



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.27.-8

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11571

Оценка возможности прогноза и регуляции сорбционных свойств композитных покрытий пьезокварцевых сенсоров

Анастасия Александровна Шуба^{1✉},

Татьяна Анатольевна Кучменко^{1,2}, Руслан Умарханович Умарханов¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
an-mishina@yandex.ru[✉]

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
Москва, Россия

Аннотация. В настоящее время бурно развивается направление синтеза и применения новых соединений в качестве сорбентов, в том числе при создании сенсоров. Для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик в сочетании с чувствительностью и селективностью используют различные подходы для создания композитных покрытий сенсоров. Изучение сорбционных процессов лежит в основе создания и разработки аналитического применения газовых сенсорных систем, в том числе на основе пьезокварцевых резонаторов. При разработке новых покрытий для дальнейшего успешного их аналитического применения актуальным является создание модели или теории прогноза их сорбционных свойств. Поэтому работа посвящена оценке возможности прогнозирования сорбционных свойств композитных покрытий пьезокварцевых сенсоров на основе сорбентов различной природы.

В качестве сорбентов для формирования сорбционных пленок и композитных покрытий (в соотношении 1:1 по массе, обозначение (сорбент1+сорбент2)) на поверхности электродов пьезокварцевых резонаторов (ПКР) с базовой частотой колебания 14,0 МГц использовали вещества различной природы (хитозан, 18-краун-6, аморфный оксид кремния, ланолин, дигидрокверцетин, углеродные нанотрубки, концентрат мицеллярного казеина (КМК)). Исследование сорбции соединений на индивидуальных и композитных покрытиях сенсоров проводили в статическом режиме на приборе «МАГ-8». В качестве сорбционных свойств покрытий рассчитывали характеристики, отражающие эффективность (удельная массовая чувствительность) и кинетику (коэффициент десорбции, скорость сорбции) сорбции веществ. Для прогнозирования сорбционных свойств покрытий применяли метод проекций на латентные структуры. В результате исследований подтверждено ранее установленное влияние степени дисперсности сорбента на массовую чувствительность микровзвешивания паров веществ – с увеличением размера частиц удельная массовая чувствительность возрастает. Показано, что наблюдается увеличение удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ композитными покрытиями (КМК+стабилизирующий сорбент) при увеличении сродства стабилизирующего сорбента к парам воды. При этом с увеличением длины углеводородного радикала на C₂H₅- в гомологических рядах карбоновых кислот и спиртов скорость возрастания удельной массовой чувствительности микровзвешивания увеличивается на порядок. Также с ростом полярности сорбируемых соединений скорость сорбции возрастает на всех композитных покрытиях (КМК+стабилизирующий сорбент). Установлено, что удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров веществ на композитных покрытиях на основе хитозана увеличивается для паров летучих соединений с небольшим углеводородным радикалом при увеличении сродства сорбента к воде. Также с ростом полярности молекул сорбатов скорость сорбции на всех композитных покрытиях на основе хитозана уменьшается, что согласуется с изменением скорости сорбции на его индивидуальной пленке. Предложен подход для оценки сорбционных характеристик композитных покрытий на основе рассмотренных типов сорбентов с определением коэффициентов методом регрессии на латентные структуры с погрешностью 5%. Рассмотренные тенден-



ции в изменении сорбционных свойств покрытий в зависимости от различных факторов возможно использовать при создании композитных покрытий газовых пьезосенсоров с заданными сорбционными свойствами.

Ключевые слова: пьезокварцевый сенсор, сорбент, композитное покрытие, сорбция, летучие соединения, массовая чувствительность, кинетика сорбции, проекция на латентные структуры.

Благодарности: работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-76-10048.

Для цитирования: Шуба А.А., Кучменко Т.А., Умарханов Р.У. Оценка возможности прогноза и регуляции сорбционных свойств композитных покрытий пьезокварцевых сенсоров // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 4. С. 630-641.* [https://doi.org/ 10.17308/sorpchrom.2023.23/11571](https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11571)

Original article

Assessment of the possibility of the prediction and regulation of sorption properties of composite coatings of piezoquartz sensors

Anastasiya A. Shuba¹✉, Tatiana A. Kuchmenko^{1,2}, Ruslan U. Umarchanov¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia, an-mishina@yandex.ru✉

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. The synthesis and application of new compounds as sorbents, including in the creation of sensors, is rapidly developing. To ensure high performance characteristics in combination with sensitivity and selectivity, various approaches are used to create composite sensor coatings. The study of sorption processes is the basis for the creation and development of analytical application of gas sensor systems, including those based on piezoquartz resonators. When developing new coatings for their further successful analytical application, it is important to create a model or theory for predicting their sorption properties. Therefore, the study is devoted to assessing the possibility of predicting the sorption properties of composite coatings of piezoquartz sensors based on sorbents of various natures.

As sorbents for the formation of sorption films and composite coatings (in the ratio of 1: 1 by weight, designation (sorbent1+sorbent2)) on the electrode surface of piezoquartz resonators (PCR) with a base oscillation frequency of 14.0 MHz, substances of different nature (chitosan, 18-crown-6, amorphous silicon oxide, lanolin, dihydroquercetin, carbon nanotubes, micellar casein concentrate (MCC)) were used. The study of sorption of compounds on individual and composite coatings of sensors was carried out in static mode using a MAG-8 device. As the sorption properties of coatings, the characteristics reflecting the efficiency (specific mass sensitivity) and kinetics (desorption coefficient, sorption rate) of the sorption of substances were calculated. The method of projections onto latent structures was used for the prediction of the sorption properties of coatings. As a result of the research, the previously established influence of the degree of dispersion of the sorbent on the mass sensitivity of the micro-weighing of vapours of substances was confirmed, with an increase in particle size, the specific mass sensitivity increased. It has been shown that an increase in the specific mass sensitivity of the microweighing of substance vapours using composite coatings (MCC + stabilizing sorbent) was observed with an increase in the affinity of the stabilizing sorbent for water vapour. Moreover, with an increase in the length of the hydrocarbon radical by C₂H₅- in a homologous series of carboxylic acids and alcohols, the rate of increase in the specific mass sensitivity of microweighing increased by an order of magnitude. Also, with an increasing polarity of sorbed compounds, the sorption rate increased on all composite coatings (MCC + stabilizing sorbent). It has been established that the specific mass sensitivity of the microweighing of substance vapours on chitosan-based composite coatings increased for vapours of volatile compounds with a small hydrocarbon radical with increasing affinity of the sorbent for water. Also, with an increasing polarity of sorbate molecules, the rate of sorption on all composite coatings based on chitosan decreased, which is consistent with the change in the rate of sorption on its individual film. An approach was proposed for assessing the sorption characteristics of composite coatings based on the considered types of sorbents with the determination of coefficients using the regression method on latent structures with an error of 5%. The considered trends in changes in the sorption properties of coatings depending on various factors can be used to create composite coatings of gas piezosensors with specified sorption properties.

Keywords: piezoquartz sensor, sorbent, composite coating, sorption, volatile compounds, mass sensitivity, sorption kinetics, projection onto latent structures.



Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the Russian Science Foundation grant No. 22-76-10048.

For citation: Shuba A.A., Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U. Assessment of the possibility of the prediction and regulation of sorption properties of composite coatings of piezoquartz sensors. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(4): 630-641. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11571>

Введение

В настоящее время бурно развивается направление синтеза и применения новых соединений в качестве сорбентов, в том числе при создании сенсоров. Для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик в сочетании с чувствительностью и селективностью используют различные подходы для создания композитных покрытий сенсоров [1]. Изучение сорбционных процессов лежит в основе создания и разработки аналитического применения газовых сенсорных систем. Для анализа газовых сред с помощью сенсорных технологий широко применяются полупроводниковые материалы на основе оксидов, полимеров, углеродных наноматериалов и других гетероструктур [2]. Также одним из развивающихся направлений является применение химических конденсаторов [3], нановолокон из золота [4], марганца [5], оксидов металлов [6], твердотельных газовых сенсоров [7].

Цель работы – оценить возможность прогнозирования сорбционных свойств композитных покрытий пьезокварцевых сенсоров на основе сорбентов различной природы.

Экспериментальная часть

В качестве сорбентов для формирования сорбционных пленок и композитных покрытий на поверхности электродов пьезокварцевых резонаторов (ПКР) с базовой частотой колебания 14.0 МГц использовали вещества различной природы, их характеристики указаны в табл. 1. Растворители сорбционных фаз (толуол, этанол, хлороформ) применяли классификации «ч.д.а» (РеаХим, Россия). Все хроматографические фазы приобретены в

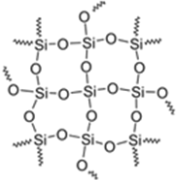
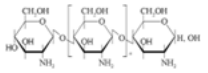
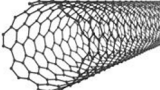
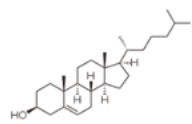
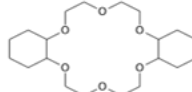
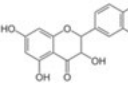
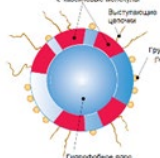
фирме «Alfa Aesar», США; УНТ представлены научной группой проф. Гражулене С.С. (Институт Особо чистых материалов РАН, Черноголовка), хитозан (ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, лаборатория проф. Варламова В.П.), концентрат мицеллярного казеина (КМК) (АО «Молвест»). Электроды ПКР предварительно обезжиривали растворителем (ацетон, хлороформ), высушивали в сушильном шкафу и далее наносили покрытия. Композитные покрытия на основе КМК и хитозана с другими сорбентами (КМК+сорбент или хитозан+сорбент) формировали из смеси растворов сорбентов в соотношении по массе 1:1 методом напыления с предварительной фильтрацией размера частиц дисперсной системы или капле раствора [12]. Массу полученных покрытий рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [13], которая в зависимости от природы сорбента составила от 4 до 25 мкг.

В качестве тест-веществ для оценки характеристик сорбционных покрытий выбраны различные классы летучих органических соединений: спирты (этанол, бутанол, изобутанол, изопентанол), кетоны (ацетон, бутанон-2), этилацетат, ацетальдегид, карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, масляная), вода (ч.д.а. ООО «Реахим»).

Исследование сорбции соединений на индивидуальных и композитных покрытиях сенсоров проводили на приборе «МАГ-8» (ООО «Сенсорика – Новые Технологии», Россия). В специальном программном обеспечении фиксировали: частоту колебания пьезосенсора до сорбции вещества, изменение частоты колебания пьезосенсора при сорбции органического соединения с шагом в 1 с – хроночастотограмма, по которой определяли максимальное изменение сигнала сенсора

Таблица 1. Характеристики сорбентов модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов

Table 1. Characteristics of sorbents modifiers of electrodes of piezoquartz resonators

№	Наименование	Структурная формула	Растворитель	Аббревиатура	Категория
1	Аморфный оксид кремния		этанол	АОК	Мелкодисперсный, гидрофильный
2	Хитозан		водно-этанольный раствор	-	Полимерный, вязкий, гидрофильный
3	Многослойные углеродные нанотрубки		хлороформ	УНТ	Мелкодисперсный, гидрофобный
4	Ланолин (сложный состав из смеси стероидов, основной компонент - холестерин)	Основной компонент 	хлороформ	-	Полимерный, вязкий, гидрофобный
5	18-краун-6		толуол	18К6	Макромолекулярный, вязкий, гидрофильный
6	Дигидрокверцетин		этанол	ДГК	Макромолекулярный, гидрофильный
7	Концентрат мицеллярного казеина		этанол	КМК	Макромолекулярный, дисперсный, гидрофильный

(ΔF_{max} , Гц) за время сорбции, время достижения максимального сигнала от момента начала сорбции, сигналы на выбранных секундах сорбции. Для расчета сорбционных характеристик и статистического анализа данных сорбцию индивидуальных соединений на пленках сорбентов и композитных покрытий проводили не менее трех раз.

В качестве сорбционных свойств покрытий рассчитывали характеристики, отражающие эффективность и кинетику сорбции веществ. Выбранные характеристики рассчитываются по выходным кривым, регистрируемым в специальном

программном обеспечении прибора, которые в полной мере отражают особенности сорбции веществ, а именно:

1. удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров веществ (S_m^{yD} , Гц·см³/мкг²) [11]:

$$S_m^{yD} = \Delta F_{max} / m_{пл} \cdot c, \quad (1)$$

где ΔF_{max} – максимальное изменение частоты колебания сенсора при сорбции вещества, Гц, c – концентрация паров органических соединений в ячейке детектирования, мкг/см³ (рассчитанная по уравнению Антуана); $m_{пл}$ – масса пленки, мкг;

2. коэффициент десорбции γ :

$$\gamma = \frac{\Delta F_{max}}{\Delta F_{80c}}, \quad (2)$$

где ΔF_{80c} – изменение частоты колебания сенсора на 80 с сорбции вещества, Гц;

3. Скорость сорбции до достижения максимального сигнала ν , Гц/с:

$$\nu = \frac{\Delta F_{max}}{\tau_{max}}, \quad (3)$$

где τ_{max} – время достижения максимального изменения частоты колебания сенсора за весь период измерения, Гц;

Обработку экспериментальных данных и расчет статистических параметров, метод проекций на латентные структуры проводили в программе MS Excel (настройка Chemotrix-Add-in).

Обсуждение результатов

Одним из главных факторов, определяющих сорбционные свойства покрытия газовых сенсоров, является природа сорбентов. Поэтому на примере КМК и хитозана (дисперсного и полимерного сорбентов соответственно) и композитных покрытий на их основе рассмотрим особенности их сорбционных свойств.

Влияние степени дисперсности сорбента. Рассмотрим влияние степени дисперсности или размера частиц на сорбционные свойства покрытий на примере концентрата мицеллярного казеина (рис. 1). В последнее время в сенсорике бурно развивается направление на стыке химических и биологических сенсоров, когда для создания покрытий для анализа газовых фаз используют биологически активные соединения (например, антимикробные пептиды, аптамеры) [14-15], которые достаточно устойчивы во внешней среде и, в тоже время, проявляют повышенное сродство к метаболитам в биологических объектах (бактерии, пищевые продукты, биопробы человека или животного).

Особенностью применения таких сорбентов является невозможность обработки их растворов ультразвуком, так как разрушается их нативная структура, которая может привести к деструкции мицелл. Поэтому для формирования покрытий из таких сорбентов можно применять метод напыления из водно-этанольной

суспензии с предварительным фильтрованием по размеру мицелл. Водно-этанольные растворы используют, чтобы частично гидратировать мицеллу и придать ей гидрофильные свойства при этом не допустить гидролиза и размножения патогенных микроорганизмов, которые из воздуха могут попадать в концентрат. Эксплуатационные и некоторые сорбционные характеристики покрытий на основе концентрата мицелл казеина были рассмотрены ранее [12].

Установлено, что с увеличением размера мицелл казеина в покрытии массовая удельная чувствительность микровзвешивания паров веществ возрастает. При этом возрастание тем сильнее, чем больше разветвленность в строении аналита. Так при размере мицелл менее 10 мкм массовая чувствительность веществ минимальна с повышенным сродством к веществам с изомерным углеводородным радикалом. При увеличении размера мицелл в покрытии различия в эффективности сорбции веществ увеличивается и при достижении размера 100 мкм массовая чувствительность микровзвешивания паров веществ значительно различается для многих соединений. Однако, адгезия крупных частиц к поверхности электродов ПКР меньше, следовательно, покрытие с крупными частицами будет менее устойчиво во времени. Это подтверждается экспериментальными данными эксплуатационных характеристик сенсоров с пленками из КМК [12]. Поэтому исследовали влияние различных по природе сорбентов на сорбционные свойства композитных покрытий на основе КМК. Для изучения взяты различные сорбенты, как нерастворимые в растворителях (оксид кремния, углеродные нанотрубки), так и образующие полимерные вязкоупругие пленки (ланолин, хитозан). Выбранные сорбенты также отличаются по своей полярности и способности растворяться в воде: ланолин, УНТ относятся к гидрофобным сорбентам, АОК, хитозан – к гидрофильным.

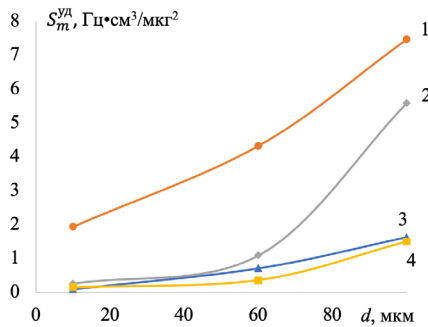


Рис. 1. Зависимость массовой удельной чувствительности покрытий (S_m^{yD}) из КМК от размера мицелл казеина (d , $\mu\text{м}$) к парам веществ: 1 – изопентанол, 2 – этилацетат, 3 – муравьиная кислота, 4 – бутанон-2.

Fig. 1. Dependence of mass specific sensitivity of MCC coatings (S_m^{yD}) on the size of casein micelles (d , $\mu\text{м}$) to vapours of substances: 1 – isopentanol, 2 – ethyl acetate, 3 – formic acid, 4 – butanone-2.

Влияние природы сорбента при стабилизации покрытия. Влияние природы стабилизирующего сорбента (СС) оценивали по величине удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ (рис. 2).

Установлено, что наблюдается увеличение массовой удельной чувствительности микровзвешивания паров веществ при увеличении сродства стабилизирующего сорбента к парам воды. Для пленок из углеродных нанотрубок, хитозана удельная массовая чувствительность к парам воды различается незначительно, и для пленки с ланолином она минимальна, а для пленки с аморфным оксидом кремния – максимальна. При этом, если рассматривать летучие соединения с различными функциональными группами и одинаковым углеводородным радикалом, то наиболее резкое увеличение характерно для паров масляной кислоты (карбокисильная группа). Менее значительные

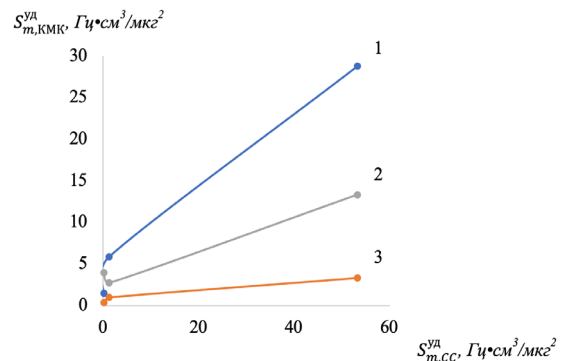


Рис. 2. Зависимость удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ (1 – масляная кислота, 2 – бутанон-2, 3 – бутанол) для композитных покрытий с КМК ($S_{m, \text{КМК}}^{yD}$) от удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров воды сенсорами с индивидуальными пленками стабилизирующих сорбентов ($S_{m, \text{СС}}^{yD}$).

Fig. 2. Dependence of the specific mass sensitivity of microweighing of vapours of substances (1 – butyric acid, 2 – butanone-2, 3 – butanol) for composite coatings with CMC ($S_{m, \text{КМК}}^{yD}$) on the specific mass sensitivity of microweighing of water vapour by sensors with individual films of stabilizing sorbents ($S_{m, \text{СС}}^{yD}$).

изменения характерны для бутанона-2 (карбонильная группа), и практически незначительное увеличение массовой чувствительности характерно для бутанола (гидроксильная группа). Аналогичная тенденция характерна и для остальных тест-веществ, однако степень возрастания различается в зависимости от функциональной группы и разветвленности углеводородного радикала (табл. 2).

Установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала на C_2H_5 - в гомологических рядах карбоновых кислот и спиртов скорость возрастания массовой чувствительности микровзвешивания с увеличением полярности сорбента увеличивается на порядок. При этом гомологи (изобутанол, изопентанол) с разветвленным углеводородным радикалом также имеют на порядок выше скорость возрастания массовой чувствитель-

Таблица 2. Угловые коэффициенты регрессионных прямых (β) для зависимостей удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ для пленок КМК с различными по природе стабилизирующими сорбентами от удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров воды сенсорами с индивидуальными пленками стабилизирующих сорбентов

Table 2. Slope ratios of regression lines (β) for the dependences of the specific mass sensitivity of the microweighing of vapours of substances for MCC films with stabilizing sorbents of different nature on the specific mass sensitivity of the microweighing of water vapour by sensors with individual films of stabilizing sorbents

Вещество	β	Вещество	β	Вещество	B
Муравьиная кислота	0.0025	Этанол	0.0092	Изобутанол	0.186
Уксусная кислота	0.0185	Бутанол	0.0508	Изопентанол	0.539
Масляная кислота	0.479	Гексанол	0.345	Ацетон	0.0019
Ацетальдегид	0.0313	Этилацетат	0.0094	Бутанон-2	0.189

ности, что в целом соответствует тенденции изменения массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ на пленках стабилизирующих сорбентов. Аномально высокие значения скорости возрастания массовой чувствительности для ацетальдегида, по-видимому, связана, с высокой избирательностью композитной пленки КМК+АОК к его парам из-за стерической доступности карбонильной группы для взаимодействия. Следовательно, при создании композитной пленки с новыми сорбционными свойствами необходимо сочетание сорбентов различной природы и полярности (например, ланолин+КМК), при сочетании сорбентов с одинаковыми свойствами (например, АОК+КМК) могут наблюдаться аномалии при сорбции летучих соединений близкой полярности и доступности полярного фрагмента аналита для взаимодействия. Сорбционные свойства композитной пленки на основе сорбента с высокой дисперсностью будут в значительной степени определяться свойствами стабилизирующего сорбента. Увеличение гидрофильности и полярности используемого сорбента в композитном покрытии приведет к увеличению сорбционных характеристик для молекул, способных к поляризации и образованию водородных связей. Применение гидрофобных сорбентов способствует увеличению массовой чувствительности

микровзвешивания соединений, сорбирующихся преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий.

При изучении кинетики сорбции веществ коэффициент десорбции характеризует быстроту взаимодействия вещества с сорбентом и степень десорбции вещества за время измерения, то есть фактически оценивает скорость самопроизвольной регенерации покрытия. Чем больше коэффициент десорбции, тем быстрее происходит взаимодействие и раньше начинается процесс десорбции вещества в закрытой ячейке детектирования. Значения коэффициента десорбции близкие к 1 характеризуют накопительную сорбцию вещества или достижение процесса сорбционно-десорбционного равновесия с отсутствием самопроизвольной десорбции.

Для композитных покрытий на основе КМК установлено, что коэффициент десорбции паров масляной кислоты уменьшается с увеличением коэффициента десорбции паров воды на пленках сорбентов в ряду ланолин<УНТ<хитозан<АОК (рис. 3). Следовательно, на покрытиях КМК с хитозаном и АОК наблюдается стабилизация сорбции паров масляной кислоты, что является уникальным для данных покрытий и, по-видимому, связано с высоким сорбционным сродством всех сорбентов к парам масляной кислоты. При этом для паров бутанола и бутанона-2 коэффициент десорбции растет,

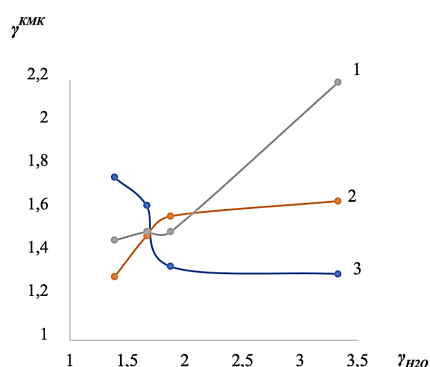


Рис. 3. Зависимость коэффициента десорбции тест-веществ (1 – бутанон-2, 2 – бутанол, 3 – масляная кислота) на композитных покрытиях с КМК ($\gamma^{\text{КМК}}$) от коэффициента десорбции паров воды ($\gamma^{\text{H}_2\text{O}}$) сенсорами с индивидуальными пленками стабилизирующих сорбентов.

Fig. 3. Dependence of the desorption coefficient of test substances (1 – butano-2, 2 – butanol, 3 – butyric acid) on composite coatings with CMC (γ^{CMC}) on the water vapour desorption coefficient ($\gamma^{\text{H}_2\text{O}}$) by sensors with individual films of stabilizing sorbents.

кроме того, для бутанона-2 рост значительный. Из этого следует, что при равной длине углеводородного радикала с ростом полярности соединения будет наблюдаться увеличение скорости самопроизвольной десорбции соединения при использовании более гидрофильного сорбента в композитном покрытии.

Другой важной кинетической характеристикой является скорость сорбции веществ на покрытиях, которая отражает природу соединения и может быть использована для расчета кинетических критериев для идентификации соединений по сигналам сенсоров. Для рассматриваемых покрытий на основе КМК рассчитанные значения скорости сорбции веществ представлены на рис. 4.

Установлено, что с ростом полярности сорбируемых соединений скорость сорбции возрастает на всех композитных покрытиях. При этом резкое увеличение

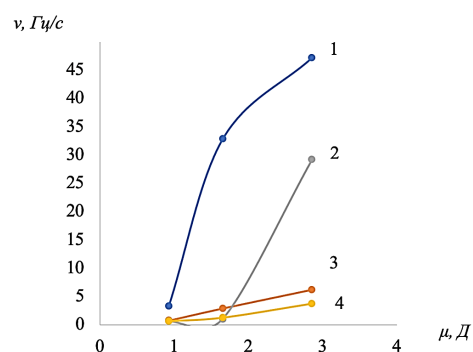


Рис. 4. Зависимость скорости сорбции (v , Гц/с) тест-веществ до достижения максимального сигнала для сенсоров с композитными покрытиями (1 – КМК+АОК, 2 – КМК+ланолин, 3 – КМК+хитозан) и индивидуальным покрытием из КМК (4) от дипольного момента (μ , Д) сорбируемых органических веществ с углеводородным радикалом C_4 .

Fig. 4. Dependence of sorption rate (v , Hz/s) of test substances until the maximum signal is achieved for sensors with composite coatings (1 – MCC+AOK, 2 – MCC+lanoлин, 3 – MCC+chitosan) and individual MCC coating (4) from the dipole moment (μ , D) of sorbed organic substances with hydrocarbon radical C_4 .

скорости сорбции на покрытиях на основе ланолина и АОК связано сонаправленным ростом скорости сорбции веществ на индивидуальных пленках сорбентов, входящих в композитное покрытие, а увеличение скорости сорбции на покрытии КМК+хитозан определяется вероятно влиянием мицелл казеина, так как на пленке хитозана скорость сорбции этих веществ уменьшается.

Влияние природы сорбента при формировании композитного покрытия из вязких сорбентов. Рассмотрим подробнее влияние взаимодействия сорбентов в композитном покрытии при использовании полимерного сорбента (хитозана) в сочетании с другими типами сорбентов на примере 18 краун-6, АОК и дигидрокверцетина. Эти сорбенты являются полярными гидрофильными соединениями, следовательно возможно взаимодействие между хитозаном и этими сорбентами с

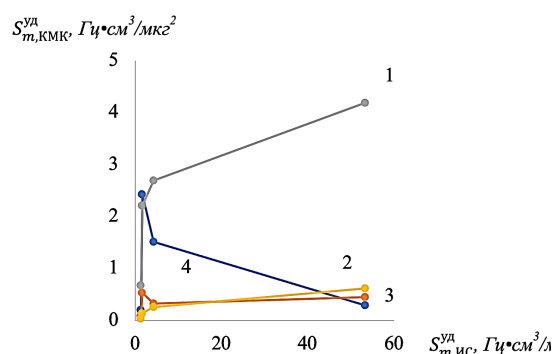


Рис. 5. Зависимость удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ (1 – уксусная кислота, 2 – этанол, 3 – бутанол, 4 – изобутанол) для композитных пленок хитозана ($S_{m,ХИТ}^{уд}$) с различными по природе сорбентами от удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров воды сенсорами с индивидуальными пленками сорбентов ($S_{m,ИС}^{уд}$).

Fig. 5. Dependence of the specific mass sensitivity of microweighing of vapours of substances (1 – acetic acid, 2 – ethanol, 3 – butanol, 4 – isobutanol) for chitosan composite films ($S_{m,ХИТ}^{уд}$) with sorbents of different nature from the specific mass sensitivity of microweighing of water vapour by sensors with individual films of sorbents ($S_{m,ИС}^{уд}$).

возникновением уникальных сорбционных свойств композитных покрытий на их основе. Результаты оценки удельной массовой чувствительности композитных покрытий, представлены на рис. 5. Установлено, что удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров веществ на композитных покрытиях больше, чем на пленке хитозана. С ростом сродства сорбента к воде увеличивается удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров летучих соединений с небольшим углеводородным радикалом (ацетальдегид, уксусная кислота, этанол, этилацетат) (рис. 5). При этом максимальный рост наблюдается для уксусной кислоты, что возможно связано с большей гидрофильностью карбоксильной группы по сравнению с другими функциональными группами. Для

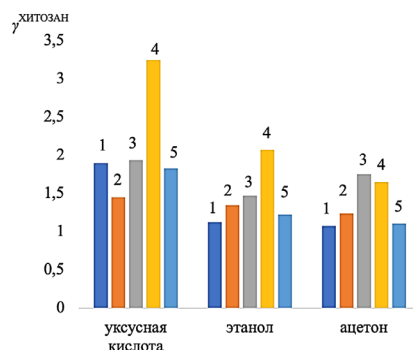


Рис. 6. Коэффициенты десорбции ($\gamma^{ХИТОЗАН}$) тест-веществ на композитных покрытиях: 1 – 18К6+хитозан, 2 – КМК+хитозан, 3 – ДГК+хитозан, 4 – ОАК+хитозан и пленке хитозана (5).

Fig. 6. Desorption coefficients ($\gamma^{ХИТОЗАН}$) of test substances on composite coatings: 1 – 18К6+chitosan, 2 – CMC+chitosan, 3 – ДНА+chitosan, 4 – UAC+chitosan and chitosan film (5).

паров масляной кислоты, и спиртов изомерного строения характерна обратная тенденция – уменьшение массовой чувствительности при увеличении гидрофильности одного из сорбентов в композитном покрытии. Для остальных изученных паров веществ, например, бутанол, характерно практически постоянная массовая чувствительность микровзвешивания композитных покрытий независимо от сродства сорбентов к воде.

При изучении кинетики сорбции веществ на композитных покрытиях на основе хитозана установлено, что коэффициенты десорбции для паров карбоновых кислот и этилацетата изменяются одинаково при изменении сорбента в композитном покрытии (рис. 6), при этом добавление КМК приводит к уменьшению коэффициента десорбции, а добавление ОАК, напротив, к его увеличению, что связано

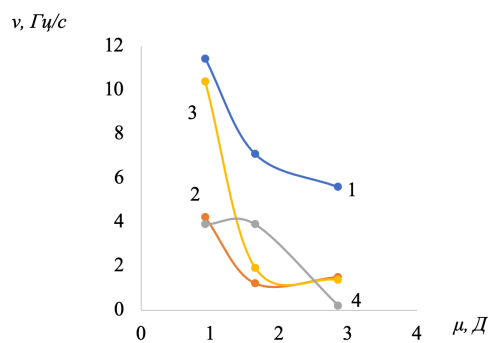


Рис. 7. Зависимость скорости сорбции (v , Гц/с) тест-веществ до достижения максимального сигнала для сенсоров с композитными покрытиями (1 – АОК+хитозан, 2 – 18К6+хитозан, 3 – ДГК+хитозан) и пленкой хитозана (4) от дипольного момента (μ , Д) сорбируемых органических веществ с углеводородным радикалом C_4 .

Fig. 7. Dependence of sorption rate (v , Hz/s) of test substances until the maximum signal is achieved for sensors with composite coatings (1 – AOC + chitosan, 2 – 18K6 + chitosan, 3 – DHA + chitosan) and chitosan film (4) from the dipole moment (μ , D) of sorbed organic substances with hydrocarbon radical C_4 .

с особенностями сорбции этих соединений на этих сорбентах. Коэффициенты десорбции на покрытия хитозан+АОК также увеличиваются при сорбции спиртов, по сравнению с коэффициентами десорбции для других покрытий, что объясняется, вероятно, сродством взаимодействия гидрофильных сорбатов на гидрофильном покрытии.

Для паров кетонов и ацетальдегида характерен одинаковый коэффициент десорбции на покрытиях 18К6+хитозан и АОК+хитозан (рис. 6), что возможно связано с электронным сопряжением карбонильной группы с центрами электронной плотности в молекуле дигидрохверцетина и ксерогеля оксида кремния. Также оценены скорости сорбции веществ на этих композитных покрытиях (рис. 7).

Установлено, что с ростом полярности молекул сорбатов скорость сорбции на всех композитных покрытиях уменьшается, что согласуется с изменением скорости сорбции на пленке хитозана, и наиболее резко падает для покрытия ДГК+хитозан, что возможно связано с взаимодействием дигидрохверцетина и хитозана с образованием внутренних ассоциатов.

Прогнозирование сорбционных характеристик композитных покрытий. Для

оценки сорбционных характеристик композитных покрытий возможно использовать линейную комбинацию сорбционных свойств индивидуальных сорбентов с поправкой на особенности взаимодействия сорбентов в покрытии и/или с аналитом при сорбции. Рассмотрим этот подход на примере расчета удельной массовой чувствительности микровзвешивания паров веществ ($S_m^{теор}$) по формуле:

$$S_m^{теор} = x_1 S_{m,1} + x_2 S_{m,2} + x_3 S_{m,1} \cdot S_{m,2} + B \quad (4)$$

где x_1, x_2, x_3 – регрессионные коэффициенты, отражающие массовые доли индивидуальных покрытий 1 и 2 в композитном покрытии (1/2), $S_{m,1(2)}$ – удельная массовая чувствительность пьезосенсоров с индивидуальными сорбентами (1 и 2) в парах вещества, B – свободный член, учитывающий возможность взаимодействия сорбентов в покрытии и его природу. Значения регрессионных коэффициентов можно найти различными методами. Мы использовали метод регрессии на латентные структуры (РЛС). Результаты определения регрессионных коэффициентов для некоторых изучаемых покрытий представлены в табл. 3. Ошибка прогноза массовой чувствительности составляет менее 5%. Данные модели могут

Таблица 3. Параметры регрессионных моделей прогноза сорбционных свойств композитных покрытий

Table 3. Parameters of regression models for predicting the sorption properties of composite coatings

Покрытие (1+2)	Регрессионные коэффициенты для первого фактора				R ²	RMSE
	B	x ₁	x ₂	x ₃		
Хитозан+ДПК	-0.040	2.47	0.839	0.719	0.82	1.51
18К6+хитозан	-0.208	0.183	2.38	1.48	0.89	2.38
Хитозан+АОК	0.357	7.86	-0.022	-0.580	0.71	1.50

быть применены для прогнозирования сорбционных свойств покрытий с применением сходных по сорбционным характеристиками сорбентов. Например, модель для покрытия 18-краун-6+хитозан может быть применена для расчета массовой удельной чувствительности покрытия поли-N-винилпирролидон+хитозан при том же массовом соотношении сорбентов. В этом случае погрешность предсказания для некоторых соединений увеличивается до 35%. В дальнейшем возможно объединение частных моделей в глобальную модель, подходящую для прогноза сорбционных свойств композитных покрытий с произвольным выбором сорбентов.

Заключение

В статье рассмотрены сорбционные характеристики композитных покрытий пьезокварцевых сенсоров на основе концентрата мицеллярного белка и хитозана в сравнении с индивидуальными покрытиями и в зависимости от природы второго сорбента, входящего в композитное

Список литературы/References

1. Combinatorial Methods for Chemical and Biological Sensors, ed. RA Potyrailo and VM Mirsky. 2009: 135.
2. Nikolic MV, Milovanovic V, Vasiljevic ZZ, Stamenkovic Z. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application. *Sensors*. 2020; 20(22): 6694. <https://doi.org/10.3390/s20226694>
3. Blue R., Uttamchandani D. Capacitors as a versatile platform for miniature gas and vapor sensors. *Meas. Sci. Technol.* 2017; 28: 022001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/28/2/022001>

покрытие. Изучено влияние дисперсности сорбента и природы сорбентов на эффективность и кинетику сорбции веществ при формировании их на основе полимерного или дисперсного сорбентов. Предложен подход для оценки сорбционных характеристик композитных покрытий на основе рассмотренных типов сорбентов с определением коэффициентов методом регрессии на латентные структуры. Рассмотренные тенденции в изменении сорбционных свойств покрытий в зависимости от различных факторов возможно использовать при создании композитных покрытий газовых пьезосенсоров с заданными сорбционными свойствами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

4. Sadeghian R.B., Kahrizi M. A novel miniature gas ionization sensor based on freestanding gold nanowires. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2007; 137(2): 248-255. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.03.010>
5. Savaloni H., Savari R., Abbasi S. Application of Mn nano-flower sculptured thin films produced on interdigitated pattern as cathode and anode electrodes in field ionization gas sensor. *Current Applied Physics*. 2018; 18(8): 869-878. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.04.017>
6. Sichani S.B., Nikfarjam A., Hajghassem H. A novel miniature planar gas



ionization sensor based on selective growth of ZnO nanowires. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 1: 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.01.024>

7. Lagutin, A.S., Vasil'ev, A.A. Solid-State Gas Sensors. *J Anal Chem*. 2022; 77: 131-144. <https://doi.org/10.1134/S1061934822020083>

8. Kuchmenko T.A. Metod p'ezokvarcevoogo mikrosvzeshivaniya v gazovom organi-cheskom analize. Dis...d-ra. him. nauk. Voronezh, 2003. 473 p. (In Russ.)

9. Kuchmenko T.A., Asanova Y.A., Molchanov V.I. Effect of solvent on the adsorption of benzene vapors by dicyclohexane-18-crown-6 thin films. *J Anal Chem*. 2009; 64: 354-360. <https://doi.org/10.1134/S1061934809040066>

10. Karlov P.A., Kuchmenko T.A. Izuchenie sorbtsionnykh svoystv modifitsirovannykh MUNT k param organicheskikh soedineniy. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022; 22(4): 512-522. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10606> (In Russ.)

11. Shuba, Anastasiia, Tatiana Kuchmenko, and Ruslan Umarkhanov.

2022. "Piezoelectric Gas Sensors with Poly-composite Coatings in Biomedical Application" *Sensors* 22, no. 21: 8529. <https://doi.org/10.3390/s22218529>

12. Shuba A., Kuchmenko T., Umarkhanov R. Bogdanova E. Composite Coatings of Piezoelectric Quartz Sensors Based on Viscous Sorbents and Casein Micelles Conference Proceedings, Istanbul Türkiye April 24-25, 2023 XVII. international research conference proceedings P. 1-4.

13. Sayerbrey G., Messung Von Plattenschwingungen Sehr Kleiner Amplitude Durch Lichtstrommodulation. *Zeitschrift Fuer Physik*. 1964; 178: 457-471.

14. Karimzadeh, Ayub, Mohammad Hanzadeh, Nasrin Shadjou, and Miguel de la Guardia. "Peptide based biosensors." *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018; 107: 1-20.

15. Tianwei T., Liu Y., Jiang Y. "Recent progress on highly selective and sensitive electrochemical aptamer-based sensors." *Chemical Research in Chinese Universities*. 2022; 38(4): 866-878.

Информация об авторах / Information about the authors

А.А. Шуба – доцент кафедры физической и аналитической химии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Т.А. Кучменко – профессор РАН, заведующая кафедрой физической и аналитической химии, д.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж. Ведущий научный сотрудник лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей Института ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Р.У. Умарханов – доцент кафедры физической и аналитической химии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

A.A. Shuba – Associate Professor, Department of Physical and Analytical Chemistry, Ph.D. (chemistry), Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia. e-mail: an-mishina@yandex.ru

T.A. Kuchmenko – Professor of the Russian Academy of Sciences (chemistry), Head of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Doctor of Chemical Sciences, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh. Leading Researcher, Laboratory of Chemical Sensors and Determination of Gas-Forming Impurities, GEOKHI Institute Vernadsky RAS, Moscow, Russia. e-mail: tak1907@mail.ru

R.U. Umarkhanov – Associate Professor, Department of Physical and Analytical Chemistry, Ph.D. (chemistry), Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia. e-mail: rus_270487@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30.05.2023; одобрена после рецензирования 08.07.2023; принята к публикации 19.07.2023.

The article was submitted 30.05.2023; approved after reviewing 08.07.2023; accepted for publication 19.07.2023.