

ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ЗАДАЧ В МЕТОДЕ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ СМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Т.А. Кучменко¹, А.А. Шуба¹, Н.В. Бельских²

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
факультет экологии и химической технологии
394000 Воронеж, пр. Революции, 19

²Военный авиационный инженерный университет,
кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности
394000 Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а
an-mishina@yandex.ru

Поступила в редакцию 19 марта 2012 г.

Рассматривается возможность применения новых параметров сорбции, полученных с использованием массива пьезосенсоров, для идентификации аммиака, уксусной кислоты, триэтиламина и 2,4-диметиланилина в газо-воздушных смесях. Для каждого аналита выбраны идентификационные параметры A_{ij}^{\max} , для которых рассчитаны оптимальные критерии совпадения. Оценены надежность, специфичность, показатели ложных результатов идентификации.

Ключевые слова: массив пьезосенсоров, смеси паров, идентификация, параметры, амины, аммиак, кислоты.

Кучменко Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: разработка и применение в анализе систем с искусственным интеллектом на основе газочувствительных пьезосенсоров с наноструктурами, применение в различных областях анализа.

Автор 360 публикаций.

Шуба Анастасия Александровна – ассистент кафедры физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

Область научных интересов: пьезокварцевое микровзвешивание смесей летучих аминов, карбоновых кислот, применение в анализе биопроб.

Автор 20 публикаций.

Бельских Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Военного авиационного инженерного университета.

Область научных интересов: мониторинг объектов окружающей среды с применением метода пьезокварцевого микровзвешивания.

Автор 35 публикаций.

Введение

Качественный анализ в аналитической химии обычно связывают с идентификацией различных катионов и анионов в растворе, с установлением функциональных групп органических соединений для обнаружения отдельных классов соединений. Однако, необходимость определения конкретных веществ с опасными или ценными свойствами, а также являющихся маркерами состояния и протекания целевых реакций синтеза, других изменений в системах, повлияли на разработку новых приемов их обнаружения и идентифи-

кации с последующим количественным определением. Многие задачи детектирования отдельных компонентов смеси связаны с их пределами обнаружения по методике, для обеспечения которых иногда необходимы дополнительные процедуры подготовки проб, например, выделение, концентрирование и др. Наиболее широко для идентификации органических веществ в смесях применяют хроматографические, спектроскопические, масс-спектрометрические методы [1].

Важность определения соединений в многокомпонентных смесях, таких, например, как легколетучие амины различного строения,

аммиак и кислоты, вызвана их значением для оценки безопасности, качества и процессов порчи пищевых продуктов растительного и животного происхождения [2], диагностики заболеваний желудочно-кишечного тракта, мочеполовой, эндокринной систем [3, 4].

В настоящее время для решения задач качественного анализа смесей органических веществ активно привлекаются компьютерные ресурсы для накопления и обработки данных. Например, для многих методов созданы базы индивидуальных показателей, атласы спектров, с помощью которых решаются задачи идентификации с использованием сложных компьютерных программ. Наполняемость их является одним из главных условий расширения аналитических возможностей методов и областей их применения. Все более приоритетным становятся методы, позволяющие за минимальное время получать наибольший объем аналитической информации – качественной и количественной. Поэтому разработка и создание новых алгоритмов качественного анализа органических веществ с использованием известных методов количественного определения является актуальной задачей аналитической химии. Тем более, если для этой цели используются доступные и простые устройства.

Для выбора методов анализа различных объектов часто определяющими факторами являются ограниченность пробы по массе и объему, а также отсутствие возможности повторного анализа. Одним из возможных методов анализа таких проб является метод пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМ). Он характеризуется высокой чувствительностью и эффективностью, малым временем отклика и регенерации системы. Возможность идентификации компонентов при анализе смесей связана в первую очередь с природой и способом формирования пленки модификатора на электродах пьезокварцевых резонаторов (ПКР). Принцип применения массива относительно неселективных сенсоров в системах «электронный нос» часто сводит к минимуму возможность идентификации отдельных компонентов. Традиционно в качестве аналитического сигнала метода используют максимальное изменение частоты колебаний пьезокварцевой пластины при нагрузке ΔF_{\max} (Гц) и решение задач анализа сводится к количественным определениям либо, с применением хемометрических методов, – к ранжированию проб по их общему химическому составу [5]. Задачи качественного анализа сложных смесей с малыми концентрациями компонентов неразрешимы с применением традиционной аналитической информации для дифференциации состава, поэтому необходим поиск дополнительных параметров, отражающих особенности сорбционного взаимодействия конкретного вещества с относительно неселективными модификаторами электродов ПКР.

Цель исследования – оценить возможность применения новых идентификационных параметров пьезокварцевого микровзвешивания для детектирования аммиака, уксусной кислоты, триэтиламина, 2,4-диметиланилина в газо-воздушных смесях.

Экспериментальная часть

Исследование сорбции проводили на анализаторе газов «МАГ-8» (ООО «СенТех», Воронеж). Прибор представляет собой закрытую ячейку детектирования с 8-ю пьезосенсорами, двумя отверстиями для ввода пробы и регенерации системы осушенным лабораторным воздухом.

Фиксировали выходные сигналы пьезосенсоров – частоты колебаний (отклики F_i , Гц) при сорбции легколетучих веществ с шагом в 1 с, относительные изменения частотных характеристик каждого пьезосенсора (ΔF_i , Гц) во времени в виде хроночастотограмм ($\Delta F_i = f(t)$), аналитические сигналы ($\Delta F_{\max,i}$, Гц), площадь «визуальных отпечатков» ($S_{в.о.}$, Гц·с) [6]. Пьезосенсоры изготавливали на основе ПКР с базовой частотой колебаний 10.0 ± 0.5 МГц (ОАО «Пьезо», Москва) путем нанесения пленок модификаторов. В качестве модификаторов выбраны сорбенты, с ориентированными к сорбатам свойствами: бромкрезолловый синий (БКС – сенсор 5) и метиловый красный (МК – сенсор 6), характеризующиеся чувствительностью и селективностью к легколетучим аминам, аммиаку и кислотам; хроматографические фазы: полиэтиленгликоль 2000 (ПЭГ-2000 – сенсор 1), полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА – сенсор 8), тритон X 100 (ТХ-100 – сенсор 4), дециклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6 – сенсор 3), пчелиный воск (ПЧВ – сенсор 7) и универсальное покрытие из многослойных углеродных нанотрубок (УНТ – сенсор 2). Тонкие пленки на электродах ПКР формировали способом «статического испарения капли» из ацетоновых/толуольных растворов выбранных сорбентов и ультразвукового суспензирования хлороформного раствора УНТ. Полноту удаления растворителя контролировали по постоянству частоты колебания ПКР с пленкой (пьезосенсор). Массу пленочного покрытия рассчитывали по изменению частоты колебаний пьезосенсора и уравнению Зауэрбрея (Sauerbrey) [7]. Оптимальная масса пленок для всех сорбентов кроме УНТ составила 10-15 мкг. Масса покрытия из УНТ не превышала 5 мкг.

В статических условиях исследовали сорбцию равновесных газовых фаз (РГФ) над чистыми образцами триэтиламина (ТЭА), 2,4-диметиланилина (2,4-ДМА) марки ч.д.а., аммиака (Ам) водного (25 %) и уксусной кислоты (УК) (0,1 М), а также над модельными смесями их паров с содержанием аминов ароматических – 1 мг/м^3 , алифатических – 45 мг/м^3 , аммиака – 70 мг/м^3 , кислоты – 6 мг/м^3 . При приготовлении стандартных растворов

столь малой концентрации необходимо до минимума сократить число операций. Существующие стандарты (источники микропотока) не обеспечивают такой концентрации без специальной аппаратуры, поэтому применяли метод дискретной газовой экстракции насыщенных паров веществ или их растворов с последующим разбавлением в ячейке детектирования с общей кратностью в 1000 раз. Отбирали равновесную газовую фазу над чистыми образцами и их смесями при 20 ± 2 °С. Смеси готовили в соответствии с полнофакторным двухуровневым планированием по четырем компонентам. Для оценки эффективности и селективности сорбции и возможности идентификации выбранных аналитов изучали сорбцию паров различных аминов марки ч.д.а (диметилацетала диметилфлормаида **ДМА ДМФА**, бензиламина **БА**, пиперидина **П**, циклогексиламина **ЦГА**) и масляной кислоты (**МК**), а также паров воды, как мешающего компонента.

Для оценки эффективности сорбции паров тест-веществ на различных пленках модификаторов рассчитывали массовую чувствительность S_m (Гц·м³/г), как отношение аналитического сигнала пьезосенсора (ΔF_{max} , Гц) к концентрации тест-веществ в ячейке детектирования (C , г/м³):

$$S_m = \frac{\Delta F_{max}}{C} \quad (1)$$

Так как полисенсорные системы в основном используются для скрининг-анализа, и поставленная задача относится к разработке методик обнаружения с бинарным откликом, то оценку основных метрологических характеристик подхода (интервал ненадежности, предел обнаружения) проводили по кривым эффективности (зависимости вероятности обнаружения аналита P от его концентрации c) [8]. В качестве аппроксимирующих выбраны функции нормального (2) и экспоненциального (3) вида с определением их параметров (\bar{c} , σ , a , b) методом наименьших квадратов в программе Mathematica 7.0.

$$P(c) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\sigma}^c \exp\left[-\frac{(x-\bar{c})^2}{2\sigma^2}\right] dx \quad (2)$$

$$P(c) = 1 - \exp\left(-\frac{c-a}{b}\right) \quad (3)$$

Выборочную оценку вероятности ошибок I ($\hat{\alpha}$) и II ($\hat{\beta}$) рода при идентификации веществ проводили по формулам (4, 5) [8]:

$$\hat{\beta} = n_{ЛО}/(n_{ЛО} + n_{ПО}) \quad \text{и} \quad (4)$$

$$\hat{\alpha} = n_{ЛП}/(n_{ЛП} + n_{ПП}) \quad (5)$$

где n_i – число испытаний с i -тым результатом: ПП – правильный положительный, ПО – правильный отрицательный, ЛО – ложный отрицательный, ЛП – ложный положительный.

Принимали, что в первом приближении величина ошибок одинакова для разных веществ в смеси, не зависит от наличия других компонентов в пробе, но зависит от воспроизводимости результатов сорбции веществ и выбора критерия совпадений.

Проводили также стандартную метрологическую оценку результатов эксперимента [9].

Результаты и их обсуждение

Набор универсальных (малоселективных) пьезосенсоров в массиве, одинаково чувствительных к наиболее распространенным газам и парам легколетучих органических соединений, позволяет в большей степени оценить идентичность или степень схожести проб смесей веществ друг на друга [10, 11]. Для более дифференцированного анализа и установления различий в составе микропримесей, например, для определения газов-маркеров при неинвазивной диагностике заболеваний, наиболее целесообразно применение адаптированного набора сенсоров, который изменяется в зависимости от решаемой задачи. Для детектирования паров различных аминов, аммиака и кислот выбраны пленки разных по свойствам сорбентов, некоторые из которых обладают заметным сродством к этим группам соединений (табл. 1).

Таблица 1

Массовая чувствительность (S_m , Гц·м³/г) пьезосенсоров с пленками различных сорбентов к парам тест-веществ

Сорбаты	Сорбенты							
	ПЭГ-2000	УНТ	ДЦГ-18-К-6	ТХ-100	БКС	МК	ПчВ	ПЭГА
ТЭА	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$5.2 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	1.50	20.0	2.90	$1.6 \cdot 10^{-1}$	1.90
2,4-ДМА	27.0	20.0	87.0	52.0	17.0	20.0	10.0	87.0
БА	17.0	63.0	$1.60 \cdot 10^2$	$1.40 \cdot 10^2$	57.0	34.0	48.0	$2.70 \cdot 10^2$
П	3.00	6.70	28.0	30.0	43.0	$1.70 \cdot 10^2$	5.50	40.0
ЦГА	4.40	14.0	23.0	34.0	44.0	22.0	5.00	65.0
Ам	$4.4 \cdot 10^{-1}$	$8.8 \cdot 10^{-1}$	1.80	1.20	2.20	$4.7 \cdot 10^{-1}$	$4.4 \cdot 10^{-1}$	3.50
УК	68.0	21.0	$1.70 \cdot 10^2$	68.0	97.0	55.0	10.0	94.0
МК	28.0	17.0	78.0	28.0	37.0	17.0	11.0	41.0
Вода	6.40	2.50	12.0	9.40	3.00	2.50	0.99	7.90

Примечание: жирным выделены максимальные массовые чувствительности для каждого аналита.

Установлены для каждого тест-вещества максимальные значения массовой чувствительности, на основании которых выбраны оптимальные пленки модификаторов электродов ПКР для детектирования различных соединений в смеси. Так, например, пленки ДЦГ-18-К-6 и ПЭГ-2000 применимы для определения легколетучих органических кислот, для определения алифатических аминов рекомендуются пьезосенсоры с пленками БКС, МК и ПЭГА. Пленки УНТ, ПчВ и ТХ-100 также характеризуются высокой чувствительностью к выбранным веществам и необходимы для их дифференциации в смесях.

Ранее установлено, что наиболее информативными характеристиками ПКМ являются хроночастотограммы [12], параметры которых зависят от природы, концентрации сорбатов и могут существенно меняться в зависимости от содержания аналита в системе (рис. 1).

При сравнении хроночастотограмм (рис. 1, а) пьезосенсоров при сорбции паров бензиламина с низкой (0.26 мг/м^3) и высокой (0.26 г/м^3) кон-

центрациями установлено, что при снижении концентрации бензиламина в ячейке детектирования для пленки ДЦГ-18-К-6 характерно уменьшение скорости сорбции с сохранением ее нарастающего характера. Различий в характере сорбции при уменьшении концентрации бензиламина на пленках ПЭГ-2000, ПЭГА не установлено.

Только частично параметры хроночастотограмм применяются при построении «визуальных отпечатков» максимальных откликов пьезосенсоров, которые являются интегральными откликами массива измерительных элементов. Для одного вещества при различных концентрациях «визуальные отпечатки» максимумов отличаются только значениями аналитических сигналов пьезосенсоров, при этом их форма не изменяется (рис. 1, б). Изменение формы «визуальных отпечатков» максимумов указывает на наличие нового вещества или резкого изменения концентрации одного компонента в смеси, однако идентифицировать его бывает сложно из-за перекрестной чувствительности пьезосенсоров.

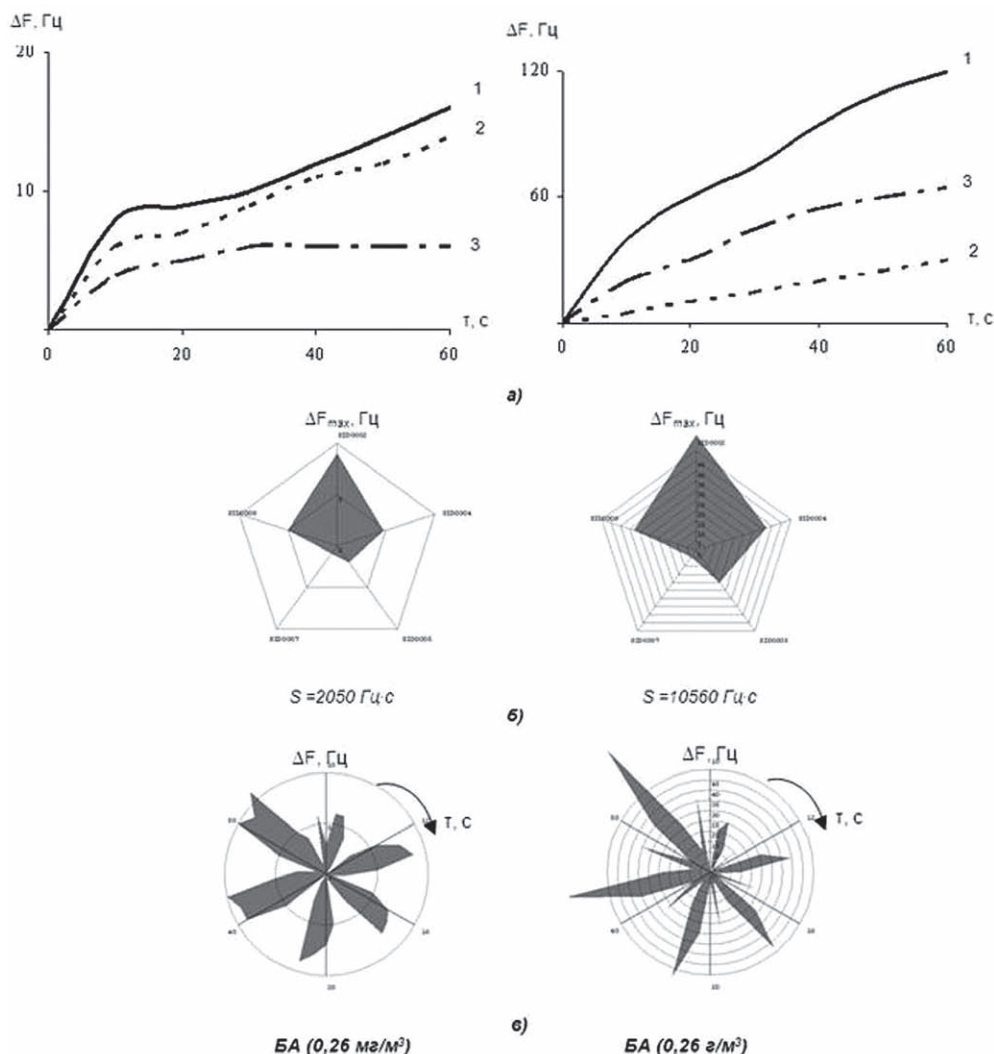


Рис. 1. Хроночастотограммы (1 – ДЦГ-18-К-6; 2 – ПЭГ 2000; 3 - ПЭГА) (а), «визуальные отпечатки» максимумов (б) и кинетические «визуальные отпечатки» (в) откликов массива пьезосенсоров при низкой (0.26 мг/м^3) и высокой (0.26 г/м^3) концентрации паров бензиламина (БА)

Более информативным является кинетический «визуальный отпечаток», который отражает особенности кинетики сорбции веществ на пленке модификатора (рис. 1, в). Так, например, кинетические «визуальные отпечатки» сигналов пьезосенсоров в парах бензиламина с высокой и низкой концентрациями существенно отличаются по геометрии из-за изменений в кинетике сорбции на тонких пленках выбранных сорбентов.

Поэтому необходим более детальный анализ получаемой при измерении информации, с одной стороны – для решения задачи идентификации компонентов в смеси, с другой стороны – для сужения информационного поля, и, таким образом, упрощения процедуры обработки данных при рутинном анализе.

В качестве дополнительного предлагается применять параметр эффективности сорбции паров индивидуальных соединений – отношение максимальных сигналов чувствительных пьезосенсоров к выбранным соединениям A_{ij}^{max} за фиксированное время измерения, которые рассчитывали по формуле

$$A_{ij}^{max} = \Delta F_{max,i} / \Delta F_{max,j},$$

где $\Delta F_{max,i(j)}$ – аналитический сигнал i -того, j -того сенсоров в массиве соответственно, Гц.

Параметр A_{ij}^{max} является мерой относительной чувствительности двух пьезосенсоров к сорбату, наиболее близок по сути к критерию селективности и зависит от природы сорбционной системы и способа формирования пленки, поэтому он может быть применен в качестве идентификационного параметра при стандартизации условий нанесения покрытия. Так как область линейности на изотерме сорбции ана-

литов на пленках выбранных сорбентов значительно различаются, то нельзя ввести единое ограничение по величинам наибольшей концентрации аналитов. Поэтому выбран широкий диапазон изменения концентраций от $C_{max} \cdot 10^{-2}$ до $C_{max} \cdot 10^{-5}$ г/м³ от разбавления насыщенных паров (C_{max}), в котором не сохраняется линейность отклика и наблюдается изменение чувствительности микровзвешивания в зонах с разной концентрацией определяемых соединений, что значительно усложняет задачу, но приближает ее к реальным условиям.

При анализе реальных объектов, не содержащих выбранные аналиты в качестве основного компонента с их концентрацией в равновесной газовой фазе над пробами менее 100 мг/м³ (биопробы, пищевые продукты), и, наоборот, когда выбранные аналиты являются основными компонентами, концентрация которых в равновесной газовой фазе над пробами более 1 г/м³ (минеральное сырье и удобрения, сельскохозяйственные и химические препараты), значения параметров A_{ij}^{max} для одного аналита на одном и том же массиве сенсоров могут не совпадать из-за различий в чувствительности микровзвешивания. Установлено, что при анализе модельных растворов индивидуальных веществ рассчитанные параметры A_{ij}^{max} при различных более чем на 2 порядка концентрациях существенно разнятся (табл. 2). Кроме того, вследствие изменения кинетики сорбции вещества при переходе от высоких концентраций к низким, может измениться знак A_{ij}^{max} , например, для аммиака. Это происходит в связи с эффектом вытеснения (остаточного растворителя, воздуха, других веществ) из пор пленки более легким веществом за счет преобладания

Таблица 2

Параметры A_{ij}^{max} для индивидуальных веществ при их различных концентрациях C ($n = 4, P = 0.95$)

Значения A_{ij}^{max} аналитов	Концентрация вещества, г/м ³							
	ТЭА		Аммиак		УК		2,4-ДМА	
	0.045	45	0,069	68	$6 \cdot 10^{-3}$	6.0	$1 \cdot 10^{-3}$	1.0
A_{18}^{max} ($\Delta F_{(ПЭГ-2000)} / \Delta F_{(ПЭГА)}$)	2.1 ± 0.3	0.1 ± 0.02	2.3 ± 0.3	0.1 ± 0.01	1.8 ± 0.3	0.7 ± 0.1	1.8 ± 0.2	0.3 ± 0.02
A_{14}^{max} ($\Delta F_{(ПЭГ-2000)} / \Delta F_{(ТХ-100)}$)	2.6 ± 0.3	0.1 ± 0.01	2.2 ± 0.3	0.4 ± 0.1	5.3 ± 0.3	1.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.5 ± 0.03
A_{34}^{max} ($\Delta F_{(ДЦГ-18К6)} / \Delta F_{(ТХ-100)}$)	1.1 ± 0.2	0.3 ± 0.01	6.3 ± 0.3	1.5 ± 0.1	2.8 ± 0.3	2.5 ± 0.2	1.5 ± 0.1	1.9 ± 0.2
A_{26}^{max} ($\Delta F_{(УНТ)} / \Delta F_{(МК)}$)	5.3 ± 0.3	2.1 ± 0.2	3.8 ± 0.3	1.9 ± 0.2	2.1 ± 0.3	0.7 ± 0.1	3.3 ± 0.3	1.0 ± 0.1
A_{56}^{max} ($\Delta F_{(БКС)} / \Delta F_{(МК)}$)	2.8 ± 0.3	0.4 ± 0.03	-4.5 ± 0.3	4.6 ± 0.3	2.1 ± 0.3	1.0 ± 0.1	2.8 ± 0.3	0.9 ± 0.1
A_{48}^{max} ($\Delta F_{(ТХ-100)} / \Delta F_{(ПЭГА)}$)	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.3 ± 0.02	0.4 ± 0.02	0.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.6 ± 0.03
A_{31}^{max} ($\Delta F_{(ДЦГ-18К6)} / \Delta F_{(ПЭГ-2000)}$)	0.4 ± 0.03	2.5 ± 0.1	4.8 ± 0.3	4.0 ± 0.2	0.5 ± 0.02	2.5 ± 0.3	0.9 ± 0.05	3.5 ± 0.2

кислотно-основного взаимодействия гидратированных паров аммиака и кислоты на пленках со специфическим взаимодействием – БКС.

Для возможности использования A_{ij}^{\max} в качестве идентификационного параметра примем несколько допущений.

1. В области содержаний компонента, обеспечивающих линейность отклика и постоянство чувствительности микровзвешивания, значения параметров A_{ij}^{\max} не зависят от концентрации и являются постоянными.

Поэтому при использовании предлагаемых идентификационных параметров необходимо априори предполагать концентрационный диапазон присутствия определяемых веществ. Так, например, при анализе небольших объемов биоплатов без предварительного концентрирования содержание в равновесной газовой фазе над ними легколетучих веществ не превышает 1-100 мг/м³ [13-15], поэтому возможно для идентификации в ней выбранных аналитов применять параметры A_{ij}^{\max} .

2. Для идентификации одного вещества в смеси необходимо значение как минимум одного параметра A_{ij}^{\max} . Значения параметров A_{ij}^{\max} для каждого соединения определяются в предварительном эксперименте, а при соблюдении постоянства условий эксперимента выбираются из базы данных ПКМ.

3. Для идентификации веществ в смеси по A_{ij}^{\max} допускается различное значение критериев d при однородности дисперсии из-за разного сорбционного сродства сорбентов к аналитам, определяющего величину дисперсии в системе сорбат-сорбент.

В других сорбционных методах, например, хроматографии, также при наличии однородности дисперсии некоторые авторы рекомендуют рассчитывать критерии d для каждого вещества [16]. Стандартные отклонения для всех смесей и веществ по одному параметру A_{ij}^{\max} близки по значениям, дисперсии статистически однородны для всех параметров A_{ij}^{\max} .

Экспериментальная статистическая проверка показала, что при повторной инъекции в ячейку детектирования пробы параметры A_{ij}^{\max} варьируются в соответствии с законом нормального распределения и воспроизводятся на уровне коэффициента вариации не более 6.5 %.

Как для любого признака, используемого для идентификации веществ, для параметров A_{ij}^{\max} необходимо оценить характеристичность G , наличие сигнала присутствия S и критерии совпадения d .

Для выбора идентификационных параметров из набора всех возможных A_{ij}^{\max} в изученном массиве сенсоров и оценки их селективности для каждого из веществ будем руководствоваться тем, что параметр A_{ij}^{\max} отражает наибольшую селек-

тивность микровзвешивания на двух разнородных покрытиях по отношению к тем веществам, для которых он имеет **минимальное** или **максимальное** значение, а разность между ближайшими значениями конкретного параметра A_{ij}^{\max} для различных веществ не должна быть меньше 3σ .

Характеристичность G параметра A_{ij}^{\max} при использовании его в качестве идентификационного принимается равной $1/k$, где k – число легколетучих соединений с близкими сорбционными свойствами, т.к. считаем, что строго определенное значение параметра A_{ij}^{\max} (максимальное или минимальное) в пределах погрешности измерения соответствует только одному соединению или близким по природе веществам из-за сравнимого по значению сорбционного сродства в системе.

Многочисленными исследованиями по сорбции органических легколетучих соединений методом пьезокварцевого микровзвешивания [17] установлено, что близкое сорбционное сродство относительно селективные покрытия проявляют не более чем к двум гомологам и изомерам в рядах различных органических соединений (кетоны, спирты, кислоты, эфиры, амины, фенолы), при этом в изоэологических рядах число соединений с приблизительно одинаковыми сорбционными свойствами в этих системах также не превышает двух. Таким образом, характеристичность параметров A_{ij}^{\max} составляет $1/4$ (0.25). Число параметров при решении идентификационных задач выбирается так, чтобы приведенное значение сигнала присутствия S стремилось к максимуму. Отсюда следует, что для одного вещества по результатам исследования на рассматриваемом массиве 8-ми сенсоров максимально возможным является 4 параметра A_{ij}^{\max} ($4 \cdot 0.25 = 1$). Число N_A возможных параметров A_{ij}^{\max} для любого массива из n сенсоров может быть рассчитано по формуле

$$N_A = (n - 1) \cdot n / 2.$$

Таким образом, принцип выбора и расчёта числа параметров A_{ij}^{\max} можно использовать для любого числа сенсоров в устройстве.

Так, например, в рассматриваемом случае при $n = 8$ максимальное число параметров $N_A = 28$ и количество соединений, которое теоретически возможно достоверно идентифицировать в смеси по откликам такого массива, составляет не более 7. Однако количество идентифицированных соединений и достоверность их определения может быть увеличена за счет использования других аналитических признаков этих же сорбционных систем, например, кинетических.

Оптимальные значения критерия d принимали равными 3σ , так как, если в качестве поискового признака используется только один параметр A_{ij}^{\max} , то идентификация веществ при уменьшении критерия d принципиально ненадежна [1].

Таблица 3

Идентификационные параметры A_{ij}^{max} для аналитов ($n = 4, P = 0,95$)

Значения A_{ij}^{max} аналитов	Сорбаты (С, г/м ³)			
	ТЭА (0.045)	Аммиак (0.069)	Уксусная кислота (6·10 ⁻³)	2,4-ДМА (1·10 ⁻³)
$A_{14}^{max} (\Delta F_{(ПЭГ-2000)} / \Delta F_{(ТХ-100)})$	-	-	5.3 ± 0.3	1.5 ± 0.2
$A_{34}^{max} (\Delta F_{(ДЦГ-18К6)} / \Delta F_{(ТХ-100)})$	-	6.3 ± 0.3	-	-
$A_{26}^{max} (\Delta F_{(УНТ)} / \Delta F_{(МК)})$	5.3 ± 0.3	-	2.1 ± 0.3	-
$A_{48}^{max} (\Delta F_{(ТХ-100)} / \Delta F_{(ПЭГА)})$	-	-	0.4 ± 0.02	-
$A_{13}^{max} (\Delta F_{(ПЭГ-2000)} / \Delta F_{(ДЦГ-18К6)})$	-	0.4 ± 0.02	-	-
$A_{12}^{max} (\Delta F_{(ПЭГ 2000)} / \Delta F_{(УНТ)})$	0.4 ± 0.03	-	-	-
$A_{15}^{max} (\Delta F_{(ПЭГ 2000)} / \Delta F_{(БКС)})$	-	-1.6 ± 0.2	-	-
$A_{35}^{max} (\Delta F_{(ДЦГ-18К6)} / \Delta F_{(БКС)})$	-	-4.5 ± 0.3	-	1.3 ± 0.1
$A_{45}^{max} (\Delta F_{(ТХ-100)} / \Delta F_{(БКС)})$	-	-0.7 ± 0.1	-	1.2 ± 0.1

После принятия и проверки выполнимости всех условий и допущений из всех возможных параметров A_{ij}^{max} выбраны идентификационные параметры A_{ij}^{max} , число которых для каждого соединения получилось различным (табл. 3). Для триэтиламина только 2 параметра удовлетворяли необходимым требованиям, для уксусной кислоты и 2,4-диметиланилина – по 3 параметра, для аммиака – 5 параметров. Это объясняется тем, что сорбция неорганических соединений в рассматриваемых системах отличается от установленных закономерностей сорбции органических соединений. Поэтому предвидеть число идентификационных параметров для неорганических веществ затруднительно, оно может быть различным и отличаться от 4-х.

Необходимо подчеркнуть, что при идентификации одного и того же компонента в разных пробах значение критерия d может меняться, по-

скольку сопутствующие компоненты могут влиять на механизм сорбции, взаимодействовать с определяемым веществом в газовой фазе и изменять его сорбционные свойства, поэтому рассчитанные значения критериев d для определяемых веществ, применимы только к несложным смесям. Несомненно, что численные значения критерия должны зависеть от природы компонента, от состава пробы, от условий измерения. Снижение точности измерений при прочих равных условиях увеличивает погрешность идентификации при рассчитанных значениях d .

Оценим возможность идентификации веществ по параметрам A_{ij}^{max} на примере анализа 16-ти модельных смесей четырех веществ (триэтиламина, 2,4-диметиланилина, уксусной кислоты, аммиака). Параметры A_{ij}^{max} рассчитывались для всех смесей (табл. 4) с точностью до 0.1 ед. и сопоставлялись с аналогичными параметра-

Таблица 4

Рассчитанные значения идентификационных параметров A_{ij}^{max} и критериев d для модельных смесей

Номер смеси	A_{12}^{max}	A_{13}^{max}	A_{14}^{max}	A_{15}^{max}	A_{26}^{max}	A_{34}^{max}	A_{35}^{max}	A_{45}^{max}	A_{48}^{max}
1	0.4	0.2	0.6	-1.1	5.2	3.7	-6.3	-1.7	0.9
2	0.4	0.2	1.3	-2.2	6.4	5.6	-7.3	-2.4	0.8
3	0.4	1.4	1.8	1.1	5.8	1.3	0.8	0.6	0.9
4	0.5	1.4	2.1	1.4	6.6	1.6	0.9	0.6	0.8
5	1.1	0.2	1.7	-1.0	1.9	7.1	-4.2	-0.6	0.7
6	1.1	0.2	1.4	-0.9	3.2	5.9	-3.9	-0.7	0.8
7	1.2	0.9	1.2	2.0	2.4	1.3	2.2	1.7	1.0
8	1.4	1.3	1.5	1.7	3.2	1.1	1.3	1.2	1.3
9	0.8	2.5	2.5	1.3	0.9	1.0	0.5	0.5	0.1
10	1.5	2.1	5.3	1.5	2.1	2.8	0.7	0.3	0.3
11	2.0	0.4	2.2	-1.6	3.5	6.2	-4.5	-0.7	1.1
12	1.1	0.2	1.9	-0.8	2.1	7.3	-3.7	-0.5	0.8
13	0.4	2.3	2.6	0.8	5.3	1.1	0.4	0.3	0.8
14	0.5	2.1	3.6	1.2	7.4	1.7	0.6	0.3	0.6
15	0.4	0.2	1.9	-0.7	5.1	7.3	-4.1	-0.4	0.7
16	0.5	0.3	2.0	-1.4	5.7	6.9	-4.9	-0.7	0.6
d	0.2	0.2	0.3	0.6	0.5	1.0	0.5	0.6	0.2

Примечание: курсивом выделены значения параметров A_{ij}^{max} , совпадающие с табличными для аналитов в пределах критерия совпадения d .

Результаты идентификации веществ по параметрам A_{ij}^{\max} и их проверка

Смесь	Введено				Найдено			
	Ам	ТЭА	УК	2,4-ДМА	Ам	ТЭА	УК	2,4-ДМА
1	+	+	+	+	+	+	-	-
2	+	+	-	+	+	+	-	+
3	-	+	+	+	-	+	-	+
4	-	+	-	+	-	+	-	+
5	+	-	+	+	+	-	+	+
6	+	-	-	+	+	-	-	+
7	-	-	+	+	-	-	+	+
8	-	-	-	+	-	-	-	+
9	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	+	-	-	-	+	-
11	+	-	-	-	+	-	-	-
12	+	-	+	-	+	-	+	-
13	-	+	-	-	-	+	-	-
14	-	+	+	-	-	+	+	-
15	+	+	-	-	+	+	-	-
16	+	+	+	-	+	+	+	-

ми A_{ij}^{\max} для индивидуальных веществ (табл. 3). Результаты идентификации веществ по всем параметрам A_{ij}^{\max} представлены в табл. 5. При сопоставлении результатов идентификации по параметрам A_{ij}^{\max} с истинными составами смесей установлено, что аммиак и триэтиламин идентифицированы правильно во всех случаях. По параметрам A_{ij}^{\max} 2,4-диметиланилин не идентифицируется в многокомпонентных смесях из-за сильного влияния более летучих компонентов смеси на сорбционные свойства в системе. Идентификация уксусной кислоты в присутствии триэтиламина и 2,4-диметиланилина невозможна в рассматриваемых смесях на выбранном уровне содержания по параметрам A_{ij}^{\max} , так как уксусная кислота может образовывать комплексы в газовой фазе, при этом присутствие аммиака не влияет на идентификацию вследствие образования с ним менее прочного ассоциата с небольшой молекулярной массой.

Ложной идентификации не установлено ни для одной смеси, что подтверждает правильное обоснование специфичности выбранных параметров.

На основании проведенных экспериментов были рассчитаны показатели достоверности методики качественного анализа с бинарным откликом по формулам (2) и (3) (табл. 6). Наиболее значимым для тест-системы является величина вероятности ошибки I рода $\hat{\alpha}$, которая должна быть обеспечена на минимальном уровне (не более 0.05). Установлено, что величины $\hat{\alpha}$ для всех аналитов значительно превышает минимальный уровень и составляет 0.1-0.9. При использовании совокупности идентификационных параметров A_{ij}^{\max} для каждого вещества выборочные вероятности ошибок I и

II рода $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ уменьшаются, но не сильно, однако их можно существенно снизить, применяя в качестве критерия идентификации значение сигнала присутствия $S = 0.25$, т.е. по совпадению значений хотя бы для одного из совокупности идентификационных параметров A_{ij}^{\max} вещество считается идентифицированным. С учетом этого рассчитаны значения чувствительности (\mathcal{C}) и специфичности $S_{\text{п}}$ предлагаемого подхода идентификации для выбранных аналитов, используя формулы из [8] (табл. 6).

Установлено, что специфичность данного подхода идентификации для всех аналитов высокая (более 0.90), однако чувствительность для 2,4-диметиланилина и уксусной кислоты ниже, чем для аммиака и триэтиламина, а, значит, их идентификация по параметрам A_{ij}^{\max} менее надежна. Поэтому оценку достоверности идентификации проводили только для триэтиламина, аммиака и уксусной кислоты. Такой подход является обоснованным для решения задач идентификации при анализе биологических проб (кровь, моча, цервикальная слизь), так как именно эти соединения являются специфичными газами-маркерами заболеваний или патогенных состояний, в то время как 2,4-диметиланилин для некоторых систем является нативным (естественным) соединением.

Для оценки достоверности подхода по интервалам ненадежности для идентификации компонентов в модельных смесях изучали кривые эффективности [8]. Для построения кривых эффективности для триэтиламина, аммиака и уксусной кислоты исследовали диапазон концентраций 0.006-0.068 г/м³, 0.004-0.096 г/м³ и 0.001- 0.048 г/м³ соответственно. При аппроксимации данных для триэтиламина, аммиака

Таблица 6

Чувствительность, специфичность и выборочные оценки вероятностей ошибок I и II рода при идентификации аналитов в смесях

Аналит	Параметр	$\hat{\alpha}$	$\hat{\beta}$	ψ	Sp
Триэтиламин	A_{12}^{max}	0.14	0	0.86	1.0
	A_{26}^{max}	0.50	0.13		
Уксусная кислота	A_{14}^{max}	0.83	0.16	0.64	0.90
	A_{26}^{max}	0.83	0.10		
	A_{48}^{max}	0.38	0.41		
2,4-Диметиланилин	A_{14}^{max}	0.81	0.06	0.56	1.0
	A_{35}^{max}	0.76	0.08		
	A_{45}^{max}	0.85	0		
Аммиак	A_{13}^{max}	0.11	0.02	0.82	1.0
	A_{15}^{max}	0.53	0.04		
	A_{34}^{max}	0.68	0		
	A_{35}^{max}	0.53	0.06		
	A_{45}^{max}	0.25	0.06		

и уксусной кислоты с помощью функции нормального распределения получены неудовлетворительные результаты, т. к. функции захватывают область отрицательных значений концентраций, бессмысленных для вычисления интервала ненадежности. При использовании для аппроксимации функции экспоненциального распределения (3) получена удовлетворительная корреляция ($r^2 = 0.96$) для трех веществ (рис. 2). Вычисленные в программе параметры функции a и b составляют 0.0015 и 0.0239 для триэтиламина, 0.004 и 0.0287 для аммиака, -0.0003 и 0.008 для уксусной кислоты. Таким образом, рассчитанные пределы обнаружения для решения задач идентификации аммиака, триэтиламина и уксусной кислоты составляют 0.135 г/м³, 0.112 г/м³, 0.037 г/м³ соответственно на выбранном массиве сенсоров. При увеличении содержания в РГФ этих соединений выше указанных пределов обнаружения достоверность составляет более 99 %. В рассматриваемых модельных смесях содержание аналитов ниже пределов обнаружения, поэтому наблюдаются в некоторых случаях ложные результаты. Тем не менее, данный подход применим для идентификации летучих органических соединений в смесях.

Для анализа пищевых продуктов с высоким содержанием азотсодержащих соединений (например, рыбы), присутствующих на уровне выше пределов обнаружения методики, не требуется стадии концентрирования. При анализе других пищевых продуктов с не ярко выраженной микробиологической порчей или в их нативном состоянии, а также биопроб, необходимо предварительное концентрирование РГФ над ними минимум в 10 раз. При анализе экологи-

ческих образцов с большим содержанием этих компонентов (определение качества минеральных удобрений, оценка загрязненности почв) концентрирования не требуется, и аналиты могут быть идентифицированы в РГФ над пробами с высоким уровнем достоверности (99 %).

В общем случае идентификацию соединений предлагается проводить по следующей методике.

Отбирается проба и с учетом ее категории по диапазону концентраций аналитов проводится или не проводится дополнительное концентрирование.

Для каждой пробы проводится измерение на анализаторе газов «МАГ-8» с 8 пьезосенсорами в течение 60 с.

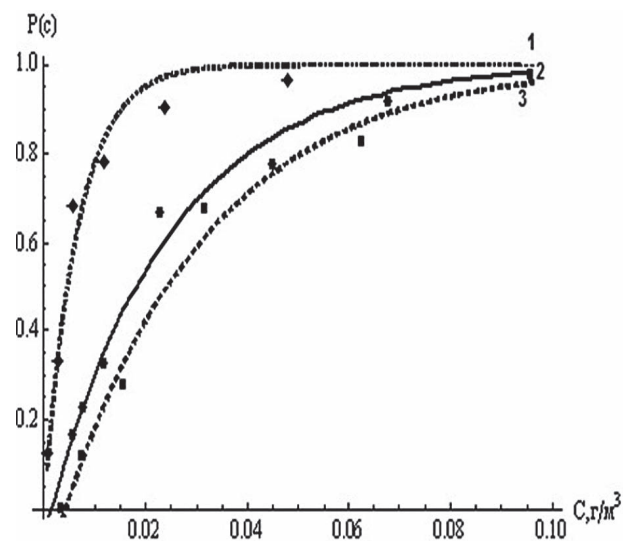


Рис. 2. Кривые эффективности обнаружения уксусной кислоты (1), аммиака (2), триэтиламина (3)

Обрабатывается полученный массив данных, в котором выделяются традиционные аналитические сигналы всех сенсоров $\Delta F_{\max,i}$.

Для проверки присутствия аммиака, триэтиламина, уксусной кислоты, в пробе рассчитывают идентификационные параметры A_{ij}^{\max} . Для аммиака - A_{34}^{\max} , A_{13}^{\max} , A_{15}^{\max} , A_{35}^{\max} , A_{45}^{\max} , для триэтиламина - A_{12}^{\max} , A_{26}^{\max} , для уксусной кислоты - A_{14}^{\max} , A_{26}^{\max} , A_{48}^{\max} .

Сопоставляются полученные расчетные значения параметров A_{ij}^{\max} с табличными значениями для веществ с учетом критериев совпадения.

При совпадении значений хотя бы для одного из расчетных идентификационных параметров с табличными вещество признается идентифицированным.

Выводы

Таким образом, с использованием предлагаемых новых расчетных параметров пьезокварцевого микровзвешивания A_{ij}^{\max} возможна идентификация аммиака и триэтиламина на уровне микроконцентраций в смесях в присутствии алифатических кислот и других аминов. Определены концентрационные границы содержания уксусной кислоты, аммиака и триэтиламина, при которых возможна их идентификация с надежностью более 99 % в четырехкомпонентных смесях. Повысить надежность идентификации всех рассматриваемых аналитов возможно при использовании кинетических параметров сорбционного взаимодействия, индивидуальность которых в наибольшей степени проявляется для малых концентраций аналитов. При анализе проб с высоким содержанием аналитов возможна надежная идентификация аммиака, триэтиламина, уксусной кислоты без дополнительного концентрирования.

Работа выполнена в рамках грантов ФЦП: 1. «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по теме «Разработка интегрированных систем с искусственным интеллектом для комплексного экспресс-анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, непищевых материалов» з/к № П2264 от 13.11.09 г; 2. «Инновации России» (подпрограмма «СТАРТ-10») з/к 7641P/10429 от 26.02.2010.

ЛИТЕРАТУРА

- Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Наука. 2002. 182 с.
- Позняковский В.М. Гигиенические основы питания, качество и безопасность пищевых продуктов. Изд. 4-е; перераб. и доп. Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2005. 521 с.

3. Возможности препаратов на основе микробных метаболитов для восстановления кишечной микробиоты / Е.А. Белоусова и [др.] // *Consilium medicum*. 2005. Т. 7. Вып. 1. С. 9-13.
4. Серов В.Н. Диагностика гинекологических заболеваний с курсом патологической анатомии. М.: БИНОМ, 2003. 139 с.
5. Попова Н.Н. Определение карбоновых кислот C_1-C_3 в газовой фазе с применением метода пьезокварцевого микровзвешивания. Дисс... канд. хим. наук. Саратов: Саратов. гос. универ. им. Н.Г. Чернышевского, 2007. 130 с.
6. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле: учеб пособие. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. 252 с.
7. Sauerbrey G.G. Messung von plattenschwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrommodulation // *Z. Phys.* 1964. Bd. 178, № 2. S. 457-463.
8. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом / Ю. В. Холлин и [др.]. Харьков: Тимченко, 2008. 128 с.
9. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения [Под ред. Ю.А. Золотова]: в 2 т. М.: Высшая школа, 2000. Т. 1. 351 с.
10. Gardner J., Bartlett P. *Electronic Noses: Principles and Applications*. Oxford: Oxford University Press, November, 1999. 245 p.
11. Обнаружение синтетических компонентов в пищевых матрицах с применением системы «пьезозлектронный нос» / Т.А. Кучменко и [др.] // *Ж. аналит. химии*. 2009. Т. 64, № 4. С. 352-359.
12. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Сорбция легколетучих соединений винограда на тонких пленках сорбентов различной природы // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9, Вып. 4. С. 557-565.
13. Screening of non-polar heterocyclic amines in urine by microextraction in packed sorbent-fluorimetric detection and confirmation by capillary liquid chromatography / F.De Andres et [al.] // *Talanta*. 2011. V. 83, № 15. P. 1562-1567.
14. Weiss T., Angerer J. Simultaneous determination of various aromatic amines and metabolites of aromatic nitrocompounds in urine for low level exposure using gas chromatography-mass spectrometry // *J. of Chromatography B*. 2002. V. 778, № 1-2. P. 179-192.
15. Mitakos A., Panderi I. Determination of the carboxylic acid methabolite of clopidogrel in human plasma by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2004. V. 505, № 1-3. P. 107-114.
16. Вершинин В.И., Топчий В.А., Медведовская И.И. Критерии совпадения пиков в качественном хроматографическом анализе // *Ж. аналит. химии*. 2001. Т.56, № 4. С.367-373.
17. Проблемы аналитической химии Т. 14: Химические сенсоры [под ред. Ю.Г. Власова]. М.: Наука. 2011. 399 с.

THE IDENTIFICATION PARAMETERS OF ORGANIC SUBSTANCES IN MULTISENSORS PIEZOQUARTZ MICROBALANCE

T.A. Kuchmenko¹, A.A. Shuba¹, N.V. Belskich²

¹FSBEI HPE «Voronezh state university of engineering technologies», faculty of ecology and chemical technology

²Military aviation engineering university, department of ecology and life safety

The applying of new sorption parameters obtained using with piezosensors array for identification of ammonia, acetic acid, triethylamine and 2,4-dimethylamine in gaseous mixtures is considered. The identification parameters A_j^{\max} are chosen for every substances, for which optimal coincidence criteria are calculated. The reliability, specificity, false negative and positive rates are estimated.

Key words: piezosensors array, vapors mixture, identification, parameters, amines, ammonia, acids.