



УДК 543.054:547.466

Определение уксусной кислоты в промежуточных фракциях производства этанола модифицированным пьезосенсором

Као Ньят Линь, Акимова М.Г., Зяблов А.Н.

ФГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 14.01.2019 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/645>

В работе разработаны пьезоэлектрические сенсоры на основе молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) для определения уксусной кислоты в жидкостях. Рассчитаны значения импринтинг-фактора и коэффициенты селективности и установлено, что сенсоры, модифицированные МИП, обладают высокой селективностью к уксусной кислоте, которая являлась темплатом при синтезе полимерного покрытия. Модифицированные пьезосенсоры апробированы при анализе состава промежуточных фракциях производства этанола (бражной дистиллят, эспурат, кубовые жидкости колонн). Проверку правильности определения кислоты в жидкостях проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technological 7890B GC Systems. Установлено, что уксусная кислота выявилась только в бражном дистилляте и эспурате. Сравнение результатов определения уксусной кислоты в жидких средах, полученных методом хромато-масс-спектрометрии и сенсорами на основе МИП показало, что систематическая погрешность пьезосенсорного способа определения карбоновой кислоты отсутствует.

Ключевые слова: пьезоэлектрический сенсор, полиамидокислота, полиимид, молекулярно-импринтированный полимер, уксусная кислота, этанол

Determination of the acetic acid in intermediate fractions of ethanol production by modified piezosensor

Cao Nhat Linh, Akimova M.G., Zyablov A.N.

Voronezh State University, Voronezh

In this article, piezoelectric sensors based on molecularly imprinted polymers (MIP) for determining the acetic acid in liquids have developed. Using polyamic acid (PAA), which is the copolymer of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and 4,4'-diaminodiphenyl ether, the non-imprinted polymer (NIP) and molecularly imprinted polymer for acetic acid (MIP-Acetic) were synthesized on the surface of piezoelectric sensors. The values of the imprinting factor and the selectivity coefficients of the obtained MIP when determining different carboxylic acids were compared. It was found that the sensor modified by the molecularly imprinted polymer was highly selective to the acetic acid that was the template during the synthesis. The limit of detection of the acetic acid was $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³.

In the model binary and ternary mixtures of carboxylic acids the sensor with the molecular imprints is the most sensitive to the temple-acetic acid. The relative standard deviation does not exceed 10%. The results of the determination of the acetic acid by piezoelectric sensors with the standard technique (chromatography-mass spectrometry Agilent Technological 7890B GC Systems) were compared. It was shown that the piezosensor method for determining the carboxylic acid does not have systematic errors.

The modified piezoelectric sensors were approved for the analysis of intermediate fractions of ethanol production (distillate of fermentation mixture, epyurat, bottom liquids of columns). The correctness of

determination of the acetic acid in liquids was evaluated by using the chromatography-mass spectrometry. The difference in determination results by piezoelectric sensors and chromatography-mass spectrometry does not exceed 6%.

Keywords: piezoelectric sensor, polyamic acid, polyimide, molecularly imprinted polymer, acetic acid, ethanol

Введение

Карбоновые кислоты, сопутствующие этиловому спирту, являются продуктами жизнедеятельности дрожжей и инфицирующих бражку микроорганизмов. Они, как правило, ухудшают органолептические свойства этанола и оказывают негативное влияние на здоровье человека [1].

В настоящее время для оценки химического состава этанолсодержащих сред в заводских лабораториях используют хроматографические методы, основанные на разделении микропримесей в соответствии со стандартизованными методиками. Хроматографические методы позволяют определить десятки веществ, которые генерируются на различных этапах получения этанола. Использование хроматографических методов связано с приобретением дорогостоящего оборудования, стандартных растворов и требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Кроме того, некоторые примеси не выявляются данными методами, что ограничивает их применение. В связи с чем возникает необходимость в разработке простых, надежных и дешевых экспресс-методов контроля содержания примесей-карбоновых кислот в этанолсодержащих средах [2-4].

В этой связи перспективны способы получения информации о качестве анализируемых объектов с помощью пьезоэлектрических сенсоров. Селективность пьезосенсоров повышается, модифицируя поверхности их электродов различными сорбентами [5, 6]. Одним из таких материалов являются молекулярно-импринтированные полимеры (МИП). Модифицированные этими полимерами пьезосенсоры имеют высокую избирательность по отношению к органическим соединениям [7], что наряду с другими специфическими свойствами открывает широкие возможности применения их для анализа многокомпонентных систем в спиртовой промышленности [8].

Целью работы являлась разработка и апробация пьезоэлектрических сенсоров на основе молекулярно-импринтированных полимеров для определения уксусной кислоты в промежуточных фракциях получения этилового спирта.

Эксперимент

Определение уксусной кислоты в жидкостях проводили на установке, состоящей из USB-частотомера MP732, портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора.

В качестве сенсоров использовали пьезокварцевые резонаторы АТ среза (угол среза 35°25') производства ОАО «Пьезокварц», г. Москва с серебряными электродами, диаметр которых составляет 5 мм, а толщина – 0.3 мм. Номинальная резонансная частота сенсоров составляет 4.607 МГц. Поверхность электродов модифицировали полимером с отпечатками уксусной кислоты и полимером сравнения. Для их получения использовали АД-9103 ТУ-6-19-283-85 (ОАО МИПП НПО «Пластик» г. Москва), который представляет собой полиамидокислоту (ПАК) растворенную в N,N-диметилформамиде. Термоимидизация этой смеси приводит к образованию полиимида ПМ [9, 10].

Молекулярно-импринтированные полимеры с отпечатками уксусной кислоты получали следующим образом. В полимеризационную смесь, содержащую полиамидокислоту в N,N-диметилформамиде вносили раствор уксусной кислоты в этаноле. Полученную смесь наносили микрошпателем на поверхность электрода пьезосенсора и в сушильном шкафу проводили двухступенчатую термоимидизацию. После этого сенсор охлаждали до комнатной температуры. Для удаления темплата сенсор помещали в водно-спиртовой раствор на сутки. Полимер сравнения получали по аналогичной методике в отсутствие молекулы-темплата [11-13].

В работе получали сенсоры: модифицированные полимером сравнения (ПС) и полимером с отпечатками уксусной кислотой (МИП-Acetic). Апробацию полученных сенсоров проводили на промежуточных фракциях получения этанола:

- бражной дистиллят крепостью 65% об. – целевой продукт бражной колонны, получаемый при переработке бражки из зернового сырья;
- элюрат крепостью 25% об. – целевой продукт элюционной колонны, получаемый путем ректификации бражного дистиллята;
- кубовые жидкости ректификационной и разгонной колонн, используемые для технологических целей, содержащие следовые количества этилового спирта.

При определении уксусной кислоты применяли метод градуировочного графика. Для этого из стандартного раствора квалификации «ч.д.а.» уксусной кислоты последовательным разбавлением готовили этанольные растворы в диапазоне концентраций 10^{-5} -0.1 моль/дм³.

В установке сенсор закрепляли в горизонтальном положении. С помощью частотомера регистрировали показания без нагрузки (на воздухе). Затем наносили холостую пробу (этанол) на электрод микрошприцем объемом 1 мкл, регистрировали сигнал в течение 10 с. Этанол удаляли фильтровальной бумагой с поверхности электрода. Затем через 5 – 10 с (когда частота колебаний сенсора вернется к исходному значению «без нагрузки») наносили такой же объем анализируемого раствора и записывали сигнал. Значение относительного сдвига частоты вычисляли по формуле:

$$\Delta f = f_1 - f_2$$

где f_1 – частота колебаний сенсора в холостой пробе, кГц; f_2 – частота колебаний сенсора в анализируемом растворе, кГц. Все измерения проводили, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным.

Для установления возможности модифицированных МИП с отпечатками уксусной кислоты пьезосенсоров распознавать молекулу-темплат рассчитывали импринтинг-фактор по формуле:

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

где $\Delta f_{\text{МИП}}$ – сигнал пьезосенсора с покрытием с молекулярными отпечатками, кГц; $\Delta f_{\text{ПС}}$ – сигнал пьезосенсора с полимером сравнения, кГц.

Коэффициент селективности к МИП с отпечатками уксусной кислоты по отношению к родственным кислотам рассчитывали по уравнению:

$$k = \frac{S_1}{S_2}$$

где S_1 – коэффициент чувствительности МИП к посторонней карбоновой кислоте; S_2 – коэффициент чувствительности МИП к уксусной кислоте. Коэффициент чувствительности сенсоров рассчитывали как отношение разностной частоты колебаний сенсора к концентрации определяемого компонента [14].

Проверку правильности определения уксусной кислоты в жидкостях проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technological 7890B GC Systems (по стандартной методике ГОСТ 30418-96), сравнивая установленные концентрации кислоты методом хромато-масс-спектрометрии с результатами, полученными пьезосенсорным способом.

Обсуждение результатов

В ходе определения уксусной кислоты в модельных растворах показано, что с увеличением концентрации кислоты в растворе происходит уменьшение аналитического сигнала пьезосенсора. Для сенсора, модифицированного полимером сравнения, линейной зависимости не наблюдается. Способность сенсоров распознавать молекулу-темплат была оценена с помощью импринтинг-фактора и коэффициента селективности, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсора на основе МИП с отпечатками уксусной кислоты

Анализируемое вещество	IF	k
	Сенсор на основе МИП–Acetic	
Уксусная кислота	1.2	1
Пропионовая кислота	0.2	0.18
Масляная кислота	0.2	0.19

Установлено, что при определении уксусной кислоты в растворах сенсор на основе МИП наиболее чувствителен к карбоновой кислоте, которая была молекулой-темплатом при синтезе селективного покрытия.

Диапазон определяемых концентраций уксусной кислоты составил $1 \cdot 10^{-5}$ -0.1 моль/дм³, предел обнаружения равен $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ и относительное стандартное отклонение проведенных измерений – 4%.

Правильность определения уксусной кислоты в модельных растворах с помощью модифицированных пьезосенсоров проверена методом «введено – найдено» (табл. 2). Установлено, что относительное стандартное отклонение проведенного сравнения концентраций приготовленных модельных растворов и установленных сенсорами на основе МИП составляет не более 5%.

Таблица 2. Определение уксусной кислоты в модельных растворах методом «введено-найденно»

Аналит	C, 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

Для оценки способности сенсора на основе МИП распознавать свой темплат анализировали модельные бинарные и тройные смеси уксусной, пропионовой, масляной кислот методом «введено – найдено» (табл. 3). Установлено, что сенсор на основе МИП наиболее чувствителен к темплату-уксусной кислоте. При этом относительное стандартное отклонение S_r<10%.

Таблица 3. Определение карбоновых кислот в модельных смесях сенсорами на основе МИП (n=5, P=0.95)

Аналит	C, 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
	Propionic acid	0.05	
Раствор уксусной и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.110±0.012
	Butyric acid	0.02	
Раствор уксусной, пропионовой и масляной кислот	Acetic acid	0.10	0.096±0.009
	Propionic acid	0.05	
	Butyric acid	0.02	

Для оценки случайных и систематических погрешностей способа определения уксусной кислоты в жидкостях модифицированным пьезосенсором сравнивали его результаты с данными, полученными методом хромато-масс-спектрометрии. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сравнение средних двух серий данных определения уксусной кислоты сенсором на основе МИП и методом хромато-масс-спектрометрии (n=5; P=0.95; F_{табл}=6.39; t_{табл} = 2.31)

Метод определения	C, моль/дм ³	S ² ·10 ⁻⁸	F	S _p ·10 ⁻⁴	t±
Уксусная кислота					
Хромато-масс-спектрометрия	0.000095±0.000005	3.8	1.46	2.61	1.82
Пьезосенсоры	0.00010±0.00003	2.6			

С помощью критерия Фишера установлено, что воспроизводимости результатов, полученных двумя методами, не имеют значимого различия (F<F_{табл}). Показано, что у них случайные погрешности одного порядка. Далее для сравнения средних двух серий данных использовали модифицированный тест Стьюдента. Установлено, что систематическая погрешность пьезосенсорного способа определения карбоновой кислоты отсутствует (t±<t_{табл}).

Проведенные исследования по определению уксусной кислоты в модельных растворах пьезосенсорами на основе МИП позволили апробировать их при анализе промежуточных фракций получения этанола: бражного дистиллята, эпората, кубовых жидкостей разгонной и ректификационной колонн (табл. 5).

Таблица 5. Апробация полученных пьезосенсоров при определении уксусной кислоты в производственных растворах

Фракция	Введено* C, моль/дм ³	Найдено C, моль/дм ³	S _r , %
Бражной дистиллят	0.00010±0.00007	0.00011±0.00008	6
Эпорат	0.000125±0.000006	0.000130±0.000007	4
Кубовая жидкость разгонной колонны	–	–	–
Кубовая жидкость ректификационной колонны	–	–	–

* концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе

Установлено, что уксусная кислота обнаружена только в бражном дистилляте и элюате, разность результатов определения кислоты в промежуточных фракциях получения этанола пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%.

Заключение

В работе были разработаны пьезосенсоры, способные определить примесь уксусную кислоту в промежуточных фракциях получения этанола. Благодаря своим характеристикам данные пьезосенсоры можно расположить непосредственно внутри брагоректификационной установки, что позволит контролировать концентрацию примеси в режиме on-line.

Список литературы

1. Никитина С.Ю. Схемотехника и методики расчёта брагоректификационных установок. Воронеж. ВГАСУ. 2013. 208 с.
2. Никитина С.Ю., Шахов С.В., Пыльный Д.В., Рудаков О.Б. // *Пищевая промышленность*. 2018. № 6. С. 57-60.
3. Рудаков О.Б., Никитина С.Ю. // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21. № 3. С. 180-196.
4. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. М. Ленанд. 2017. 184 с.
5. Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей. Воронеж. ЛИО. 2011. 240 с.
6. Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф. и др. // *Журнал аналитической химии*. 2010. Т. 65. № 1. С. 93-95.
7. Зяблов А.Н., Моничева Т.С., Селеменев В.Ф. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 4. С. 406-409.
8. Попова Н.Н., Коренман Я.И., Кучменко Т.А. // *Современные наукоемкие технологии*. 2007. № 5. С. 19-21.
9. Зяблов А.Н., Говорухин С.И., Дуванова О.В., Селеменев В.Ф. и др. // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 4. С. 438-441.
10. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 5. С. 873-877.
11. Зяблов А.Н., Дуванова О.В. и др. Патент РФ №137946, 2014.
12. Зяблов А.Н., Дуванова О.В. и др. Патент РФ №138636, 2014.
13. Кривоносова И.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 6. С. 884-887.
14. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю.В. и др. // *Журнал аналитической химии*. 2006. Т. 61. № 1. С. 18-23.

References

1. Nikitina S.Iu., Skhemotekhnika i metodiki rascheta bragorektifikatsionnykh ustanovok, Voronezh, VGASU Publ., 2013, 208 p.
2. Nikitina S.Iu., Shakhov S.V., Pyl'nyi D.V., Rudakov O.V., *Pishhevaja promyshlennost'*, 2018, No 6, pp. 57-60.
3. Rudakov O.B., Nikitina S.Iu., *Analitika i kontrol'*, 2017, Vol. 21, No 3, pp. 180-196. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.010.
4. Savchuk S.A., Nuzhnyi V.P., Rozhanets V.V. Himija i toksikologija jetilovogo spirta i napitkov, izgotovlennyh na ego osnove. Hromatograficheskij analiz spirtnyh napitkov, M., Lenand Publ., 2017, 184 p.
5. Kalach A.V., Zyablov A.N., Selemenev V.F. Sensory v analize gazov i zhidkostej, Voronezh, LIO Publ., 2011, 240 p.
6. Zyablov A.N., Kalach A.V., Zhibrova Yu.A., Selemenev V.F. et al., *J. of Analytical Chemistry*, 2010, Vol. 65, No 1, pp. 91-93. DOI: 10.1134/S106193481001017X.

7. Zyablov A.N., Monicheva T.S., Selemenev V.F., *Analitika i kontrol'*, 2012, Vol. 16, No 4, pp. 406-409.
8. Popova N.N., Korenman Ya.I., Kuchmenko T.A., *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*, 2007, No 5, pp. 19-21.
9. Zyablov A.N., Govorukhin S.I., Duvanova O.V., Selemenev V.F., et al., *Analitika i kontrol'*, 2014, Vol. 18, No 4, pp. 438-441.
10. D'jakonova O.V., Sokolova S.A., Zyablov A.N., Zhibrova Yu.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*, 2007, Vol. 7, No. 5, pp. 873-877.
11. Zyablov A.N., Duvanova O.V., et al. Patent RF, no. 137946, 2014.
12. Zyablov A.N., Duvanova O.V., et al. Patent RF, no. 138636, 2014.
13. Krivonosova I.A., Duvanova O.V., Zyablov A.N., Falaleev A.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy*, 2015, Vol. 15, No. 6, pp. 884-887.
14. Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Duisebaeva T.B., Mikhailik Yu.V. et al., *Journal of analytical chemistry*, 2006, Vol. 61, No. 1, pp. 14-19. DOI: 10.1134/S1061934806010047.

Као Ньят Линь – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Акимова Марина Геннадьевна – студент, кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Зяблов Александр Николаевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Cao Nhat Linh - postgraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh. e-mail: cnlinh0812@gmail.com

Akimova Marina Gennad'yevna - student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh. e-mail: akimova_2018m@bk.ru

Zyablov Alexander N. – Dr.Sci. (Chemistry), professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh. e-mail: alex-n-z@yandex.ru