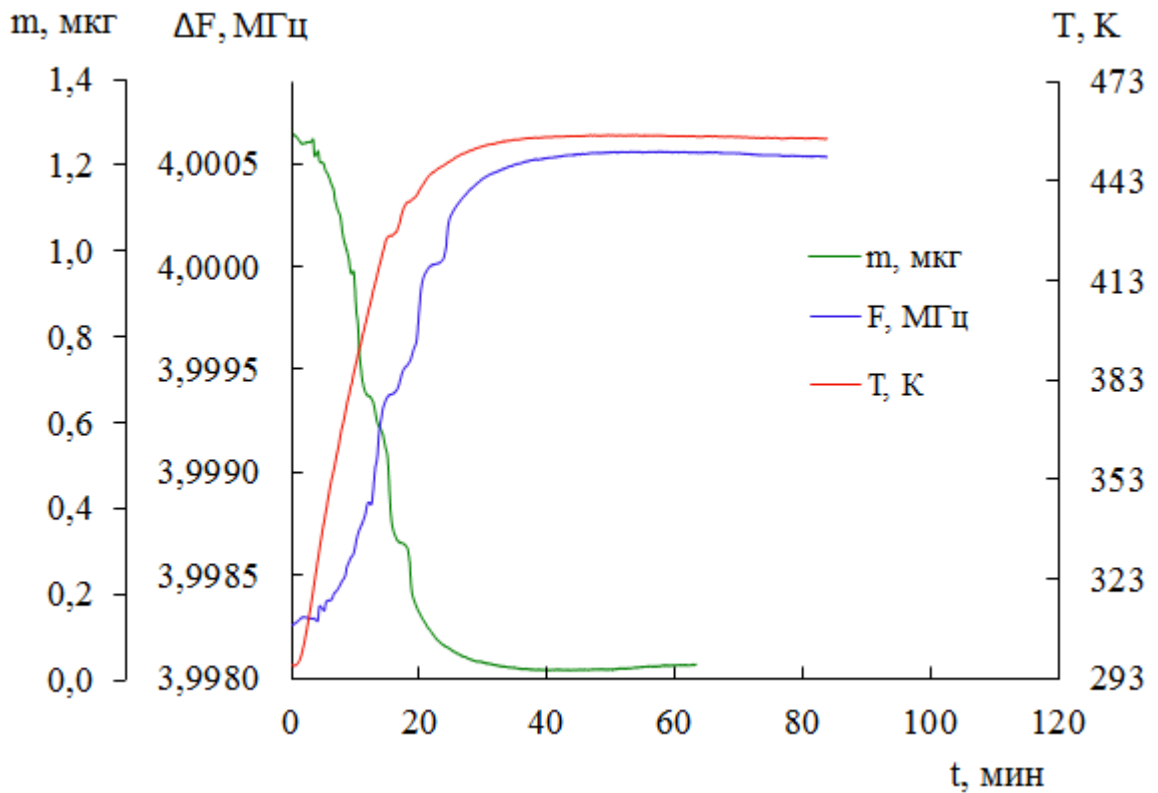


Рис. 7. Хроночастотограмма термической имидизации полиимида РД на поверхности пьезокварцевого сенсора

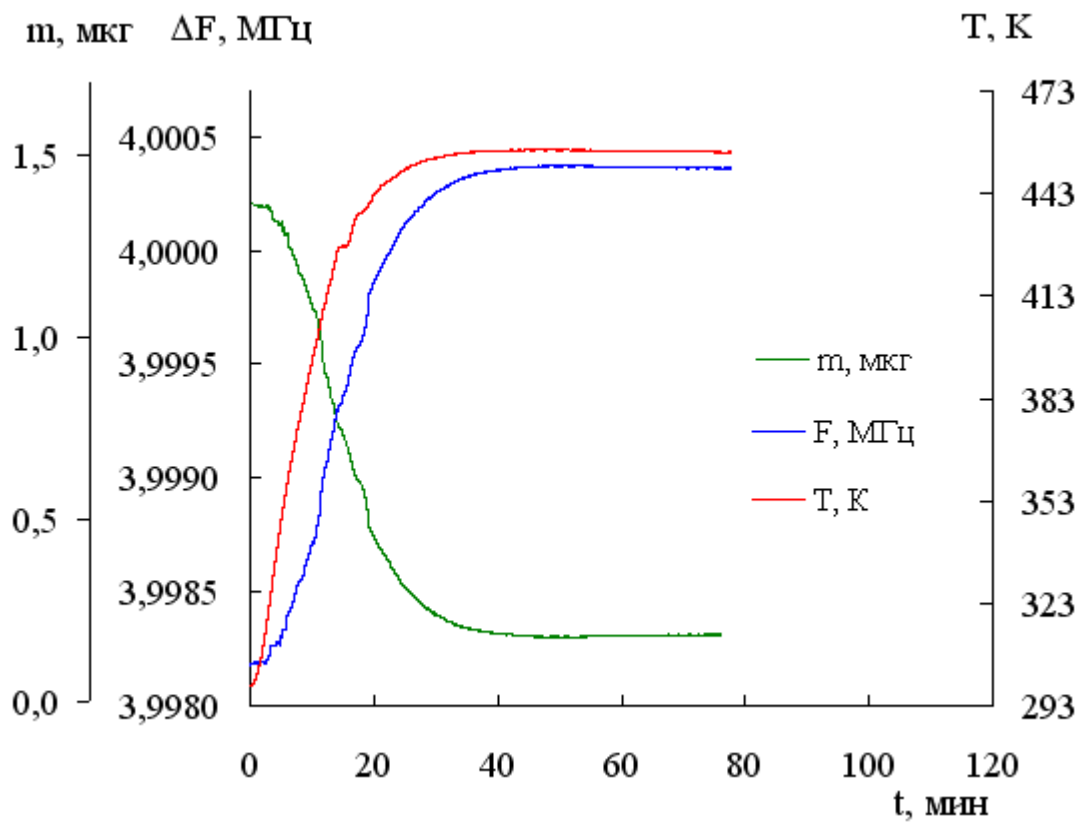


Рис. 8. Хроночастотограмма термической имидизации полимера (на основе полиимида РД) с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты на поверхности пьезокварцевого сенсора

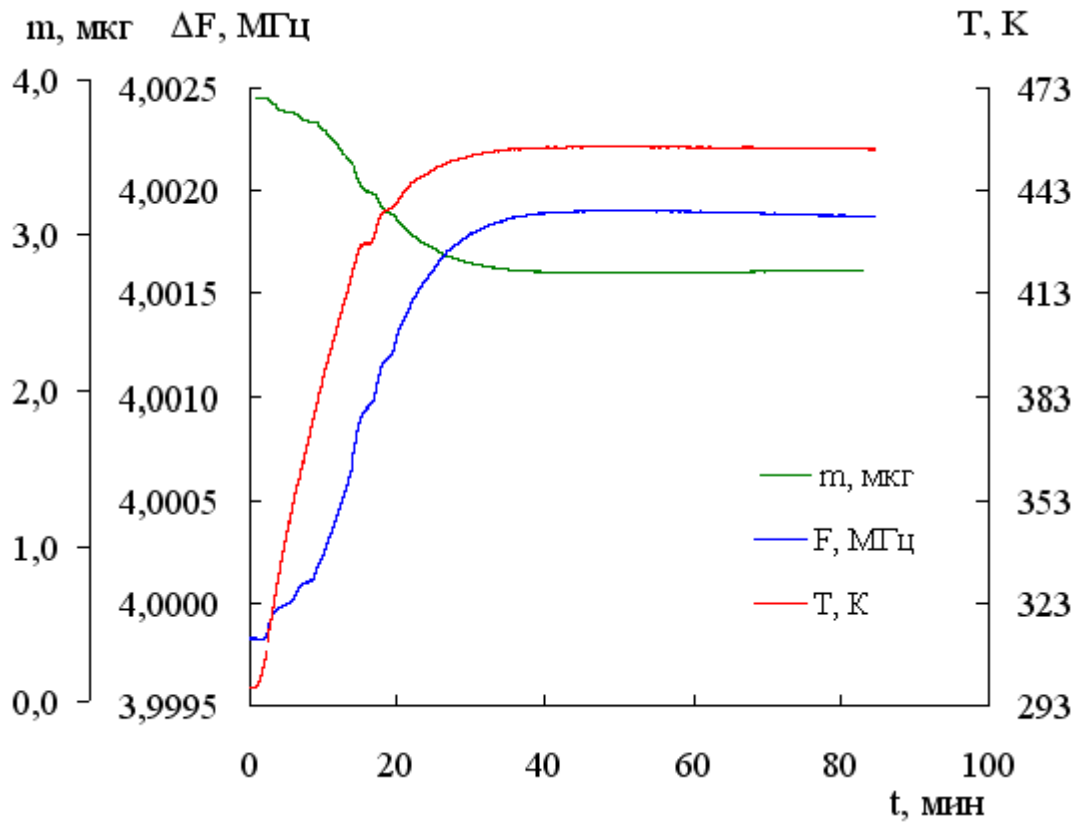


Рис. 9. Хроночастотограмма термической имидизации полимера (на основе полиимида РД) с молекулярным отпечатком пальмитиновой кислоты на поверхности пьезокварцевого сенсора

Таблица 1

Уравнения характеризующие линейные участки кривой изменения степени превращения α от, величины обратной температуры для полимеров

	Стадия имидизации	Степень десорбции	$\Delta T \pm 0,1$, К	Уравнение	R^2
ПМ	I	I	358,6–298,6	$y = -0,0525 x + 0,1806$	0,96
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,2349 x + 0,6837$	0,96
		III	438,6–408,6	$y = -0,7204 x + 1,8738$	0,98
ПМО _{ПМ} + Oleic	I	I	358,6–298,6	$y = -0,0656 x + 0,2157$	0,96
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,375 x + 1,0483$	0,96
		III	438,6–408,6	$y = -1,6476 x + 4,1365$	0,96
ПМО _{ПМ} + Palmitic	I	I	358,6–298,6	$y = -0,1542 x + 0,4526$	0,85
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,4525 x + 1,2222$	0,97
		III	438,6–408,6	$y = -1,2657 x + 3,1544$	0,96
РД	I	I	358,6–298,6	$y = -0,0498 x + 0,1655$	0,83
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,2832 x + 0,8160$	0,97
		III	438,6–408,6	$y = -1,9575 x + 4,9064$	0,98
ПМО _{РД} + Oleic	I	I	358,6–298,6	$y = -0,0785 x + 0,2558$	0,90
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,4242 x + 1,1911$	0,91
		III	438,6–408,6	$y = -1,9067 x + 4,7913$	0,92
ПМО _{РД} + Palmitic	I	I	358,6–298,6	$y = -0,0447 x + 0,1388$	0,92
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,1515 x + 1,4149$	0,99
		III	438,6–408,6	$y = -0,4646 x + 1,1608$	0,98
ДФО	I	I	358,6–298,6	$y = -0,0436 x + 0,1441$	0,83
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,3015 x + 0,8629$	0,96
		III	438,6–408,6	$y = -2,5135 x + 6,2488$	0,93
ПМО _{ДФО} + Oleic	I	I	358,6–298,6	$y = -0,0439 x + 0,1448$	0,85
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,1609 x + 0,4632$	0,83
		III	438,6–408,6	$y = -1,5128 x + 3,7407$	0,92
ПМО _{ДФО} + Palmitic	I	I	358,6–298,6	$y = -0,1129 x + 0,3214$	0,92
	II	II	408,6–358,6	$y = -0,4593 x + 1,2093$	0,80
		III	438,6–408,6	$y = -1,8674 x + 4,5683$	0,95

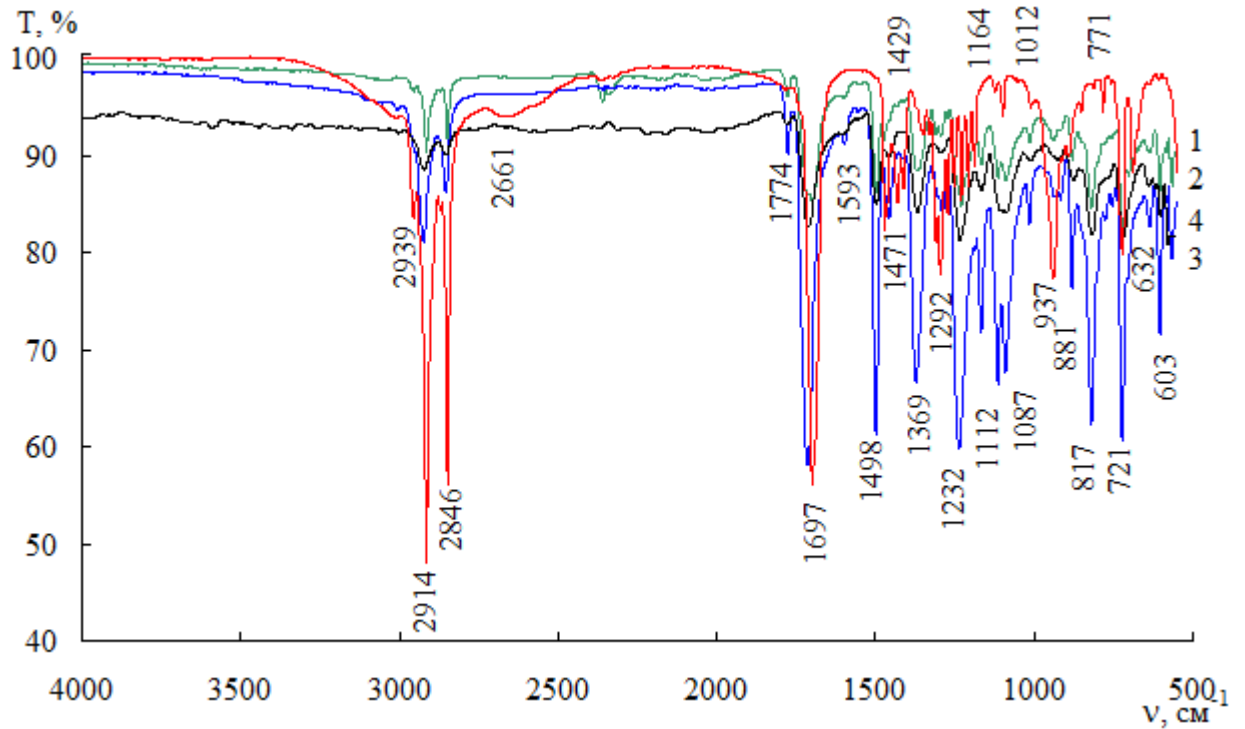


Рис. 10. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ПМ:

- 1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

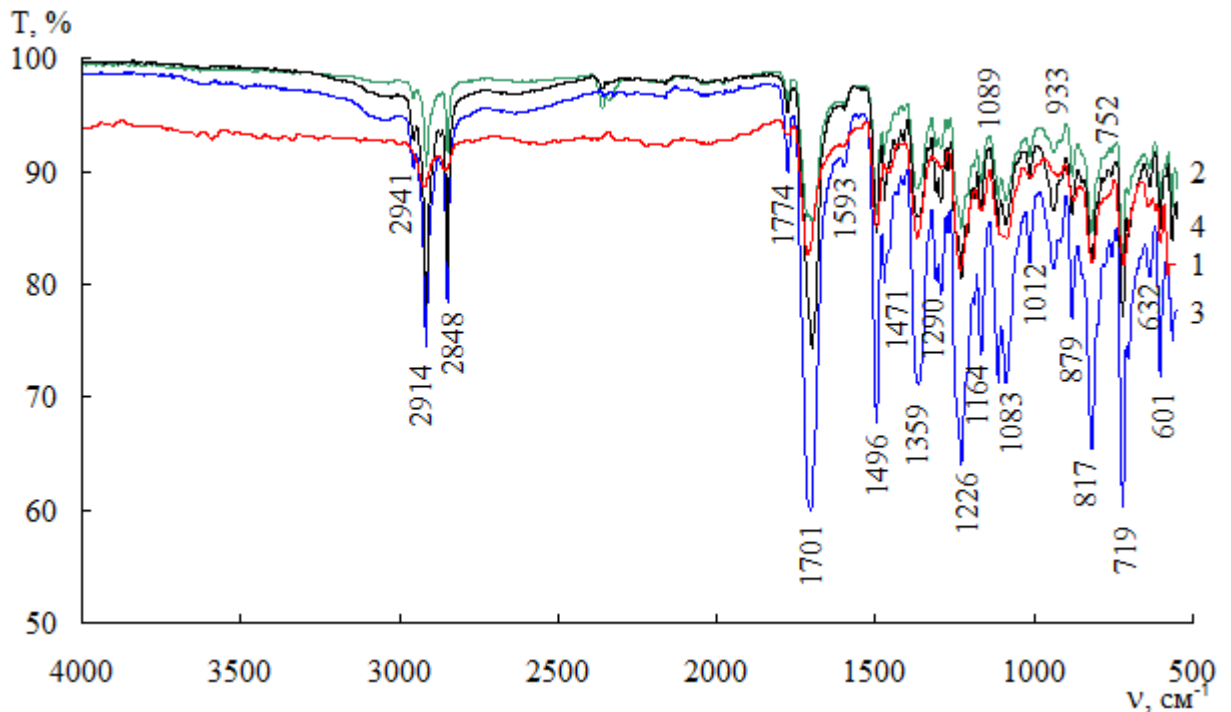


Рис. 11. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ПМ

- 1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

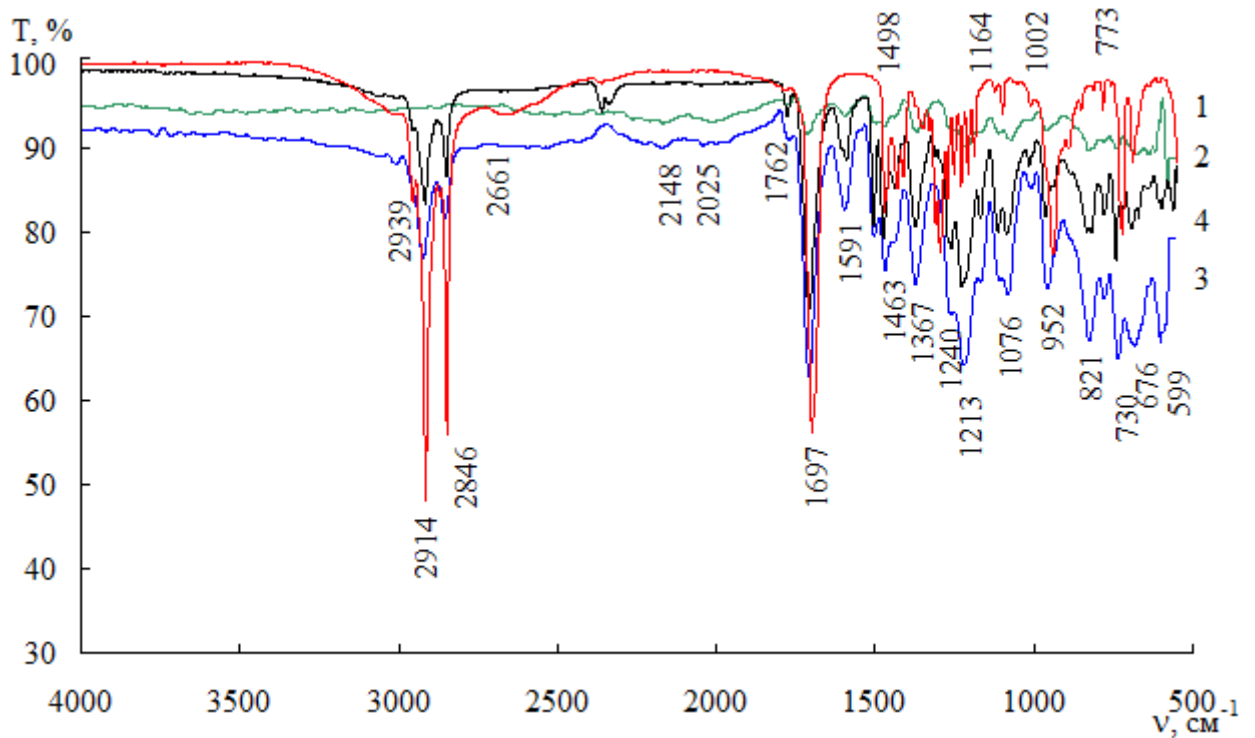


Рис. 12. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида РД

1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

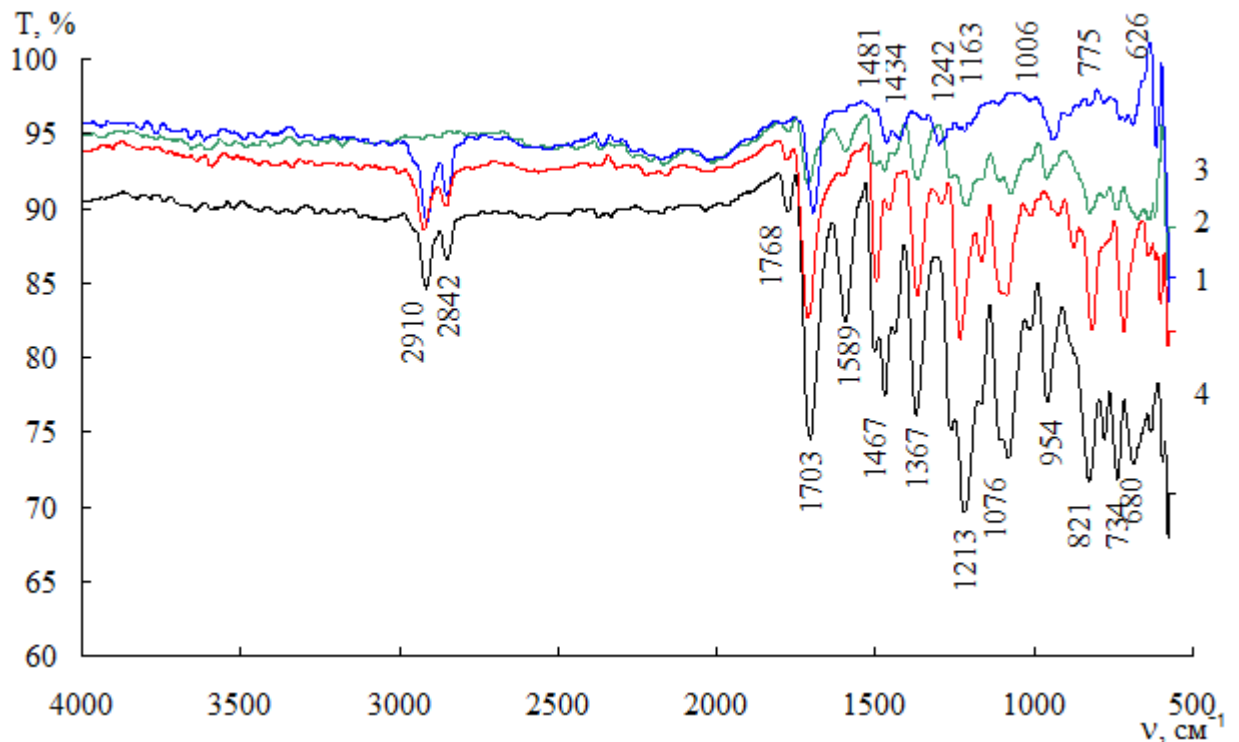


Рис. 13. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида РД

1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой,
4 – полимер после удаления кислоты

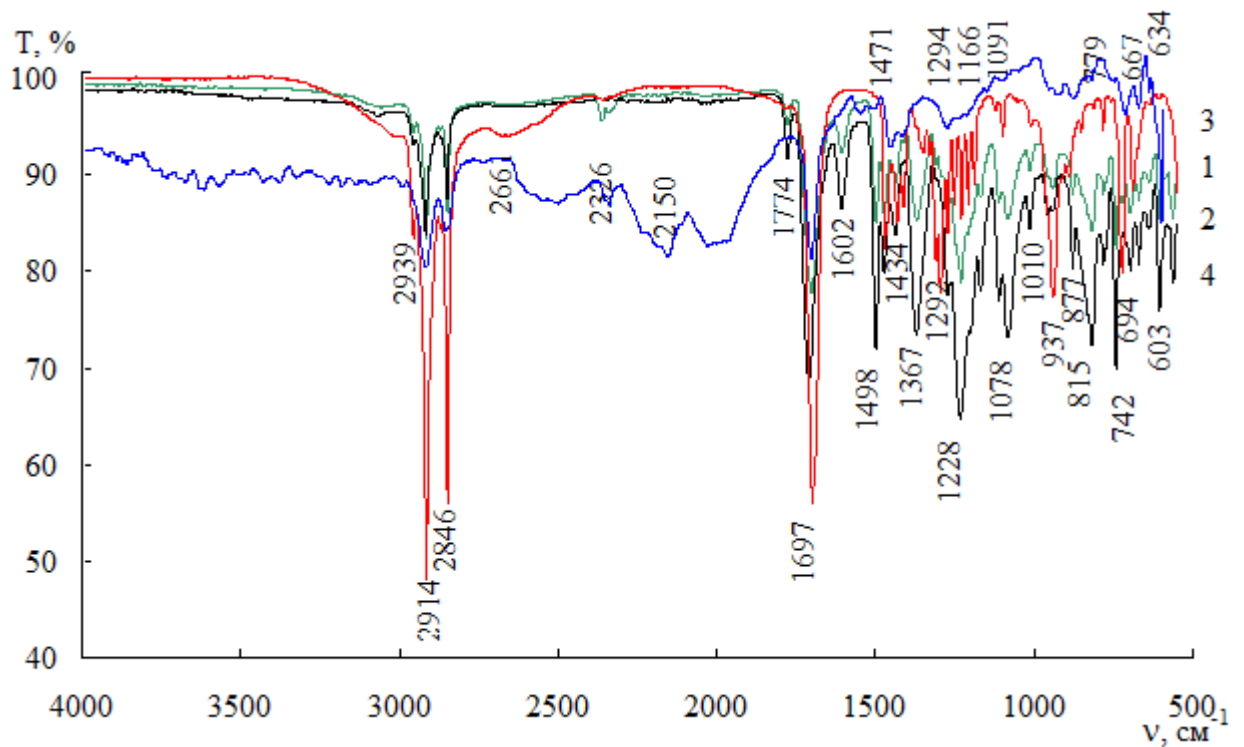


Рис. 14. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ДФО

1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой, 4 – полимер после удаления кислоты

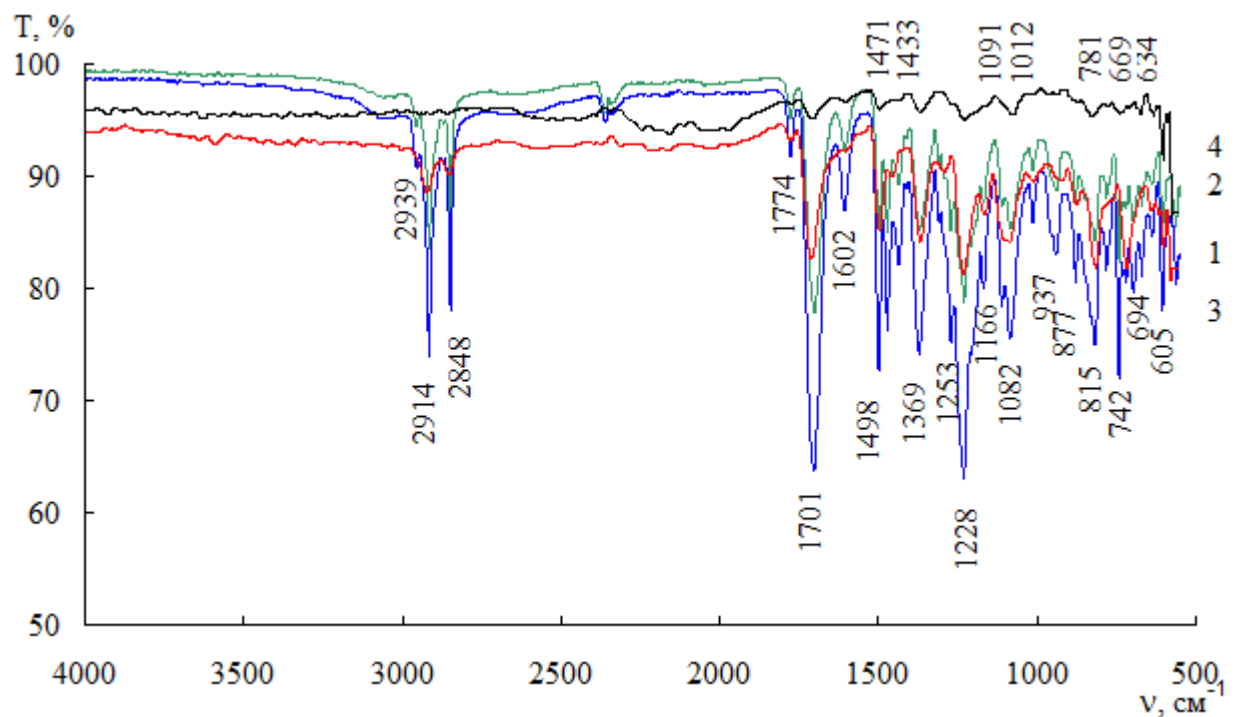


Рис. 15. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиимида ДФО

1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с кислотой, 4 – полимер после удаления кислоты

Таблица 2

Частоты поглощения групп атомов в жирных кислотах и полимерах

Отнесение колебаний	Частота колебания ν , см^{-1}							
	[192 - 195]	Oleic	Palmitic	ПМ	ПМ+Oleic	ПМ-Oleic	ПМ+Palmitic	ПМ-Palmitic
ν СН в CH_3	2975-2950	2937	2951	-	2959	-	2952	-
ν СН в CH_2	2926-2853	2914	2918	2912	2922	2925	2914	2914
ν_s CH_3 ; ν_s CH_2	2885-2860 2870-2845	2846	2846	2846	2852	2846	2848	2846
ν_s C=O	1790-1740	1770	1768	1774	1774	1770	1774	1772
ν_{as} C=O	1730-1690	1711	1730	1697	1710	1728	1721	1727
валентные колебания ароматического кольца	1600-1525	-	-	1591	1593	1593	1593	1587
δ_{as} CH_2	1480-1440	1469	1452	1469	1452	1446	1469	1452
ν C-N	1390-1360	-	-	1367	1369	1365	1377	1361
колебания углеродного скелета ν C-C	1250-1160	1188	1228	1163	1234	1230	1226	1226
ν -C-OH	1085-1050	1082	1082	1083	1087	1082	1087	1082
широкие полосы неплоских δ колебания OH в COOH	940-925	935	929	933	931	935	933	933

Таблица 3

Частоты поглощения групп атомов в жирных кислотах и полимерах

Отнесение колебаний	Частота колебания ν , cm^{-1}							
	[192 - 195]	Oleic	Palmitic	РД	РД+Oleic	РД-Oleic	РД+Palmitic	РД-Palmitic
ν СН в CH_3	2975-2950	2937	2952	-	2951	-	2972	-
ν СН в CH_2	2940-2519	2914	2918	2818	2916	2914	2910	2910
ν_s CH_3 ; ν_s CH_2	2885-2860 2870-2845	2846	2846	2842	2852	2848	2842	2842
ν_s C=O	1790-1740	1770	1768	1766	1766	1772	1776	1768
ν_{as} C=O	1730-1690	1711	1730	1739	1737	1726	1733	1726
Валентные колебания ароматического кольца	1600-1525	-	-	1591	1591	1593	1593	1587
δ_{as} CH_2	1480-1440	1469	1452	1467	1465	1471	1458	1467
ν C-N	1390-1360	-	-	1363	1369	1367	1365	1367
колебания углеродного скелета ν C-C	1250-1160	1188	1228	1209	1215	1216	1215	1214
ν -C-OH	1085-1050	1082	1082	1068	1078	1076	1076	1076
Широкие полосы неплоских δ колебания OH в COOH	940-925	935	929	952	950	958	931	952

Таблица 4

Частоты поглощения групп атомов в жирных кислотах и полимерах

Отнесение колебаний	Частота колебания ν , см^{-1}							
	[192 - 195]	Oleic	Palmitic	ДФО	ДФО+Oleic	ДФО-Oleic	ДФО+Palmitic	ДФО-Palmitic
ν CH в CH_3	2975-2950	2937	2952	-	2947	-	2950	-
ν CH в CH_2	2940-2519	2914	2918	2916	2920	2916	2914	2929
ν_s CH_3 ; ν_s CH_2	2885-2860 2870-2845	2846	2848	2846	2850	2848	2846	2854
ν_s C=O	1790-1740	1770	1768	1774	1778	1774	1772	1768
ν_{as} C=O	1730-1690	1711	1730	1718	1722	1728	1728	1731
валентные колебания ароматического кольца	1600-1525	-	-	1569	1560	1593	1589	1598
δ_{as} CH_2	1480-1440	1469	1452	1471	1450	1471	1471	1467
ν C-N	1390-1360	-	-	1363	1365	1367	1367	1361
колебания углеродного скелета ν C-C	1250-1160	1188	1228	1164	1201	1197	1240	1226
ν -C-OH	1085-1050	1082	1082	1068	1078	1076	1076	1076
широкие полосы неплоских δ колебания OH в COOH	940-925	935	929	935	928	939	935	935

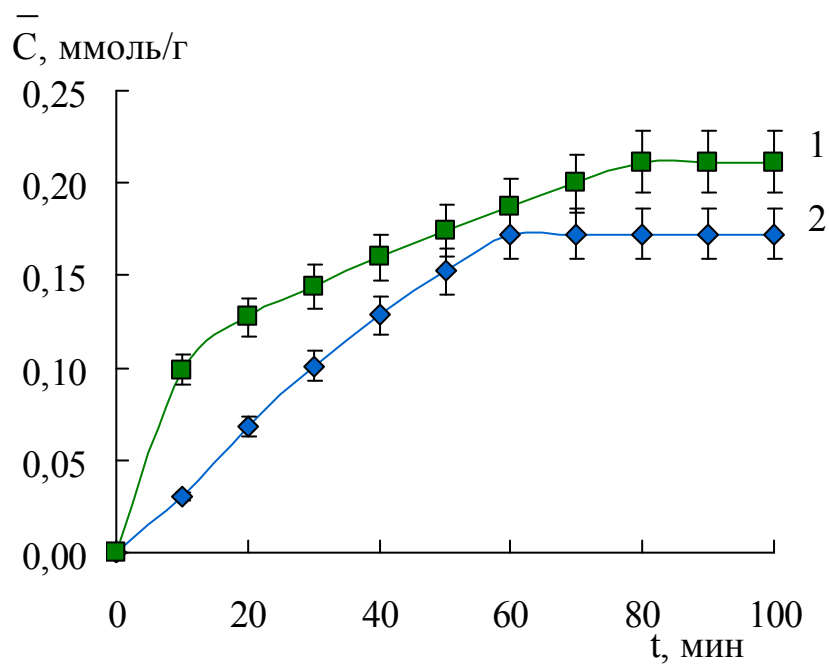


Рис. 16. Кинетические кривые сорбции олеиновой кислоты на ПС_{ПМ} (1) и ПМО_{ПМ}-Oleic (2)

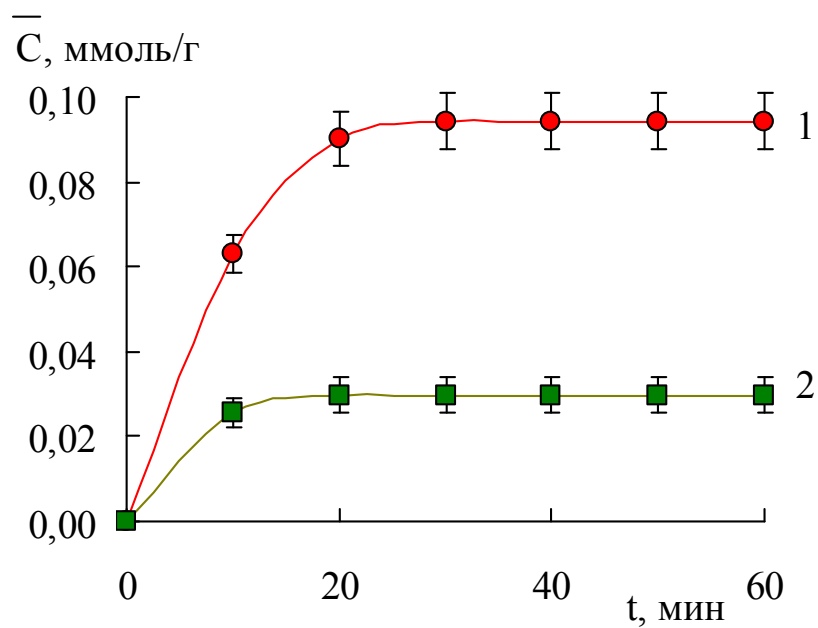


Рис. 17. Кинетические кривые сорбции пальмитиновой кислоты на ПМО_{ДФО}-Palmitic (1) и ПС_{ДФО} (2)

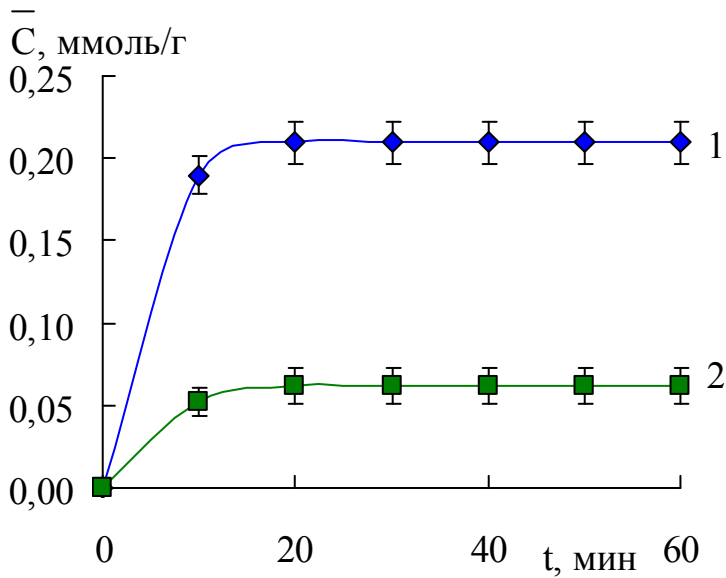


Рис. 18. Кинетические кривые сорбции олеиновой кислоты на ПМО_{ДФО}-Oleic (1) и ПС_{ДФО} (2)

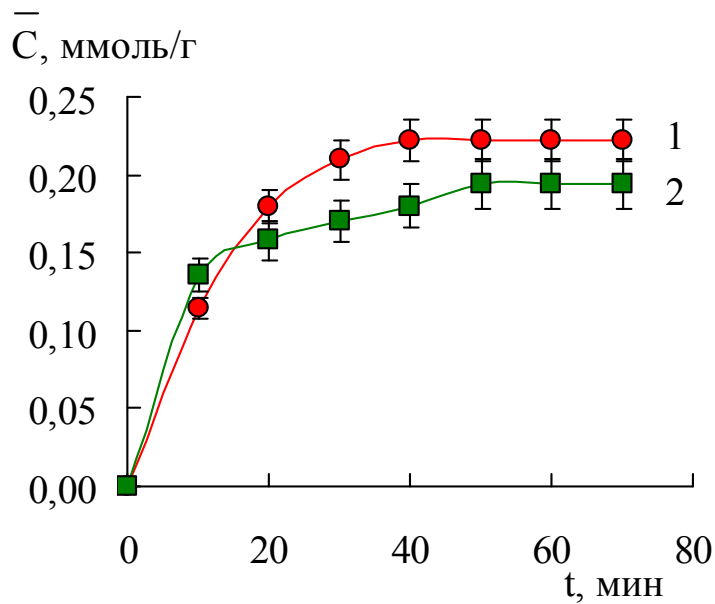


Рис. 19 Кинетические кривые сорбции пальмитиновой кислоты на ПМО_{РД}-Palmitic (1) и ПС_{РД} (2)

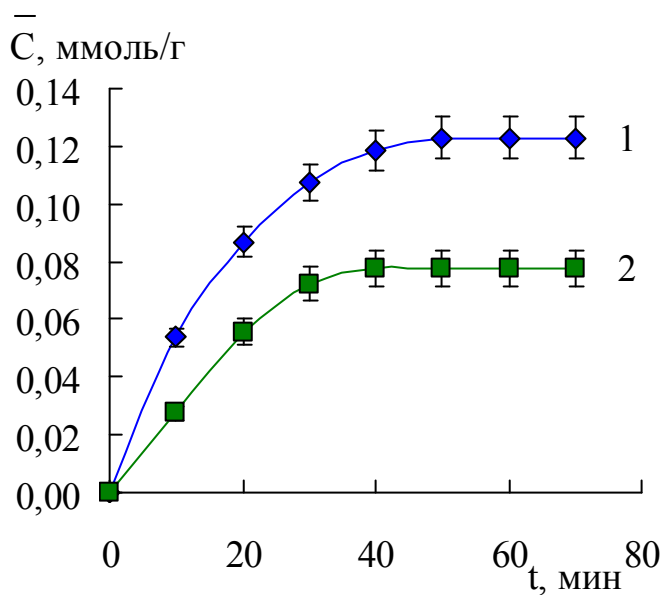


Рис. 20. Кинетические кривые сорбции олеиновой кислоты на ПМО_{РД}-Oleic (1) и ПС_{РД} (2)

Таблица 5

Результаты статистической обработки данных, зависимости частоты колебаний пьезосенсоров от концентрации растворов жирных кислот

Аналит	C, г/дм ³	Сенсор	ΔF , кГц	S _r , %	
Oleic	0,86	ПС _{ПМ}	0,49±0,03	6,1	
	0,72		0,70±0,04	5,7	
	0,58		1,16±0,05	4,3	
	0,44		0,41±0,02	4,9	
	0,30		0,38±0,03	7,9	
	0,16		0,19±0,01	5,4	
	0,86	ПМО _{ПМ} -Oleic	0,31±0,02	6,5	
	0,72		0,29±0,01	3,4	
	0,58		0,28±0,02	7,2	
	0,44		0,24±0,02	8,4	
	0,30		0,23±0,01	4,4	
	0,16		0,16±0,01	6,2	
	Palmitic	0,34	ПС _{ПМ}	0,31±0,03	9,7
		0,30		0,58±0,04	6,9
0,26		0,58±0,02		3,4	
0,22		0,63±0,02		3,2	
0,18		0,24±0,01		4,2	
0,14		0,12±0,01		8,5	
0,34		ПМО _{ПМ} -Palmitic	1,16±0,05	4,3	
0,30			1,13±0,03	2,7	
0,26			1,04±0,05	4,8	
0,22			1,00±0,07	7,0	
0,18			0,92±0,10	6,5	
0,14			0,83±0,04	4,8	

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ТехноХим»
(ООО «ТехноХим»)**

394000, г. Воронеж, Университетская пл., 1, офис 261. Тел. (473) 254-66-19
ОКПО 65632254, ОГРН 1103668008553, ИНН/КПП 3666163998 / 366601001
р/с 40702810900970005784 в филиале ОАО Банк АББ в г. Москве, г. Москва,
к/с 30101810000000000670, БИК 044583670

16 . 03 20 16 г. № 1000-35

На № _____ от ____ . ____ 20 ____ г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
Дувановой Ольги Васильевны

Комиссия в составе ведущего инженера Крысина М.Ю., инженера Анохиной Л.И. и ген.директора Шихалиева Х.С. установила, что результаты диссертационного исследования Дувановой О.В. на тему «Определение олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы при анализе масложировой продукции. Применение данного способа позволило сократить временные затраты на проведение экспертных работ в области анализа растительных масел.

Генеральный директор
ООО «ТехноХим»,
профессор, д.х.н.



Шихалиев Х.С.