

ОЦЕНКА СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ЖИДКОСТЯХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

Ольга Васильевна Дуванова¹, аспирант кафедры аналитической химии

Анна Ивановна Дашина¹, студентка 5 курса химического факультета

Александр Николаевич Зяблов¹, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Светлана Анатольевна Соколова², кандидат химических наук, доцент кафедры химии

Ольга Вячеславовна Дьяконова², кандидат химических наук, доцент кафедры химии

Владимир Федорович Селеменов¹, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии

Александр Владимирович Фалалеев¹, кандидат химических наук, старший научный сотрудник

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

Разработана методика получения полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) олеиновой и пальмитиновой кислот на основе полиимидов ПАК, РД, ДФО. Методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии были исследованы функциональный и элементный составы полученных полимеров. С помощью сканирующей силовой микроскопии проанализирована морфология поверхности полимеров. Анализ олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и в подсолнечном масле проведен пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными ПМО.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: растительные масла, полимеры с молекулярными отпечатками, олеиновая и пальмитиновая кислоты, полиамидокислота (ПАК), полиимиды РД и ДФО, пьезоэлектрический сенсор.

The authors develop a new method of oleic and palmitic acids molecularly imprinted polymers' (MIPs) preparation on the basis of polyimides PAA, RD, DFO. Functional and elemental compositions of experimental polymers have been investigated by methods of IR-spectroscopy and electronic microscopy. The morphology of the surface of molecularly imprinted polymers has been studied by scanning force microscopy. The analysis of oleic and palmitic acids in standardized test solutions and in sunflower oil has been conducted using MIPs modified piezoelectric sensors.

KEY WORDS: vegetable oils, molecularly imprinted polymers (MIPs), oleic acid, palmitic acid, polyamide acid (PAA), RD and DFO polyimides, piezoelectric sensor.

Введение

Растительные масла занимают отдельную нишу среди продуктов питания. Доминирующим на рынке традиционно является сегмент подсолнечного масла, на долю которого приходится более 81% продаж в натуральном выражении, что связано как с популярностью его среди россиян, так и с более низкой ценой. Физиологическая ценность подсолнечного масла как пищевого продукта во многом определяется жирнокислотным составом [1]. Из насыщенных жирных кислот основными являются пальмитиновая и стеариновая, из ненасыщенных – олеиновая, линолевая, линоленовая [2].

Популярность среди потребителей, высокие темпы роста объема производства обуславливают частую фальсификацию масла на рынке. Известные методы контроля содержания жирных кислот требуют достаточно сложной пробоподготовки, дорогостоящего оборудования, отличаются длительностью, а их точность и воспроизводимость результатов существенно зависят от квалификации эксперта [3-5]. В связи с этим возникает необходимость разработки способов, позволяющих осуществить оценку качества и идентификацию растительных масел за максимально короткое время, без применения химически токсичных веществ и отличающихся достаточной простотой реализации. Наиболее перспективными являются селективные химические сенсоры. Их разработка позволяет дополнить арсенал стандартных инструментальных методов определения жирных кислот.

В последнее время все больший интерес проявляется к новому типу материалов – полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), или молекулярно-импринтированные полимеры (МИП). Это новое поколение сорбентов, важным свойством которых является способность селективно связывать те органические молекулы, в присутствии которых был осуществлен их синтез, и удерживать их в полимере за счет взаимодействий различной природы [6-8]. ПМО отличаются высокой устойчивостью к химическим и физическим воздействиям: их можно хранить в течение нескольких лет без потери памяти сайтов молекулярного распознавания. Эти материалы отличает простота получения и относительно низкая стоимость.

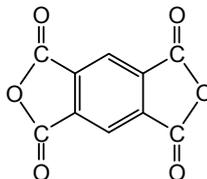
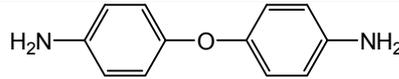
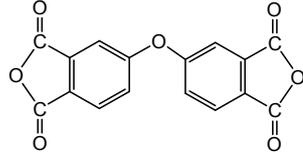
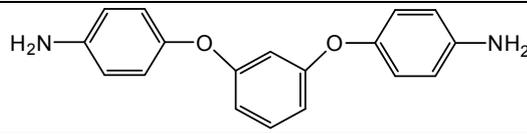
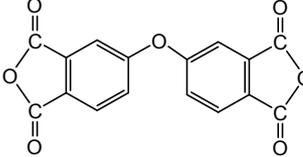
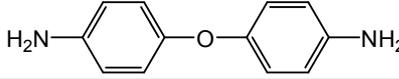
С целью усовершенствования методов контроля качества растительных масел приобретает актуальность разработка способа определения жирных кислот с использованием ПМО.

Целью данной работы было установление возможности использования частично имидзированной полиаминокислоты (ПАК), полиимидов РД и ДФО в синтезе молекулярно-импринтированных полимеров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в жидкостях пьезоэлектрическими сенсорами.

Методика эксперимента

На основе ароматических соединений, начальные составы которых представлены в таблице 1, были синтезированы сополимеры и получены ПМО.

Таблица 1. Начальные составы ароматических соединений

Полимер (сополимер)	Начальные составы полиимидов	
	Название	Структурная формула
ПАК (Аримид ПМ)	Диангидрид 1,2,4,5-бензол-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир	
РД	Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир Резорцина Диамин «Р»	
ДФО	Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир 4,4'-диаминоди-фенилоксид (ДАДФО)	

В качестве примера на рисунке 1 представлена схема получения сополимера на основе полиаминокислоты [9]. Синтез проходит в 2 стадии. На первой стадии протекает ре-

акция ацилирования диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты, а на второй – термическая дегидроциклизация (имидазация) ПАК с образованием ПИ.

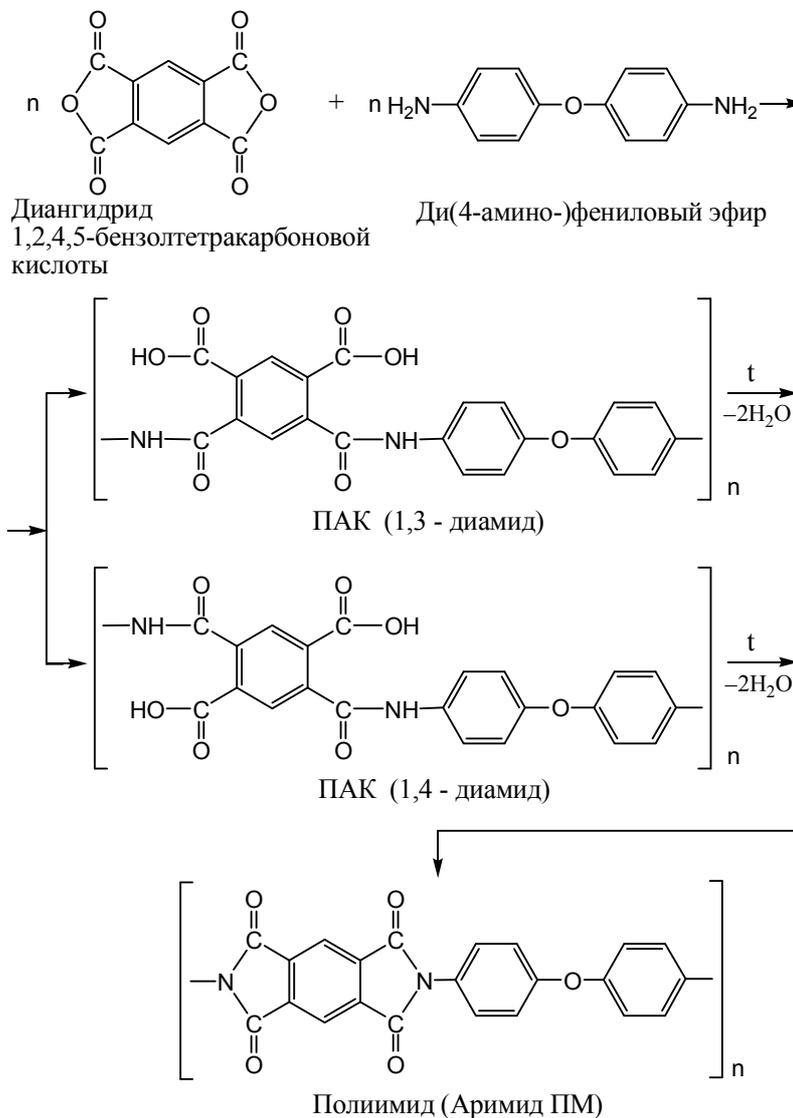


Рис. 1. Схема получения полиимида

В качестве объектов исследования были выбраны олеиновая и пальмитиновая кислоты, а также подсолнечное масло кустарного производства.

Полимеры с молекулярными отпечатками олеиновой (ПМО-Oleic) и пальмитиновой кислот (ПМО-Palmitic) получали следующим образом: готовили полимеризационную смесь, содержащую сополимер и раствор жирных кислот в бутаноле (с массовой долей кислоты 1%) в N,N-диметилформамиде (ДМФА), микрошпателем наносили ее на поверхность электрода пьезоэлектрического резонатора. Затем пьезосенсоры высушивали в сушильном шкафу, охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 часа в водно-спиртовые смеси для удаления шаблона [10].

На рисунке 2 представлена общая схема получения полимеров с молекулярными отпечатками, которая включает образование предполимеризационного комплекса между шаблоном и функциональным мономером, основанного на нековалентном взаимодействии их функциональных групп; полимеризацию; последующее удаление темплата (шаблона) экстракцией.

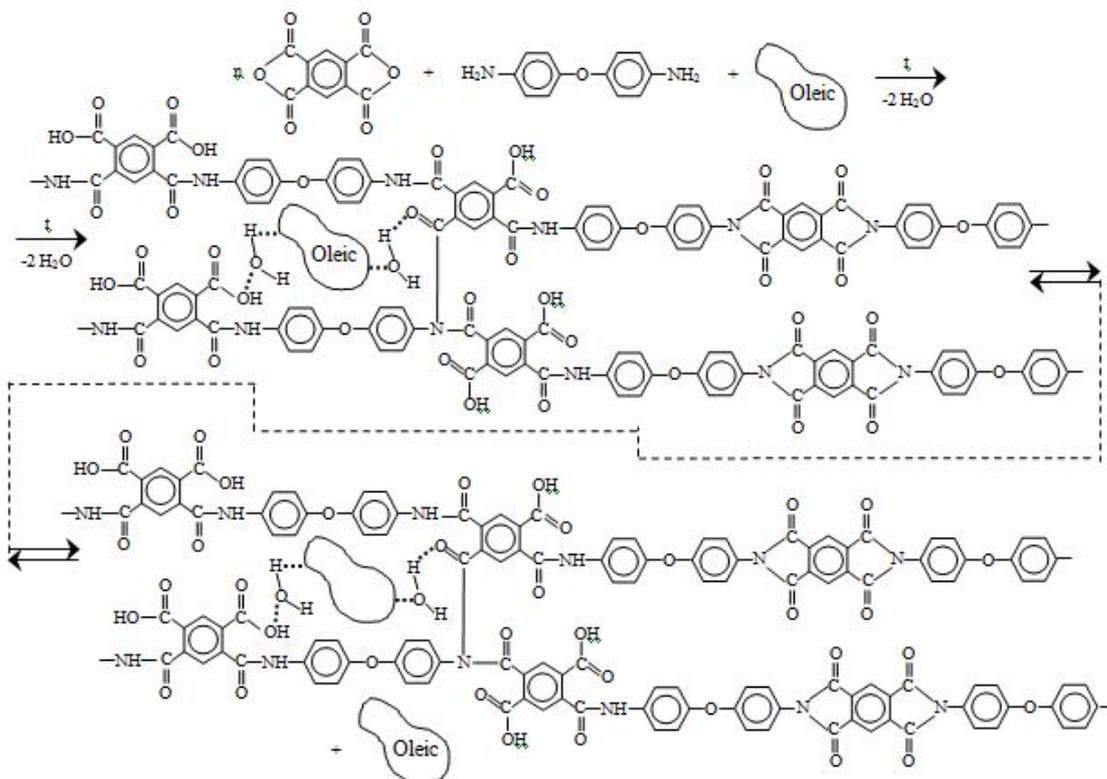


Рис. 2 Схема синтеза молекулярно-импринтированного полимера на основе частично имидизированной полиаминокислоты

Электронную микроскопию проводили с помощью электронного микроскопа JEOL JSM 6510-LV с энергодисперсионной приставкой для элементного анализа Bruker. Образцы полимеров наносились на подложку из сплава цинка и серебра для обеспечения отражения электронов.

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа (CCM) «Solver P47 PRO» производства ЗАО «НТ-МДТ» в полуконтактном режиме. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан [11]. Пленки закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы NT-MDT модели HA_NC длиной $87 \pm 2 \mu\text{m}$, жесткость – 3,5 Н/м.

Анализ масла проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technological 7890B GC Systems масс-селективным детектором Agilent Technological 5977A MSD.

В качестве химических сенсоров были выбраны пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц») с номинальной резонансной частотой 4,607 МГц.

Результаты и их обсуждение

Методом ИК-спектроскопии были исследованы образцы полученных при температуре 453К полимеров сравнения (ПС), ПМО, олеиновой и пальмитиновой кислот (рис. 3-8).

На спектрах всех типов присутствуют широкие полосы колебаний ОН-групп в –СООН [12-14], причем интенсивность данных полос поглощения в спектрах жирных кислот существенно выше, чем в спектрах полимеров, что, вероятно, связано с высокой степенью имидизации полученных пленок. Об этом свидетельствует также тот факт, что на спектрах пленок ПАК, РД и ДФО практически не содержатся максимумы, указывающие на симметричные колебания карбоксилат-ионов. По ИК-спектрам можно отметить, что для полученных молекулярно-импринтированных полимеров характерны те же самые полосы поглощения, что и для полимеров сравнения.

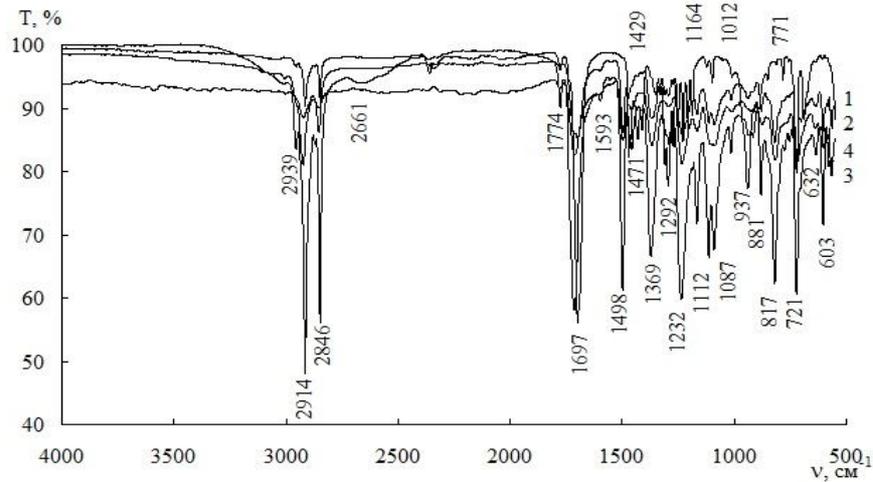


Рис. 3. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиамидокислоты: 1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с олеиновой кислотой, 4 – полимер после удаления олеиновой кислоты

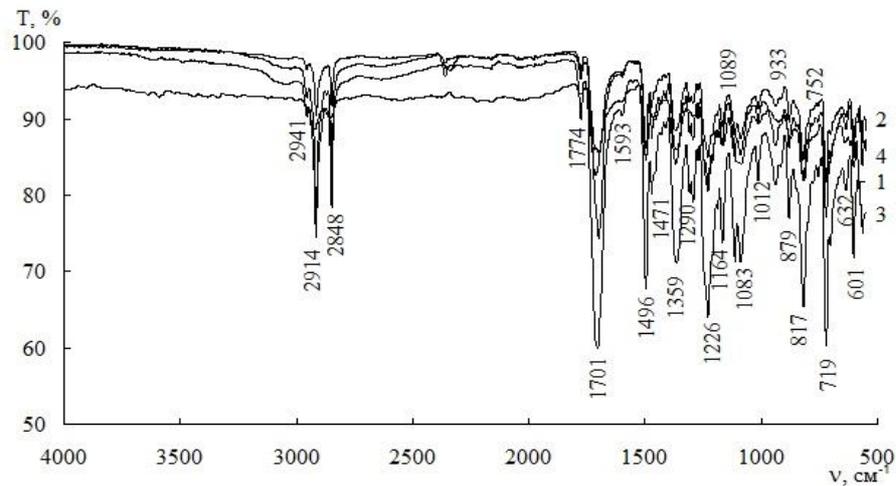


Рис. 4. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе полиамидокислоты: 1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с пальмитиновой кислотой, 4 – полимер после удаления пальмитиновой кислоты

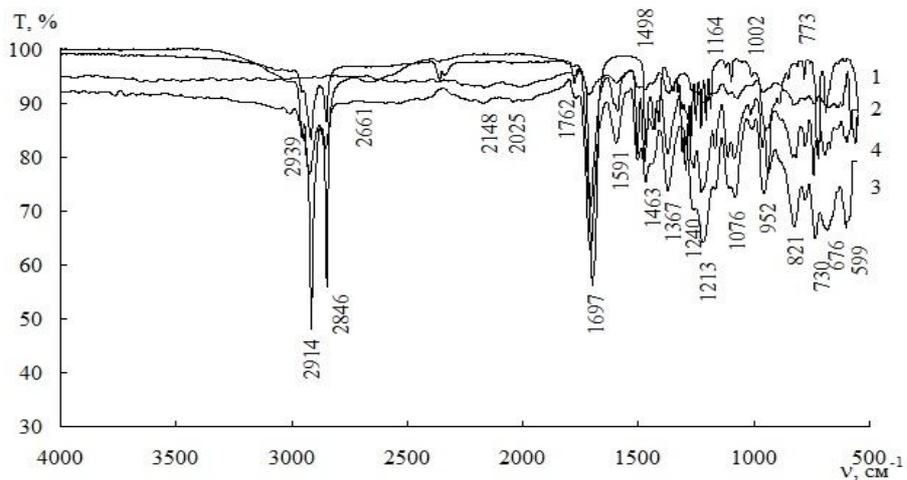


Рис. 5. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе РД: 1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер, 3 – полимер с олеиновой кислотой, 4 – полимер после удаления олеиновой кислоты

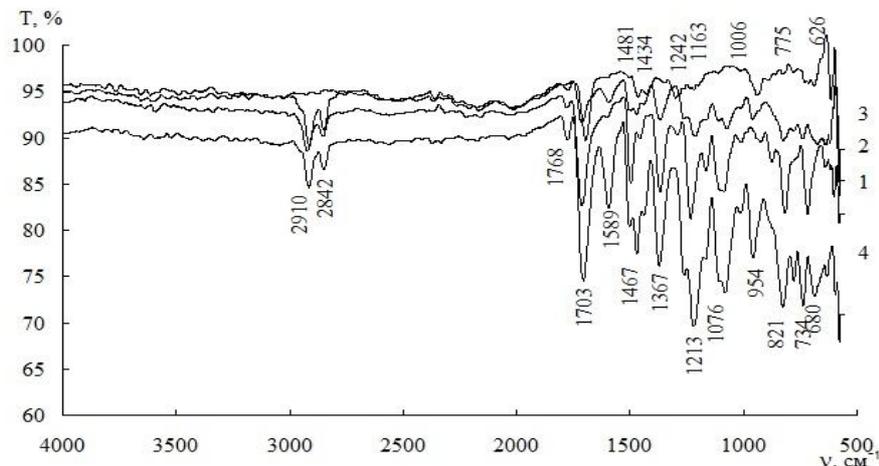


Рис. 6. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе РД:
 1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер,
 3 – полимер с пальмитиновой кислотой, 4 – полимер после удаления пальмитиновой кислоты

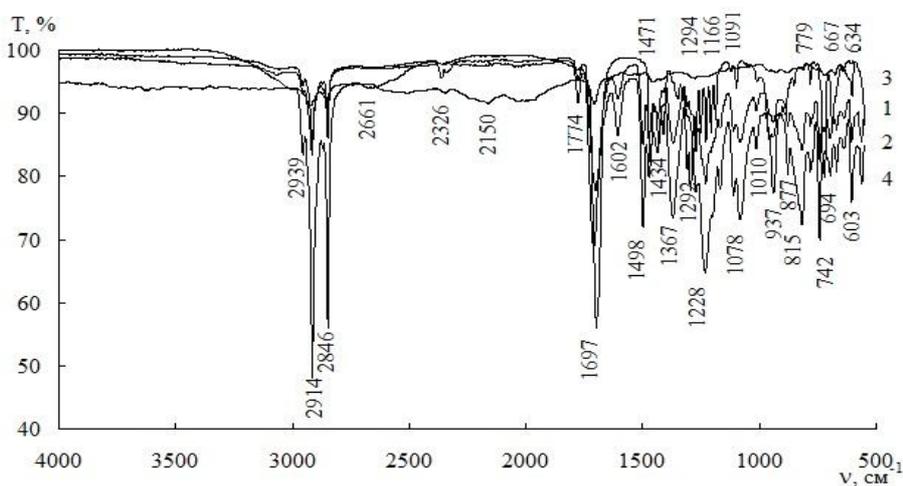


Рис. 7. ИК-спектры олеиновой кислоты и полимерных пленок на основе ДФО:
 1 – олеиновая кислота, 2 – чистый полимер (ПС), 3 – полимер с олеиновой кислотой,
 4 – полимер после удаления олеиновой кислоты

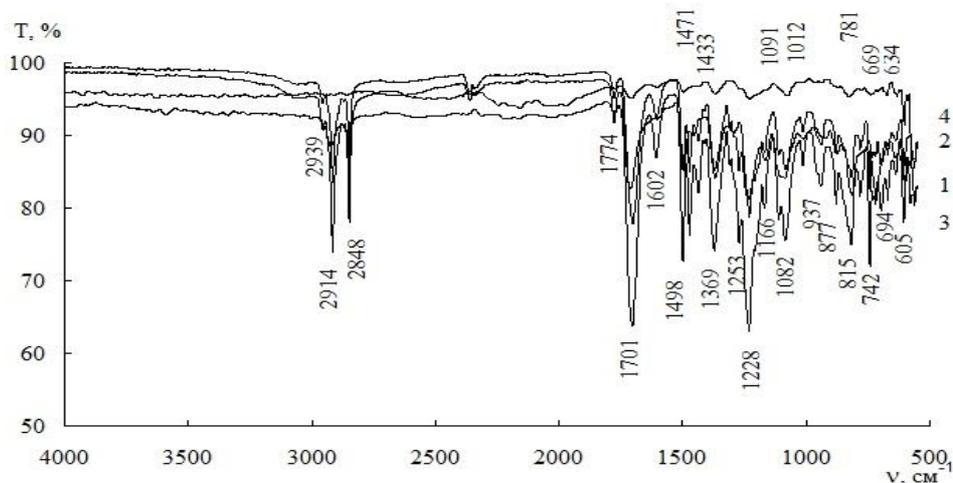


Рис. 8. ИК-спектры пальмитиновой кислоты и полимерных пленок на основе ДФО:
 1 – пальмитиновая кислота, 2 – чистый полимер,
 3 – полимер с пальмитиновой кислотой, 4 – полимер после удаления пальмитиновой кислоты

Методом электронной микроскопии проведено исследование пленок полимеров сравнения, полимеров на основе ПАК, РД, ДФО с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот до удаления жирной кислоты из структуры полимера и после удаления. Элементные составы полимеров сравнения и полимеров с молекулярными отпечатками практически совпадают. Остаточное содержание олеиновой и пальмитиновой кислот в полученных пленках составляет около 3%.

Таким образом, было установлено, что при получении полимеров с молекулярными отпечатками используемые в качестве шаблонов – олеиновая и пальмитиновая кислоты практически полностью вымываются из пленок ПМО [15].

С помощью ССМ исследовали морфологию поверхности полимеров на основе частично имидзированной полиаминокислоты с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот после экстракции шаблона в различных растворителях. Установлено, что экстракция жирных кислот из полученных полимеров проходит лучше в водно-спиртовой смеси [16].

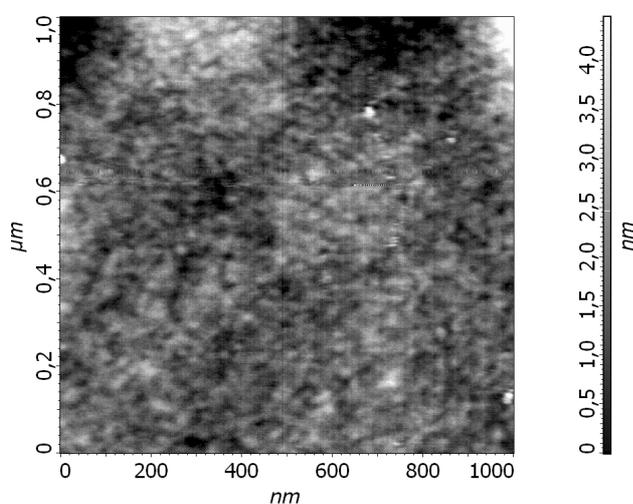


Рис. 9. СТМ-изображение поверхности пленки частично имидзированной полиаминокислоты

В работе были получены 9 сенсоров, из них: 3 сенсора, модифицированные полимерами сравнения (ПАК, РД, ДФО), 3 сенсора, модифицированные полимерами с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты, и 3 сенсора, модифицированные полимерами с молекулярным отпечатком пальмитиновой кислоты.

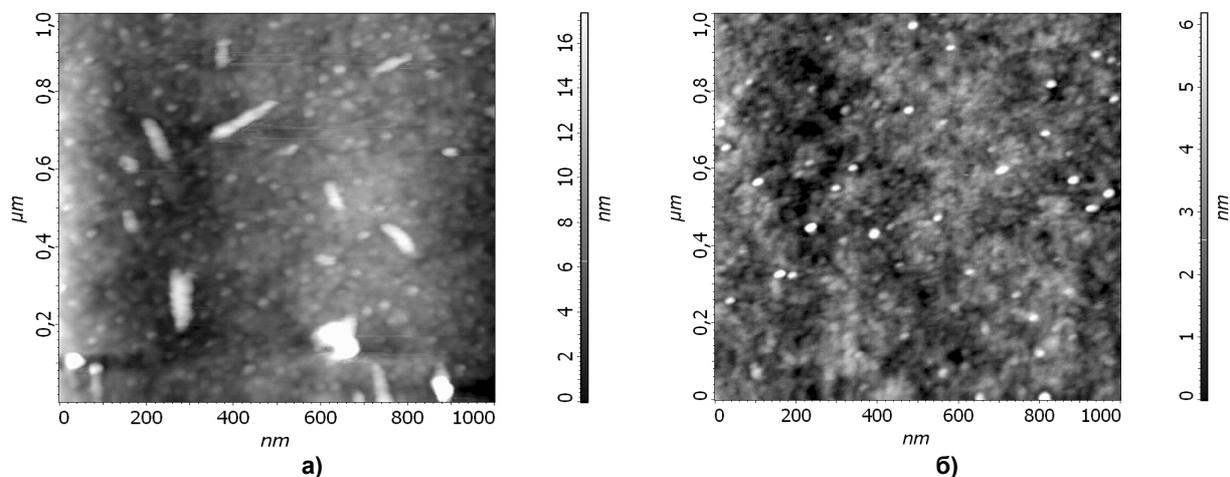


Рис. 10. СТМ-изображение поверхности пленки частично имидзированной полиаминокислоты: а) – с олеиновой кислотой; б) – с пальмитиновой кислотой

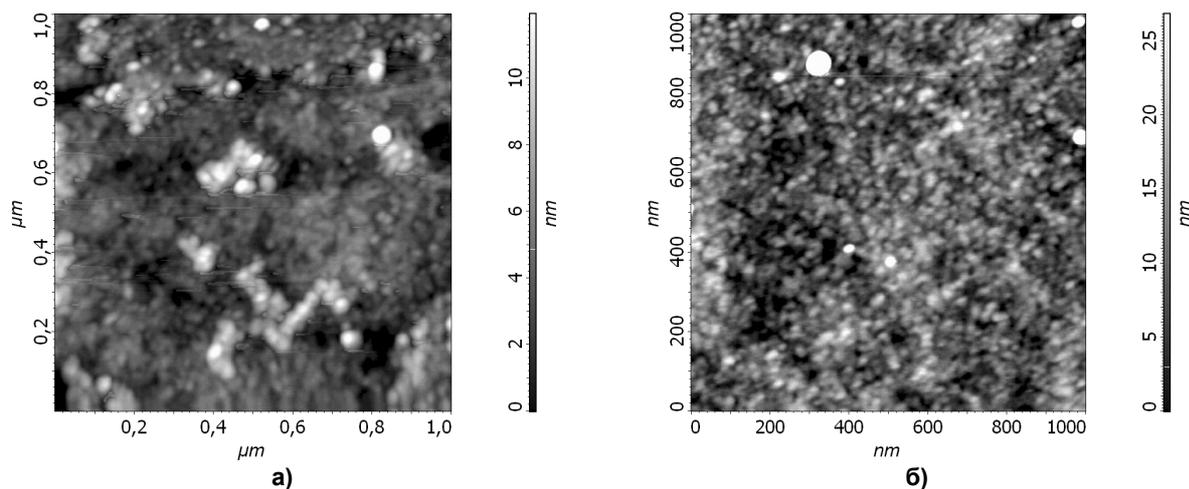


Рис. 11. ССМ-изображение поверхностей пленок полимеров с молекулярными отпечатками: а) – олеиновой кислоты; б) – пальмитиновой кислоты

С помощью установки, представленной на рис. 12, были проведены серии измерений растворов жирных кислот и масла [17]. По полученным данным построены градуировочные графики зависимости резонансной частоты от логарифма концентрации (рис. 13). Важным ожидаемым свойством ПМО является способность распознавать аналит и эффективность определения. В связи с этим при оценке свойств ПМО сравнивали значения импринтинг-фактора (IF) (табл. 2).

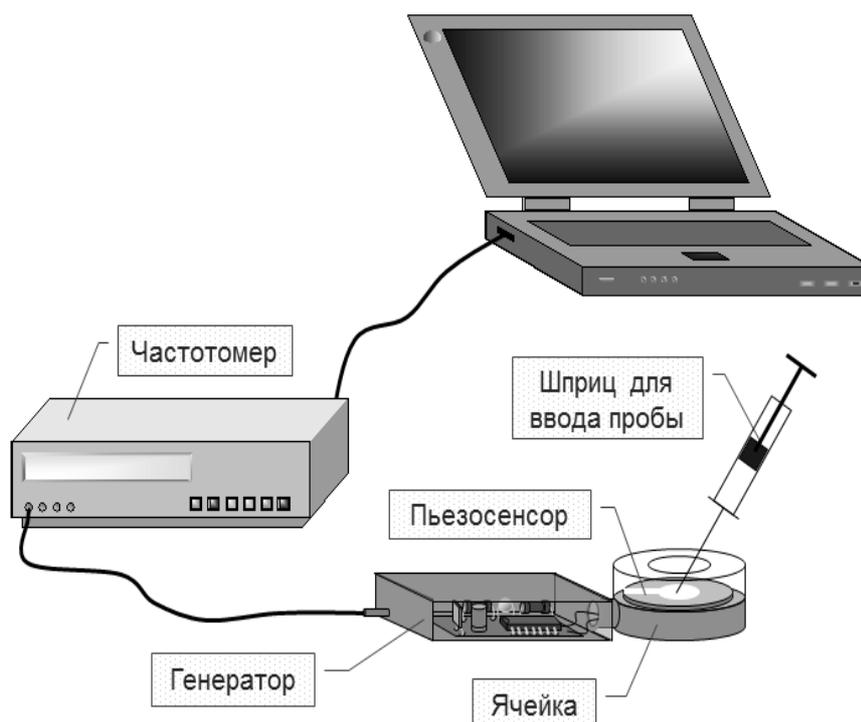


Рис. 12. Установка для определения веществ в растворах пьезокварцевым сенсором

Для ПМО_{ПАК}-Oleic и для ПМО_{ПАК}-Palmitic наблюдаются линейные градуировочные графики с высоким коэффициентом детерминации. А для ПМО-Oleic и для ПМО-Palmitic на основе РД и ДФО наблюдаются низкие значения коэффициента детерминации и совпадение характера кривых ПМО и полимера сравнения, а также низкие значения импринтинг-фактора.

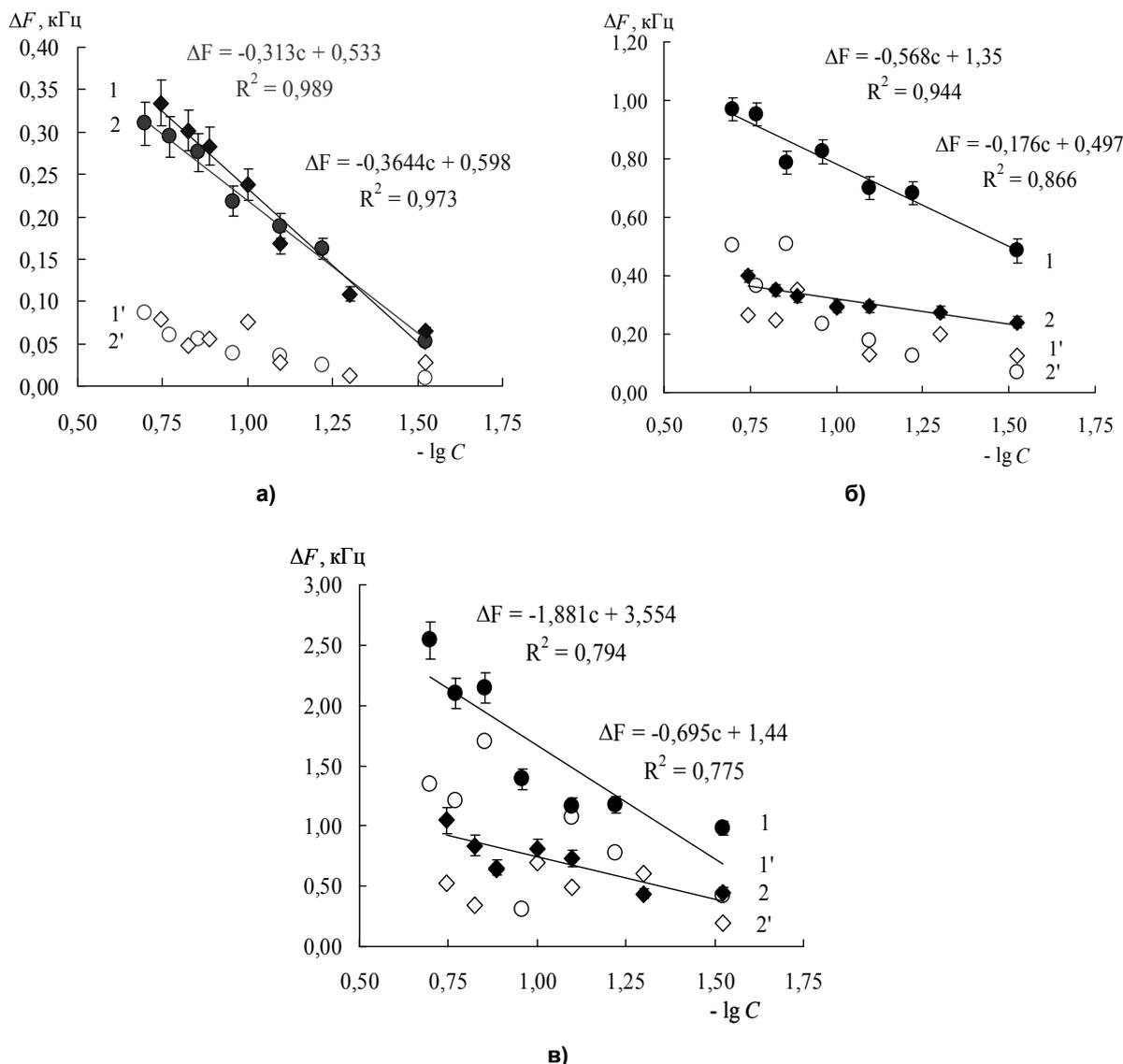


Рис. 13. Зависимость резонансной частоты пьезоэлектрического сенсора на основе: а) – ПАК; б) – РД; в) – ДФО от логарифма концентрации жирных кислот в спиртовых растворах

Таблица 2. Импринтинг-фактор и коэффициент селективности для сенсоров на основе ПМО

Сенсоры	IF	k	IF	k	IF	k
	Олеиновая кислота		Пальмитиновая кислота		Акриловая кислота	
ПМО _{ПАК} -Oleic	6,8	1	0,1	0,19	0,1	0,17
ПМО _{ПАК} -Palmitic	0,03	0,23	6,3	1	0,07	0,06
ПМО _{РД} -Oleic	2,6	1	0,5	0,87	0,01	0,02
ПМО _{РД} -Palmitic	1,6	0,74	2,0	1	0,02	0,41
ПМО _{ДФО} -Oleic	1,7	1	0,5	0,36	0,1	0,02
ПМО _{ДФО} -Palmitic	0,5	0,10	1,3	1	0,9	0,34

Метрологические характеристики определения жирных кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами представлены в таблице 3.

Правильность определения кислоты с помощью модифицированного пьезоэлектрического сенсора проверена методом «введено – найдено» (табл. 4).

Таблица 3. Метрологические характеристики определения жирных кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

Сенсор	Аналит	Диапазон определяемых концентраций, мг/мл	C _{min} , мг/мл	Внутрилабораторная прецизионность, σ _{RI}
ПМО _{ПАК} -Oleic	Олеиновая кислота	0,20-0,03	0,02	0,06
ПМО _{ПАК} -Palmitic	Пальмитиновая кислота	0,18-0,03	0,02	0,03
ПМО _{РД} -Oleic	Олеиновая кислота	0,20-0,03	0,02	0,03
ПМО _{РД} -Palmitic	Пальмитиновая кислота	0,18-0,03	0,02	0,05
ПМО _{ДФО} -Oleic	Олеиновая кислота	0,20-0,03	0,02	0,06
ПМО _{ДФО} -Palmitic	Пальмитиновая кислота	0,18-0,03	0,02	0,04

По данным хромато-масс-спектрометрии концентрация в подсолнечном масле олеиновой кислоты составляет 0,17мг/мл, а пальмитиновой – 0,20мг/мл. А по данным пьезосенсорного анализа для ПМО ПАК_Oleic составила соответственно 0,16 и 0,19 мг/мл, ошибка определений при этом равна 3%. Для ПМО на основе РД и ДФО ошибка определений существенно выше.

Таблица 4. Определение жирных кислот методом «введено-найдено»

Аналит	C, мг/мл		S _r , %	C, мг/мл		S _r , %	C, мг/мл		S _r , %
	Введено	Найдено		Введено	Найдено		Введено	Найдено	
	Сенсор с ПМОПАК-Oleic			Сенсор с ПМОРД-Oleic			Сенсор с ПМОДФО-Oleic		
Oleic acid	0,20	0,20±0,02	1,0	0,20	0,22±0,02	10,0	0,20	0,24±0,06	20,0
	0,17	0,18±0,02	7,0	0,17	0,19±0,02	13,0	0,17	0,17±0,02	2,0
	0,14	0,14±0,02	2,0	0,14	0,11±0,01	22,0	0,14	0,16±0,02	13,0
Масло	0,17*	0,16±0,14	3,0	0,17*	0,09±0,03	47,0	0,17*	0,08±0,10	52,0
	Сенсор с ПМОПАК-Palm			Сенсор с ПМОРД-Palm			Сенсор с ПМОДФО-Palm		
Palmitic acid	0,20	0,18±0,01	2,0	0,20	0,27±0,07	48,0	0,20	0,18±0,09	3,0
	0,15	0,16±0,02	7,0	0,15	0,13±0,04	11,0	0,15	0,18±0,04	17,0
	0,13	0,13±0,02	2,0	0,13	0,13±0,04	2,0	0,13	0,11±0,03	19,0
Масло	0,20*	0,19±0,04	3,0	0,20*	0,10±0,15	48,0	0,20*	0,03±0,004	83,0

* Концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе

Заключение

В работе установлено, что определение олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах, а также в маслах возможно пьезоэлектрическими сенсорами, модифицированными полимером на основе ПАК. Для РД и ДФО не наблюдается оптимальных линейных зависимостей. Для интенсификации условий использования полимеров требуется дальнейшее исследование их свойств.

Список литературы

1. Табакаева О.В. Растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом / О.В. Табакаева, Т.К. Каленик // Масложировая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 21-22.
2. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен; пер. с англ. 2-го изд. В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды. – Санкт-Петербург : Профессия, 2007. – 752 с.
3. Определение содержания олеиновой кислоты в триацилглицеринах масла семян подсолнечника / С.М. Прудников, Н.Н. Наумов, И.И. Украинцева, Е.В. Жирова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2006. – № 2-3. – С. 96-97.
4. Селичев В.Е. Современное оборудование и методы анализа для контроля качества / В.Е. Селичев // Масла и жиры. – 2009. – № 5. – С. 8-9.
5. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. Введ. 01.01.98. – Минск : Изд-во стандартов, 1996. – 7 с.
6. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты / С.Г. Дмитриенко, В.В. Ирха, Т.Б. Дуйсебаева, Ю.В. Михайлик, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 1. – С. 18-23.
7. Гендриксон О.Д. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биологическом анализе / О.Д. Гендриксон, А.В. Жердев, Б.Б. Дзантиев // Успехи биологической химии. – 2006. – Т. 46. – С. 149-192.
8. Лисичкин Г.В. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение / Г.В. Лисичкин, Ю.А. Крутяков // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 10. – С. 998-1016.
9. Соколова С.А. Особенности структуры ионообменных полиамидокислотных мембран, синтезированных при различных температурах / С.А. Соколова, О.В. Дьяконова, А.Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 6. – С. 893-903.
10. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты: патент на полезную модель 137946 Рос. Федерация: МПК Н 01 L 41/08 / А.Н. Зяблов, О.В. Дуванова, Л.В. Володина, В.Ф. Селеменев, О.В. Дьяконова; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ВГУ. – № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. – 6 с.
11. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online» – Moscow: Advanced Technologies Center, srm@nanoscopy.org.
12. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл; пер. с англ. А.А. Слинкина, В.И. Якерсона, Т.И. Титовой; под ред. В.И. Лыгина. – Москва : Мир, 1969. – 514 с.
13. Stuart B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications / B. Stuart. – John Wiley & Sons, Ltd: 2004. – 203 p.
14. Noel P.G. Roeges. A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures / Noel P.G. Roeges. – John Wiley & Sons, Inc., 1994. – 339 p.
15. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Л.В. Володина, О.В. Дуванова, А.Н. Зяблов, В.Ф. Селеменев, С.А. Соколова, О.В. Дьяконова, А.В. Фалалеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2014. – Т. 14, вып.1. – С. 111-120.
16. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / О.В. Дуванова, Л.В. Володина, А.Н. Зяблов, М.В. Гречкина, Е.С. Семилетова, Л.А. Синяева, А.Т. Козлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2013. – Т. 13, вып. 6. – С. 884-890.
17. Калач А.В. Введение в сенсорный анализ: монография / А.В. Калач, А.Н. Зяблов, В.Ф. Селеменев. – Воронеж : Научная книга, 2007. – 164 с.