

На правах рукописи



Као Ньят Линь

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ**

Специальность 02.00.02. – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж 2019

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

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Зяблов Александр Николаевич

Официальные оппоненты: **Бурмистрова Наталия Анатольевна**, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», кафедра общей и неорганической химии, профессор

Павлова Лариса Викторовна, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», кафедра химии, доцент

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

Защита состоится 19 июня 2019 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 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.х.н., доцент



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Аналитический контроль содержания карбоновых кислот и их производных является важной задачей многих производств химической и пищевой промышленности, фармации, косметологии, парфюмерии и т.д. Данные аналиты содержатся в пище растительного и животного происхождения, а также в продуктах их переработки – жирах и маслах, являясь важным компонентом многих продуктов питания человека. В ряде случаев карбоновые кислоты могут выступать в качестве примесей, изменяя свойства конечного продукта. Так производство ректифицированного этилового спирта сопряжено с появлением уксусной, масляной, пропионовой и других кислот, ухудшающих органолептические свойства этанола и оказывающих негативное влияние на здоровье человека. Широкое применение карбоновых кислот и их производных в различных областях промышленности определяет актуальность совершенствования методов их определения в различных средах.

В настоящее время для оценки химического состава технологических сред используют, как правило, хроматографические методы, требующие дорогостоящего оборудования, стандартных растворов и высокой квалификации обслуживающего персонала. В связи с чем возникает необходимость в разработке простых, надежных и дешевых экспресс-способов контроля содержания примесей в технологических растворах на различных этапах производства продукта. Эта задача может быть решена с использованием пьезоэлектрических сенсоров, селективность которых достигается модифицированием поверхности их электродов различными сорбентами, в частности молекулярно-импринтированными полимерами (МИП). При этом особый интерес представляют МИПы на основе полиимида, которые получают путем реорганизации и имидизации цепей полиамидокислоты (ПАК) в присутствии темплата. Полиимид с молекулярными отпечатками обладает высокой термо- и химической стойкостью и другими специфичными свойствами.

Степень разработанности темы.

Молекулярно-импринтированные полимеры – перспективные материалы, используемые не только в качестве селективного покрытия в химических сенсорах, но и как сорбенты в процессах выделения и разделения веществ. Получение молекулярно-импринтированных полимеров, обладающих высокой селективностью к целевым молекулам, является сложной задачей, для решения которой целесообразно использование квантово-химического моделирования, позволяющего выбрать наиболее подходящие для импринтинга функциональный мономер, растворитель, молярные соотношения мономеров к темплату и т.д. Однако

данные об использовании квантово-химического моделирования для прогнозирования условий синтеза молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида с отпечатками карбоновых кислот в научной литературе отсутствуют.

Цель работы. Разработка способа определения карбоновых кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами в производственных растворах с обоснованием оптимальных соотношений реагентов в предполимеризационных комплексах методами квантовой химии.

Задачи работы:

1. Выявить особенности межмолекулярных взаимодействий в системе карбоновая кислота – полиамидокислота и обосновать оптимальные соотношения предполимеризационная смесь – темплат для получения молекулярно-импринтированных полимеров.
2. Установить сорбционные характеристики молекулярно-импринтированных полимеров по отношению к карбоновым кислотам и оценить их способность распознавать молекулы–темплаты.
3. Апробировать пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами при определении карбоновых кислот в производственных растворах.

Научная новизна.

1. Определены оптимальные соотношения реагентов в предполимеризационных комплексах для получения молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимидов ПМ и рассчитаны их значения теоретического импринтинг-фактора (IF) методами квантовой химии.
2. Установлена селективность молекулярно-импринтированных полимеров к целевым и родственным кислотам. Показано, что МИПы с отпечатками карбоновых кислот в соотношении 3:1 для уксусной, пропионовой, масляной кислот и 4:1 для пальмитиновой, олеиновой кислот, обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к молекулам кислот, чем их полимеры сравнения.
3. Разработан способ определения одноосновных карбоновых кислот пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров в жидких средах. Предел обнаружения для уксусной, пропионовой, масляной кислот составляет $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, для пальмитиновой, олеиновой кислот – $4 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Практическая и теоретическая значимость.

1. Предложены теоретический и методологический подходы для выбора условий получения молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида с отпечатками карбоновых кислот квантово-химическим моделированием.

2. Разработанные пьезоэлектрические МИП-сенсоры с отпечатками карбоновых кислот, апробированные для анализа производственных растворов: бражного дистиллята, эпората, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн могут быть применены в брагоректификационной установке.

Положения, выносимые на защиту.

1. Квантово-химические модели репрезентативных структур молекулярно-импринтированных полимеров и оценка энергий взаимодействия между полиамидокислотой и темплатом, позволяющие определять оптимальные соотношения «предполимеризационная смесь – темплат» для синтеза полимеров с заданными свойствами.
2. Результаты сорбционного взаимодействия молекулярно-импринтированных полимеров с карбоновыми кислотами и установление способности МИП распознавать молекулы-темплаты.
3. Способ определения карбоновых кислот в модельных и производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров, характеризующийся низким пределом обнаружения до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и симпозиумах: XXII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» и XIII Школы молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2015); III Съезде аналитиков России (Москва, 2017); XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета (Воронеж, 2017); VII Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» Роль хроматографии в Separation science, посвященные 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М.С. Цветом (Сочи, 2018); VIII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2018 (Воронеж, 2018).

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач работы, проведении квантово-химических расчетов и выполнении эксперимента, в интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов на конференциях.

Публикации. По результатам диссертации опубликованы 9 работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 5 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов, списка литературы из 184 источников и приложения. Работа изложена на 128 страницах, включает 25 таблиц, 32 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит анализ литературы по молекулярно-импринтированным полимерам, способам их получения и применения. Уделено внимание перспективности использования квантово-химического моделирования в процессе синтеза молекулярно-импринтированных полимеров. А также показана возможность применения МИПов в качестве селективных покрытий химических сенсоров, используемых в анализе.

Во второй главе приведены свойства объектов исследования: карбоновых кислот (уксусной (acetic), пропионовой (propionic), масляной (butyric), пальмитиновой (palmitic), олеиновой (oleic)); промежуточных фракций производства этанола; полиамидокислоты (ПАК) (сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом). Представлены методики получения молекулярно-импринтированных полимеров. Квантово-химическое моделирование проводили с использованием программы Gaussian 09. ИК-спектры снимали на приборе Vertex-70 с приставкой НПВО Platinum ATR (Bruker). Для определения концентрации карбоновых кислот использовали пьезосенсорную установку с частотомером АКТАКОМ-8322 и хромато-масс-спектрометр (Agilent Technological 7890B GC Systems с детектором Agilent Technological 5977A MSD).

Третья глава содержит результаты исследования свойств молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), полученных на основе полиимида.

Синтез молекулярно-импринтированных полимеров является сложным и многостадийным процессом, в котором выбор соотношения предполимеризационная смесь – темплат проводится, как правило, эмпирически. При этом расходуются дополнительное количество реактивов. Для упрощения получения молекулярно-импринтированных полимеров, на предварительном этапе, использовали квантово-химическое моделирование темплатов (карбоновые кислоты) и предполимеризационного комплекса (полиамидокислота – темплат) с целью установления межмолекулярных взаимодействий между их структурными элементами, а также выбора оптимального молярного соотношения между полиамидокислотой (ПАК) и темплатами. Установлено, что молекула темплата и элементарные звенья ПАК взаимодействуют друг с другом за счет образования Н-связей.

Вычисление структур комплексов звеньев ПАК и карбоновой кислоты (ПАК-acid) с молярными соотношениями: (1 : 1), (2 : 1), (3 : 1), (4 : 1), (5 : 1) проводили с использованием программы Gaussian 09 на кластере Воронежского государственного университета гибридным методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G(d,p) с коррекцией ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE). По принципу наименьшей энергии выбраны наиболее энергетически выгодные структуры (Табл. 1).

Таблица 1. Энергия взаимодействия темплата с элементарными звеньями ПАК

Соотношение ПАК-темплат	Энергия взаимодействия комплексов ПАК-butyric ΔE , кДж/моль	Энергия взаимодействия комплексов ПАК-oleic ΔE , кДж/моль
1:1	83.40	83.82
2:1	120.45	98.39
3:1	136.82	128.16
4:1	117.73	133.89
5:1	127.03	96.13

Установлено, что для уксусной, пропионовой, масляной кислот оптимальное молярное соотношение ПАК и темплата в предполимеризационных комплексах составляет 3:1. На рисунке 1 представлен пример оптимизированной структуры комплекса ПАК-масляная кислота.

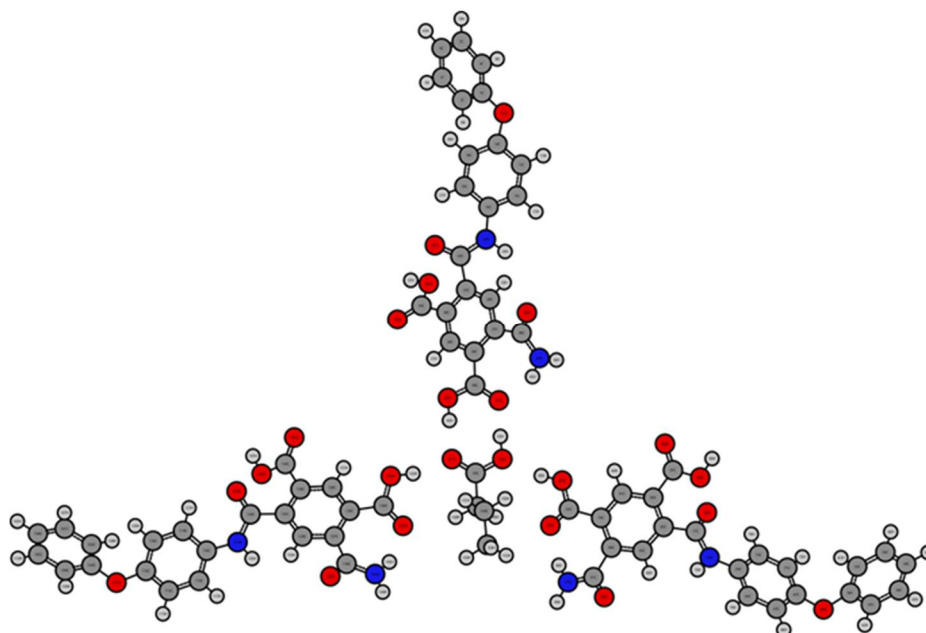


Рис. 1. Оптимизированная структура комплекса ПАК-масляная кислота в соотношении (3:1)

В отличие от уксусной, пропионовой и масляной кислот, пальмитиновая и олеиновая кислоты образуют предполимеризационные комплексы с ПАК с оптимальным соотношением (4:1). Оптимизированная структура комплекса ПАК-олеиновая кислота в соотношении (4:1) приведена на рисунке 2. При большом количестве звеньев ПАК в комплексах происходит явление самоассоциации ПАК и появляется стерическое препятствие, которое уменьшает стабильность комплексов.

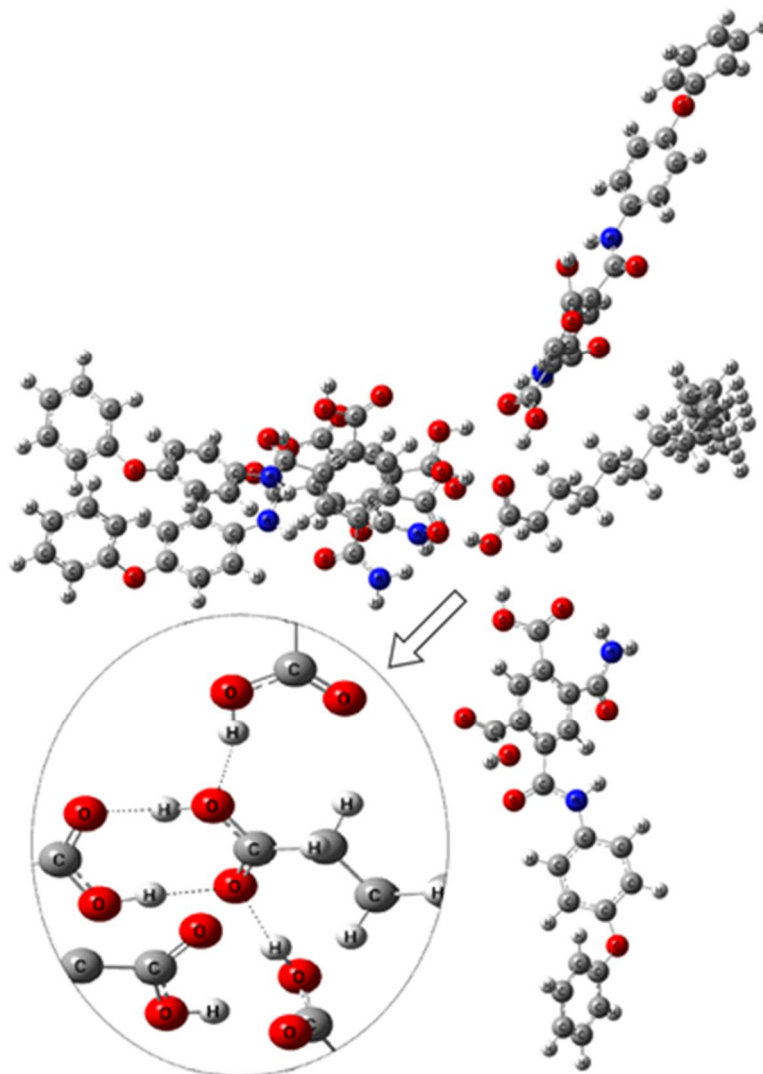


Рис. 2. Оптимизированная структура комплекса ПАК-олеиновая кислота в соотношении (4:1)

Неэмпирическим методом проведена оценка селективности МИПа и полимера сравнения к той кислоте, что была темплатом. Показано, что Н-связи доминируют в образовании предполимеризационных комплексов и структура радикала кислоты играет решающую роль в образовании отпечатка и, соответственно, в селективности МИПа. При этом для полиимида энергии связывания с карбоновыми кислотами оказались

намного меньше, чем у МИП с карбоновыми кислотами, что связано с отсутствием у полиимида отпечатков. Энергия повторного связывания МИПов и энергия связывания полимера сравнения с кислотами представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергия повторного связывания карбоновых кислот с МИП и полимером сравнения (ПС)

Карбоновая кислота	Энергия повторного связывания ПМО ΔE , кДж/моль	Энергия связывания ПС ΔE , кДж/моль
Уксусная кислота	137.96	32.24
Пропионовая кислота	136.82	32.07
Масляная кислота	136.82	31.99

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие имидных циклов в полученных полимерах, которым соответствуют минимумы в областях $1390 - 1360 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C–N), а также симметричные валентные колебания C=O ($1730 - 1690 \text{ см}^{-1}$) и несимметричные валентные колебания C=O ($1790 - 1740 \text{ см}^{-1}$). Кроме того установлено уменьшение интенсивности полосы пропускания для МИП в области валентных колебаний групп C=O, что свидетельствует о присутствии большего количества карбоксильных групп по сравнению с полимером сравнения.

В работе проведена оценка сорбционной способности полиимида (полимера сравнения) и молекулярно-импринтированных полимеров и установлено, что сорбция карбоновых кислот на полимерах происходит преимущественно с образованием водородных связей между карбоксильными группами адсорбента и адсорбата, что подтверждается появлением в ИК-спектрах минимумов в области ($2358 - 2362 \text{ см}^{-1}$).

По результатам исследования сорбции карбоновых кислот полимерами рассчитаны коэффициенты распределения, степени извлечения и импринтинг-факторы (Табл. 3). Сравнение значений импринтинг-фактора молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками карбоновых кислот позволили построить следующий ряд:



Из полученных молекулярно-импринтированных полимеров лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатком масляной кислоты. При этом в отличие от полиимида для всех МИПов характерна высокая сорбционная способность по отношению к целевым молекулам.

Таблица 3. Величины степени извлечения (R), коэффициента распределения (D) карбоновых кислот для полимеров с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения, значения импринтинг-фактора (IF)

Сорбент	R, %	S _r , %	D	S _r , %	IF	S _r , %
ПС	54 ± 1.2	1.0	1	1.0	3.0	0.14
МИП-Acetic	78 ± 1.4	1.5	4	1.3		
ПС	57 ± 2	1.9	1	0.6	4.3	0.2
МИП-Propionic	85 ± 2	2.5	6	1.0		
ПС	22 ± 0.9	5.0	0.3	1.0	15.1	0.2
МИП-Butyric	81 ± 1.3	1.4	4	1.2		

В четвертой главе приведены результаты определения карбоновых кислот в модельных растворах и промежуточных фракциях производства этанола МИП-сенсорами.

Метрологические характеристики определения содержания карбоновых кислот в модельных растворах модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами представлены в таблице 4. Предел обнаружения уксусной, масляной и пропионовой кислот $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, олеиновой и пальмитиновой кислот до 10^{-4} моль/дм³. Относительное стандартное отклонение не превышает 6%.

Таблица 4. Метрологические характеристики определения карбоновых кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами (P=0.95, n=5)

Сенсор	Анализируемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, моль/дм ³	C _{min} , моль/дм ³	S _r , %
МИП-Acetic	Уксусная кислота	$1 \cdot 10^{-5} - 0.1$	$1 \cdot 10^{-6}$	4
МИП-Propionic	Пропионовая кислота	$1 \cdot 10^{-5} - 0.1$	$1 \cdot 10^{-6}$	5
МИП-Butyric	Масляная кислота	$1 \cdot 10^{-5} - 0.05$	$1 \cdot 10^{-6}$	3
МИП-Palmitic	Пальмитиновая кислота	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	3
МИП-Oleic	Олеиновая кислота	$6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	6

Для оценки избирательности сенсора на основе МИП по отношению к родственным соединениям рассчитывали коэффициент селективности, а способность модифицированных сенсоров распознавать темплат определяли по импринтинг-фактору (IF) (Табл. 5 и 6).

Таблица 5. Импринтинг-фактор (IF) и коэффициент селективности (k) для сенсоров на основе МИП

Аналит	IF	k	IF	k	IF	k
	Сенсор МИП–Acetic		Сенсор МИП–Propionic		Сенсор МИП–Butyric	
Уксусная кислота	1.2	1	0.05	0.13	0.3	0.12
Пропионовая кислота	0.2	0.18	3.0	1	0.4	0.15
Масляная кислота	0.2	0.19	0.03	0.17	9.0	1

Сенсоры на основе МИП, полученные с учетом результатов квантово-химического моделирования, имеют большие значения импринтинг-фактора, чем в работе Дувановой*. Это объясняется тем, что оптимальное соотношение реагентов обеспечит максимальное число комплементарных взаимодействий и высокую стабильность предполимеризационного комплекса до начала и в течение процесса синтеза молекулярно-импринтированных полимеров, в результате чего они обладают лучшей способностью распознавать молекулу-темплат.

Таблица 6. Импринтинг-фактор (IF) и коэффициент селективности (k) для сенсоров на основе МИП

Аналит	IF	k	IF	k
	Сенсор МИП–Palmitic		Сенсор МИП–Oleic	
Пальмитиновая кислота	8.2 (7.8*)	1	0.1	0.29
Олеиновая кислота	0.05	0.17	6.8 (6.4*)	1

* Применение пьезоэлектрических сенсоров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах / О.В. Дуванова, [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017. – Т. 83, № 2. – С. 18 – 22.

Также установлено, что сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами наиболее чувствительны к тем карбоновым кислотам, которые были темплатами при синтезе МИП. При этом наибольшей способностью к селективному определению обладает сенсор с отпечатком масляной кислоты.

Правильность определения карбоновых кислот в модельных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе МИП проверена методом «введено – найдено» (Табл. 7). При этом относительное стандартное отклонение менее 8%.

Таблица 7. Определение карбоновых кислот в модельных растворах методом «введено-найдено» (P=0.95, n=5)

Аналит	С, моль/дм ³		
	Введено	Найдено	S _r , %
Сенсор на основе МИП–Acetic			
Уксусная кислота	0.01	0.0120 ± 0.0007	5
	0.001	0.00105 ± 0.00004	3
	0.0001	0.000108 ± 0.000007	5
Сенсор на основе МИП–Propionic			
Пропионовая кислота	0.01	0.0108 ± 0.0011	8
	0.001	0.00101 ± 0.00002	1.3
	0.0001	0.000095 ± 0.000007	6
Сенсор на основе МИП–Butyric			
Масляная кислота	0.01	0.0102 ± 0.0003	2
	0.001	0.00095 ± 0.00006	5
	0.0001	0.000097 ± 0.000005	4
Сенсор на основе МИП–Palmitic			
Пальмитиновая кислота	0.001	0.0013 ± 0.0002	6
	0.0005	0.000494 ± 0.000005	4
Сенсор на основе МИП–Oleic			
Олеиновая кислота	0.0006	0.00064 ± 0.00002	7
	0.0013	0.0013 ± 0.0006	4

Для оценки способности сенсора на основе МИПа распознавать карбоновую кислоту-темплат анализировали модельные бинарные и тройные смеси методом «введено – найдено» (Табл. 8).

Одним из способов подтверждения правильности определения является сравнение методов. В качестве референтного метода была выбрана хромато-масс-спектрометрия. Определение карбоновых кислот проводили сенсорами на основе МИП и сотрудниками Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета на приборе «Agilent Technological 7890B GC Systems». Результаты представлены в таблице 9.

Таблица 8. Определение карбоновых кислот в модельных смесях сенсорами на основе МИПов (n=5, P=0.95)

Аналит		С, моль/дм ³		
		Введено	Найдено	S _r , %
Сенсор на основе МИП–Acetic				
Уксусная кислота		0.10	0.120 ± 0.012	8
Пропионовая кислота		0.05	–	–
Масляная кислота		0.02	–	–
Раствор уксусной и пропионовой кислот	Acetic acid	0.10	0.113 ± 0.006	5
	Propionic acid	0.05		
Раствор уксусной и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.110 ± 0.012	9
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной, пропионовой и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.096 ± 0.009	9
	Propionic acid	0.05		
	Butyric acid	0.02		
Сенсор на основе МИП–Propionic				
Уксусная кислота		0.10	–	–
Пропионовая кислота		0.05	0.060 ± 0.002	3
Масляная кислота		0.02	–	–
Раствор уксусной и пропионовой кислот	Acetic acid	0.10	0.047 ± 0.003	7
	Propionic acid	0.05		
Раствор уксусной и масляной кислот	Propionic acid	0.05	0.052 ± 0.003	5
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной, пропионовой и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.0560 ± 0.0014	2
	Propionic acid	0.05		
	Butyric acid	0.02		
Сенсор на основе МИП–Butyric				
Уксусная кислота		0.10	–	–
Пропионовая кислота		0.05	–	–
Масляная кислота		0.02	0.0260 ± 0.0013	4
Раствор уксусной и пропионовой кислот	Acetic acid	0.10	0.0190 ± 0.0012	5
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной и масляной кислот	Propionic acid	0.05	0.022 ± 0.002	7
	Butyric acid	0.02		
Раствор уксусной, пропионовой и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.0240 ± 0.0015	5
	Propionic acid	0.05		
	Butyric acid	0.02		

Применение критерия Фишера (F-тест) для оценки воспроизводимости результатов, полученных пьезосенсорами и хромато-

масс-спектрометрически (ХМС), показало отсутствие значимого различия ($F < F_{\text{табл}}$), т.е. их случайные погрешности одного порядка.

Таблица 9. Сравнение средних двух серий данных определения карбоновых кислот сенсорами на основе МИП и методом хромато-масс-спектрометрии ($n=5$; $P=0.95$; $F_{\text{табл}} = 6.39$; $t_{\text{табл}} = 2.31$)

Метод определения	C, моль/дм ³	S ² ·10 ⁻⁸	F	S _p ·10 ⁻⁴	t±
Уксусная кислота					
Хромато-масс-спектрометрия	$(9.5 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	3.8	1.46	2.61	1.82
Сенсор на основе МИП–Acetic	$(10 \pm 3) \times 10^{-5}$	2.6			
Пропионовая кислота					
Хромато-масс-спектрометрия	$(10.1 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	5.2	1.06	1.60	1.97
Сенсор на основе МИП–Propionic	$(9.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	4.9			
Масляная кислота					
Хромато-масс-спектрометрия	$(10.1 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	4.5	1.10	1.48	1.07
Сенсор на основе МИП–Butyric	$(10.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	4.3			

Сравнение средних двух серий данных с использованием модифицированного теста Стьюдента указывает на отсутствие систематической погрешности определения карбоновых кислот ($t \pm < t_{\text{табл}}$).

Апробацию полученных МИП-сенсоров проводили при определении карбоновых кислот в промежуточных фракциях получения этанола: бражного дистиллята, эпората, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн (Табл. 10).

Таблица 10. Данные апробации полученных пьезосенсоров в анализе реальных растворов

Фракция	C, моль/дм ³	Бражной дистиллят	Эпорат	Кубовая жидкость	
				разгонной колонны	ректификационной колонны
Сенсор на основе МИП–Acetic					
Уксусная кислота	Введено*	$(10 \pm 7) \times 10^{-5}$	$(12.5 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	–	–
	Найдено	$(11 \pm 8) \times 10^{-5}$	$(13.0 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	–	–
	S _r , %	6	4	–	–
Сенсор на основе МИП–Propionic					
Пропионовая кислота	Введено*	$(5.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(3.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(3.4 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
	Найдено	$(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(4.7 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
	S _r , %	5	5	3	5
Сенсор на основе МИП–Butyric					
Масляная кислота	Введено*	$(94 \pm 7) \times 10^{-5}$	$(15 \pm 8) \times 10^{-5}$	$(10.3 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	–
	Найдено	$(94 \pm 3) \times 10^{-5}$	$(16 \pm 7) \times 10^{-5}$	$(10 \pm 3) \times 10^{-5}$	–
	S _r , %	0.6	4	3	–

*Данные получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ (хромато-масс-спектрометрический комплекс Agilent Technological 7890B GC Systems)

Установлено, что разность результатов определения кислот в промежуточных фракциях получения этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%.

В состав промежуточных фракций получения этанола, кроме карбоновых кислот, входят и другие примеси. В связи с этим при определении карбоновых кислот на результат анализа может оказывать влияние состав «матрицы», изменяя величину аналитического сигнала. Поэтому для оценки влияния «матрицы» объекта использовали метод добавок (Табл. 11).

Таблица 11. Определение карбоновых кислот в модельных растворах и промежуточных продуктах производства пищевого этанола методом добавок (n=5, P=0.95)

Аналит		C, моль/дм ³	C _{доб} , моль/дм ³	C _х , моль/дм ³	S _r , %
Сенсор на основе МИП–Acetic					
Модельный раствор уксусной кислоты		0.005	0.01	0.0048	5
Эпюрат	Acetic acid	10×10 ^{-5*}	5×10 ⁻⁵	8.8×10 ⁻⁵	5
	Propionic acid	5.4×10 ^{-5*}	–	–	–
	Butyric acid	15×10 ^{-5*}	–	–	–
Сенсор на основе МИП–Propionic					
Модельный раствор пропионовой кислоты		0.005	0.01	0.0052	3
Эпюрат	Acetic acid	10×10 ^{-5*}	–	–	–
	Propionic acid	5.4×10 ^{-5*}	3×10 ⁻⁵	6.2×10 ⁻⁵	3
	Butyric acid	15×10 ^{-5*}	–	–	–
Сенсор на основе МИП–Butyric					
Модельный раствор масляной кислоты		0.005	0.01	0.0059	6
Эпюрат	Acetic acid	10×10 ^{-5*}	–	–	–
	Propionic acid	5.4×10 ^{-5*}	–	–	–
	Butyric acid	15×10 ^{-5*}	5×10 ⁻⁵	21×10 ⁻⁵	7

*Данные получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ (хромато-масс-спектрометрический комплекс Agilent Technological 7890B GC Systems)

В ходе работы установлено отсутствие влияния состава «матрицы» на частоту колебаний пьезоэлектрического сенсора на основе молекулярно-импринтированного полимера. Относительное стандартное отклонение не превышает 8%.

Таким образом, на основании результатов установлена возможность применения пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных МИП с отпечатками карбоновых кислот, для определения соответствующих примесей-темплатов. Благодаря своим характеристикам полученные пьезосенсоры позволяют расширить возможности экспрессного определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах получения этилового спирта.

ВЫВОДЫ

1. В предполимеризационных комплексах взаимодействия между темплатом (карбоновой кислотой) и полиаминокислотой осуществляются посредством водородных связей (длина Н-связей от 0.1586 до 0.1925 нм). Несущественное различие энергий взаимодействия ПАК и карбоновых кислот с различной длиной радикала свидетельствует о независимости механизма взаимодействия данных веществ от длины радикала.
2. Методом квантово-химического моделирования установлено, что оптимальное молярное соотношение ПАК и темплата в предполимеризационных комплексах составляет 3:1 для уксусной, пропионовой, масляной кислот и 4:1 для пальмитиновой и олеиновой кислот. Рассчитанные энергии повторного связывания МИП – темплат находятся в пределах от 133.35 до 137.96 кДж/моль, в то время как для полимера сравнения – 31.69 – 32.24 кДж/моль.
3. Структурно-групповой анализ ИК-спектров молекулярно-импринтированных полимеров подтвердил наличие имидных циклов, а также увеличение количества карбоксильных групп по сравнению с полимером сравнения, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы пропускания для МИПов в области валентных колебаний групп С=О. По изотермам сорбции установлено, что МИПы с отпечатками карбоновых кислот на основе полиимида обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к молекулам кислот, чем их полимеры сравнения и лучшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатками масляной кислоты. Для молекулярно-импринтированных полимеров импринтинг-фактор (IF) имеет значение от 3.0 до 15.1 и уменьшается в ряду $IF_{\text{МИП-Butyric}} > IF_{\text{МИП-Palm}} > IF_{\text{МИП-Ole}} > IF_{\text{МИП-Propionic}} > IF_{\text{МИП-Acetic}}$.

4. Разработан способ определения карбоновых кислот в жидких средах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно-импринтированных полимеров, которые были получены в соответствии с результатами квантово-химического моделирования оптимальной структуры предполимеризационного комплекса. Установлено, что МИП-сенсоры обладают избирательностью по отношению к той кислоте, которая была в качестве темплата при получении МИПов. Предел обнаружения для уксусной, пропионовой, масляной кислот составляет $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, для пальмитиновой и олеиновой кислот – $4 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.
5. Пьезоэлектрические сенсоры, модифицированные молекулярно-импринтированными полимерами, апробированы при анализе карбоновых кислот в производственных растворах. Показано, что разность результатов определения кислот в составе продуктов переработки этилового спирта пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. **Као Ньят Линь.** Применение полимера с молекулярными отпечатками на основе полиимида в качестве селективного покрытия пьезосенсора для определения олеиновой кислоты в маслах / **Као Ньят Линь**, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 120 – 126.
2. **Као Ньят Линь.** Синтез полиимида ПМ с молекулярными отпечатками жирных кислот: квантово-химическое моделирование / **Као Ньят Линь**, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 415 – 422.
3. **Као Ньят Линь.** Анализ морфологии поверхности пленок на основе полиимида / **Као Ньят Линь**, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова, М. В. Гречкина, В. Ф. Селеменев // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 53, № 2. – С. 127 – 133.
4. **Као Ньят Линь.** Определение уксусной кислоты в промежуточных фракциях производства этанола модифицированным / **Као Ньят Линь**, М.Г. Акимова, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 30 – 36.
5. **Као Ньят Линь.** Компьютерное моделирование взаимодействий полимер-темплат при получении полиимида ПМ с молекулярными отпечатками жирных кислот / **Као Ньят Линь**, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев // Тезисы докладов VII Всеросс. симп. и школы-конфер. молодых ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» Роль хроматографии в Separation science,

посвященные 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М.С. Цветом. – Сочи, 2018. – С. 154 – 155.

6. **Као Ньят Линь.** Определение центров молекулярного распознавания в полиимиде с молекулярными отпечатками методом компьютерного моделирования / **Као Ньят Линь**, А. Н. Зяблов // Материалы VIII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2018. – Воронеж, 2018, – С. 520.
7. **Као Ньят Линь.** DFT – моделирование полиимида с молекулярными отпечатками / **Као Ньят Линь**, А. Н. Зяблов // Тезисы докладов Третьего Съезда аналитиков России. – Москва, 2017. – С. 287.
8. **Као Ньят Линь.** Квантово-химические расчеты молекулярно-импринтированного полиимида / **Као Ньят Линь**, А. Н. Зяблов // Материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» ИОНИТЫ-2017. – Воронеж, 2017. – С. 272 – 274.
9. **Као Ньят Линь.** Квантово-химическое моделирование полимеров с молекулярными отпечатками жирных кислот / **Као Ньят Линь**, А. Н. Зяблов, О. В. Дуванова, С. А. Соколова // Тезисы докладов XXII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» и XIII Школы молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик, 2015. – С. 72.

Работы 1 – 4 опубликованы в изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ.