



УДК 543.054:547.466

## Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами

Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 26.06.2014 г.

### Аннотация

Предложен проточно-инжекционный способ определения олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и в подсолнечном масле с применением пьезоэлектрического сенсора, модифицированного частично имидизированной полиамидокислотой с молекулярными отпечатками жирных кислот. Экспериментально установленный предел обнаружения для олеиновой кислоты  $0,14 \text{ г/дм}^3$ , а для пальмитиновой кислоты –  $0,13 \text{ г/дм}^3$ . Предел количественного определения олеиновой и пальмитиновой кислот  $0,16 \text{ г/дм}^3$  и  $0,14 \text{ г/дм}^3$ , соответственно.

**Ключевые слова:** проточно-инжекционный анализ, полиамидокислота, полимеры с молекулярными отпечатками, олеиновая и пальмитиновая кислоты, растительные масла.

Proposed flow-injection way of defining oleic and palmitic acids in the model solutions and sunflower oil with application of piezoelectric sensor, partially modified mediterannee polyamide acid with molecular imprints fatty acid. Experimentally established limit of detection for oleic acid  $0,14 \text{ g/dm}^3$ , and for palmitic acid -  $0,13 \text{ g/dm}^3$ . The limit of quantification and oleic palmitic acid  $0.16 \text{ g/dm}^3$  and  $0.14 \text{ g/dm}^3$  respectively.

**Keywords:** flowing-injection analysis, molecularly imprinted polymers (MIPs) polyamide acid, oleic and palmitic acids, vegetable oils

### Введение

Жирные кислоты - важные составляющие многих продуктов питания (растительные масла, жиры, жировые продукты), которые являются компонентами пищевого рациона человека [1, 2]. Растительные масла занимают отдельную нишу среди продуктов питания. Наиболее употребляемым маслом является подсолнечное, что связано как с популярностью его среди потребителей, так и с более низкой ценой. Из всех растительных жиров масло подсолнечника является одним из лучших. Масло имеет низкий температурный порог застывания и большой процент полезных полиненасыщенных жирных кислот. По питательности и усваиваемости оно опережает другие растительные масла. Масло используется как непосредственно в пищу, так и при приготовлении разнообразных продуктов питания: майонезов, овощных и рыбных консервов и др.

Высокие темпы роста объема производства обуславливают фальсификацию масла путем подмены одного вида другим, менее ценным. С помощью методов

газовой и газожидкостной, тонкослойной хроматографии, УФ- и ИК-спектрофотометрии проводят исследования в области контроля качества и безопасности масложировых продуктов [3, 4]. Однако эти методы требуют достаточно сложной пробоподготовки, дорогостоящего оборудования, отличаются длительностью. В связи с этим актуальным является создание способов идентификации и определение жирных кислот, обеспечивающих достаточную экспрессность, точность, воспроизводимость результатов [5]. Одним из перспективных средств экспрессного контроля в режиме реального времени является проточно-инжекционный анализ (ПИА), в котором в качестве детектора может быть использован пьезоэлектрический сенсор [6].

Пьезокварцевые сенсоры привлекают внимание своей низкой стоимостью, небольшими размерами, адаптируемостью к различным технологическим решениям [7].

Цель работы – разработка и создание установки для проточно-инжекционного определения олеиновой и пальмитиновой кислот с помощью модифицированного пьезоэлектрического сенсора.

## Эксперимент

Работу выполняли на установке, состоящей 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). Это позволило непрерывно регистрировать частоту колебаний пьезосенсора. Ячейка представляла собой две пластины из органического стекла, разделенных силиконовыми прокладками, между которыми закреплен пьезокварцевый сенсор. В одной из пластин расположены сквозные каналы, обеспечивающие поступление жидкости в центр электрода сенсора, где чувствительность максимальна.

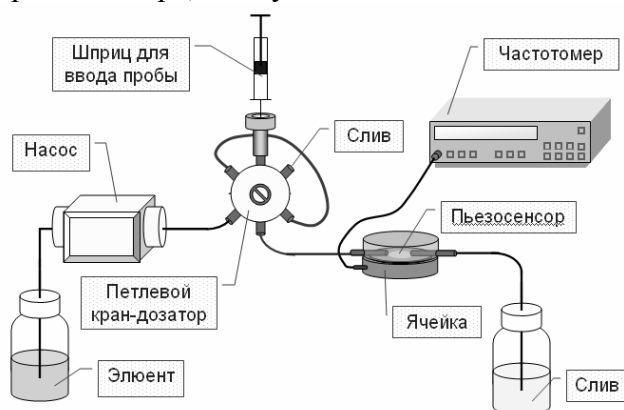


Рис. 1. Схема установки для определения олеиновой и пальмитиновой кислот пьезоэлектрическим сенсором

При выполнении эксперимента использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0,3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц.

Сенсоры модифицировали полимером с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот. Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов использовали полимеры на основе частично имидизированной полиаминокислоты (ЧИПАК) АД-9103 ТУ-6-19-283-85 производства ОАО МИПП

НПО «Пластик», г. Москва. Подробная методика получения полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой (ПМО<sub>ЧИПАК</sub>-Oleic) и пальмитиновой (ПМО<sub>ЧИПАК</sub>-Palmitic) кислот описана ранее [8 – 11].

В качестве объектов исследования были выбраны олеиновая и пальмитиновая кислоты, а также подсолнечное масло кустарного производства. Эксперименты проводили с модельными растворами жирных кислот в бутаноле в диапазоне концентраций: для олеиновой кислоты 0,16 – 0,86 г/дм<sup>3</sup>; для пальмитиновой кислоты 0,14 – 0,34 г/дм<sup>3</sup>. Пробу подсолнечного масла, в связи с высокой вязкостью предварительно разбавили в бутаноле в соотношении – 1 : 10.

В начале эксперимента выставляли скорость потока элюента и, дождавшись установления стабильных показаний частотомера, вводили анализируемую пробу и регистрировали показания частотомера. В качестве элюента была выбрана водно-бутанольная смесь, в соотношении 1 : 1, как дающая оптимальное соотношение стабильности нулевой линии и чувствительности.

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.

Относительный сдвиг частоты  $\Delta f$  вычисляли по формуле:

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

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

Проверку правильности определения жирных кислот в масле проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technological 7890B GC Systems с детектором Agilent Technological 5977A MSD.

## Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что аналитический сигнал сенсора, модифицированного полимером с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты пропорционален концентрации олеиновой кислоты в растворе, уравнение градуировочного графика для нее имеет следующий вид:  $\Delta f = -0.277 \cdot c + 0.337$ ,  $R^2 = 0.98$ . Уравнение градуировочного графика для пальмитиновой кислоты имеет следующий вид:  $\Delta f = -0.595 \cdot c + 0.619$ ,  $R^2 = 0.98$ . Экспериментально установленный предел обнаружения олеиновой кислоты составил 0,14 г/дм<sup>3</sup>, а для пальмитиновой кислоты – 0,13 г/дм<sup>3</sup>.

Аналогичные измерения, проведенные с сенсором, модифицированным полимером сравнения показали, что он не проявляет селективности к рассмотренным жирным кислотам. В случае модифицированных сенсоров: ПМО<sub>ЧИПАК</sub>-Oleic аналитический сигнал, полученный после введения пробы подсолнечного масла, является сигналом олеиновой кислоты, а для ПМО<sub>ЧИПАК</sub>-Palmitic – сигналом пальмитиновой кислоты.

Проверку правильности проточно-инжекционного определения жирных кислот пьезосенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками, выполняли методом «введено – найдено», сопоставляя с данными полученными по хромато-масс-спектрометрическому анализу. Разность результатов определения кислот проточно-инжекционным способом и методом хромато-масс-спектрометрии не превышала 10 % (табл. 1).

Таблица 1. Проточно-инжекционное определение жирных кислот с использованием пьезоэлектрического сенсора (n=6, P=0,95)

Вещество	Концентрация аналита, г/дм <sup>3</sup>		Sr, %	
	Введено	Найдено		
Сенсор с ПМО <sub>ЧИПАК</sub> -Oleic				
Oleic	0.58	0.59 ± 0.01	0.9	
	0.44	0.43 ± 0.02	2.0	
	0.16	0.15 ± 0.04	4.6	
Palmitic	0.26	0	-	
Сенсор с ПМО <sub>ЧИПАК</sub> -Palmitic				
Palmitic	0.34	0.35 ± 0.02	1.9	
	0.26	0.25 ± 0.02	3.6	
	0.14	0.15 ± 0.14	9.8	
Oleic	0.16	0	-	
Масло*	Oleic	0.52	0.50 ± 0.02	4.7
	Palmitic	0.20	0.21 ± 0.04	7.3

\* концентрация определена на хромато-масс-спектрометрическом комплексе

Таким образом, предложенный способ позволяет определять содержание олеиновой и пальмитиновой кислот в модельных растворах и в подсолнечном масле, с использованием сенсоров, модифицированных ПМО<sub>ЧИПАК</sub>-Oleic, ПМО<sub>ЧИПАК</sub>-Palmitic в качестве детектора. Данный способ проточно-инжекционного определения жирных кислот, характеризуется экспрессностью анализа, возможностью автоматизации, небольшим расходом проб и реагентов.

*Результаты получены в рамках выполнения работ  
по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007  
при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации*

### Список литературы

1. О'Брайен Р.: Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение: Пер. с англ. СПб.: Профессия. 2007. 752 с.
2. Кулакова С.Н., Байков В.Г., Бессонов В.В., Нечаев А.П. и др. Особенности растительных масел и их роль в питании // Масложировая промышленность. 2009. № 3. С. 16-18.
3. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. М.: ДеЛи принт. 2005. 312 с.
4. Рудаков О.Б. Разработка метода оценки пищевой ценности жиров // Масла и жиры. 2005. № 2. С. 10-11.
5. Нифталиев С.И., Мельникова Е.И., Селиванова А.А. Пьезорезонансная проточная ячейка детектирования в сенсорометрическом анализе жирных кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 1 С. 61-68.
6. Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. Введение в сенсорный анализ: монография. Воронеж: Научная книга. 2007. 164 с.
7. Ефременко Ю.И., Мезенова О.Я. Химические сенсоры в системе анализа пищевых продуктов // Известия КГТУ. 2012. № 25. С.68-74.

8. Пат. 137946 Российская Федерация: МПК H01L41/08 Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Володина Л.В., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В.; № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. 6 с.

9. Пат. 138636 Российская Федерация, МПК G01N27/406, G01N27/12. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Володина Л.В., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В., № 2013144501/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 20.03.2014, Бюл. №8. 6 с.

10. Дуванова О.В., Володина Л.В., Зяблов А.Н., Гречкина М.В. и др. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т.13. Вып. 6. С. 884-890.

11. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. и др. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 111-120.

---

**Дуванова Ольга Васильевна** – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

**Зяблов Александр Николаевич** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

**Фалалеев Александр Владимирович** – к.х.н., старший научный сотрудник ВГУ; Воронеж

**Duvanova Olga V.** - postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

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

**Falaleev Alexander V.** – Ph. D., Senior Researseh, Voronezh State University; Voronezh