

УДК 543.3: 543.27.-8

## ВЫБОР МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

А.А. Шуба, Т.А. Кучменко, Е.И. Самойлова, Н.В. Бельских\*

*(Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии; an-mishina@yandex.ru)*

Проведен выбор чувствительных покрытий пьезосенсоров для оценки наличия антропогенных летучих органических веществ в равновесной газовой фазе над природной водой с применением массива измерительных элементов и обработки данных методом главных компонент. С учетом корреляции откликов пьезосенсоров при детектировании паров органических веществ выделены группы со сходными характеристиками для распознавания веществ. Проведена последовательная оптимизация состава массива пьезосенсоров для идентификации максимального числа органических соединений (паров) из выборки. Показана возможность распознавания летучих органических веществ в их водных растворах и природной воде с применением оптимизированного массива пьезосенсоров.

**Ключевые слова:** антропогенные загрязнители, вода, детектирование, пьезосенсоры, метод главных компонент.

В последнее время значительно возросло антропогенное воздействие на водные объекты. Несмотря на значительный объем и разнообразие средств измерений и методик по оценке загрязнений водных объектов часто возникают проблемы по определению веществ, не входящих в основной набор контролируемых по аттестованным методикам, например органических веществ, многие из которых являются легколетучими (органические кислоты, кетоны, альдегиды, арены). Надежное детектирование этих веществ затруднено вследствие изменений пробы при транспортировке (от места отбора до лаборатории) и подготовке. Поэтому разработка экспрессных способов анализа вод различных категорий для установления наличия и уровня загрязнения антропогенными веществами является важной аналитической задачей. Перспективным направлением в решении этих проблем является применение сенсорных устройств и анализаторов газов с методологией «электронный нос» для оценки состава легколетучей фракции запаха воды, в том числе во вне-лабораторных условиях.

Надежность распознавания отдельных классов веществ или индивидуальных соединений зависит от характеристики массива сенсоров, в первую очередь, от выбора чувствительных покрытий для измерительных элементов [1–6].

Существуют разные методы выбора сенсоров, наиболее простым подходом является выбор по их максимальной чувствительности к индивидуальным соединениям. Однако такой подход не учитывает особенностей взаимодействия паров веществ с чувствительными слоями сенсоров и не всегда позволяет получить максимальную аналитическую информацию и сформировать оптимальный массив сенсоров. Более обоснованный подход к выбору сенсоров основан на применении линейных многомерных статистических методов [7–10].

С помощью статистических методов обрабатываются выходные данные (матрицы откликов) сенсорных приборов по определенным алгоритмам поиска оптимального массива, наиболее распространенными из которых являются восходящий, нисходящий, расширенный, а также генетический алгоритмы [11–13]. Все алгоритмы требуют построения большого числа моделей, например, при использовании расширенного алгоритма поиска оптимального массива из восьми сенсоров необходимо построить 256 моделей. Сократить время расчетов и число моделей возможно, если объединить сенсоры в группы со сходными характеристиками при распознавании веществ, используя методы хемометрики (например, метод главных компонент или кластерный анализ) [7].

\*ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю. Гагарина, кафедра физики и химии.

Цель данной работы – оптимизация массива пьезосенсоров для детектирования паров антропогенных летучих органических соединений в водных объектах при статических условиях сорбции с применением сокращенного числа моделей расширенного алгоритма поиска и метода главных компонент.

### Экспериментальная часть

**Реагенты.** Для проведения эксперимента в качестве органических загрязнителей промышленных и природных вод выбраны токсичные соединения различных классов опасности (тест-вещества): карбоновые кислоты – уксусная (УК), масляная (МК), изомаляновая (ИМК), валериановая (ВК), изовалериановая (ИВК); аммиак (Ам) и амины различного строения – диэтиламин (ДЭА), триэтиламин (ТЭА), циклогексиламин (ЦГА), пиперидин (П), анилин (А), N-метиланилин (N-МА), 2,4-диметиланилин (2,4-ДМА), бензиламин (БА), этилацетат (ЭА), этанол, бутанол-2, ацетон, толуол, диметилацетат, диметилформамид (ДМА ДМФА). Обучение массива для минимизации влияния основного мешающего компонента проб проводили по парам воды (бидистиллят). Тест-вещества квалификации «ч.д.а» применяли для приготовления модельных водных растворов с концентрацией на уровне 50 ПДК. Для обучения массива сенсоров применяли равновесные газовые фазы (РГФ) над индивидуальными веществами и по результатам их сорбции оценивали эксплуатационные характеристики пленочных покрытий.

В настоящей работе в качестве модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов (ПКР) (ОАО «Пъезо», Россия) с собственной частотой колебаний 10,0 МГц применяли тонкие пленки различных по природе сорбентов («Alfa Aesar»). Использовали полимерные сорбенты – полиэтиленгликоль (ПЭГ-2000) и его эфиры (адипинат (ПЭГА), сукцинат (ПЭГС), себацинат (ПЭГСб), фталат (ПЭГФ)), поливинилпирролидон (ПВП), полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат (Твин 40); макромолекулярные сорбенты – Тритон X-100 (ТХ-100), динонилфталат (ДНФ), дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), 15-краун-5 (15-К-5), пчелиный воск (ПчВ); специфические сорбенты – метиловый красный (МК), бромтимоловый синий (БТС), бромфеноловый синий (БФС), бромкрезоловый синий (БКС) а также многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Пленки формировали из ацетонового, спиртового растворов и суспензии. При выборе сорбентов руководствовались

хроматографическими критериями селективности по отношению к основным классам органических веществ (константы Мак-Рейнольдса, коэффициенты Роршнайдера) [16], возможностью образования тонких, вязкоупругих и однородных по толщине пленок на поверхности электродов ПКР, а также стабильностью базовой линии пьезосенсоров на их основе и восстановлением исходных характеристик пленок после десорбции вещества. Пленки наносили на электроды ПКР оптимальным для каждого сорбента способом (статическое испарение капли, экспонирование в растворе сорбента, ультразвуковое суспензирование [14, 17]). Оптимальная масса пленок сорбентов на электродах ПКР составила от 4 до 15 мкг в зависимости от их природы [15, 18].

**Аппаратура.** Предварительную оценку характеристик пленочных покрытий проводили в статических условиях сорбции паров тест-веществ на многоканальных нановесах (Россия) с инжекторным вводом пробы.

В специальном программном обеспечении фиксировали отклики пьезосенсоров ( $\Delta F_i$ , Гц) во времени с шагом 1 с в виде хроночастотограмм. Сорбцию паров тест-веществ проводили в течение 60–180 с, после чего в программе определяли максимальные значения откликов пьезосенсоров ( $\Delta F_{\text{макс}}$ , Гц), которые использовали для дальнейшей обработки.

**Методика.** Исследуемые индивидуальные тест-вещества или их водные растворы объемом 5,0 см<sup>3</sup> помещали в герметичные бюксы объемом 20 см<sup>3</sup> с мягкой мембраной на крышке, выдерживали в течение 15 мин для насыщения газовой фазы парами аналитов при температуре 20±1°C, отбирали 3,0 см<sup>3</sup> равновесной газовой фазы (РГФ) и вкалывали в ячейку детектирования объемом 60 см<sup>3</sup> со скоростью 1 см<sup>3</sup>/с. После измерений ячейку детектирования и пьезосенсоры регенерировали продувкой осушенным лабораторным воздухом в течение 10–15 с до восстановления исходной частоты колебаний модифицированных ПКР. В качестве осушителя воздуха применяли силикагель с солью кобальта.

**Расчеты.** Максимальные отклики пьезосенсоров в парах тест-веществ нормировали на концентрацию тест-веществ ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) в ячейке детектирования, которую рассчитывали по уравнению Антуана при условии насыщенности паров в пробоотборнике. Для оптимизации алгоритма поиска использовали метод главных компонент (МГК) в программе The Unscrambler v. 10.0.0 Trail version с проверкой модели методом полной кросс-валидации. Выбор оптимального мас-

сива пьезосенсоров проводили по следующему алгоритму [7].

1. МГК-моделирование нормированных откликов пьезосенсоров в парах тест-веществ для определения оптимального числа главных компонент и групп пьезосенсоров, отклики которых коррелируют между собой, с ранжированием полученных групп по значимости для модели.

2. Планирование матрицы эксперимента с последовательной оптимизацией групп пьезосенсоров, начиная с наименее значимой для модели, для максимально возможного числа вариантов массивов.

3. МГК-моделирование нормированных откликов пьезосенсоров в соответствии с матрицей планирования и расчет дифференцирующего фактора (ДФ) для тест-веществ по формуле [7]:

$$\text{ДФ} = \frac{d}{(\delta_1^2 + \delta_2^2)^{1/2}},$$

где  $d$  – евклидово расстояние между двумя веществами для оптимального числа главных компонент,  $\delta$  – стандартное отклонение для каждого из веществ для оптимального числа главных компонент.

Дифференцирующий фактор рассчитывали для групп веществ, находящихся ближе всего друг к другу на графике счетов (после обработки МГК матрицы данных), т.е. для тех соединений, идентификация которых при совместном присутствии затруднена. Оптимальным является массив сенсоров с наибольшим числом максимальных значений ДФ для тест-веществ из выборки.

### Результаты и их обсуждение

Основной проблемой при детектировании микроколичеств паров органических веществ в воздухе и тем более в водных объектах с применением пьезосенсоров сорбционного типа является мешающее влияние паров воды.

Можно выделить несколько факторов влияния воды на свойства сорбционных систем:

1) при значительном избытке паров воды в газовой фазе в первую очередь именно молекулы воды сорбируются на тонких пленках, занимая активные центры сорбции на поверхности;

2) сорбция воды вызывает изменение состояния тонких пленок в зависимости от их гидрофильности, что влияет на их сорбционные свойства и воспроизводимость результатов;

3) пары воды изменяют состояние других аналитов, которые не только сорбируются в гидратированном состоянии, но и могут образовывать

димеры и тримеры через молекулу воды в газовой фазе.

В связи с вышесказанным наличие и особенно содержание легколетучих веществ в РФФ водных объектов достаточно сложно определить. Существенную роль при этом играют условия проведения измерения, так как механизм и кинетика сорбции веществ на пленках сорбентов сильно изменяются в условиях самопроизвольной и принудительной диффузии паров к поверхности пленок.

Ранее [19] было показано, что в статических условиях сорбции при инъекторном вводе пробы в ячейку детектирования наблюдаются различия в эффективности и кинетике сорбции некоторых летучих органических веществ по сравнению с водными парами. Для обеспечения распознавания веществ необходимо также выделить особенности сорбции каждого тест-вещества при анализе смесей. Задача оптимизации набора пьезосенсоров сводится к поиску минимального набора измерительных элементов, достаточных для детектирования наибольшего числа выбранных тест-веществ.

Исходной информацией для оптимизации массива служили отклики пьезосенсоров с тонкими пленками 18 сорбентов в парах летучих органических веществ и воды. Далее проверяли правильность процедуры оптимизации набора сенсоров при анализе водных растворов тест-веществ, проб природной морской воды, в том числе модельных растворов тест-веществ на их основе. Если проводить оптимизацию по расширенному алгоритму поиска, то необходимо построить 262144 модели, что требует значительных временных затрат и вычислительных ресурсов. Сокращение числа моделей может быть достигнуто путем выделения групп сорбентов со сходными характеристиками для распознавания тест-веществ.

### Сокращение числа моделей

По результатам сорбции паров тест-веществ на тонких пленках сорбентов мы получили матрицу статистически надежных нормированных откликов пьезосенсоров (табл. 1). Установлено, что с применением 18 пьезосенсоров в отдельные группы можно надежно выделить только некоторые амины, в частности бензиламин, анилин, N-метиланилин, 2,4-диметиланилин, диметилацеталь диметилформамид, и карбоновые кислоты (масляную и изомаляную, уксусную и изовалериановую) (рис. 1), что может быть связано с переопределенностью модели, т.е. с избыточным числом пьезосенсоров. При этом идентификация большинства веществ затруднена, в том числе в

Нормированные отклики сенсоров ( $\Delta F_{\text{макс}} \pm 2 \text{ Гц}$ ) в парах тест-веществ при статических условиях сорбции ( $n = 3, P = 0,95$ )

Вещество	ПЭГ-2000	ПЭГСб	ПЭГС	ПЭГА	ТХ-100	ПчВ	ПЭГФ	ПВП	ДНФ	Твин 40	ДЦГ-18-К-6	15-К-5	УНТ	БКСэг	БКСац	БТС	БФС	МК
Диэтиламин	1,29	28,7	5,97	5,21	9,42	0,47	1,41	3,16	2,48	1,52	1,90	1,44	3,74	*	–	–	–	–
Триэтиламин	0,16	0,88	0,34	1,94	1,51	0,16	0,54	0,18	0,18	1,06	0,47	0,59	0,52	34,0	22,0	16,0	18	12
Циклогексиламин	4,43	44,9	10,0	64,8	34,4	5,02	9,15	2,81	5,02	33,9	22,9	11,8	13,7	50,0	10,0	10,0	10	30
Пиперидин	3,07	21,2	6,14	39,8	30,2	5,48	7,17	1,02	3,91	18,5	28,2	7,83	6,68	9,01	7,02	6,03	6	19
Диметилацетата диметилформамид	6,55	55,4	25,9	114	56,7	10,2	30,2	5,24	6,88	140	35,4	32,8	19,3	500	40,2	20,1	10	200
Анилин	27,5	42,4	54,9	87,3	52,4	9,99	35,1	112	19,9	92,0	97,4	52,5	20,2	200	50,1	300	170	50
2,4-Диметиланилин	233	205	149	168	252	93,1	65,3	419	121	261	280	132	121	–	–	–	–	–
N-метиланилин	40,6	493	62,4	633	430	81,2	228	37,5	59,3	331	284	146	124	600	550	680	640	580
Бензиламин	17,2	45,9	19,1	273	139	47,8	45,9	26,8	32,5	72,7	164	13,4	63,1	780	390	700	380	700
Аммиак	2,55	5,01	19,1	16,1	4,37	2,24	3,83	4,94	5,99	2,51	6,17	1,16	14,3	13,2	10,8	11,3	10,4	9,2
Уксусная кислота	68,1	26,2	41,9	94,3	68,1	10,5	41,9	254	28,8	136,2	170	60,2	20,9	96,9	70,1	50,6	55	28,8
Масляная кислота	28,8	15,0	12,5	41,3	27,5	11,3	13,8	92,6	17,5	71,3	77,5	28,8	17,5	37,1	41,3	72,9	25	16,7
Изомасляная кислота	38,8	15,4	15,4	16,7	16,1	13,0	11,1	30,8	17,5	17,3	114	33,1	15,4	11,1	18,4	60,2	26	10,5
Валериановая кислота	24,5	62,5	50,0	24,2	25,0	50,1	50,1	137	13,4	75,0	102	25,2	75,2	62,5	11,2	34,3	33	9
Изовалериановая кислота	32,4	77,0	75,3	25,0	25,0	75,1	75,2	100	12,3	75,1	100	15,5	88,2	77,3	24,5	32,1	38	6
Вода	6,44	–	–	7,93	9,42	0,99	5,45	39,2	–	14,9	11,9	–	2,48	4,48	3,42	5,12	2,12	2,48
Этилацетат	–	–	–	–	–	–	4,26	3,92	–	3,18	4,34	–	1,17	1,03	1,13	1,17	1,08	2,05
Ацетон	–	–	–	–	–	–	0,44	0,39	–	0,21	0,27	–	0,39	0,83	0,27	0,34	0,68	0,65
Этанол	–	–	–	–	–	–	1,98	3,79	–	1,52	0,98	–	0,98	1,16	1,55	2,03	1,86	1,39
Бутанол-1	–	–	–	–	–	–	3,68	12,1	–	5,26	3,68	–	8,42	10,12	8,66	9,12	10,2	3,94

\*Сорбция не проводилась.

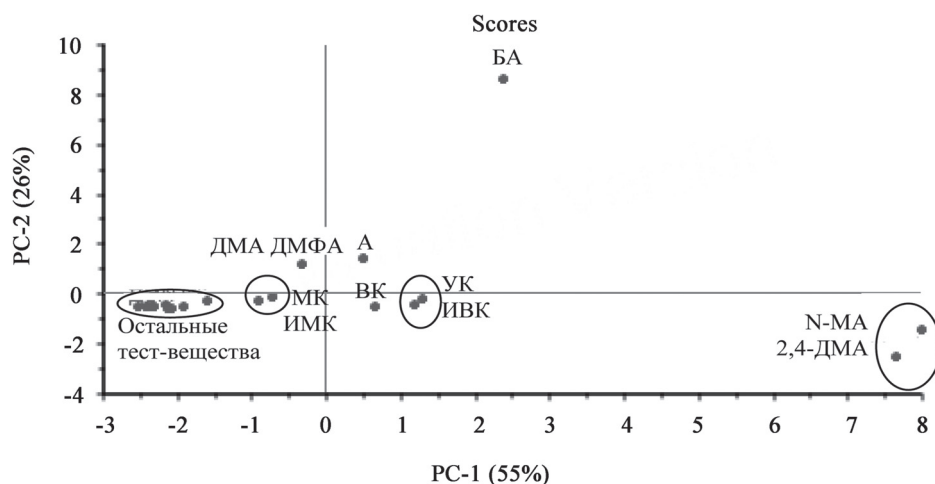


Рис. 1. График счетов модели при обработке откликов всех сенсоров

присутствии воды. Применение массива пьезосенсоров с пленками только кислотно-основных индикаторов позволяет надежно распознать анилин, бензиламин, диметилацетата диметилформамид, а алифатические амины, карбоновые кислоты и спирты идентифицируются ненадежно. В то же время применение пьезосенсоров с пленками из остальных сорбентов с достаточной надежностью позволяет распознать некоторые амины и карбоновые кислоты, но идентификация спиртов, эфиров и ацетона невозможна в присутствии паров воды. Сочетание пьезосенсоров из этих двух групп позволяет увеличить надежность и количество идентифицируемых соединений.

Поэтому для оптимизации массива 18 пьезосенсоров предварительно разделили на группы со сходными сорбционными характеристиками для совокупности тест-веществ с помощью метода главных компонент (рис. 2). Матрицу исходных данных автошкалировали на среднее квадратичное отклонение для нивелирования влияния пьезосенсоров с большими значениями откликов на результаты моделирования.

Установлено, что применение трех главных компонент с объясненной дисперсией 95% является оптимальным. Показано, что сигналы пяти пьезосенсоров с пленками кислотно-основных индикаторов сильно коррелируют между собой, поэтому для идентификации тест-веществ при анализе в оптимальном наборе достаточно только одного пьезосенсора из этой группы. Среди остальных сорбентов можно выделить несколько групп, отклики пьезосенсоров на основе которых коррелируют между собой. К ним относятся пленки ПЭГ-2000 и ПЭГС, ПчВ и МУНТ, ДНФ и ПЭГФ, Твин 40 и 15-К-5 (рис. 2). Отклики пьезосенсоров с пленками ПВП,

ПЭГСб, ПЭГА, ТХ-100, ДЦГ-18-К-6 по отдельности вносят значительный вклад в распознавание тест-веществ и объединение их в группы нецелесообразно.

При использовании для выбора пьезосенсоров алгоритма последовательной (от наименее к наиболее значимой) оптимизации групп пьезосенсоров со сходными характеристиками для распознавания тест-веществ число моделей сократилось до 25. Значимость группы пьезосенсоров для распознавания тест-веществ оценивали по значениям нагрузок исходной МГК-модели для сорбентов с учетом того, что важность уменьшается от первой главной компоненты к третьей.

Для каждой группы пьезосенсоров проводили полнофакторное планирование. Первоначально в массив выбирали пьезосенсор с пленкой кислотно-основного индикатора (5 моделей), так как эта группа наименее значима для модели (низкие значения нагрузок по первой ГК, большие - по второй ГК). Далее проверяли значимость откликов пьезосенсора с пленкой ПВП (одна модель), оптимизировали группы пьезосенсоров с пленками ПЭГ-2000 и ПЭГС, ДНФ и ПЭГФ, МУНТ и ПчВ (девять моделей). Затем оптимизировали наличие в массиве пьезосенсоров с пленками ПЭГСб, ПЭГА и ТХ-100 (шесть моделей), и группы пьезосенсоров с пленками Твин 40 и 15-К-5 (три модели), а также значимость откликов пьезосенсора с пленкой ДЦГ-18-К-6 (одна модель). Стоит отметить, что при оптимизации группы пьезосенсоров с пленками ПЭГСб, ПЭГА и ТХ-100 исключили модель с полным отсутствием данных сенсоров в наборе, так как для распознавания тест-веществ необходимо присутствие хотя бы одного из них в оптимальном массиве. После оптимизации каждой группы пьезосенсоров оценивали дифференцирующий

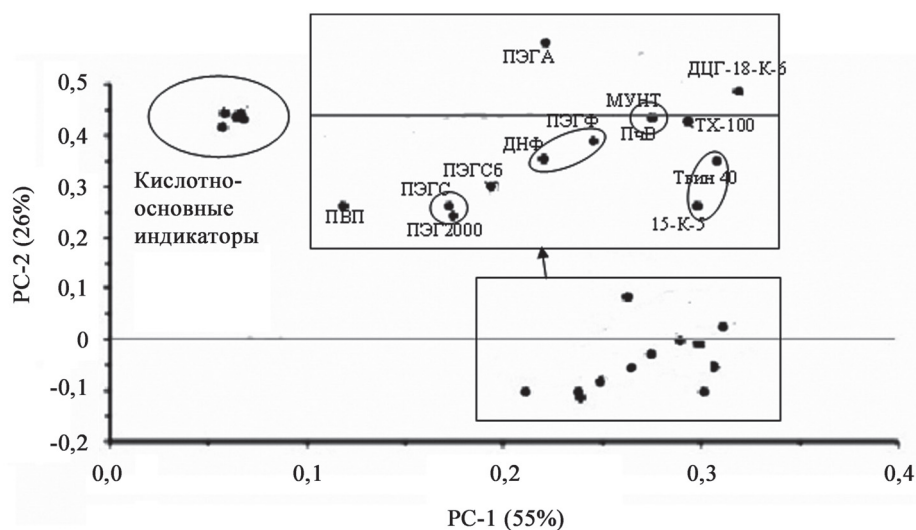


Рис. 2. График нагрузок модели при обработке откликов всех сенсоров

фактор для групп веществ и оставляли тот набор сенсоров, для которого его значения были наибольшими.

#### **Обеспечение максимального числа распознаваемых веществ**

Для поиска оптимального массива применяли значения дифференцирующего фактора, позволяющего детально оценить возможность распознавания веществ для каждой модели. Более приоритетной задачей при идентификации веществ является распознавание конкретного класса органических соединений, а затем, по возможности, индивидуальных соединений. Поэтому при выборе пьезосенсоров в оптимальный массив учитывали, что значение ДФ между классами веществ должно быть больше, чем внутри него. Например, значение ДФ для пары анилин и валериановая кислота должно быть больше, чем для пары уксусная кислота и валериановая кислота. Одной из главных задач при оптимизации массива пьезосенсоров было также увеличение надежности распознавания отдельных соединений в присутствии воды. Значения дифференцирующего фактора для групп веществ аммиак–вода и пиперидин–вода являются более значимыми при выборе оптимального массива пьезосенсоров, так как с помощью МГК-обработки сигналов всех пьезосенсоров установлено, что идентификация именно аммиака и пиперидина наиболее затруднена в присутствии воды.

При оптимизации групп пьезосенсоров со сходными сорбционными характеристиками рассчитанные значения ДФ для групп веществ сравнивали друг с другом и выбирали тот набор, для которого значения ДФ максимальны, далее переходили к оптимизации следующей по значимости

группы пьезосенсоров. Так, при выборе кислотно-основного индикатора в массив для набора, содержащего пьезосенсор с пленкой МК (набор № 5) значения ДФ для групп циклогексиламин-пиперидин и аммиак-вода существенно больше, чем при использовании пьезосенсоров с пленками других кислотно-основных индикаторов, что связано с повышенным сродством МК к парам алифатических аминов. При этом значения ДФ для других групп веществ изменяются незначительно (табл. 2). Установлено, что пьезосенсор с пленкой ПВП практически не влияет на распознавание веществ, и при исключении его из массива (набор № 6) значения ДФ для групп триэтиламин–ацетон, аммиак–этилацетат увеличиваются (табл. 2). При оптимизации следующей по значимости группы пьезосенсоров наибольшими значениями ДФ характеризуется массив с включением пьезосенсора с пленкой ПЭГС (набор № 9), особенно для групп пиперидин–вода и аммиак–вода, что связано с меньшей полярностью пленки ПЭГС по сравнению с пленкой ПЭГ-2000. Установлено, что при выборе пьезосенсора с пленкой ДНФ в массив (набор № 12) улучшается распознавание аммиака в присутствии воды и карбоновых кислот ( $ДФ > 7$ , табл. 2). При включении в массив пьезосенсора с пленкой из МУНТ (набор № 15) улучшается распознавание аминов, что объясняется высокой эффективностью сорбции маленьких по размеру молекул на нанотрубках. Установлено, что для улучшения распознавания ацетона и карбоновых кислот изомерного строения, необходимо применение пьезосенсоров с пленками ПЭГСб, ТХ-100, ПЭГА (набор № 16), значения ДФ для соответствующих групп веществ максимальны (табл. 2). Несмотря на зна-

Т а б л и ц а 2

**Дифференцирующий фактор для наборов пьезосенсоров при сорбции разбавленных паров веществ в статических условиях**

Группы веществ	Набор сенсоров							
	5	6	9	12	15	16	22	25
ДЭА–Этилацетат	6,03	7,28	6,14	6,99	8,41**	6,15	6,90	6,68
ДЭА–Ацетон	5,91	7,08*	6,28	6,45	6,11	5,70	5,98	6,15
ДЭА–Этанол	5,83	7,03*	6,52	6,68	6,35	5,62	6,25	6,31
ТЭА–Ацетон	6,18	10,3**	7,10	5,86	6,41	6,29	6,27	5,73
ЦГА–П	11,5	10,3	10,4	9,61	10,5	11,1	9,95	10,4
П–вода	18,5	12,5	19,9**	17,6	18,7	18,0	18,8	19,3**
Анилин–ВК	17,2	17,7	17,9	27,5*	14,6	25,1	26,9**	17,9
Аммиак–вода	7,56**	5,82	7,95**	8,26**	8,29**	7,79	7,95	8,09**
Аммиак–этилацетат	6,44	9,10	8,67	6,71	7,63	6,40	7,67	7,24
Аммиак–бутанол-2	1,73	3,67*	3,04	1,07	2,95	1,58	1,90	2,85
УК–ИВК	28,6	29,1	23,5	42,9*	33,8	32,3	31,1	29,1
МК–ИМК	6,44	7,85	7,70	6,96	3,13	7,96**	2,89	3,32
Ацетон–этанол	1,85	0,85	1,50	1,87	1,74	1,98**	1,78	1,65
ВК–ИВК	19,2	18,3	9,61	19,7**	10,7	23,1**	19,8	19,8**
Объясненная дисперсия для 3 ГК	93	96	94	92	94	93	93	94

\*Максимальные значения ДФ для группы веществ; \*\* наибольшие значения ДФ при оптимизации каждой группы пьезосенсоров.

чительную полярность и гидрофильность пленки ДЦГ-18-К-6, при включении пьезосенсора с этой пленкой улучшается распознавание этанола и анилина. Однако применение пьезосенсоров с другими полярными пленками (Твин 40, 15-К-5) приводит к ухудшению распознавания веществ, особенно аммиака. Исключение их из массива (набор № 25) приводит к увеличению ДФ для групп аммиак–вода и пиперидин–вода» (табл. 2), что является приоритетным решением при анализе водных объектов.

Таким образом, оптимальным набором пьезосенсоров является массив с пленками ПЭГА, ПЭГС, ПЭГСб, ТХ-100, ДНФ, ДЦГ-18-К-6, УНТ, МК (набор № 25), для которого характерны достаточно большие значения ДФ для всех групп тест-веществ.

**Проверка оптимального набора пьезосенсоров при анализе водных растворов тест-веществ и морской воды**

Оптимизированный массив пьезосенсоров мы применили для анализа водных растворов органи-

ческих веществ (аммиак, бутанол-2 и толуол) на уровне 50 ПДК и четырех проб морской воды с невысокой минерализацией (10–25 г/л). Для приближения к реальным условиям анализа обрабатывали методом главных компонент ненормированные отклики пьезосенсоров в равновесной газовой фазе над водными растворами, при обработке результатов анализа проб морской воды дополнительно использовали площадь «визуального отпечатка» (рис. 3). В результате установлено, что с применением первых двух главных компонент (объясненная дисперсия 91%) можно выделить в отдельные группы морскую воду и растворы тест-веществ (рис. 3).

С применением проекционного метода классификации на полученную МГК-модель проанализированы отклики пьезосенсоров в РФ над пробами морской воды с тест-веществами. Установлено, что возможно идентифицировать присутствие бутанола-2 в пробах морской воды (рис. 3). Это связано с поверхностно-активными свойствами молекул бутанола-2, которые остаются на поверхности воды, а не в объеме, и

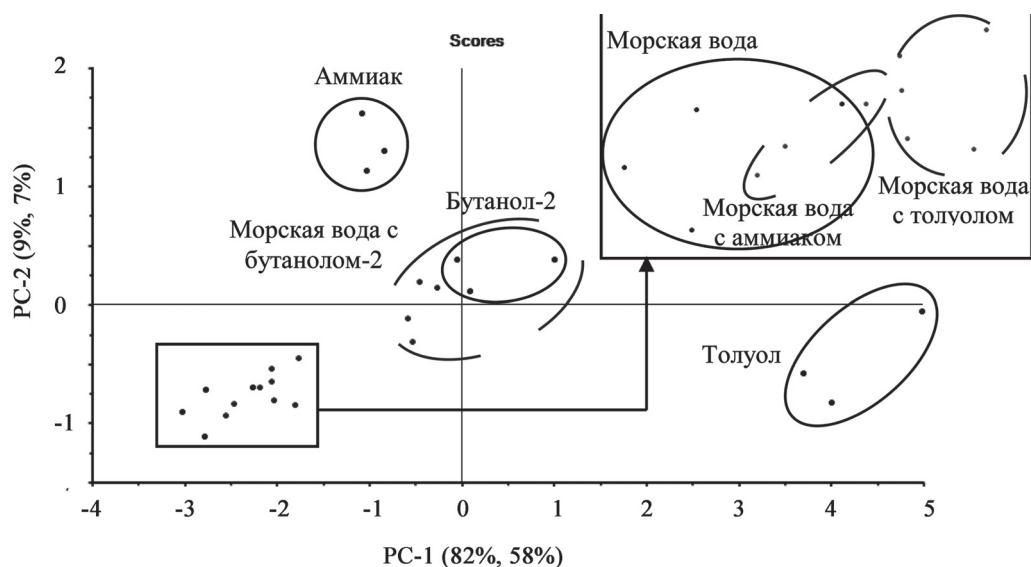


Рис. 3. График счетов модели для результатов анализа растворов тест-веществ и проб морской воды с применением оптимального набора сенсоров. Пунктиром выделены группы проб морской воды с добавлением органических веществ

переходят в газовую фазу над раствором. Идентификация толуола и аммиака в морской воде затруднена. Однако по сравнению с откликами пьезосенсоров в РФГ над пробами морской воды изменения для проб с добавлением толуола более значительны, чем с добавлением аммиака, что может быть связано с удерживанием молекул аммиака ионами тяжелых металлов в морской воде, а следовательно, с уменьшением его количества в РФГ над пробами. Для увеличения надежности распознавания органических веществ в водных объектах необходимо учитывать априорную информацию о пробах (со-

держание солей, маслянистых веществ и др). Повысить надежность идентификации антропогенных летучих веществ в водных объектах возможно с применением дополнительных параметров сорбции, рассчитываемых на основе откликов пьезосенсоров.

Таким образом, оптимальным массивом пьезосенсоров для распознавания летучих органических соединений в водных растворах при статических условиях сорбции является набор пьезосенсоров с пленками ПЭГА, ПЭГС, ДНФ, ПЭГСб, ТХ-100, ДЦГ-18-К-6, УНТ, МК, который может быть применен для анализа природных вод.

Работа выполнена в рамках НИОКР по ГК № 4.2186.2014/К по теме «Разработка и конструирование мобильного комплекса для экологического мониторинга состояния водных объектов с возможностью концентрирования органических и неорганических загрязнителей “на месте”».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaundry A.N, Hawkins T.M., Travers P.J. // *Sens. Actuators B*. 2000. Vol. 69. N 3. P. 236.
2. Polikar R., Shinar R., Udupa L., Porter M. D. // *Sensors and Actuators B*. 2001. Vol. 80. N 3. P. 243.
3. Walmsley A.D., Haswell S.J., Metcalfe E. // *Analytica Chimica Acta*. 1991. Vol. 242. N 1. P. 31.
4. Geng Z., Yang F., Wu N. // *Sensors and Actuators B*. 2011. Vol. 156. N 2. P. 854.
5. Xu Z., Shi X., Lu S. // *Sensors and Actuators B*. 2010. Vol. 149. N 1. P. 239.
6. X. Shi Development of pattern recognition and array optimization techniques for chemical sensing system. PhD. theses. State University of New York at Binghamton 2007.
7. Alizadeh T. // *Sensors and Actuators B*. 2010. Vol. 143. N 2. P. 740.
8. Sharma S. *Applied Multivariate techniques*. N.Y., 1996.
9. Falasconi M., Pardo M., Sberveglieri G., Riccò I., Bresciani A. // *Sensors and Actuators B*. 2005. Vol. 110. N 1. P. 73.
10. Eklöv T., Lundström I. // *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol. 381. N 2–3. P. 221.
11. Gardner J.W. Boilot P., Hines E.L. // *Sensors and Actuators B*. 2005. Vol. 106. N 1. P. 114.
12. Draper N.R., Smith H. *Applied Regression analysis*. N.Y., 1981.
13. Broadhurst D., Goodacre R., Jones A., Rowland J.J., Kell D.B. // *Analytica Chimica Acta*. 1997. Vol. 348. N 1–3. P. 71.
14. Кучменко Т.А. *Инновационные решения в аналитическом контроле*. Воронеж, 2009. 252 с.
15. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Кудинов Д.А. // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 7. С. 760.



16. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М., 1987. 264 с.
17. Пат. № 2379669. Россия. Способ формирования на электродах пьезосенсоров сорбционных покрытий из углеродных нанотрубок // Т.А. Кучменко, Ю.Х. Шогенов, опубл. 20.01.2010. Бюл. № 2.
18. *Шогенов, Ю.Х., Кучменко Т. А., Гражулене С.С., Редькин А.Н.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 24.
19. *Кучменко Т.А.* Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов / Проблемы аналитической химии. Т. 14. Гл. 4. Химические сенсоры / под. Ред. Ю.Г. Власова. М., 2011. С. 127.

Поступила в редакцию 10.09.15

## SELECTION OF PIEZOSENSORS ARRAY FOR DETECTION OF VOLATILE ORGANIC SUBSTANCES IN WATER

A.A. Shuba, T.A. Kuchmenko, E.I. Samoilova, N.V. Bel'skikh

*(Voronezh State University of Engineering Technology, Department of physical and analytical chemistry, e-mail: an-mishina@yandex.ru)*

**The selection of piezosensors sensitive coatings for assessment the presence of anthropogenic volatile organic substances in equilibrium gas phase over the natural water has been made with the use of the measuring elements array and processing by principal components analysis. The piezosensors groups with similar characteristics for substance identification are determined by the correlation between a piezosensors responses when detecting organic substances vapors. The array piezosensors is step-by-step optimized to identify the maximum number of studied organic compounds vapors. It has been shown the possibility of recognition of volatile organic compounds in their aqueous solutions and natural water using the optimized piezosensors array.**

**Key words:** anthropogenic pollutants, water, detection, piezosensors, principal component analysis.

**Сведения об авторах:** *Шуба Анастасия Александровна* – ассистент кафедры физической и аналитической химии факультета экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, канд. хим. наук (an-mishina@yandex.ru); *Кучменко Татьяна Анатольевна* – зав. кафедрой физической и аналитической химии факультета экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, профессор, докт. хим. наук (tak1907@mail.ru); *Самойлова Екатерина Игоревна* – студентка факультета экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий (knowinger@gmail.com); *Бельских Наталья Владимировна* – доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности ВУНЦ ВВС ВВА им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, канд. хим. наук (belskikh.natali@mail.ru).