



УДК 543.054:547.466

Проточно-инжекционное определение валина и олеиновой кислоты пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками

Дуванова О.В., Зяблов А.Н.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 26.06.2015 г.

В работе предложены способы определения валина и олеиновой кислоты проточно-инжекционным методом с применением пьезосенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками. Выявлены рабочие условия проточно-инжекционного определения данных веществ. Показана возможность избирательных определений того вещества, которое принимало участие в синтезе полимеров с молекулярными отпечатками.

Ключевые слова: проточно-инжекционный анализ, пьезоэлектрический сенсор, полимеры с молекулярными отпечатками, валин, олеиновая кислота.

Flow-injection determination of valine and oleic acid piezosensors, modified polymers with molecular imprints

Duvanova O.V., Zyablov A.N.

Voronezh State University, Voronezh

As a detector in flow-injection analysis can be used piezoelectric sensor, but one of the problems limiting the application of the method is the provision of selective and sensitive detection of the designated compounds. In this regard, the use of the detectors of modified molecular imprinted polymers (MIPs) of piezoelectric sensor, allows to increase the selectivity of the determination. The paper suggests ways of determining valine and oleic acid flow-injection method with the use of piezosensors, modified polymers with molecular imprints. Experimentally established limit of detection valine amounted to 10^{-3} g/dm³, oleic acid of 0.14 g/dm³. The imprinting factor for the sensor, the modified MIP-Val IF = 3.2, for the sensor, the modified MIP-Oleic IF = 4.6. The use of piezosensors, modified polymers with molecular imprints show the selective flow-injection determinations. Piezoelectric sensor based on MIP-Val as the detector allows to determine the content of valine in binary mixtures with oleic acid.

Keywords: flowing-injection analysis, piezoelectric sensor, molecular imprinted polymers (MIPs), valine, oleic acid.

Введение

В настоящее время все большую актуальность приобретает проточно-инжекционные методы анализа, которые позволяют достигать высокой производительности, экспрессности и низкой стоимости аналитических процедур контроля различных веществ. В качестве детектора в проточно-инжекционном анализе может быть использован пьезоэлектрический сенсор, но одной из проблем,

ограничивающей применение метода, является обеспечение избирательного и чувствительного детектирования определяемых соединений [1]. Использование в качестве детекторов модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками (ПМО) пьезосенсоров, позволяет повысить селективность определения.

Синтетические полимеры с молекулярными отпечатками, или молекулярно-импринтированные полимеры (МИПы), получают в результате молекулярного импринтинга. При полимеризации комплексы мономеров с шаблонами (темплатами) фиксируются в определенных позициях полимерной структуры. Последующее удаление шаблона путем экстракции растворителем приводит к возникновению в полимере молекулярных отпечатков – полостей, комплементарных шаблону по размеру, форме и расположению функциональных групп [2].

Таким образом, при синтезе ПМО темплат играет роль порообразователя. Если молекула-шаблон имеет заведомо больший размер, чем другие компоненты в анализируемой смеси, будет ли сенсор на основе ПМО селективным только к этому темплату? Поэтому целью данной работы было изучение возможности избирательных проточно-инжекционных определений валина и олеиновой кислоты в смеси, модифицированным пьезоэлектрическим сенсором.

Эксперимент

В работе использовали проточно-инжекционную установку, состоящую из перистальтического насоса (скорость потока носителя 0,9 мл/мин), инжектора (объем пробы 100 мкл), и ячейки детектирования с пьезосенсором, подключенным к частотомеру (рис. 1). Ячейка представляла собой две пластины из органического стекла, разделенных силиконовыми прокладками, между которыми закреплен пьезоэлектрический сенсор. В одной из пластин расположены сквозные каналы, обеспечивающие поступление жидкости в центр электрода сенсора, где чувствительность максимальна [3].

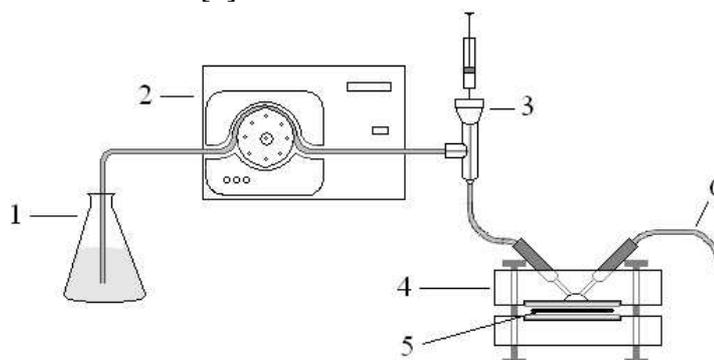


Рис. 1. Схема установки для определения веществ пьезокварцевым сенсором:
1 – резервуар с жидким носителем (реагентом); 2 – перистальтический насос;
3 – шприцевой инжектор; 4 – ячейка; 5 – пьезокварцевый сенсор (вид в разрезе);
6 – слив

Сенсорами служили пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза производства ОАО «Пьезокварц», Москва с номинальной резонансной частотой 4.600 МГц.

Для создания селективных пьезоэлектрических сенсоров проводили модификацию их электродов полимерами на основе продукта АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. АД-9103 представляет

собой смесь исходных мономеров 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида. Подробная методика получения полимеров с молекулярными отпечатками валина (ПМО-Val) и олеиновой кислоты (ПМО-Oleic) описана ранее [4-8].

В качестве объектов исследования были выбраны аминокислота и жирная кислота (валин и олеиновая кислота). Эксперименты проводили с модельными растворами олеиновой кислоты в бутаноле в диапазоне концентраций 0.16-0.86 г/дм³ и валина (Val) в диапазоне концентраций 11.6–10⁻⁴ г/дм³ в бидистиллированной воде. Модельный раствор смеси содержал аминокислоту валина (Val) и олеиновую кислоту (Oleic) с концентрациями 4.6 и 1.2 г/дм³ соответственно.

При выполнении эксперимента записывали частоты колебаний сенсора (фоновое значение) в потоке носителя, которым служила водно-спиртовая смесь в соотношении 1:1, затем в поток вводили аликвоту стандартного раствора с помощью микрошприца в инжектор и регистрировали показания частотомера.

После возвращения частоты колебаний сенсора к фоновому значению (в течение 25 с) вводили аликвоту следующей концентрации, измерения выполняли, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. По завершении эксперимента систему промывали дистиллированной водой, сенсор вынимали из ячейки и сушили в течение 1 ч при 50^oC.

Относительный сдвиг частоты Δf вычисляли по формуле:

$$\Delta f = f_1 - f_2,$$

где f_1 – частота колебания сенсора в потоке носителя, кГц, f_2 – частота колебания сенсора в анализируемом растворе, кГц.

Способность полимера с молекулярными отпечатками распознавать молекулу–шаблон оценивали с помощью импринтинг-фактора (IF)

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

где $\Delta f_{\text{ПМО}}$ – сигнал пьезосенсора с молекулярными отпечатками по отношению к валину, Гц; $\Delta f_{\text{ПС}}$ – сигнал пьезосенсора с полимером сравнения по отношению к валину, Гц [9].

Обсуждение результатов

Работа состояла из двух частей. В первой части, в проточно-инжекционной установке в качестве детектора был сенсор, модифицированный полимером с молекулярными отпечатками валина. По стандартным растворам валина был построен градуировочный график в координатах $\Delta f - (-lgC)$. Аналитический сигнал сенсора, модифицированного полимером с молекулярными отпечатками валина пропорционален концентрации валина в растворе, уравнение градуировочного графика для валина имеет следующий вид: $\Delta f = 0.014 \cdot c + 0.025$, $R^2 = 0.98$. Экспериментально установленный предел обнаружения валина составил 10⁻³ г/дм³. Импринтинг-фактор для сенсора, модифицированного ПМО-Val $IF = 3.2$. При введении в поток носителя раствора олеиновой кислоты сигнал сенсора соответствовал сигналу фона. Анализ бинарной смеси показал способность сенсора с ПМО-Val определять валин в присутствии олеиновой кислоты.

Во второй части работы использовали сенсор, модифицированный ПМО-Oleic. Уравнение градуировочного графика для этого сенсора имеет следующий вид: $\Delta f = -0.277 \cdot c + 0.337$, $R^2 = 0.98$. Экспериментально установленный предел обнаружения

олеиновой кислоты составил 0.14 г/дм^3 . Импринтинг-фактор для сенсора, модифицированного ПМО-Oleic $IF=4.6$. Поскольку размеры молекулы олеиновой кислоты значительно больше, чем валина уместным было бы предположить, что сенсор на основе ПМО-Oleic должен реагировать на присутствие в растворе аминокислоты, однако это не так. Введение в поток носителя валина не привело к изменению сигнала сенсора, модифицированного полимером с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты.

Таким образом, благодаря «молекулярной памяти», заложенной в сверхсшитой полимерной решетке, участки с молекулярными отпечатками способны к повторному высокоспецифичному взаимодействию с шаблоном или его структурным аналогом, что делает ПМО «распознающим» аналит [10].

Аналогичные измерения, проведенные с сенсором, модифицированным полимером сравнения показали, что он не проявляет селективности к рассмотренным кислотам.

Правильность определения валина и олеиновой кислоты пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками, выполняли методом «введено–найдено» (табл. 1).

Таблица 1. Проточно-инжекционное определение валина и олеиновой кислоты с использованием пьезосенсора ($n=6$, $P=0.95$)

Вещество	Концентрация, г/дм^3		$\delta, \%$	
	Введено	Найдено		
Сенсор с ПМО-Val				
Val	11.61	12.4 ± 0.2	6.8	
	1.16	1.1 ± 0.2	9.9	
	0.116	0.10 ± 0.04	10.3	
Oleic	0.58	0	–	
Val+Oleic	Val	1.161	1.2 ± 0.2	5.0
	Oleic	0.58	–	–
Сенсор с ПМО-Oleic				
Oleic	0.58	0.59 ± 0.01	1.7	
	0.44	0.43 ± 0.02	2.3	
	0.16	0.15 ± 0.04	6.3	
Val	0.1	–	–	

Заключение

Полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о возможности проведения избирательных проточно-инжекционных определений. Пьезоэлектрический сенсор на основе ПМО_{ЧИПАК}-Val в качестве детектора в проточно-инжекционном анализе позволяет определять содержание валина в бинарных смесях с олеиновой кислотой. Предложенный способ проточно-инжекционного определения данных веществ, характеризуется экспрессностью анализа, возможностью автоматизации, небольшим расходом проб и реагентов.

«Прикладные научные исследования проводятся 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.»

Список литературы

1. Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Шакирова Л.Ш. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 4. С. 355-366.
2. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149-192.
3. Зяблов А.Н., Говорухин С.И., Дуванова О.В. и др. // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 438-441.
4. Зяблов А. Н., Моничева Т.С., Селеменев В.Ф. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 406 - 409.
5. Пат. 102264 Российская Федерация, МПК(51) G01N27/12. Пьезосенсор на основе полимеров с молекулярным отпечатком аминокислот / А.Н. Зяблов и др. (РФ). № 2010142819/28; заявл. 19.10.2010; опубл. 20.02.2011, Бюл. №5. 5 с.
6. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 111-120.
7. Дуванова О.В., Дашина А.И., Зяблов А.Н. и др. // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. 2014. Вып. 3(42). С. 147-157.
8. Пат. 137946 Российская Федерация, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А.Н. и др. № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. 6 с.
9. Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 4. С. 691-695.
10. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 902-912.

References

1. Evgen'ev M.I., Garmonov S.Yu., Shakirova L.Sh., *Zhurn. analit. Khimii*, 2001, Vol. 56, No 4, pp. 355-366.
2. Gendrikson O.D., Zherdev A.V., Dzantiev B.B., *Usp ekhi biologicheskoi khimii*, 2006, Vol. 46, pp. 149-192.
3. Zyablov A.N., Govorukhin S.I., Duvanova O.V. et al., *Analitika i kontrol'*, 2014, Vol. 18, No 4, pp. 438-441.
4. Zyablov A.N., Monicheva T.S., Selemenev V.F., *Analitika i kontrol'*, 2012, Vol. 16, No 4, pp. 406 - 409.
5. Pat. 102264 Rossiiskaya Federatsiya, MPK(51) G01N27/12. P'ezosensor na osnove polimerov s molekulyarnym otpechatkom aminokislot, A.N. Zyablov et al. (RF). № 2010142819/28; zayavl. 19.10.2010; opubl. 20.02.2011, Byul. No 5, 5 p.
6. Volodina L.V., Duvanova O.V., Zyablov A.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 1, pp. 111-120.
7. Duvanova O.V., Dashina A.I., Zyablov A.N. et al., *Vestnik Voronezh State Agricultural University*, 2014, No 3(42), pp. 147-157.
8. Pat. 137946 Rossiiskaya Federatsiya, MPK H01L41/08. P'ezoelektricheskii sensor na osnove molekulyarno-imprintirovannogo polimera dlya opredeleniya oleinovoii kisloty, Zyablov A.N. et al. № 2013144500/28, zayavl. 03.10.2013; opubl. 27.02.2014, Byul. No 6, 6 p.
9. Duvanova O.V., Zyablov A.N., Falaleev A.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 691-695.
10. Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Kuznetsova A.Yu., Zolotov Yu.A., *Zhurn. analit. khimii*, 2004, Vol. 59, No 9, pp. 902-912.

Дуванова Ольга Васильевна – ведущий инженер кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Duvanova Olga V. - lead engineer, department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: duvanovaov@mail.ru

Zyablov Alexander N. – assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh