

оценка состава сока яблок с использованием метода ЯМР // Плодоводство. 2013. Т.25, № 1. С. 469–480.

3. Cerdan S., Hausen C. A., Johnson R., Inubushi T., Williamson J. R. Nuclear magnetic resonance spectroscopic analysis of myo-inositol phosphates including inositol 1,3,4,5-tetraphosphate // J. Biological chemistry. 1986. V. 261. № 31. P. 14676–14680.

4. Chemical book : [сайт]. URL: [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_87-89-8\\_13CNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_87-89-8_13CNMR.htm) (дата обращения 23.01.2023).

5. BMRB – Biological Magnetic Resonance Bank : [сайт]. URL: [https://bmr.io/metabolomics/mol\\_summary/show\\_data.php?id=bmse000103&whichTab=1](https://bmr.io/metabolomics/mol_summary/show_data.php?id=bmse000103&whichTab=1) (дата обращения 23.01.2023).

6. Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Матвейчук С. В., Каранкевич Е. Г., Агабалаева Е. Д., Решетников В. Н. ЯМР спектроскопия в исследовании водных экстрактов травы пажитника греческого (*Trigonella foenum graecum L.*) // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С 542–546.

УДК: 504.064.3

А.А. Шуба, доц., канд. хим. наук;  
Т.А. Кучменко, зав. кафедрой, проф., д-р хим. наук;  
Р.У. Умарханов, доц., канд. хим. наук (ВГУИТ, г. Воронеж)

## **ОЦЕНКА АДДИТИВНОСТИ РАСЧЕТНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕНСОРОВ С ПОЛИКОМПОЗИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

При современном развитии технологических процессов для обеспечения высокой производительности работ необходима разработка новых устройств и подходов. Одним из перспективных направлений развития устройств для оценки показателей качества в биотехнологии, фармации, пищевом производстве является применение различных типов сенсоров и их массивов. Достаточно дешевыми, с высокой чувствительностью и быстрым временем отклика и регенерации являются пьезокварцевые газовые сенсоры. С их помощью можно быстро, недеструктивно получить информацию о качественном и количественном составе газовой фазы над пробой и по нему оценить свойства анализируемого объекта. При этом создание новых покрытий сенсоров является ключевым фактором, во многом определяющим аналитические характеристики сенсора. Традиционными аналитическими характеристиками пьезокварцевого сенсора являются максимальное изменение частоты его колебания за время сорбции, при использовании массива сенсоров они могут быть объединены в графические образы – «визуальные отпечатки», характеризующиеся

определенной площадью ( $S_{в.о.}$ , Гц·с), которая отражает общее содержание легко летучих веществ в газовой фазе над пробой [1].

Ранее был предложен подход по созданию поликомпозитных покрытий (ПКП) [2], который позволяет минимизировать число сенсоров для решения конкретной задачи и миниатюризировать приборы. Одной из задач при использовании поликомпозитных покрытий является оценка полноты получаемой информации, сопоставимой с информативностью от массива сенсоров.

На первом этапе для оценки полноты получаемой информации необходимо оценить аддитивность получаемых откликов или расчетных на их основе параметров. Цель данной работы – оценить аддитивность величины площади «визуального отпечатка» при анализе летучих соединений пьезосенсорами с поликомпозитными покрытиями. Для достижения цели выбран массив сенсоров с покрытиями различной природы: дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), октилполиэтоксифенол (ТХ-100), полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000), полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен сорбитан-моноолеат (Tween) и сенсоры с поликомпозитными покрытиями на основе этих сорбентов (1/2): ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000, ТХ-100/Tween, ПЭГА/ПДЭГС, ПЭГА/ДЦГ-18-К-6. Поликомпозитные покрытия наносили на электроды пьезорезонатора в оптимальном по массе диапазоне для каждого сорбента с учетом геометрии области нанесения для получения максимального аналитического сигнала сенсора на основе ранее проведенных исследований [2]. В качестве тест-веществ для сорбции пьезосенсорами выбраны уксусная, изомаляновая кислоты, триэтиламин.

Для количественной оценки суммарного содержания летучих веществ в газовой фазе над пробой используют площадь «визуального отпечатка», которая рассчитывается как сумма интегралов под выходными кривыми сигналов сенсоров за время сорбции. Так как площадь «визуального отпечатка» представляет интегральную характеристику микровзвешивания паров веществ чувствительным покрытием, то влияние массы сорбентов на эту величину значимо. Поэтому проверяли аддитивность получаемых значений площадей «визуальных отпечатков» с учетом массы сорбентов в поликомпозитном покрытии. В общем случае площадь «визуального отпечатка» при сорбции паров веществ на сенсорах с поликомпозитными покрытиями ( $S_{в.о.,ПКП}$ ) будет определяться следующей формулой:

$$S_{в.о.,ПКП} = x_1 S_{в.о.,1} + x_2 S_{в.о.,2} + \dots + x_n S_{в.о.,n},$$

где  $x_1, x_2, x_n$  – отношение массы сорбента в поликомпозитном покрытии к массе соответствующего сорбента, для которого получена площадь  $S_{в.о.,1}, S_{в.о.,2}, S_{в.о.,n}$  и т.д.

Проверку аддитивности проводили двумя способами, используя подходы [4]: по 3 $\sigma$ -критерию; по уравнениям зависимости  $S_{\text{в.о.,пкп}}$  от массы сорбентов поочередно.

По первому способу рассчитывали отклонение площади «визуального отпечатка» ( $\Delta S_{\text{в.о.}}$ ) от аддитивной зависимости и сравнивали с критерием 3 $\sigma$ . При ( $\Delta S_{\text{в.о.}}$ ) > 3 $\sigma$  отклонение от аддитивности считали статистически значимым. Кроме того, рассчитывали относительное отклонение от аддитивности площади «визуального отпечатка» ( $\delta S_{\text{в.о.}}$ ), если  $\delta S_{\text{в.о.}}$  > 10 %, то различия в аддитивности статистически значимы. Результаты проверки значимости отклонений от аддитивности по первому способу представлены в табл. 1.

Установлено, что отклонения значений площадей «визуальных отпечатков», полученных с помощью сенсоров с поликомпозиционными покрытиями, от аддитивности статистически значимы для сенсоров с покрытиями ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000, ТХ-100/Tween только для изомаасляной кислоты и триэтиламина соответственно. Это объясняется повышенным сродством сорбентов ДЦГ-18-К-6 и Tween к кислотам и аминам соответственно, и возможным взаимодействием пленки сорбента с парами тест-вещества. Поэтому количественную оценку данных классов веществ в газовой фазе над пробами с помощью этих покрытий можно проводить только с применением сложных математических алгоритмов, где могут быть исследованы неаддитивные зависимости.

**Таблица 1 – Проверка значимости отклонений площади «визуального отпечатка» от аддитивной величины с помощью 3 $\sigma$ -критерия (n=3, P=0,95)**

Состав полипокрытия (1/2)	Отношения масс сорбентов		$S_{\text{во,1}}$ , Гц с	$S_{\text{во,2}}$ , Гц с	$\sum S_{\text{во,1+2}}$ , Гц с	$S_{\text{во,пкп}}$ , Гц с	$\Delta S_{\text{в.о}}$	3 $\sigma$	$\delta S_{\text{в.о}}$	Значимость $\Delta S_{\text{в.о.}}$
	1	2								
ДЦГ-18-К-6/ ПЭГ-2000	0,55	0,37	440*	540	442	458	16	38	4	-
			342	432	348	471	123	150	35	+
ТХ-100/ Tween	0,78	0,72	322	1203	1117	964	153	210	14	+
			644	923	1166	1245	79	136	7	-
ПЭГА/ ПДЭГС	0,95	0,60	830	920	1340	1420	80	187	6	-
			710	1134	1213	1342	129	234	10	-

\* – для каждого поликомпозиционного покрытия значимость оценена по результатам сорбции паров триэтиламина (разбавление в 100 раз, верхняя строка), изомаасляной кислоты (нижняя строка).

Также для оценки отклонения от аддитивного влияния сорбентов в поликомпозиционном покрытии на площадь «визуального отпечатка»

ка» применили 2-й способ из [4]. Для этого исследовали сорбцию разбавленных в 1000 раз паров уксусной кислоты на индивидуальной пленке ПЭГА различных масс, потом на поликомпозиционных покрытиях ПЭГА/ПДЭГС, ПЭГА/ДЦГ-18-К-6, при этом масса второго сорбента оставалась постоянной. Полученные данные по отклонению площади «визуального отпечатка» поликомпозиционного покрытия от аддитивности представлены в табл. 2. Значения площадей «визуальных отпечатков» для пленок ПДЭГС и ДЦГ-18-К-6 в парах уксусной кислоты равны 434 и 526 Гц с соответственно. Установлено, что статистически значимо отклоняются от аддитивности значения площадей «визуальных отпечатков» для поликомпозиционного покрытия ПЭГА/ДЦГ-18-К-6, что свидетельствует о возможном взаимодействии пленок сорбентов друг с другом или с парами сорбата.

**Таблица 2 – Проверка значимости отклонений площади «визуального отпечатка» от аддитивной величины с помощью зависимостей от массы сорбента (n=3, P=0,95)**

Масса сорбента в покрытии, мкг			С <sub>в.о.</sub> , Гц с	Регрессионные коэффициенты		R <sup>2</sup>
ПЭГА	ПДЭГС	ДЦГ-18-К-6		a	b	
5,6	-	-	690	395 ± 40	56 ± 19	0,98
7,5	-	-	853			
12,6	-	-	1102			
5,5	-	4,8	1123	-122 ± 43	236 ± 89	0,99
7,5	-	4,7	1722			
11,6	-	4,9	2603			
5,6	10,4	-	1305	618 ± 60	120 ± 65	0,99
10,2	9,8	-	1799			
13,1	10,7	-	2213			

Влияние ПДЭГС на сорбцию уксусной кислоты поликомпозиционным покрытием аддитивно. При аддитивной сорбции паров веществ на поликомпозиционных покрытиях возможна оценка относительного содержания веществ (ω, %) в газовой фазе методом простой нормировки с учетом кинетики сорбции веществ. Из проведенных исследований можно также сделать вывод, что поликомпозиционные покрытия аддитивно сорбируют те вещества, для которых чувствительность микровзвешивания на используемых сорбентах близка.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда  
грант № 22-76-10048*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кучменко Т. А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.

2. Shuba, A.; Kuchmenko, T.; Umarkhanov, R. Piezoelectric Gas Sensors with Polycomposite Coatings in Biomedical Application. *Sensors* 2022, 22, 8529. <https://doi.org/10.3390/s22218529>.

3. Шуба А. А. Оценка состояния биопроб по результатам детектирования массивом пьезосенсоров легколетучих аминов различного строения и алифатических кислот. Дис... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. универ. инж. техн., 2013. 235 с.

4. Вершинин В. И., Цюпко Т. Г., Власова И. В. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей // *Методы и объекты химического анализа*. 2010. Т. 5, № 4. С. 226-234.