

На правах рукописи



Дуванова Ольга Васильевна

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

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Зяблов Александр Николаевич

Официальные оппоненты: Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии, заведующий
Рудакова Людмила Васильевна, доктор химических наук, доцент, ГБОУ ВПО «Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко», фармацевтический факультет, кафедра фармацевтической химии и фармацевтической технологии, заведующий

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

Защита состоится 29 июня 2016 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «29» апреля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 диангибрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида (ПМ); диангибрида дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты и ди(4-амино)фенилового эфира резорцина (РД); диангибрида 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 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор литературы, в котором обобщены данные по классификации и современным методам анализа карбоновых кислот, а также систематизированы сведения о химических сенсорах, рассмотрены виды сенсорных устройств и применение их в различных средах. Уделено внимание способам повышения селективности химических сенсоров, в частности, модификации их полимерами с молекулярными отпечатками. Представлены общие сведения по синтезу и методам исследования полимеров с молекулярными отпечатками как селективных материалов.

Во второй главе рассмотрены физико-химические свойства объектов исследования (пальмитиновой (Palmitic), олеиновой кислот (Oleic), растительных масел), а также прекурсоров при синтезе ПМО (ПМ, РД, ДФО). Представлены методики получения полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот и методы исследования их свойств: ИК-спектроскопия, эталонная порометрия, сканирующая силовая микроскопия, электронная микроскопия. Приведены схемы установок, работающих в статическом и динамическом режимах, для пьезосенсорного определения веществ, а также схема установки для изучения сорбции в жидких средах кондуктометрическим методом.

В третьей главе представлены результаты исследования свойств полимеров с молекулярными отпечатками и полимеров сравнения (ПС) – полимеров, синтезированных в идентичных условиях, что и ПМО, но при отсутствии шаблона.

Методом нековалентного импринтинга получены полимеры с молекулярными отпечатками и их полимеры сравнения на основе структурно сходных полиимидов ПМ, РД и ДФО. В определенном смысле полимеры с молекулярными отпечатками можно считать пористыми мембранами, в которых форма и размеры пор соответствуют структуре шаблона (темплата). При выборе соотношений предполимеризационная смесь (ППС) – темплат (Т) учитывали импринтинг-фактор (IF). Установлено, что олеиновая и пальмитиновая кислоты лучше всего распознаются ПМО при соотношении ППС:Т в смеси 1:1. Сравнение полимеров на основе ПМ, РД и ДФО с молекулярными отпечатками жирных кислот показало, что значение IF зависит от природы функционального мономера, используемого при синтезе ПМО (рис.1). Наибольшие величины IF соответствуют полимерам с молекулярными отпечатками жирных кислот на основе ПМ.

Синтез полиимидов протекает в две стадии: на первой происходит ацилирование диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты, на второй - внутримолекулярная циклизация с образованием полиимиды, причем в зависимости от температуры могут быть получены как частично имидизированные полимеры, содержащие остаточные карбоксильные группы, так и полиимиды. На основании экспериментальных данных по определению обменной емкости E была рассчитана степень имидизации (R) исследуемых полимерных пленок, значения которых варьируются от 95,5 до 98,6 % (Табл. 1).

Методом термогравиметрии исследовали процесс десорбции воды из ПМО и соответствующих им полимеров сравнения. Установлено ступенчатое выделение растворителя из полимеров, при этом на первой стадии дегидратация протекает симметрично для всех образцов, различия появляются на второй стадии.

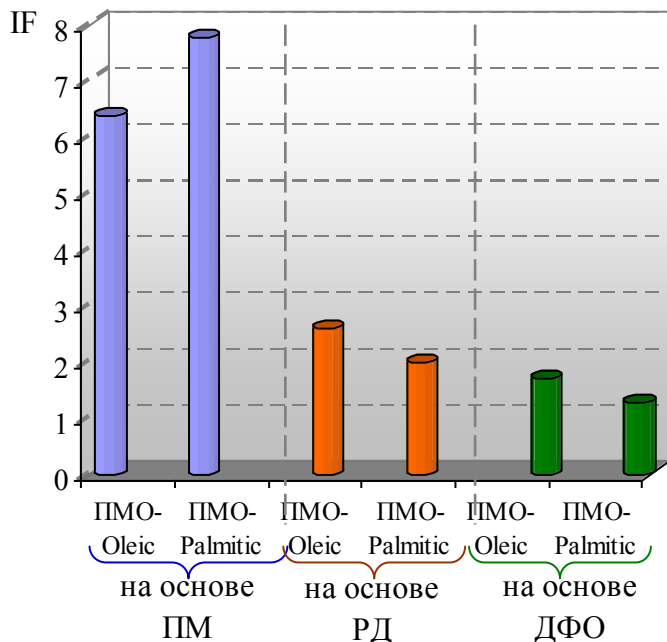


Рис. 1. Зависимость импринтинг-фактора (*IF*) от природы полимера

Это связано с особенностями строения этих полимеров, в частности, ПМ имеет слоистую структуру, а РД и ДФО – спиралевидную, 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.

Таблица 1. Степень имидизации полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот

Образец	R, %	Образец	R, %	Образец	R, %
ПМ	97,58	РД	97,34	ДФО	98,57
ПМО _{ПМ} -Oleic	97,56	ПМО _{РД} -Oleic	95,49	ПМО _{ДФО} -Oleic	97,96
ПМО _{ПМ} -Palmitic	97,61	ПМО _{РД} -Palmitic	96,09	ПМО _{ДФО} -Palmitic	97,70

Методом ИК-спектроскопии были исследованы образцы ПМО и их прекурсоры. Проведенный структурно-групповой анализ подтвердил наличие имидных циклов в полученных полимерах ($1790 - 1740 \text{ см}^{-1}$ и $1730-1690 \text{ см}^{-1}$ симметричные и асимметричные валентные колебания $>CO$ в имидах; $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания $C-N$ полиимидов).

Любое взаимодействие матрицы полимера с шаблоном приводит к изменению структуры, как в объеме полимера, так и на его поверхности. Анализ морфологии пленок ПМО и полимеров сравнения, проведенный методом сканирующей силовой микроскопии, выявил неоднородности их поверхностей, имеющие глобулы и поры разной формы и размеров, расположенные беспорядочно или с малой степенью упорядоченности.

Пленка полимера сравнения на основе ПМ имеет однородную поверхность с перепадом высот 2 – 3 нм и содержит 73,7% пор радиусом до 25 нм. Для полимера, содержащего жирную кислоту, характерна наибольшая шероховатость поверхности (ПМ+Oleic $S_a=1,14 \text{ нм}$; ПМ+Palmitic $S_a=0,46 \text{ нм}$). Неровности различного масштаба глобулярной и фибриллярной форм представляют собой ассоциаты из молекул-шаблонов, адсорбированных на

поверхности полимерной пленки. Удаление шаблона из полимера приводит к уменьшению шероховатости поверхности пленки ПМО.

Анализ ССМ-изображений, полученных на различных этапах синтеза ПМО, свидетельствует о перестройке структуры полимеров, обусловленной перераспределением количества и размеров пор в пленках (Табл. 2).

Таблица 2. Содержание пор (%) в исследованных полимерах

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

По данным элементного анализа остаточное содержание олеиновой и пальмитиновой кислот в полученных пленках ПМО составляет около 3%. При получении полимеров с молекулярными отпечатками шаблоны – олеиновая и пальмитиновая кислоты – практически полностью вымываются из них.

Поскольку сенсоры на основе ПМО разрабатывались для работы в жидких средах, методом прямой кондуктометрии в режиме реального времени была также проведена оценка способности полимеров с молекулярными отпечатками и их прекурсоров сорбировать жирные кислоты из жидкостей. На рисунке 2 и 3 представлены изотермы сорбции олеиновой и пальмитиновой кислот на примерах ПС_{ПМ} и ПМО_{ПМ}.

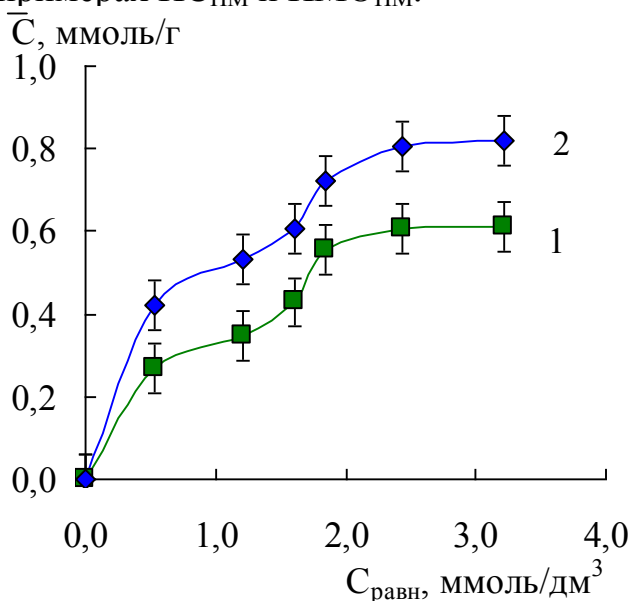


Рис. 2. Изотермы сорбции олеиновой кислоты
1 – ПС_{ПМ}; 2 – ПМО_{ПМ}-Oleic

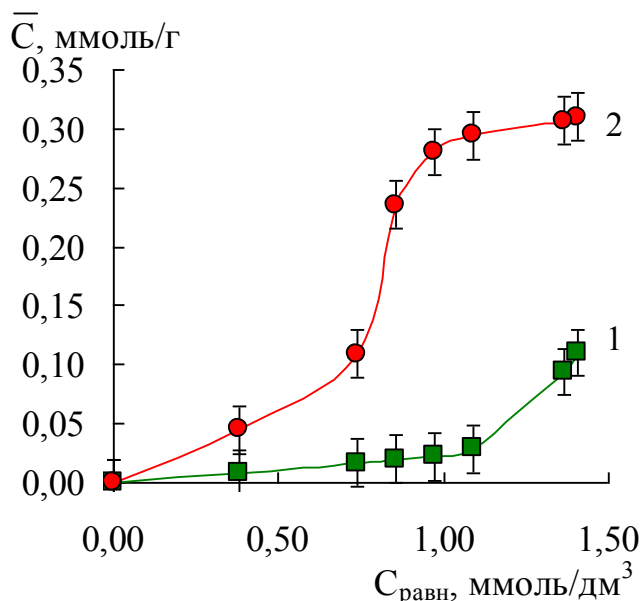


Рис. 3. Изотермы сорбции пальмитиновой кислоты
1 – ПС_{ПМ}; 2 – ПМО_{ПМ}-Palmitic

Изотермы для полимера с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты и его полимера сравнения имеют сходный характер, свойственный материалам, имеющим мезопоры. Начальный участок изотерм свидетельствует об образовании мономолекулярного слоя. Далее происходит постепенное

формирование полислоев до тех пор, пока поры не заполнятся олеиновой кислотой, после чего сорбция завершается.

При сорбции пальмитиновой кислоты (Рис. 3) начальные участки изотерм имеют вогнутую форму, характерную для систем, когда взаимодействие для молекул сорбента с сорбатом меньше взаимодействий сорбат – сорбат.

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 ПМ – слоистую кластерно-канальную.

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 прекурсор ПМ, а для остальных пар полимеров количество поглощенной кислоты практически совпадает.

По данным сорбции рассчитаны коэффициенты распределения, степени извлечения и импринтинг-факторы синтезированных полимеров (Табл. 3.).

Таблица 3. Степени извлечения (R%), коэффициенты распределения (D) жирных кислот на ПМО и их прекурсорах (ПС) и импринтинг-фактор (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		

Значения импринтинг-фактора для полимеров с отпечатками олеиновой кислоты увеличиваются в ряду: ПМО_{ДФО}-Oleic < ПМО_{РД}-Oleic < ПМО_{ПМ}-Oleic. Для полимеров с отпечатками пальмитиновой кислоты:

ПМО_{РД}-Palmitic < ПМО_{ДФО}-Palmitic < ПМО_{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.

В четвертой главе представлены результаты апробации полученных ПМО-сенсоров на модельных растворах и растительных маслах. При определении концентрации анализируемых растворов использовали метод градуировочного графика в полулогарифмических координатах. Для сенсоров на основе ПМО_{ПМ} характерны линейные градуировочные графики с коэффициентом детерминации ($R^2 > 97\%$) и коэффициентом чувствительности $S = 23,5 - 45,5 \text{ кГц} \cdot \text{дм}^3/\text{г}$, для сенсоров, модифицированных прекурсорами, линейной зависимости частоты

колебаний сенсора от $-lg C$ не наблюдается. Аналогичные сравнения проводили с сенсорами на основе ПМО_{РД} и ПМО_{ДФО}. Для них получены градуировочные графики с коэффициентами детерминации от 0,79 до 0,94 и низкими коэффициентами чувствительности.

Способность ПМО-сенсоров распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью IF , а также рассчитывали коэффициент селективности (k) определяемой кислоты к родственным соединениям. Величины импринтинг-фактора и коэффициенты селективности представлены в таблице 4.

Таблица 4. Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе ПМО_{ПМ}, ПМО_{РД}, ПМО_{ДФО}

Анализируемое вещество	IF	k	IF	k	IF	k
	Сенсор ПМО _{ПМ} –Oleic		Сенсор ПМО _{РД} –Oleic		Сенсор ПМО _{ДФО} –Oleic	
Oleic acid	6,4	1	2,6	1	1,7	1
Palmitic acid	0,1	0,19	0,5	0,87	0,5	0,36
Acrylic acid	0,1	0,17	0,01	0,02	0,1	0,02
	Сенсор ПМО _{ПМ} –Palmitic		Сенсор ПМО _{РД} –Palmitic		Сенсор ПМО _{ДФО} –Palmitic	
Oleic acid	0,03	0,23	1,6	0,74	0,5	0,10
Palmitic acid	7,8	1	2,0	1	1,3	1
Acrylic acid	0,07	0,06	0,02	0,41	0,9	0,34

Высокие величины IF и коэффициентов селективности наблюдаются для сенсоров при определении той жирной кислоты, которая использовалась в качестве шаблона при синтезе ПМО.

Методом «введено – найдено» установлено, что разность результатов определения жирных кислот пьезоэлектрическим сенсором на основе ПМ не превышает 10 %, для сенсоров основе РД и ДФО, ошибка определений составила более 20 % (Табл. 5.).

Таблица 5. Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах методом «введено-найденно»

Аналит	С, г/дм ³			С, г/дм ³			С, г/дм ³		
	Введено	Найдено	S _r , %	Введено	Найдено	S _r , %	Введено	Найдено	S _r , %
Oleic acid	Сенсор ПМО _{ПМ} -Oleic			Сенсор ПМО _{РД} -Oleic			Сенсор ПМО _{ДФО} -Oleic		
	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
Palmitic acid	Сенсор ПМО _{ПМ} -Palmitic			Сенсор ПМО _{РД} -Palmitic			Сенсор ПМО _{ДФО} -Palmitic		
	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

Таким образом, 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 эксперименты проводили с сенсорами,

модифицированными ПМО_{ПМ}.

Метрологические характеристики определения жирных кислот пьезоэлектрическими сенсорами на основе ПМО представлены в таблице 6.

Таблица 6. Метрологические характеристики определения жирных кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

Сенсор	Аналит	S_p , 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

Для оценки избирательности ПМО-сенсора к целевому компоненту анализировали модельные бинарные и тройные смеси жирных кислот (Табл. 7.).

Таблица 7. Определение жирных кислот в смеси модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

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

Для оценки влияния «матрицы» подсолнечного масла на величину аналитического сигнала применяли метод добавок. Полученные результаты представлены в таблице 8.

Сравнение 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%. Также методом добавок установлено, что состав «матрицы» подсолнечного масла не влияет на величину аналитического сигнала пьезоэлектрического сенсора.

Таблица 8. Определение жирных кислот в жидкостях методом добавок

Анализируемое вещество	C, г/дм ³	C _{доб} , г/дм ³	C _х , г/дм ³	δ, %
Сенсор 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	7,0
	Palmitic acid	0,10*	–	–
Сенсор 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	9,4
	Oleic acid	0,28*	–	–

*концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе.

Разработанные сенсоры ПМО_{ПМ}-Oleic обладают избирательностью по отношению к олеиновой кислоте, а сенсоры ПМО_{ПМ}-Palmitic к пальмитиновой кислоте. Правильность определения жирных кислот проверена методом «введено – найдено» на модельных растворах и растительных маслах (Табл. 9).

Таблица 9. Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и маслах методом «введено-найденно»

Аналит	Сенсор с ПМО _{ПМ} -Oleic			Сенсор с ПМО _{ПМ} -Palmitic		
	C, г/дм ³		S _г , %	C, г/дм ³		S _г , %
	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
рафинированное	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
рафинированное	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.

Разность результатов определения кислот пьезоэлектрическим сенсором на основе ПМО и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10 %.

Определение жирных кислот также проводили на проточно-инжекционной установке с детекторами – сенсорами на основе ПМО_{ПМ}-Oleic и ПМО_{ПМ}-Palmitic. В качестве носителя использовали водно-бутанольную смесь. Пробы подсолнечного масла, в связи с высокой вязкостью, предварительно разбавляли бутанолом в соотношении – 1:10.

Проведенные исследования показали, что аналитический сигнал сенсора на основе ПМО_{ПМ} пропорционален концентрации определяемой кислоты в растворе, уравнение градуировочного графика для олеиновой кислоты имеет вид: $\Delta f = -0,277 \cdot c + 0,337$, $R^2 = 0,98$. Уравнение градуировочного графика для пальмитиновой кислоты: $\Delta f = -0,595 \cdot c + 0,619$, $R^2 = 0,98$. Экспериментально установленный предел обнаружения олеиновой кислоты составил 0,14 г/дм³, а пальмитиновой кислоты – 0,13 г/дм³. Импринтинг-фактор для сенсора ПМО_{ПМ}-Oleic IF = 6,0, для ПМО_{ПМ}-Palmitic IF = 7,0.

Таблица 10. Проточно-инжекционное определение жирных кислот ПМО-сенсорами (n=6, P=0,95)

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

*концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе.

Для оценки селективности полученных сенсоров в поток носителя вводили посторонние вещества акриловую кислоту и валин, однако это не привело к изменению сигнала ПМО-сенсора. Несмотря то, что при синтезе ПМО жирные кислоты выступают фактически в роли порообразователей, 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. Определение жирных кислот в модельных растворах и подсолнечном масле пьезосенсорами на основе ПМО в проточно-инжекционном режиме проводили методом «введено – найдено», сопоставляя с данными, полученными хромато-масс-спектрометрическим анализом (Табл. 10).

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.

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.

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 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 %.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / **О. В. Дуванова**, Л. В. Володина, А. Н. Зяблов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 6. – С. 884 – 890.
2. 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.
3. **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.
4. Кривоносова И. А. Исследование сорбции пальмитиновой кислоты полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты / И. А. Кривоносова, **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов, А. В. Фалалеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2014. – Т. 14, вып. 6. – С. 996 – 1001.
5. Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, С. И. Говорухин, **О. В. Дуванова** [и др.] // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 4. – С. 438 – 441.
6. **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.
7. Исследование сорбции amino- и карбоновых кислот на поверхности пленки полиамидокислоты пьезоэлектрическим сенсором / И. А. Кривоносова, **О. В.**

- Дуванова, А. Н. Зяблов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2015. – Т. 15, вып. 6. – С. 884 – 887.
8. Определение жирных кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / И. А. Кривоносова, **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов [и др.] // Бутлеровские сообщения. – Казань, 2015. – Т. 42, № 6. – С. 152 – 157.
 9. 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.
 10. 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.
 11. Пат. 156900 Российская федерация, МПК G01N30/00. Установка с кондуктометрическим детектором для исследования процессов сорбции / Зяблов А. Н., **Дуванова О. В.**, Селеменев В. Ф. [и др.]: заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2014154569/28, заявл. 31.12.2014; опубл. 20.11.2015; Бюл. № 32. – 7 с.
 12. Разработка полимеров с молекулярными отпечатками для детектирования олеиновой кислоты пьезокварцевым сенсором / **О. В. Дуванова**, Л. В. Володина, А. Н. Зяблов [и др.] // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы II Всероссийской конференции. – Краснодар, 2013. – С. 176.
 13. Проточно-инжекционное определение олеиновой кислоты пьезокварцевым сенсором / **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов, С. И. Говорухин [и др.] // Второй съезд аналитиков России : тезисы докладов. – Москва, 2013. – С. 161.
 14. Разработка полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот на пьезоэлектрическом сенсоре / **О. В. Дуванова**, Л. В. Володина, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Кинетика и динамика обменных процессов : 2-ой Всероссийский симпозиум : тезисы докладов. – Москва, 2013. – С. 185 – 186.
 15. Определение олеиновой и пальмитиновой кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками / **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ – 2014) : материалы докладов XIV конференции и Кинетика и динамика обменных процессов : материалы докладов III Всероссийского симпозиума. – Воронеж, 2014. – С. 103 – 105.
 16. Сорбция жирных кислот на полимерах с молекулярными отпечатками / А. Н. Зяблов, И. А. Кривоносова, **О. В. Дуванова** // Кинетика и динамика

- обменных процессов : тезисы докладов IV Всероссийского симпозиума. – Сочи – Москва, 2015. – С. 141 – 142.
17. Возможности использования молекулярно-импринтированных полимеров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот на пьезоэлектрическом сенсоре / **О. В. Дуванова**, Л. В. Володина, А. И. Дашина, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Экоаналитика-2014 : IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды : тезисы докладов. – Калининград, 2014. – С. 75.
 18. Оценка гидратации полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот методом изопиестирования / **О. В. Дуванова**, Е. С. Себелева, А. И. Дашина, А. Н. Зяблов // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: материалы IV Всероссийского симпозиума. – Краснодар, 2014. – С. 43.
 19. Синтез молекулярно-импринтированных полимеров на пьезоэлектрических сенсорах / **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров : тезисы II Всероссийской научной конференции. – Уфа, 2014. – С. 24 – 25.
 20. Анализ морфологии поверхности полимера с молекулярными отпечатками жирной кислоты методом сканирующей силовой микроскопии / И. А. Кривоносова, **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров : тезисы 3-й Всероссийской научной конференции. – Уфа, 2015. – С. 92.
 21. Оценка сорбционной способности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / И. А. Кривоносова, **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Теория и практика хроматографии : Всероссийская конференция: тезисы докладов. – Самара, 2015. – С. 159.
 22. Определение жирных кислот в маслах пьезосенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками / Т. В. Удовика, **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов // Достижения молодых ученых: химические науки : Всероссийская молодежная конференция : тезисы докладов. – Уфа, 2015. – С. 184 – 185.
 23. Сорбция олеиновой и пальмитиновой кислот на молекулярно-импринтированных сорбентах / И. А. Кривоносова, **О. В. Дуванова**, А. Н. Зяблов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015) : материалы VII Всероссийской конференции. – Воронеж, 2015. – С. 485 – 486.

Работы 1 – 8 опубликованы в изданиях, входящих в Перечень ВАК.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Кононенко Н.А., к.х.н., доц. Соколовой С.А., к.х.н., доц. Дьяконовой О.В. за помощь и обсуждение экспериментальных данных.