



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.613.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9333

Оценка сорбционных свойств фазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ к парам органических соединений методом высокочувствительного пьезокварцевого микровзвешивания

Арина Геннадьевна Харланова[✉],

Татьяна Анатольевна Кучменко, Ирина Владимировна Кузнецова

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,

kharlanova.arina@yandex.ru[✉]

Аннотация. Работа объединяет результаты оценки сорбционных свойств твердотельной фазы оксида европия малых масс. Методом прямого пьезокварцевого микровзвешивания изучены особенности сорбции паров индивидуальных летучих органических соединений различных классов на потенциально обладающей люминесцентными свойствами микрофазе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ малой массы (от 0.3 до 2.2 мкг). Изучены особенности сорбции паров в зависимости от массы покрытия. Показано, что покрытия меньше 1 мкг характеризуются малой эффективностью сорбции веществ и их применение нецелесообразно. Кроме того, малые массы фазы не позволяют получить сплошное покрытие и не могут применяться для изготовления сенсоров. Сенсорами с большей массой фазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ возможно обнаружение паров кетонов $\text{C}_3\text{-C}_4$, спиртов $\text{C}_3\text{-C}_4$, ацетальдегида, метанамина, бутоксибутана-1 и бутановой кислоты. Для нахождения качественных параметров для распознавания веществ в смесях применяли разные алгоритмы обработки выходных кривых сенсоров с разными массами оксида европия. Наиболее информативными являются кинетические параметры, отражающие изменение скорости сорбции паров в разных временных интервалах нагрузки сенсора парами. По кинетическим параметрам сорбции, рассчитанным по нормированным хроночастотограммам сенсоров, осуществима идентификация метанамина ($C_{\min}=3.1 \text{ мг/дм}^3$) на фоне паров воды ($C_{\min}=1.7 \text{ мг/дм}^3$). Алифатические амины отличаются от других паров специфической сорбцией на фазе. С увеличением времени детектирования сигнал сенсоров в парах этого вещества постоянно растет длительное время. Это позволяет снизить чувствительность пьезосенсора с покрытием $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при увеличении времени накопления паров метанамина из реальных проб. Оценили пределы обнаружения и определения метанамина и других изученных паров в оптимальных условиях сорбции и на выделенных фазах сорбента. Данные сопоставлены с литературными данными для определения метанамина в биопробах для решения задач клинической диагностики. Сорбционные и потенциально люминесцентные свойства расширяют возможности применения наночастиц $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для диагностики биопроб с видимым эффектом реакции на аналит. Однако чувствительность пьезосенсоров на основе наночастиц оксида европия превышает чувствительность люминесценции этой фазы.

Ключевые слова: оксид европия, наноматериалы, пьезокварцевое микровзвешивание, сорбция, летучие органические биомолекулы.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта «У.М.Н.И.К.-2020» № 16708ГУ/2021.

Для цитирования: Харланова А.Г., Кучменко Т.А., Кузнецова И.В. Оценка сорбционных свойств фазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ к парам органических соединений методом высокочувствительного пьезокварцевого микровзвешивания // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 3. С. 261-273. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9333>



Original article

Assessing of the sorption properties of the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ phase for organic compound vapours by high-sensitivity piezoquartz microweighing

Arina G. Kharlanova[✉], Tatyana A. Kuchmenko, Irina V. Kuznetsova

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,
kharlanova.arina@yandex.ru[✉]

Abstract. The article summarises the results of the evaluation of the sorption properties of the solid phase of low-weight europium oxide. The piezoquartz microweighing technique was used to study the features of sorption of vapours of individual volatile organic compounds of various classes on the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ microphase of small weight (from 0.3 to 2.2 μg), which potentially had luminescent properties. The features of vapour sorption depending on the weight of the coating were studied. We determined that the coatings less than 1 μg have low efficiency of sorption of substances and their application was not reasonable. Besides, the small weight of the phase does not allow a uniform coating to be obtained and it cannot be used to produce sensors. The sensors with higher weight of the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ phase can detect vapours of the $\text{C}_3\text{-C}_4$ ketones, $\text{C}_3\text{-C}_4$ alcohols, acetaldehyde, methanamine, butoxybutane-1, and butanoic acid. We used several algorithms for processing the output curves of sensors with different amounts of europium oxide to determine the qualitative parameters for the identification of substances in mixtures. The most informative are the kinetic parameters that reflect changes in the rate of vapour sorption in different time intervals when the sensor was exposed to vapours. We managed to identify methanamine ($C_{\min}=3.1 \text{ mg/dm}^3$) against water vapour ($C_{\min}=1.7 \text{ mg/dm}^3$), using the sorption kinetic parameters calculated from normalised time-frequency diagrams of the sensors. Aliphatic amines differ from other vapours due to their characteristic sorption on the phase. As the detection time increases, the sensor signal in the vapour of this substance increases steadily over a long period of time. This reduces the sensitivity of the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -coated piezosensor, while the time for the accumulation of methanamine vapour from real samples increases. We evaluated the detection and identification limits for methanamine and other studied vapours under optimum sorption conditions and on isolated phases of the sorbent. We compared the results with the literature data for the determination of methanamine in bioassays for the purposes of clinical diagnostics. The sorption and potential luminescent properties extend the possibilities of the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nanoparticles for the diagnostics of bioassays with a visible response to the analyte. However, the sensitivity of piezosensors based on europium oxide nanoparticles exceeds the luminescence sensitivity of this phase.

Keywords: europium oxide, nanomaterials, piezoquartz microweighing, sorption, volatile organic biomolecules.

Acknowledgments: This study was supported by grant No. 16708GU/2021 under the U.M.N.I.K. programme.

For citation: Kharlanova A.G., Kuchmenko T.A., Kuznetsova I.V. Assessing of the sorption properties of the $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ phase for organic compound vapours by high-sensitivity piezoquartz microweighing. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(3): 261-273. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9333>

Введение

Эпидемиологическая ситуация в мире, связанная с распространением опасного респираторного вируса, внесла коррективы в привычный быт и сконцентрировала внимание на важности и необходимости диагностики состояния здоровья человека в домашних условиях. Сегодня интерес научного сообщества проявляется к летучим и нелетучим соединениям организма для распознавания важнейших заболеваний по составу выдыхаемого

воздуха, слюны, крови, носовой, цервикальной слизи, пота и т.д. Носимые на коже химические сенсоры/датчики в настоящее время представляют большой интерес в связи с их мощным потенциалом в области персонализированной медицины и непрерывного мониторинга состояния.

Для носимых гибких систем такого назначения используют полимерный слой в качестве универсальной подложки в сочетании с функциональным/активным материалом. Чувствительный слой

формирует характер отклика на определяемый компонент. По природе преобразователя датчики делятся на электрохимические [1-5], электрические [6-9], магнитные [10], термометрические [11], масс-чувствительные [12] и оптические [13-15]. Широкое распространение для формирования системы детекции в датчиках получила флуориметрия (табл. 1).

Характеристики материалов сенсора и различные подходы к его формированию определяют аналитические возможности всего устройства: чувствительность, избирательность, устойчивость, время жизни, универсальность использования. Оптические визуальные системы, позволяющие самостоятельно фиксировать зрением результат, расширяют интересы исследователей во многих сферах, в том

числе они нашли применение в экологии [24-26] и пищевой промышленности [27-29].

Все представленные решения в разработке сенсорных систем для быстрой диагностики демонстрируют важность персональной медицины и отслеживания состояния организма человека в домашних условиях. Поиск и внедрение новых эффективных материалов открывают возможности для создания современных носимых гибких устройств и существенного изменения уже имеющихся.

Мезопористые мезофазные силикатные материалы с высокими сорбционными характеристиками, благодаря своим уникальным геометрическим и физико-химическим свойствам, нашли применение во многих сферах. Перспектива

Таблица 1. Люминесцентные датчики для систем диагностики состояния организма
 Table 1. Fluorescent sensors for body diagnosis systems

Материалы датчика	Определяемые компоненты/параметры	Объекты анализа	Ссылка
Люминофоры (уриказа, GOx и алкогольдегидрогеназа), наночастицы нанокластеров золота (AuNC), нагруженные ферментами, которые обернуты переключателем, наночастицы MnO ₂ .	Мочевая кислота, глюкоза, алкоголь.	Пот	[16]
Высоколюминесцентные наносферы, нанотрубки из Au, плёнка из полимера с молекулярным отпечатком.	Лактат, мочевины.	Пот	[17]
2,3,7,8,12,13,17,18-Октаэтил-21H,23H-порфирина, платина (II), полистирол и наночастицы диоксида титана.	Кислород.	Эпидермис	[18]
Наночастицы на основе лантаноидов, оптического волокна на основе полидиметилсилоксана.	Температура, двигательная активность.	Эпидермис	[19]
Гидрогель, состоящий из альгината натрия / полиакрилата натрия / слоистого гидроксида редкоземельного элемента (Eu ³⁺ , Tb ³⁺).	Двигательная активность.	Эпидермис	[20]
Флуоресцентные зонды с люцигенином; производными краун-эфира.	Ионы хлора, натрия, цинка.	Пот	[21]
Макроволокна на основе нановолокон бактериальной целлюлозы с квантовыми точками CdTe.	Глюкоза, pH.	Модельные растворы	[22]
Фотонные кристаллы диоксида кремния.	Молочная кислота, мочевины.	Пот	[23]

применения в гибкой сенсорике обусловлена их биосовместимостью и композитными характеристиками для адресной доставки лекарственных средств в определённые области организма [30], использованием в качестве высокочувствительных биосенсоров [31]. Модификация нанодисперсного оксида кремния ионами лантаноидов придаёт материалу новые свойства [19-20, 32], что предполагает возможность получения оптического аналитического отклика гибкого датчика в виде изменения интенсивности/сдвига флуоресценции. Спектры люминесценции наночастиц $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на кварцевой подложке показали максимум свечения в

красной области ($\lambda_{\text{max}}=700$ нм) при возбуждении образца полупроводниковым светодиодным модулем с $\lambda_{\text{возб}}=380$ нм и лазерным модулем с $\lambda_{\text{возб}}=445$ нм. Для оценки перспективы применения фазы в качестве эффективного покрытия сенсорной системы необходимо изучить её сорбционные свойства по отношению к информативным биомолекулам.

Цель работы – изучение сорбционных свойств микрофазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по отношению к летучим органическим соединениям (ЛОС) разных классов, и оценка перспективы её применения для разработки сенсоров для эпидермиса.

Для оценки сорбционных свойств материала выбраны ЛОС, которые являются

Таблица 2. Метаболиты и связанные с ними отклонения в работе организма человека
 Table 2. Metabolites and associated abnormalities in the human body

Метаболиты	Биопроба: заболевание/нарушение обмена веществ/патогенное состояние	Ссылка
Ацетальдегид	Кровь: дефицит альдегиддегидрогеназы, алкоголизм.	[33]
Пропанол-1	Слюна: целиакия. Кровь: диабет.	[34]
Бутанол-1	Кровь: диабет.	[35]
Пропанон-2	Кровь: алкогольное опьянение, заболевания почек, рак поджелудочной железы. Выдыхаемый воздух: аллергическая астма, астма. Урина: рак молочной железы, рак легких, диабет.	[36]
Бутанон-2	Кровь: алкогольное опьянение. Выдыхаемый воздух: астма. Урина: рак молочной железы.	[37]
Бутановая кислота	Выдыхаемый воздух: астма. Слюна: кариес зубов. Урина: СПИД, эозинофильный эзофагит.	[38]
2- Гидрокси-пропановая кислота	Жёлчь: злокачественные новообразования печени и желчевыводящих путей Кровь: рак пищевода, колоректальный поджелудочной железы; инсулинозависимый сахарный диабет, миоклоническая эпилепсия и болезнь рваных красных волокон, эзофагорак желудка, острая интоксикация этанолом, синдром детской печеночной недостаточности. Клеточная цитоплазма: кислородное голодание. Урина: рак мочевого пузыря, колоректальный; пропионовая ацидемия, сахарный диабет 1 типа.	[39]
Бутокси-бутан-1	Не естественный метаболит организма и встречается только у тех людей, которые подвергаются воздействию этого соединения или его производных (отравление).	[40]
Метанамин	Кровь: уремия. Урина: эозинофильный эзофагит.	[41]

маркёрами патогенных состояний организма человека (табл. 2).

Экспериментальная часть

В работе в качестве потенциального люминесцирующего покрытия для гибкого сенсора исследованы наночастицы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Образцы были получены по золь-гель методике синтеза с использованием агар-агара, как структурообразующего агента, и тетроэтилоксисилана, как прекурсора оксида кремния. По завершению, термической обработкой полученного геля из смеси удаляли агар-агар [42].

Исследование сорбционных свойств фазы проводили методом прямого пьезокварцевого микровзвешивания на мультисканальных нановесах «Nano-Weigt» (Россия), который позволяет с высоким разрешением (до 10^{-15} г/с) взвешивать массу сорбата одновременно на 8-ми фазах. Такой подход существенно снижает ошибки эксперимента при нарушении концентрационных/температурных условий. Применяли пьезокварцевые резонаторы (ПКР) с базовой частотой колебания 10.0 МГц. Поверхность серебряных электродов ПКР (площадь 0.2 см^2) с двух сторон кварцевой пластины модифицировали методом «высыхающей капли» суспензии фазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с последующей термической обработкой для удаления жидкости. Массу покрытия (m_{sorb} , мкг) рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [43].

По парам индивидуальных веществ оценивали сорбционные свойства сенсоров с микрофазой $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ разной массы (от 0.3 до 2.2 мкг). Сорбцию проводили при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Вводили пары индивидуальных веществ инъекцией в герметичную ячейку из фторопласта объёмом 90.0 см^3 . Индивидуальные вещества (квалификация ч.д.а.) объёмом 5.0 см^3 помещали в стеклянный герметичный сосуд (до 1/3 объёма), закрывали мягкой полимерной мембраной, вы-

держивали 10 мин до установления равновесия в системе «жидкость-воздух», отбирали через мембрану шприцом 5.0 см^3 равновесной газовой фазы (РГФ) и вводили в ячейку детектирования со скоростью $1 \text{ см}^3/\text{с}$. Регистрировали отклики сенсоров с фазами $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ непрерывно до установления равновесия с шагом 1 с.

Регенерацию пьезовесов с сорбентом проводили продувкой осушенным лабораторным воздухом в течении 4-10 с. Полноту десорбции фиксировали по: восстановлению исходной частоты колебаний пьезосенсора и отсутствию дрейфа базовой линии (изменение сигнала сенсора в покое не более $\pm 1 \text{ Гц/с}$).

В качестве количественных и качественных критериев сорбции паров выбрали:

1) максимальный аналитический сигнал сенсора (ΔF_{max} , Гц), отражающий максимальную массу сорбата в условиях сорбции;

2) доля сорбированного покрытием ПКР вещества от поступившего в ячейку детектирования (ω_{sorb} , %), характеризует способность фазы к сорбции аналита:

$$\omega_{\text{sorb}} = \frac{m_{\text{adsorb}}}{m_{\text{all}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_{adsorb} – масса вещества, сорбированного покрытием ПКР, мкг; m_{all} – масса вещества, поступившего в ячейку детектирования, мкг;

3) сорбционная ёмкость α , характеризующая количество вещества, которое может поглотить сорбент на единицу своей массы, и эффективность сорбции [44]:

$$\alpha = \frac{\Delta F_{\text{max}}}{\Delta F_n}, \quad (2)$$

где F_n – частота колебания ПКР с покрытием на электродах, Гц.

4) кинетический параметр сорбции γ_i нормированной хроночастотограммы, отражающий специфику изменения скорости сорбции веществ:

$$\gamma(i/j) = \frac{\Delta F_{\tau_1}}{\Delta F_{\tau_2}}, \quad (3)$$

где $\Delta F_{\tau_1}, \Delta F_{\tau_2}$ – отклик i -того сенсора в массиве в определённые моменты времени 1, 2, Гц.

Выходной сигнал пьезовесов непрерывно регистрировался в виде зависимости частоты колебаний пьезосенсора от времени $\Delta F = f(\tau)$. Для нормированной хроночастотограммы эта зависимость имеет вид:

$$\frac{\Delta F_i - 3}{\Delta F_{\max} - 3} = f(\tau), \quad (4)$$

где ΔF_i – отклик пьезосенсора в определённый момент времени, Гц; 3 (Гц) – предел стандартного отклонения (3σ), характеризующий свойство нормального распределения отклика при стабильной работе сенсора.

5) массовая чувствительность микро-взвешивания паров S_m , является важнейшей технологической характеристикой пьезоэлектрических кварцевых микровесов, которая связана с их потенциальными возможностями:

$$S_m = \frac{\Delta F_{\max}}{C}, \quad (5)$$

где C – массовая концентрация веществ в околосенсорном пространстве, мг/дм³.

б) порог чувствительности пьезосенсора C_{\min} , определяет минимальную концентрацию вещества, при которой его можно обнаружить:

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot \sigma}{S_m}, \quad (6)$$

где σ – уровень шумов детектирования пьезовесов, Гц. Сорбцию паров повторяли несколько раз ($n=3-6$). По результатам рассчитывали средние характеристики и параметры сорбции.

Обсуждение результатов

Первичной регистрируемой информацией при изучении сорбционных свойств микрофазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом прямого пьезокварцевого микро-взвешивания сорбатов являются величины максимальных сигналов сенсоров (ΔF_{\max} , Гц), соответствующие при инъекции и фронтальной подаче наибольшей массе адсорбата (табл. 3). При расчёте принимали условие заурбеевского поведения осциллирующей системы кварца с прикрепленным сорбентом и удерживаемым сорбатом.

Абсолютные сигналы пьезосенсоров показывают, что сформированная фаза массой меньше 1 мкг не обеспечивает метрологическую надежность получаемых измерений для большинства веществ. Для покрытия $m_{\text{sorb}} > 1$ мкг не критичны и не значимы сигналы на пары 2-

Таблица 3. Максимальные сигналы сенсоров ΔF_{\max} , Гц ($n=3, P=0.95$)
 Table 3. Maximum sensor signals ΔF_{\max} , Hz ($n=3, P=0.95$)

Сорбаты	$m_{\text{sorb}}, \text{мкг}$	0.3	0.6	0.9	1.4	2.2
Ацетальдегид		11±1	12±1	12±1	32±1	18±1
Пропанол-1		11±3	11±2	11±2	27±2	15±2
Бутанол-1		7±2	8±1	9±1	28±4	16±2
Пропанон-2		23±2	15±1	14±4	41±2	23±3
Бутанон-2		22±1	18±3	18±3	63±4	34±2
Бутановая кислота		16±3	11±3	11±3	22±4	13±1
2-Гидроксипропановая кислота		12±1	3±1	3±1	6±1	5±3
Бутоксипутан-1		14±3	12±2	11±2	29±4	23±2
Метанамин		134±19	46±8	52±9	119±18	138±17
Вода		17±2	3±1	3±1	5±2	3±1

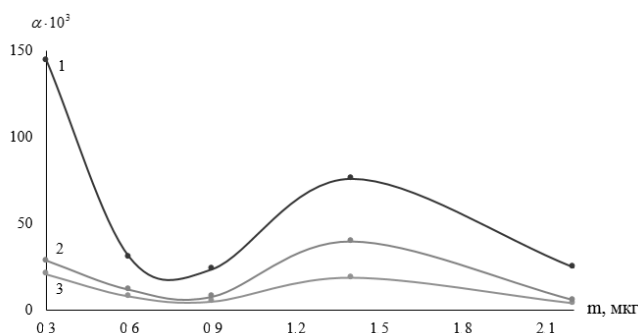


Рис. 1. График зависимости сорбционной ёмкости ($\alpha \cdot 10^3$) покрытий ПКР от массы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для паров некоторых летучих соединений:

1 – бутоксибутана-1; 2 – метанамина; 3 – бутанона-2

Fig. 1. Diagram of the dependence of the sorption capacity ($\alpha \cdot 10^3$) of the piezoelectric quartz resonator (PQR) coatings on the weight of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ for vapours of the volatile compounds:

1 – butoxybutane-1, 2 – methanamine, and 3 – butanone-2

гидроксипропановой кислоты и воды. Последнее определяет перспективу применения фазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ как покрытия пьезовесов и новой сенсорной носимой системы, поскольку априори ставилась задача поиска сорбентов, преимущественно сорбирующих пары ЛОС эффективнее, чем воды.

Эффективность сорбции тест-веществ фазами разной массы оценивали по величине относительной сорбционной ёмкости покрытий (рис. 1).

Микрофазы характеризуются разной эффективностью сорбции паров веществ, не имеющей прямой зависимости от m_{sorb} в выбранном диапазоне.

При нанесении до 1 мкг фазы наноматериалов методом «высыхающей капли» не удаётся сформировать равномерно распределённых по электроду очаговых

участков сорбента или сплошного покрытия. Это приводит к нарушению линейной связи между массой, прикреплённой к электроду, и сдвигом частоты колебаний согласно теории Зауэрбрея. Ранее [44-46] было показано, что асимметричное нанесение твёрдых сорбентов на электрод вызывает заниженную оценку массы покрытия и неверную оценку его сорбционных свойств. Поэтому при формировании микрофаз сорбентов на пьезосенсоре необходимо оптимизировать методику нанесения, либо дополнять эту стадию микроструктурными исследованиями.

Одной из характеристик, определяющих сорбционные свойства, является количество адсорбированных паров веществ на поверхности фазы (табл. 4).

Таблица 4. Доля сорбированного покрытием ПКР вещества от поступившего в ячейку детектирования ($\omega_{\text{sorb}} \cdot 10^3, \%$)

Table 4. The proportion of the substance sorbed by the PQR coating from the substance entering the detection cell ($\omega_{\text{sorb}} \cdot 10^3, \%$)

Сорбаты	$m_{\text{sorb}}, \text{мкг}$	1.4	2.2
Ацетальдегид		1.9	0.5
Бутанон-2		11.3	2.7
Пропанон-2		14.3	3.6
Метанамин		224.1	115.5
Пропанол-1		398.2	98.3
Бутанол-1		413.0	98.3
Бутоксибутан-1		641.6	226.2
Бутановая кислота		1946.9	432.7

Таблица 5. Кинетические параметры сорбции $\gamma(i/j)$ для индивидуальных веществ, рассчитанные для сенсора с микрофазой массы 1.4 мкг ($n=3, P=0.95$)

Table 5. The kinetic parameters of sorption $\gamma(i/j)$ for individual substances calculated for a sensor with a microphase of 1.4 μg ($n=3, P=0.95$)

Сорбаты \ $\gamma(i/j)$	20/50	10/15	10/40	10/55
Ацетальдегид	1.1±0.1	1.1±0.1	1.2±0.1	1.3±0.1
Пропанон-2	1.1±0.1	1.1±0.1	1.2±0.1	1.3±0.2
Бутанон-2	1.1±0.1	1.2±0.1	1.4±0.2	1.5±0.1
Бутанол-1	1.0±0.1	1.5±0.1	1.6±0.1	1.5±0.2
Пропанол-1	0.94±0.08	1.4±0.1	1.4±0.2	1.4±0.2
Бутоксидбутан-1	1.1±0.1	1.1±0.1	1.4±0.1	1.5±0.1
Бутановая кислота	1.2±0.1	1.7±0.1	1.4±0.2	1.4±0.2
Метанамин	0.71±0.05*	0.88±0.06	0.62±0.03	0.54±0.05

* выделены качественные параметры для сорбатов

Таблица 6. Метаболиты и связанные с ними отклонения организма человека

Table 6. Metabolites and associated abnormalities in the human body

Биомаркёры	Биопроба	С, мг/дм ³		Заболевание/нарушение обмена веществ
		Норма	Отклонение от нормы	
Метанамин	Кровь	0.32±0.040 [47]	0.58±0.10 [47]	Уремия
	Кровь	0.012 – 0.12 [48]	нет данных	
	Слюна	0 – 9.8 [49]		
	Пот: - на лбу - руки	< 0.31 [50]		

Таблица 7 – Эксплуатационные характеристики покрытия сенсора из мезофазного силикатного материала с включениями Eu к парам идентифицируемых веществ-маркёров

Table 7. Performance characteristics of a mesophase silicate sensor coating with Eu inclusions to the vapours of the identified marker substances

Сорбат \ $m_{\text{sorb}}, \text{мкг}$	Eu ₂ O ₃ -SiO ₂ (1.4)		Eu ₂ O ₃ -SiO ₂ (2.2)	
	$S_m, (\text{Гц} \cdot \text{дм}^3)/\text{мг}$	$C_{\text{min}}, \text{мг}/\text{дм}^3$	$S_m, (\text{Гц} \cdot \text{дм}^3)/\text{мг}$	$C_{\text{min}}, \text{мг}/\text{дм}^3$
Метанамин	1.13	3.6	1.31	3.1
Вода	3.90	1.0	2.34	1.7

Доля сорбированного вещества при инъекции в закрытую ячейку детектирования варьируется в широком диапазоне: от $2 \cdot 10^{-4}$ до 2%. Существенное влияние на это оказывает природа соединения: наименьшая величина ω_{sorb} соответствует ацетальдегиду, а наибольшая – бутановой кислоте. Расположение соединений в ряду по мере увеличения ω_{sorb} идентично для разных масс покрытия, что отражает один механизм взаимодействия в системе сорбат-сорбент. Для всех изученных соединений доля сорбированного вещества больше для сенсора с покрытием массой

1.4 мкг. Это может объясняться непропорциональностью улучшения доступной для молекул сорбата поверхности, а также уменьшением частоты колебаний резонатора при увеличении массы покрытия.

Пьезосенсоры с микрофазой Eu₂O₃-SiO₂ $m_{\text{sorb}} > 1$ мкг позволяют надёжно фиксировать присутствие паров: ацетальдегида, бутановой кислоты, пропанона-2, бутанона-2, бутанола-1, пропанола-1, метанамина, бутоксидбутана-1 на фоне паров воды. Для оценки отдельного детектирования паров веществ при их совместном присутствии, рассмотрим особенности

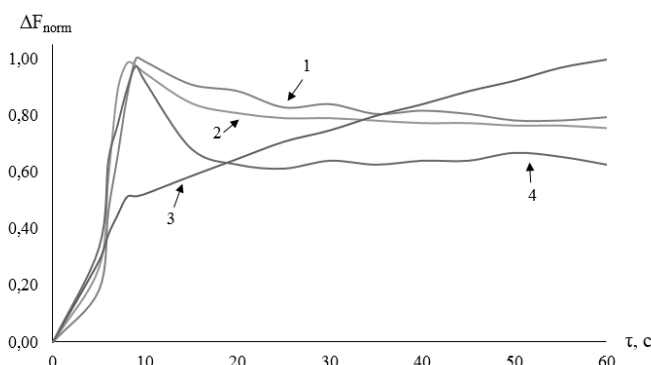


Рис. 2. Нормированные хроночастотограммы пьезосенсора с массой микрофазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 1.4 мкг в парах тест-веществ: 1 – ацетальдегида; 2 – пропанона-2; 3 – метанамина; 4 – пропанола-1

Fig. 2. Normalised time-frequency diagrams of a piezosensor with an $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ microphase of 1.4 μg in the vapour of the tested substances: 1 – acetaldehyde, 2 – propanone-2, 3 – methanamine, 4 – propanol-1

кинетики их сорбции по нормированным хроночастотограммам (рис. 2).

Сорбция метанамина (кривая 3) на микрофазе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ отличается от сорбции других тест-веществ наибольшим временем достижения максимального отклика пьезосенсора. Это позволяет выдвинуть гипотезу, что при взаимодействии метанамин способен проникать внутрь пор сорбента, тогда как другие соединения адсорбируются на поверхности, преимущественно в верхних слоях. По форме кривых возможна идентификация веществ. Для их отождествления рассчитывали параметры, принимающие минимальные значения (табл. 5). Для сорбционных фаз $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с массой больше 1.0 мкг надёжно обнаруживается и идентифицируется метанамин по всем кинетическим параметрам. Повышение содержания химических биомолекул в организме человека связано с протеканием различных метаболических и паталогических процессов (табл. 6).

Для оценки аналитических и эксплуатационных характеристик пьезосенсоров с фазой $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ были рассчитаны массовая чувствительность и предел обнаружения идентифицируемого вещества (табл. 7).

Минимально обнаруживаемая сенсором с фазой $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ концентрация метанамина не позволяет рекомендовать

этот сенсор для решения задач установления отклонений и раннего развития патологических процессов в организме по имеющимся данным (табл. 6). Сенсор избирателен к лёгким аминам высокой концентрации, которые являются маркерами воспалений и нарушений в работе желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) [41]. Его чувствительность позволяет определять метанамин в слюне при нормальной работе организма человека, значит даже незначительное отклонение от нормы будет зафиксировано и определено по градуировочному графику. Сенсор с фазой $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ потенциально может быть применён для оценки по слюне активности *Helicobacter pylori*, которая способствует развитию многих воспалительных процессов в ЖКТ, поскольку граничное условие положительного теста сопряжено с содержанием аммиака с сопутствующими лёгкими аминами.

Отличный от других соединений механизм сорбции алкиламина на микрофазе позволяет выдвинуть гипотезу, что увеличение времени накопления вещества (более 60 с), позволит увеличить чувствительность пьезовесов.

Заключение

Изучение сорбционных свойств микрофазы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, нанесённой на пье-

зокварцевые резонаторы, показало возможность обнаружения и идентификации метанамина сенсорами с массой покрытия больше 1.4 мкг с порогом чувствительности больше 3 мг/дм³.

Потенциально фаза Eu₂O₃-SiO₂ может быть применена в качестве сорбционного слоя гибкого датчика для накопления летучих биомолекул биожидкостей и для фиксирования фактов накопления ами-

нов, аммиака, как маркёров многих патогенных процессов.

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.

Список литературы/References

1. Oh S.Y., Hong S.Y., Jeong Y.R., Yun J., Park H., Jin S.W., Lee G., Oh J. H., Lee H., Lee S.S., Ha J.S. A Skin-Attachable, Stretchable Electrochemical Sweat Sensor for Glucose and pH Detection. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018; 10(16): 13729-1374. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03342>

2. Mazzara F., Patella B., D'Agostino C., Bruno M.G., Carbone S., Lopresti F., Aiello G., Torino C., Vilasi A., O'Riordan A., Inguanta R. PANI-Based Wearable Electrochemical Sensor for pH Sweat Monitoring. *Chemosensors*. 2021; 9(7): 169. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9070169>

3. Silva R.R., Raymundo-Pereira P.A., Campos A.M., Wilson D., Otoni C.G., Barud H.S., Costa C., Domenegueti R.R., Balogh D.T., Ribeiro S., Oliveira O.N. Microbial nanocellulose adherent to human skin used in electrochemical sensors to detect metal ions and biomarkers in sweat. *Talanta*. 2020; 2018: 121153. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121153>

4. Li M., Wang L., Liu R., Li J., Zhang Q., Shi G., Li Y., Hou C., Wang H. A highly integrated sensing paper for wearable electrochemical sweat analysis. *Biosensors and Bioelectronics*. 2020; 174: 112828. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112828>

5. Parlak O., Keene S.T., Marais A., Curto V.F., Salleo A. Molecularly selective nanoporous membrane-based wearable organic electrochemical device for noninvasive cortisol sensing. *Science Advances*. 2018; 4: 2904. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar2904>

6. Yeo S.Y., Park S., Yi Y.J., Kim D.H., Lim J.A. Highly Sensitive Flexible Pressure Sensors Based on Printed Organic Transistors with Centro-Apically Self-Organized Organic Semiconductor Microstructures. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017; 9: 42996-43003. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15960>

7. Di X., Ma Q., Xu Y., Yang M., Wu G., Sun P. High-performance ionic conductive poly(vinyl alcohol) hydrogels for flexible strain sensors based on a universal soaking strategy. *Materials Chemistry Frontiers*. 2021; 5: 315-323. <https://doi.org/10.1039/D0QM00625D>

8. Goding J., Gilmour A., Martens P., Poole-Warren L., Green R. Interpenetrating Conducting Hydrogel Materials for Neural Interfacing Electrodes. *Advanced Healthcare Materials*. 2017; 6(9): 1601177. <https://doi.org/10.1002/adhm.201601177>

9. Shen B., Li J., Tang Y., Xu H., Li F. An Ultra-Stretchable Sensitive Hydrogel Sensor for Human Motion and Pulse Monitoring. *Micromachines*. 2021; 12(7): 789. <https://doi.org/10.3390/mi12070789>

10. Kang H.K., Kim H., Hong C.S., Kim J., Kim J.S., Kim D.W. Development and Performance Evaluation of Wearable Respiratory Self-Training System Using Patch Type Magnetic Sensor. *Frontiers in Oncology*. 2021; 11: 680147. <https://doi.org/10.3389/fonc.2021.680147>

11. Wang A., Maharjan S., Liao K., McElhenny B., Wright K.D., Dillon E.P. Poly(octadecyl acrylate)-Grafted-Multiwalled Carbon Nanotube Composites for



- Wearable Temperature Sensors. *ACS Applied Nano Materials*. 2020; 3: 2288-2301. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b02396>
12. Sappati K.K., Bhadra S. Printed Acoustic Sensor for Low Concentration Volatile Organic Compound Monitoring. *IEEE Sensors Journal*. 2021; 21(8): 9808-9818. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3056002>
13. Markina M.G. Assessment of the total content of thiols in the skin by colorimetric method of Competitiveness of Territories. Competitiveness of Territories (Konkurentosposobnost' territorij. Materialy XX Vserossijskogo ekonomicheskogo foruma molodyh uchenyh i studentov). 2017; 87-89.
14. Escobedo P., Ramos-Lorente C. E., Martinez-Olmos A., Carvajal M.A., Ortega-Muñoz M., Orbe-Paya I.D., Hernandez-Mateo F., Santoyo-Gonzalez F., Capitan-Vallvey L.F., Palma A.J., Erenas M.M. Wireless wearable wristband for continuous sweat pH monitoring. *Sensors and Actuators B Chemical*. 2020; 128948. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128948>
15. Tang Z., Yang J., Yu J., Cui B. A colorimetric sensor for qualitative discrimination and quantitative detection of volatile amines. *Sensors (Basel, Switzerland)*. 2010; 10(7): 6463-6476. <https://doi.org/10.3390/s100706463>
16. Zhou Z., Shu T., Sun Y., Si H., Peng P., Su L., Zhang X. Luminescent wearable biosensors based on gold nanocluster networks for "turn-on" detection of Uric acid, glucose and alcohol in sweat. *Biosensors and bioelectronics*. 2021; 192: 113530. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113530>
17. Chen M.M., Cheng S.B., Ji K., Gao J., Liu Y.L., Wen W., Zhang X., Wang S., Huang W.H. Construction of a flexible electrochemiluminescence platform for sweat detection. *Chemical Science*. 2019; 10(25): 6295-6303. <https://doi.org/10.1039/C9SC01937E>
18. Lim C.J., Lee S., Kim J.H., Kil H.J., Kim Y.C., Park J.W. Wearable, Luminescent Oxygen Sensor for Transcutaneous Oxygen Monitoring. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018; 10(48): 41026-41034. <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b13276>
19. Guo J., Zhou B., Yang C., Dai Q., Kong L. Stretchable and upconversion-luminescent polymeric optical sensor for wearable multifunctional sensing. *Optics letters*. 2019; 44(23): 5747-5750. <https://doi.org/10.1364/OL.44.005747>
20. Ren Y., Feng J. Skin-Inspired Multifunctional Luminescent Hydrogel Containing Layered Rare-Earth Hydroxide with 3D Printability for Human Motion Sensing. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020; 12(6): 6797-6805. <https://doi.org/10.1021/acsmi.9b17371>
21. Sekine Y., Kim S.B., Zhang Y., Bhandekar A.J., Xu S., Choi J., Irie M., Ray T.R., Kohli P., Kozai N., Sugita T., Wu Y., Lee K., Lee K.T., Ghaffari R., Rogers J.A. A fluorometric skin-interfaced microfluidic device and smartphone imaging module for: In situ quantitative analysis of sweat chemistry. *Lab on a Chip*. 2018; 18(15): 2178-2186. <https://doi.org/10.1039/C8LC00530C>
22. Yao J., Ji P., Wang B., Wang H., Chen S. Color-tunable Luminescent Macrofibers Based on CdTe QDs-loaded Bacterial Cellulose Nanofibers for pH and Glucose Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017; 254: 110-119. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.071>
23. Gao B.B., Elbaz A., He Z.Z., Xie Z.Y., Xu H., Liu S.Q., Su E., Liu H., Gu Z.Z. Bioinspired Kirigami Fish-Based Highly Stretched Wearable Biosensor for Human Biochemical-Physiological Hybrid Monitoring. *Advanced materials and technologies*. 2018; 3: 1700308. <https://doi.org/10.1002/admt.201700308>
24. Engel L., Tarantik K.R., Pannek C., Wöllenstein J. Screen-Printed Sensors for Colorimetric Detection of Hydrogen Sulfide in Ambient Air. *Sensors*. 2019; 19(5): 1182. <https://doi.org/10.3390/s19051182>
25. O'Toole M., Shepherd R., Wallace G.G., Diamond D. Inkjet printed LED based pH chemical sensor for gas sensing. *Analytica chimica acta*. 2009; 652: 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.019>



26. Engel L., Tarantik K.R., Pannek C., Wöllenstein J. Screen-Printed Sensors for Colorimetric Detection of Hydrogen Sulfide in Ambient Air. *Sensors*. 2019; 19(5): 1182. <https://doi.org/10.3390/s19051182>
27. Su B., Zhang Z., Sun Z., Tang Z., Xie X., Chen Q., Cao H., Yu X., Xu Y., Liu X., Hammock B.D. Fluonanobody-based nanosensor via fluorescence resonance energy transfer for ultrasensitive detection of ochratoxin A. *Journal of hazardous materials*. 2022; 422: 126838. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126838>
28. Zhang R.R., Li X.J., Sun A.L., Song S.Q., Shi X.Z. A highly selective fluorescence nanosensor based on the dual-function molecularly imprinted layer coated quantum dots for the sensitive detection of diethylstilbestrol/cypermethrin in fish and seawater. *Food Control*. 2022; 132: 108438. <https://doi.org/10.1016/J.FOOD-CONT.2021.108438>
29. Zhu W.T., Zhou Y.S., Liu S., Luo M., Du J., Fan J.P., Xiong H., Peng H.L. A novel magnetic fluorescent molecularly imprinted sensor for highly selective and sensitive detection of 4-nitrophenol in food samples through a dual-recognition mechanism. *Food Chem*. 2021; 348: 129126. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129126>
30. Luo Z., Cai Kaiyong, Zhang Beilu, Duan L., Liu A., Gong D. Application of Mesoporous Silica Nanoreservoir in Smart Drug Controlled Release Systems. *Progress in Chemistry*. 2011; 23: 2326-2338.
31. Qi H., Peng Y., Gao Q., Zhang C. Applications of Nanomaterials in Electrogenenerated Chemiluminescence Biosensors. *Sensors*. 2009; 9: 674-695. <https://doi.org/10.3390/s90100674>
32. Yu H., Xia L., Feng D., Dong X., Zhao X. The preparation and luminescent characters of mesoporous SiO₂/Sm composite materials. *Main Group Chemistry*. 2015; 14: 255-265. <https://doi.org/10.3233/MGC-150168>
33. Human Metabolome Database: Showing metabocard for Acetaldehyde. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000990> (accessed: 23 November 2021).
34. Human Metabolome Database: Showing metabocard for Propyl alcohol. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000820> (accessed: 23 November 2021).
35. Human Metabolome Database: Showing metabocard for 1-Butanol. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0004327> (accessed: 23 November 2021).
36. Human Metabolome Database: Showing metabocard for Acetone. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0001659> (accessed: 23 November 2021).
37. Human Metabolome Database: Showing metabocard for Butanone. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000474> (accessed: 23 November 2021).
38. Human Metabolome Database: Showing metabocard for Butyric acid. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000039> (accessed: 23 November 2021).
39. Human Metabolome Database: Showing metabocard for L-Lactic acid. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000190> (accessed: 23 November 2021).
40. Human Metabolome Database: Showing metabocard for Dipropyl ether. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0251471> (accessed: 23 November 2021).
41. Human Metabolome Database: Showing metabocard for Methylamine. Available at: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0000164> (accessed: 23 November 2021).
42. Kuznetsova I.V., Niftaliev S.I., Lygina L.V., Sinelnikov A.A., Avdalyan A.S. Synthesis and Properties of Nanosized Silicate Compositions Containing Oxides of Rare Earth Metals. "Physico-chemical pro-



cesses in condensed media and at F50 inter-phase boundaries (PHAGRAN-2021)", proceedings of the IX All-Russian Conference with international participation dedicated to the 100th anniversary of the birth of Ya.A. Ugai, October 4-7, 2021, Voronezh, 2021, P. 359-360.

43. Sauerbrey G.G. Messung von plattenschwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrom-modulation. *Zeitschrift für Physik*. 1964; 178: 457-471. <https://doi.org/10.1007/bf01379475>

44. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U., Grazhulene S.S., Glyadova S.V., Shkinev V.M. Microstructural Studies of Sorption Layers of Mass-Sensitive Sensors for the Detection of Nitrogen-Containing Compounds. *Journal of Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies*. 2014; 4: 9-17. <https://doi.org/10.7868/S0207352814040155>

45. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U., Menzhulina D.A. Biohydroxyapatite is a new phase for selective microbalancing of vapors of organic compounds, markers of inflammation, in the nasal mucus of calves and humans Message 1. Sorption in model systems. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2021; 21(2): 142-152. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3348>

46. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U., Grazhulene S.S., Zaglyadova S.V., Shkinev V.M. Microstructural investigations of sorption layers in mass-sensitive sensors for the

detection of nitrogen-containing compounds. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2014; 8: 312-320. <https://doi.org/10.1134/S1027451014020372>

47. Duranton F., Cohen G., De Smet R., Rodriguez M., Jankowski J., Vanholder R., Argiles A. Normal and Pathologic Concentrations of Uremic Toxins. *Journal of the American Society of Nephrology*. 2012; 23(7): 1258-1270. <https://doi.org/10.1681/ASN.2011121175>

48. Li H., Luo W., Lin J., Lin Z., Zhang Y. Assay of plasma semicarbazide-sensitive amine oxidase and determination of its endogenous substrate methylamine by liquid chromatography. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*. 2004; 810(2): 277-282. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.08.011>

49. Silwood C.J., Lynch E., Claxson A.W., Grootveld M.C. ¹H and ¹³C NMR Spectroscopic Analysis of Human Saliva. *Journal of dental research*. 2002; 81: 422-427. <https://doi.org/10.1177/154405910208100613>

50. Kutysenko V.P., Molchanov M., Beskaravayny P., Uversky V.N., Timchenko M.A. Analyzing and Mapping Sweat Metabolomics by High-Resolution NMR Spectroscopy. *PLoS one*. 2011; 6: pp. e28824. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0028824>

Информация об авторах / Information about the authors

А.Г. Харланова – студентка факультета экологии и химической технологии ВГУИТ, Воронеж;

Т.А. Кучменко – д.х.н., профессор, профессор РАН, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ВГУИТ, Воронеж;

И.В. Кузнецова – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ, Воронеж.

A.G. Kharlanova – student of the Faculty of Ecology and Chemical Technology of VSUIT, Voronezh, e-mail: kharlanova.arina@yandex.ru

T.A. Kuchmenko – Doctor of Chemistry, Professor of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Physical and Analytical Chemistry of VSUIT, Voronezh, e-mail: tak1907@mail.ru

I.V. Kuznetsova – Candidate of Chemistry, Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, VSUIT, Voronezh, e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Статья поступила в редакцию 03.04.2022; одобрена после рецензирования 16.06.2022; принята к публикации 22.06.2022.

The article was submitted 03.04.2022; approved after reviewing 16.06.2022; accepted for publication 22.06.2022.