

УДК 543.08

Разработка множественных аналитических меток для летучих органических соединений по результатам сорбции на квантовых точках CdS в хитозане без и с модификацией Родамином 6Ж

*Т.А. Кучменко^{1, 2}, *Р.У. Умарханов¹, О.В. Звягина¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Российская Федерация, 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19

²ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Российской академии наук»,
Российская Федерация, 119334, Москва, ул. Косыгина, 19

*Адреса для переписки: Кучменко Татьяна Анатольевна, E-mail: tak1907@mail.ru,
Умарханов Руслан Умарханович, E-mail: rus_270487@mail.ru

Поступила в редакцию 12 июня 2023 г., после доработки 26 августа 2023 г.

Обсуждаются аналитические решения с люминесцентными метками для анализа газовых сред и детектирования летучих органических соединений. Такие решения могут быть потенциально применены для разработки оптических, сорбционных газовых сенсоров, наполнителей умных этикеток, тест-систем с различными носителями для детектирования химических биомаркеров в живых системах. Для решения задачи предлагается разработать и изучить свойства модификаторов на основе квантовых точек сульфида кадмия.

Цель работы - изучение сорбционных свойств квантовых точек CdS, полученных по улучшенной в направлении «зеленой химии» методике, со стабилизирующей чистой и модифицированной родамином 6Ж оболочками из хитозана.

Сорбционные свойства различных фаз на основе квантовых точек изучали при температуре 22 ± 1 °C высоко чувствительным прямым методом пьезокварцевого микровзвешивания с разрешением до 10^{-9} г по массе сорбента в парах летучих соединений. Оценивали избирательность фаз на основе квантовых точек сульфида кадмия в хитозане малых масс (5-10 мкг) по отношению к летучим органическим соединениям разных классов. Относительную избирательность и чувствительность взвешивания паров на разных фазах оценивали по параметрам $A(i/j)$, показывающим, во сколько раз отличаются сорбционные свойства фаз CdS в хитозане без и с добавлением родамина 6Ж.

Установлено, что вещества, входящие в одну группу избирательности по показателям $A(i/j)$, например, вода и этанол, имеют разные скорости сорбции. Метод прямого взвешивания позволяет оценивать скорость сорбции и десорбции, емкость фаз сорбентов. Эта особенность может быть применена для решения задач раздельного детектирования паров, они могут быть идентифицированы в разные моменты экспозиции пьезовесов с фазами на основе квантовых точек CdS в хитозане без и с добавлением родамина 6Ж. Модификация хитозана родамином 6Ж изменяет сорбционные свойства квантовых точек в хитозане, что может быть применено для инжиниринга новых сорбентов для сенсорных систем. Предложены простые алгоритмы решения задач распознавания паров летучих соединений по расчетным показателям даже для неселективных сорбционных систем. Программирование подхода может значительно повысить экспрессность принятия решения в интегральных аналитических системах, например, «электронных носов» на основе сенсоров, в том числе с изученными фазами. Установлено, что масса фазы на основе квантовых точек сульфида кадмия в хитозане не влияет на сорбционные свойства в диапазоне микромасс, что является традиционным для наноструктур. Изменение люминесцентных свойств фаз на основе сульфида кадмия, как возможного визуально фиксируемого аналитического отклика, будут обсуждены в следующей работе.

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид кадмия, сорбция, летучие соединения, аналитическая информация, множественные метки.

Development of multiple analytical labels for volatile organic compounds based on the results of sorption on CdS quantum dots in chitosan without and with modification with Rhodamine 6G

**T.A. Kuchmenko*^{1,2}, **R.U. Umarkhanov*¹, *O.V. Zvyagina*¹

¹ "Voronezh State University of Engineering Technologies",
19 Revolution Ave., Voronezh, 94036, Russian Federation

² "Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry named after V. I. Vernadsky"
of the Russian Academy of Sciences,
19 Kosygina Str., Moscow, 119334 Russian Federation

*Corresponding authors: *Tatyana Kuchmenko*, E-mail: tak1907@mail.ru,
Ruslan U. Umarkhanov, E-mail: rus_270487@mail.ru

Submitted 12 June 2023, received in revised form 26 August 2023.

Analytical solutions using the luminescent labels for the analysis of gaseous media and the detection of volatile organic compounds are discussed. Such solutions can potentially be applied for the development of optical, sorption gas sensors, smart label fillers, test systems with various carriers for the detection of chemical biomarkers in living systems. To solve the problem it is proposed to develop and study the properties of modifiers based on cadmium sulfide quantum dots.

The aim of the work is studying the sorption properties of CdS quantum dots prepared using a method improved in the direction of "green chemistry", with stabilizing chitosan shells (pure and modified with Rhodamine 6G).

Sorption properties of various phases based on quantum dots were studied at a temperature of 22 ± 1 °C by a highly sensitive direct piezo-quartz microweighing method with a resolution of up to 10^{-9} g by the mass of the sorbent in vapors of volatile compounds. The selectivity of phases based on cadmium sulfide quantum dots in low-mass chitosan (5–10 micrograms) with respect to volatile organic compounds of different classes was evaluated. The relative selectivity and sensitivity of vapor weighing on different phases were evaluated using the parameters $A(i/j)$, showing how many times the sorption properties of CdS phases in chitosan differ without and with the addition of Rhodamine 6G. The method of direct weighing allows to estimate the rate of sorption and desorption, and the capacity of the sorbent phases.

It was established that substances belonging to the same selectivity group in terms of $A(i/j)$ values, for example, water and ethanol, have different sorption rates. This feature can be applied for solving the problems of separate detection of vapors, they can be identified at different moments of exposure of piezo balances with phases based on CdS quantum dots in chitosan without and with the addition of Rhodamine 6G. The use of cadmium sulfide quantum dots in chitosan as a sorbent of organic compound vapors significantly affects the kinetics and sorption efficiency. Modification of chitosan with Rhodamine 6G changes the sorption properties of quantum dots in chitosan, which can be used for engineering new sorbents for sensor systems. Simple algorithms are proposed for solving problems of vapor recognition of volatile compounds according to calculated parameters even for non-selective sorption systems. Programming the approach can significantly increase the expressiveness of decision-making in integrated analytical systems, for example, "electronic noses" based on sensors, including those with studied phases. It was found that the mass of the phase based on cadmium sulfide quantum dots in chitosan does not affect the sorption properties in the micromass range, which is traditional for nanostructures. Changes in the luminescent properties of phases based on cadmium sulfide, as a possible visually detectable analytical response, will be discussed in the next paper.

Keywords: quantum dots, cadmium sulfide, sorption, volatile compounds, analytical information, multiple labels.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая сенсорика в последние годы существенно расширилась и видоизменилась. Изменения связаны с возможностями систем с

новыми материалами – наноструктурами разной природы. Предыдущие 20 лет исследований в области сенсоров были направлены на разработку именно физико-химических/биологических преобразователей эффекта быстрого и обратимого взаимодей-

ствия с аналитами разной природы, регистрации и последующей обработки многомерных данных одного, нескольких сенсоров [1-4]. В последнее время все чаще актуальность работ смещается в область разработки быстрых, простых, обратимых или экономически доступных тест-средств на основе новых материалов, обеспечивающих избирательность, высокую чувствительность и широкий диапазон регистрируемых содержаний аналита/ов [5-8]. Решающую роль в разработке таких систем играют свойства модификаторов - чувствительных слоев газовых сенсоров. Сочетание сорбционных свойств с эффектом изменения видимых свойств системы (прежде всего, изменение цвета, интенсивности свечения) являются доминирующим фактором при выборе материалов для разработки таких аналитических решений. Аналитические решения с люминесцентными метками для анализа газовых сред и детектирования летучих органических соединений практически не описаны в литературе и являются точечными [9-17]. В то же время такие решения могут быть потенциально применены для разработки оптических, сорбционных газовых сенсоров, наполнителей умных этикеток, тест-систем с различными носителями для детектирования химических биомаркеров в живых системах. Для решения такой задачи предлагается разработать и изучить свойства модификаторов на основе квантовых точек сульфида кадмия, стабилизированного хитозаном. Различные органические оболочки применяются для стабилизации квантовых точек и изменения сродства к биомаркерам при применении их в качестве флуоресцентных меток.

Цель работы – изучение сорбционных свойств квантовых точек CdS, полученных по улучшенной в направлении «зеленой химии» методике, со стабилизирующей хитозановой чистой и модифицированной родамином 6Ж оболочками к парам летучих органических соединений для оценки потенциальной возможности применения их в сенсорных системах.

Задачи исследования:

1. получение устойчивой фазы сульфида кадмия в оболочке из хитозана;
2. сорбционная модификация хитозановой оболочки квантовых точек родамином 6Ж (дополнительный люминофорный реагент);
3. первичная оценка сорбционных свойств полученных фаз к летучим органическим соединениям разных классов;
4. оценка возможности применения фаз на основе квантовых точек CdS в качестве чувствительных модификаторов сенсорных систем разного типа: с преобразованием эффекта взаимодействия в регистрируемый физический сигнал и визуальной индикацией;
5. разработка возможных алгоритмов обработки данных для повышения селективности детектирования летучих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез квантовых точек основан на реакции $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{NaCl}$. Конкретная методика синтеза сульфида кадмия в хитозане заключалась в следующем:

1 этап. Приготовление исходных растворов.

Приготовили раствор покрывающего и стабилизирующего квантовые точки агента – хитозана с массовой долей 2 %. Для этого порошок хитозана растворяли в 2 %-ном растворе уксусной кислоты при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 20 мин. Раствор фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» для удаления не растворившихся частиц.

Готовили водные растворы CdCl_2 и Na_2S с концентрацией растворов $C = 0.01$ моль/дм³.

2 этап. Синтез квантовых точек.

В химический стакан вместимостью 150 см³ помещали 50.0 см³ раствора хитозана, магнитный якорь и устанавливали на магнитной мешалке скорость перемешивания 1500 об/мин, которую не меняли до конца синтеза.

В стакан с хитозаном в течение 5 мин добавляли малыми порциями 10.0 см³ приготовленного раствора хлорида кадмия. Раствор перемешивали далее еще 3-5 мин.

Добавили 31.0 см³ воды, продолжая перемешивание еще в течение 10 мин, вводили 9.0 см³ раствора Na_2S малыми порциями (по 1 см³) в течение 10 мин. Раствор окрашивался в желтый цвет – признак образования квантовых точек CdS. Готовый раствор квантовых точек перемешивали в течение 10 мин.

Исследование свойств квантовых точек

С помощью спектрофотометра СФ-2000 (ООО «ОБК Спектр», г. Санкт-Петербург) измеряли спектр поглощения раствора квантовых точек относительно холостого раствора хитозана в диапазоне длин волн 200 - 1100 нм. Рассчитывали ширину запрещенной зоны, которая составила для разных партий квантовых точек 2.41 - 2.56 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны сульфида кадмия. Размер частиц колебался в диапазоне 3.1 - 5.7 нм.

Для выделения из раствора квантовых точек в оболочке центрифугировали 10 см³ раствора до отделения осадка, который многократно промывали малыми порциями пропанола-2 с дополнительной обработкой в ультразвуковой ванне.

Для дополнительной модификации хитозановой оболочки применяли методику смешивания объемов суспензии квантовых точек в пропаноле-2 с концентрацией 0.001 моль/дм³ и раствора Родамина 6Ж в пропаноле-2 такой же концентрации в разных соотношениях: 5:1, 2.5:1, 1:5, 1:2.5, 1:1.

Сорбционные свойства полученных фаз изучали методом прямого микровзвешивания с чувствительностью 10⁻⁹ г на масс-чувствительных пьезорезона-

Таблица 1

Формирование сорбционных фаз на пьезорезонаторах

Table 1

Formation of sorption phases on piezoresonators

Номер пьезовесов	Исходная частота колебаний, МГц	Изменение частоты после нанесения фазы, кГц	Масса фазы на пьезовесах, мкг	Соотношение р-ра CdS и Родамина 6Ж
1	13.97	17.07	7.71	5:1
2	14.00	17.28	7.80	5:1
3	14.00	14.40	6.50	2.5:1
4	13.99	15.04	6.80	1:5
5	13.97	17.25	7.79	1:2.5
6	13.99	17.42	7.86	1:1
7	14.00	15.12	6.82	р-р CdS
8	14.00	17.23	7.78	р-р CdS

торах ОАВ-типа с базовой частотой резонансных колебаний 14.0 МГц (АО «Пьезо», Россия). Для этого наносили фазы полученных квантовых точек в хитозане без и с разной модификацией родамином 6Ж на обезжиренные спиртом кварцевые пластины по 5 мкл с каждой стороны. Пьезорезонаторы сушили при температуре 60 °С в течение 30 мин, охлаждадали в эксикаторе над слоем силикагеля и помещали в многоканальный анализатор газов «МАГ-8» (ООО «Сенсорика – Новые Технологии» г. Воронеж) с программой регистрации изменения частоты колебания восьми пьезорезонаторов одновременно. После стабилизации оценивали массу слоев фаз квантовых точек на пьезорезонаторах (табл. 1). Изменение частоты колебаний пьезорезонатора с фазой в парах аналитов прямо пропорционально массе адсорбатов на поверхности нанесенных на кварц фаз.

Важнейшими сигналами пьезовесов с сорбентами являются максимальные отклонения частоты колебаний кварцевой пластины относительно исходной $-\Delta f_c$, Гц за время контакта с парами веществ. На эту величину влияет множество параметров и условий. Чтобы нивелировать часть из них и сравнить сродство к конкретному аналиту двух сорбентов применяют параметр эффективности сорбции – $A(i|j)$, где i и j – относятся к разным сорбентам на пьезовесах. Параметр эффективности сорбции двумя сорбентами рассчитывают путем деления максимальных сигналов пьезовесов в парах веществ соответственно с i и j -тым сорбентом.

Кинетические параметры сорбции и десорбции паров оценивали по веткам выходных кривых пьезовесов (хроночастотограмм), регистрируемых в программном обеспечении прибора с разрешением 1 Гц и шагом 1 с. Для оценки сорбционных свойств фаз применяли методику неравновесной (прерванной) сорбции в течение 60 – 90 с. Для этого вводили в закрытую ячейку с пьезовесами объемом 75 см³ по 5 и 10 мкл индивидуальных соединений

квалификации х.ч. (ОАО «Росхимпром»). Твердые вещества помещали в ячейку на часовом стекле.

В качестве объектов исследования изучены пары: воды (дистиллированная), бутанола, бутанола-2, пропанола-2, этанола, ацетилацетона, малонового эфира, α -пирролидона, пропиламинола, ацетальдегида, салицилового альдегида, N,N-диметилацетамида, пиридина, 1,4-диоксана, морфолина, 4-метил-пентанола-2, 5-метилгексана-2, бензальдегида, анизола, метилэтилкетона, фенола, гексана, диэтилового эфира.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квантовые точки сульфида кадмия в хитозане люминесцируют при 390 нм, что, наряду с сорбционными свойствами частиц, можно применять как визуальный отклик системы. В то же время полученные фазы могут быть применены как самостоятельные модификаторы газовых сенсоров разного типа, в том числе пьезорезонансного. Для оценки перспективности их применения в сенсорных системах изучена сорбция паров с применением пьезорезонаторов с новыми фазами на основе CdS. Применяемый метод непрерывного взвешивания сорбентов позволяет не только быстро сопоставить емкость фаз, но и оценить скорость сорбции/десорбции, выделить и установить лимитирующие стадии взаимодействия паров с сорбентами. Из всех существующих методов изучения сорбции именно пьезокварцевое прямое микровзвешивание является наиболее объективным, чувствительным и позволяет работать с малыми массами сорбентов и концентрациями аналитов. Условия микровзвешивания можно легко изменять, применяя динамические или статические условия напуска паров, самопроизвольной диффузии к микровесам с сорбентами. Ранее установлено, что наиболее информативными являются условия самопроизвольной диффузии паров к резонаторам, расположенным над пробой вещества или иного объекта [18]. Поэтому в этом исследовании применяли такой механизм напуска паров к пьезовесам с разными фазами на основе квантовых точек. Высота ячейки детектирования (7 см) позволяет создать дополнительные условия для оценки диффузии паров индивидуальных соединений и их сорбции для прогнозирования возможностей сорбционных систем при анализе реальных многокомпонентных проб и возможностей отдельного детектирования соединений в смеси.

Первичной информацией пьезовесов с новыми сорбентами являются максимальные отклики в парах (изменение частоты колебания кварцевой пластины относительно исходной, $-\Delta f_c$, Гц) за определенное время загрузки (табл. 2). Условия одновременного применения сорбентов позволяют максимально снизить погрешности отбора и введения пробы сорбтива, температуры, так как за единичный цикл оцениваются свойства всех выбранных фаз (табл. 1). Уже в условиях тестового эксперимента установлены

Таблица 2

Максимальное изменение частоты колебаний пьезовесов ($-\Delta f_c$, Гц) с фазами на основе квантовых точек в парах индивидуальных веществ за 60 с нагрузки, $V = 10$ мкл, $n = 3$

Table 2

The maximum change in the oscillation frequency of piezo balances ($-\Delta f_c$, Hz) with phases based on quantum dots in vapors of individual substances for 60 s of loading, $V=10 \mu\text{l}$, $n = 3$

Вещества	№ пьезовесов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Анизол	15	19	22	19	15	17	29	23
Ацетальдегид	13	6	21	22	14	21	13	15
Ацетилацетон	27	26	89	20	34	62	8	26
Бензальдегид	15	19	22	20	15	19	29	23
Бутанол-2	7	14	13	16	10	11	10	11
Вода	27	19	95	14	30	57	5	6
Гексан	5	6	8	6	4	7	14	11
N, N-Диметилацетамид	52	81	53	60	36	41	78	88
Диэтиловый эфир	Нет изменения сигналов							
4-Метилпентанол-2	9	18	14	12	9	13	26	22
5-Метилгексанон-2	14	18	14	14	12	15	25	22
Метилэтилкетон	37	48	106	59	46	75	28	30
Молоновый эфир	11	23	19	16	10	13	20	26
Морфолин	16	3	15	22	8	9	106	101
Нафтиламин	Нет изменения сигналов							
Пиридин	10	7	15	11	9	7	24	26
Пропанол-2	14	22	31	21	18	20	15	17
Пропиламинол	26	22	8	17	11	20	114	157
Салициловый альдегид	10	8	14	17	9	10	14	23
Этанол	38	32	96	31	41	87	10	9

существенные отличия в сорбции паров органических соединений на фазах квантовых точек CdS в хитозане без и модифицированных родамином 6Ж. Прежде всего, сорбция на этих фазах высоко воспроизводима, что косвенно подтверждает стабильность и воспроизводимость сорбционной поверхности фаз. По сравнению с другими, ранее изученными наноструктурированными фазами (многослойными углеродными нанотрубками, гидроксипатитом) [19-21], фазы на основе квантовых точек в хитозане практически не изменяют массу после многократных актов сорбции-десорбции, стабильны в течение не менее 6-ти месяцев эксплуатации. Повторяемость максимального отклика за определенное время нагрузки зависит от наличия дополнительного модификатора родамина 6Ж. Зависит разброс и от природы паров органических соединений. Продемонстрируем это на примере некоторых из них (табл. 3). Независимо от концентрации и летучести паров, их полярности, стерических особенностей доступности полярных групп, наиболее стабильная сорбция характерна для квантовых точек сульфида кадмия в хитозане без дополнительной модификации. Из фаз, полученных с добавлением родамина 6Ж, наиболее повторяющиеся сорбционные свойства демонстрируют фазы с разным содержанием красителя (от 20 до 80 %). Это позволяет заключить, что основополагающим является свойство именно квантовых точек в хитозане. Эффективность сорбции фаз разного состава

изменяется при этом весьма существенно. Можно выделить три принципиально разных характера в поведении сорбентов (рис. 1):

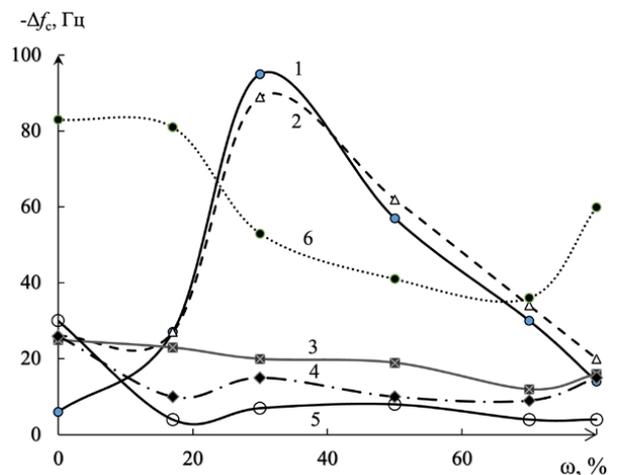


Рис. 1. Зависимость максимального сигнала пьезовесов от содержания родамина 6Ж в фазе сорбента (ω , %) при сорбции паров воды (1), ацетилацетона (2), метилэтилкетона (3), пиридина (4), морфолина (5), N,N-диметилацетамида (6). Время нагрузки – 60 с

Fig. 1. Dependence of the maximum signal of piezo balances on Rhodamine 6G content in the sorbent phase (ω , %) during the sorption of water vapor (1), acetylacetone (2), methyl ethyl ketone (3), pyridine (4), morpholine (5), N, N-dimethylacetamide (6). Loading time – 60 s

Таблица 3

Результаты повторных измерений максимальных изменений частоты колебаний пьезовесов ($-\Delta f_c$, Гц) с фазами на основе квантовых точек в парах индивидуальных веществ за 60 с нагрузки, $V=10$ мкл

Table 3

The results of repeated measurements of the maximum changes in the oscillation frequency of piezo balances ($-\Delta f_c$, Hz) with phases based on quantum dots in vapors of individual substances for 60 s of loading, $V=10$ μ l

№ пьезовесов Вещества	Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
Этанол	1	38	32	96	31	41	87	10	9
	2	38	31	100	28	47	89	9	11
	3	33	28	86	28	39	88	8	12
Вода	1	29	21	82	19	31	60	8	10
	2	24	19	75	17	29	56	7	10
	3	27	20	80	19	30	59	8	10
Молоновый эфир	1	11	22	10	14	9	12	24	32
	2	11	23	19	16	10	13	20	26
	3	11	23	14	15	10	12	22	32
Морфолин	1	4	6	7	4	4	8	30	20
	2	3	5	8	3	4	6	32	20
	3	2	6	7	3	4	7	33	19
Пропанол-2	1	14	22	31	21	18	20	15	17
	2	9	17	23	15	14	10	16	16
	3	11	18	32	18	16	20	15	17

1. повышение сорбционной активности фаз на основе квантовых точек от присутствия модификатора родамина 6Ж;

2. незначительные изменения сорбционных свойств фазы квантовых точек при модификации родамином 6Ж;

3. снижение сорбционной активности квантовых точек CdS в хитозане при модификации родамином 6Ж.

Незначительная модификация квантовых точек в хитозане родамином 6Ж (до 20 %) существенно повышает сродство фаз к полярным соединениям

Таблица 4

Параметры $A(i/j)$ для паров органических соединений на фазах CdS в хитозане

Table 4

Parameters $A(i/j)$ for organic compound vapors at CdS phases in chitosan

Вещества	1/8*	4/8	5/8	6/8	1/4	1/5	1/6	4/5	4/6	5/6
Анизол	0.65	0.83	0.65	0.74	0.79	1.0	0.88	1.3	1.1	0.88
Ацетилацетон	0.50	0.71	0.43	0.71	0.70	1.2	0.70	1.7	1.0	0.60
Бензальдегид	0.65	0.87	0.65	0.83	0.75	1.0	0.79	1.3	1.1	0.79
Бутанол-2	0.73	0.82	0.82	1.2	0.89	0.89	0.62	1.0	0.69	0.69
Гексан	0.45	0.55	0.36	0.64	0.83	1.3	0.71	1.5	0.86	0.57
N, N-Диметилацетамид	0.59	0.68	0.41	0.47	0.87	1.4	1.3	1.7	1.5	0.88
Метилэтилкетон	1.3	2.0	1.5	2.5	0.63	0.80	0.49	1.3	0.79	0.61
Молоновый эфир	0.34	0.44	0.28	0.38	0.79	1.2	0.92	1.6	1.2	0.75
α -Пирролидон	0.57	0.71	0.43	0.57	0.80	1.3	1.0	1.7	1.3	0.75
Пиридин	0.38	0.42	0.35	0.27	0.91	1.1	1.4	1.2	1.6	1.3
Пропанол-2	0.92	1.5	2.7	2.5	0.61	0.34	0.36	0.56	0.59	1.1
Метилэтилкетон	1.3	2.5	1.8	3.1	0.52	0.70	0.41	1.4	0.79	0.59
Ацетальдегид	0.87	1.5	0.93	1.4	0.59	0.93	0.62	1.6	1.1	0.67
Салициловый альдегид	0.43	0.74	0.39	0.43	0.59	1.1	1.0	1.9	1.7	0.90
4-Метилпентанол-2	0.71	0.71	0.86	1.0	1.0	0.83	0.71	0.83	0.71	0.86
5-Метилгексанон-2	0.64	0.64	0.55	0.68	1.0	1.2	0.93	1.2	0.93	0.80
Морфолин	0.20	0.20	0.20	0.40	1.0	1.0	0.50	1.0	0.50	0.50
Диоксан	0.86	0.71	0.71	1.1	1.2	1.2	0.75	1.0	0.63	0.63
Этанол	4.2	3.4	4.6	9.7	1.2	0.93	0.44	0.76	0.36	0.47
Ацетилацетон	1.0	0.77	1.3	2.4	1.4	0.79	0.44	0.59	0.32	0.55
Вода	2.9	2.0	3.4	6.2	1.5	0.85	0.46	0.58	0.31	0.54
Пропиламинол	0.17	0.11	0.07	0.13	1.5	2.4	1.3	1.6	0.85	0.55

* - номера соответствуют номеру пьезовесов с фазами (табл. 1).

(вода, ацетилацетон, этанол), в то же время снижает сродство к азот-содержащим соединениям. Выделен ряд соединений, для которых модификация квантовых точек в хитозане родамином 6Ж не влияет на сорбцию их новыми фазами. Ранее нами было установлено, что модификация хитозановой оболочки квантовых точек повышает селективность детектирования летучих органических соединений в присутствии паров воды, что важно для анализа биопроб разной природы. Квантовые точки сульфида кадмия в хитозане проявляют селективность к летучим легким аминам, что делает их привлекательными для оценки наличия и интенсивности патогенных процессов в биопробах и пищевых системах.

Ранее предложены и многократно обоснованы расчетные минимаксные показатели $A(i/j)$, которые в первом приближении являются мерой относительной чувствительности сорбции конкретных паров на двух сорбентах разной природы и несут в большей степени идентификационную нагрузку [22]. Наиболее информативные показатели для сорбентов на основе квантовых точек сульфида кадмия с хитозаном представлены в табл. 4. Установлено, что чувствительность некоторых фаз меняется от концентрации паров отдельных соединений, но можно выделить сорбенты, сочетание откликов которых не зависит от концентрации паров и времени экспозиции сорбентов в них, а определяются только природой в системе сорбат-сорбент.

Статистическая обработка полученных показателей относительной парной чувствительности сенсоров с фазами на основе квантовых точек сульфида кадмия позволила выделить высоконадежные для идентификации летучих соединений в смесях, однако их чрезвычайно мало (табл. 5). Фактически в смесях веществ можно высоко надежно идентифицировать пары воды, этанола и их смесей, пропиламинола. При этом содержание родамина 6Ж в хитозановой оболочке существенного значения не имеет. Для практического применения такие системы имеют значение только при наличии видимого эффекта изменения люминесценции. На данном этапе исследований явных откликов в парах веществ не установлено. Однако, остается перспектива получения эффекта в жидких средах.

Ранее было показано, что аналитическое значение имеют не только отдельные значения показателей $A(i/j)$, но и их набор – спектр показателей массовой чувствительности [23-26]. Данный подход является весьма информативным и простым для применения в системах «электронный нос», позволяющим без хемометрических алгоритмов решать сложные задачи анализа для смесей и сложных объектов, легко программируется и снижает нагрузку при расшифровке многомерных данных. Из всех расчетных показателей для пьезовесов выделены 10 с разными зонами перекрытия значений для выбранных веществ. Дополнительно разместим показатели по увеличению их значений от наименьших к наибольшим

Таблица 5

Идентификационные показатели для пьезовесов с фазами на основе квантовых точек CdS с хитозаном и родамином 6Ж

Table 5

Identification indicators for piezo balances with phases based on CdS quantum dots with chitosan and Rhodamine 6G

Отношения сигналов пьезовесов с фазами	Значение показателя	Идентифицируемое вещество
A(CdS и до 20 % родамина 6Ж/ CdS)	> 2.0	Этанол, вода, их смеси
A(CdS и 80 % родамина 6Ж/ CdS)	0.10 ± 0.02	Пропиламинол
A(CdS и 70 % родамина 6Ж/ CdS)	0.10 ± 0.02	Пропиламинол
	> 3.0	Этанол, вода, их смеси
A(CdS и 50 % родамина 6Ж/ CdS)	0.10 ± 0.02	Пропиламинол
	> 5.0	Этанол, вода, их смеси

для воды и введем условные границы деления по значениям с присвоением цветовой метки (основа цветового кода для веществ):

Зона кодировки	Диапазон значений	Цветовая метка зоны
0	Неопределенные границы	
1	Меньше 0.25	
2	0.26-0.59	
3	0.60-0.99	
4	1.0-5.0	
5	Больше 5	

Тогда цветовой/цифровой коды для паров воды на изученном массиве сорбентов будут иметь вид, представленный в табл. 6. Для оценки возможностей тест-систем изучаемых сорбентов на основе квантовых точек сульфида кадмия без и модифицированных родамином 6Ж и различения органических и неорганических объектов, различных классов соединений, предлагается на первом этапе в качестве крайних систем классификации принять системы «вода» (живые системы) – «гексан» (неживые системы). Это первый уровень классификации по селективности изученных сорбентов по сигналам пьезовесов. Однако, учитывая сильную зависимость результатов от времени экспозиции в парах отдельных соединений, установленные границы для наиболее и наименее полярных тест-веществ не учитывают все особенности сорбции выбранных веществ. Гораздо более важным являются не эффективность накопления паров фазами, а кинетические особенности этого процесса.

Исключим из выборки показателей те, которые близки для паров воды и гексана, как минимально селективные, в том числе и по отношению к

Таблица 6

Высоконадежные близкие зоны значений показателей $A(i/j)$ в парах тест-соединений, принятых за условные границы полярности

Table 6

Highly reliable close zones of values of $A(i/j)$ indicators in pairs of test compounds taken as conditional polarity boundaries

Тест-вещества	Зоны значений параметра A для пар сорбентов i/j									
	4/6	2/6	1/6	2/5	1/2	1/4	4/8	1/8	5/8	6/8
Вода	0.25-0.35	0.30-0.45	0.41-0.52	0.60-0.75	1-1.5	1.5-2.0	1.0-2.5	1.5-4.5	2.0-5.0	5.0-10
Цифровая кодировка зон	2	2	2	3	4	4	4	4	4	5
Гексан	0,86	0,86	0,71	1,5	0,83	0,83	0,55	0,45	0,36	0,64
Цифровая кодировка зон	3	3	3	4	3	3	2	2	2	3
Этанол	2	2	2	3	4	4	4	4	4	5
Пропанол-2	4	2	0	0	0	0	4	2	0	4
Бутанол-2										
4-Метан-пентанол-2										
Метилэтилкетон										
5-Метил-гексанон-2										
Пропиламинол										
Фенол										
Ацетилацетон										
Ацетальдегид										
Салициловый альдегид										
Анизол										
Бензальдегид										
Морфолин										
Диоксан										
Пиридин										
Диметил-ацетамид										
Молоновый эфир										
Альфа-пирролидон (лактон)										

остальным веществам. Такими являются по данным табл. 4 показатели, рассчитываемые по сигналам пьезовесов с высоким содержанием добавки $A(5/6)$, $A(4/5)$, где 4-6 – номера сенсоров в массиве. Хотя есть пары веществ, высокую концентрацию которых можно определить по их сигналам. Это пары спиртов C_5 и выше, кетонов C_6 и выше, салицилового

альдегида, анизола, бензальдегида, морфолина, диметилацетамида.

Аналогично обработанные спектры параметров дают иные цветовые и цифровые кодировки для гексана и других тест-веществ. Будем считать, что максимальная дифференциация на данном массиве сорбентов будет у веществ с наиболее не

Таблица 7

Цветовые коды для проверочной выборки проб, полученные по сигналам пьезовесов с разными по составу сорбентами на основе квантовых точек CdS в хитозане

Table 7

Color codes for test sampling obtained from the signals of piezo balances with different sorbents based on CdS quantum dots in chitosan

Пробы	4/6	2/6	1/6	2/5	1/2	1/4	4/8	1/8	5/8	6/8	Совпадение со стандартами
Раствор этанола, 95 %	0.38	0.41	0.48	0.72	1.2	1.3	2.2	2.8	3.3	5.8	100 % вода, этанол, смеси
Кофе	0.31	0.35	0.43	0.58	1.2	1.4	1.3	1.8	2.5	4.2	80 % вода, этанол, смеси
Кофе с молоком	0.31	0.38	0.44	0.63	1.2	1.4	1.1	1.6	2.1	3.6	90 % вода, этанол, смеси
Эфирное масло лимона	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	0.56	0.56	0.44	0.56	-
Раствор пероксида водорода 3%	0.31	0.34	0.45	0.66	1.3	1.4	1.9	2.7	3.1	6.1	100 % вода, этанол
Раствор аммиака 1 %	0.43	0.39	0.63	0.73	1.6	1.5	0.96	1.4	1.2	2.2	-

совпадающим набором цветовых меток. Не различает массив сорбентов воду и этанол, при этом остальные спирты различаются друг от друга, от воды и этанола надежно. На основании представленных данных примем гипотезу, что проба X приоритетно содержит тест-вещества, если набор и последовательность цветовых меток различаются не более, чем на три зоны численных значений показателей. При этом ошибочные параметры должны принимать значения на границе цветовых соседних зон.

Для проверки устойчивости классификации веществ по сигналам массива сенсоров с фазами на основе сульфида кадмия и родамина протестируем произвольные многокомпонентные пробы в идентичных условиях, рассчитаем для них выделенные показатели и присвоим цветовые метки (табл. 7). Установлено, что по предложенному алгоритму безошибочно распознаны те вещества и их смеси, которые входят в первичную обучающую выборку веществ. Среди реальных объектов верно распознаны основные компоненты, либо не допущено ложной классификации. Это доказывает информативность и эффективность такого подхода обработки данных и сорбционных свойств систем на основе сульфида кадмия в хитозане. Но еще более информативным является анализ кинетических особенностей сорбции паров выбранных веществ по хроночастотограммам. Установлено, что в изучаемых системах хроночастотограммы не описываются одинаковыми функциями (рис. 2), и это является существенным отличием от других сорбентов - полимерных, вязких и наноструктурированных. Различие времени начала сорбции фазами для многих веществ не может быть связано только с летучестью. Так, время начала сорбции этанола и пропанола-2 составляют соответственно 4 и 40 с. Такие разные кинетические особенности сорбции имеют важнейшее значение для прогнозирования реакции тест-систем и сенсоров на основе фаз с квантовыми точками CdS. Практически мгновенная сорбция этанола и значительно отложенная для других спиртов позволяет говорить о селективности сорбции. Практически все изученные вещества обратимо сорбируются фазами на основе сульфида кадмия, однако время десорбции может существенно различаться. Так, этанол и азотсодержащие спирты отличаются значительной разницей между временем сорбции и десорбции (в 3-5 раз), в то время как другие соединения десорбируются только в 1.2-1.5 раз медленнее, чем накапливаются микрофазами. Этот факт позволяет рекомендовать фазы в качестве модификаторов при разработке новых сенсорных систем.

Для повышения информативности распознавания веществ рассчитана скорость сорбции (v) для соединений и проверочных анализируемых проб на каждом типе сорбента на электродах пьезовесов по сигналам их в разные моменты времени при нагрузке (табл. 8): начальный этап (I) – в интервале 20 и 30 с; средний этап (II) – в интервале 30 и 60 с; конечный

этап (III) – в интервале 60 и 90 с. Установлено, что вещества, входящие в одну группу избирательности по показателям $A(i/j)$, например, вода и гексан имеют разную скорость сорбции и могут быть отдельно идентифицированы в разные моменты экспозиции пьезовесов с фазами на основе квантовых точек CdS в хитозане без и с добавлением родамина 6Ж. Наиболее информативными для решения этой задачи являются системы с фазой без модификации и с добавлением не более 20 % родамина 6Ж. Если зафиксировать сигналы сенсоров с такими фазами на начальном этапе экспозиции в парах проб (до 30 с) и на конечном этапе, например, на 60 - 90 с, то по кинетическому показателю сорбции эти близкие вещества можно идентифицировать. Продемонстрируем эту гипотезу на примере анализа проб пищевых продуктов и фармпрепаратов, не входящих в выборку обучающих веществ. Для этого рассчитаны отношения сигналов двух пьезовесов

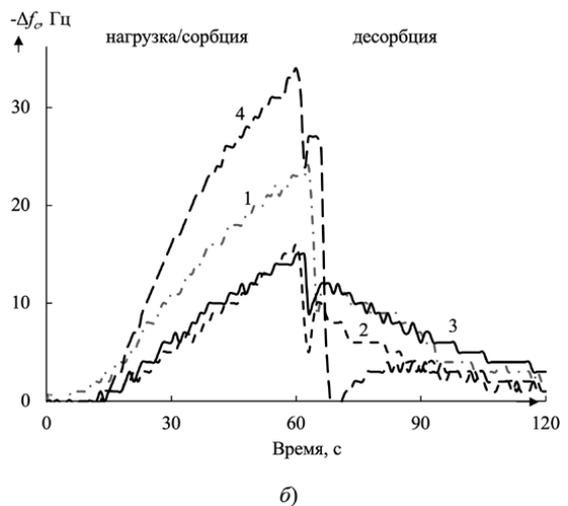
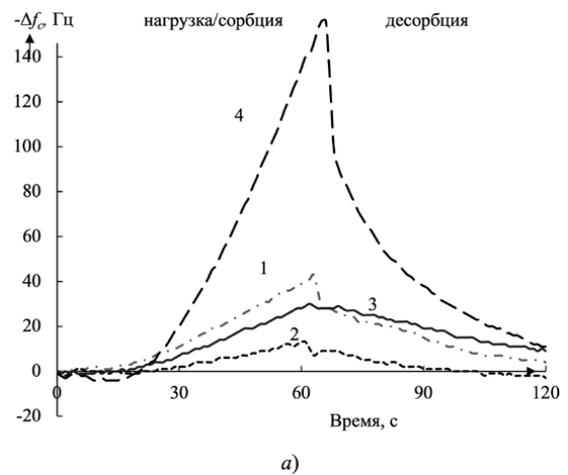


Рис. 2. Хроночастотограммы пьезовесов с фазами CdS/хитозан (а) и CdS/хитозан с родамином 6Ж (б) при фронтальной подаче в течение 60 с паров: аммиака (1), бутанола-2 (2), воды (3), метоксиэтанамин (4)

Fig. 2. Time dependencies of frequency of piezo balances with CdS/chitosan (a) and CdS/chitosan with Rhodamine 6G (b) phases with frontal supply for 60 s of vapors: ammonia (1), butanol-2 (2), water (3), methoxyethanamine (4)

Таблица 8

Изменение скорости сорбции веществ на фазах сорбентов в разные моменты нагрузки (v , Гц/с)

Table 8

Change in the rate of sorption of substances in the phases of sorbents at different moments of loading (v , Hz/s)

Вещества	Изменение скорости на сорбенте											
	CdS в хитозане			CdS и до 20 % родамина 6Ж			CdS и 50 % родамина 6Ж			CdS и 80 % родамина 6Ж		
	I	II	III	I	II	III	II	III	III	I	II	III
1,4-Диоксан	0	0	3.5	0	0	0	0	2.5	3.2	0	0	3.2
4-Метил-пентанол-2	1	-1	0	0	0	0	0	1.8	2.2	0	0	2.2
Анизол	0.17	1.5	2.4	0.5	1.0	0	0.67	3.0	4.0	0	0.36	2.8
Гексан	0	1.5	2.0	0.20	1.0	0.33	1.0	1.0	1.0	0.83	1.0	0.60
Ацетальдегид	0	0.67	5.9	1.0	0.30	0	1.3	4.0	0.50	0.67	1.3	1.3
Вода	0.2	2.2	1.9	2.0	1.6	3.6	1.8	1.6	1.6	1.0	1.5	1.5
Пропанол-2	1.0	5.9	3.0	1.0	1.0	1.0	6.0	3.2	1.0	1.7	0.3	1.1
N, N-диметил-ацетамид	1.5	4.0	0.77	2.5	1.0	1.9	2.0	0.70	1.0	7.1	1.0	4.0
Молоновый альдегид	1.6	2.0	1.5	1.3	2.0	1.4	3.0	1.8	1.8	1.2	0.67	1.7

с выбранными фазами на 20 и 60 с сорбции для чистых веществ и проверочных проб $\alpha(20/60)$ (табл. 9). Сравнение индивидуальных и суммы показателей скоростей сорбции паров на двух фазах с разным составом позволяет однозначно разделить пары воды и этанола, сократить число ложной идентификации для реальных объектов.

Сочетание и программирование всех показателей и меток (цифровых и цветовых кодов по значениям $A(i/j)$), кинетическим показателям a и их

сумме) позволяет исключить ложные распознавания веществ в смесях реальных образцов и установить пары доминирующего компонента над пробами. Наиболее показательными являются примеры распознавания летучих соединений над пробами кофе без и с добавлением молока. Молоко (белок, липиды) существенно изменяют распределение летучих компонентов кофе, нивелируя их содержание над пробой. Это влияние отразилось на результатах распознавания образцов, которые были отнесены

Таблица 9

Кинетические показатели отклика пьезовесов $\alpha(20/60)$ в парах чистых соединений и проб разной природы

Table 9

Kinetic response parameters of piezo balances $\alpha(20/60)$ in vapors of pure compounds and samples of different nature

Объекты исследования	$a_1(20/60)_{\text{Cds}}$	$a_2(20/60)$ CdS с 20 % родамина 6Ж	Сумма a_1 и a_2 ± 0.02	Совпадение со стандартами
<i>Вещества-стандарты</i>				
Вода	0.10	0.062	0.16	-
Морфолин	0.13	0.21	0.34	-
Бутанол-2	0.28	0.18	0.46	-
Диметилацетамид	0.16	0.39	0.55	-
Пропанол-2	0.38	0.28	0.66	-
Этанол	0.39	0.30	0.69	-
Ацетилацетон	0.36	0.39	0.75	-
Молоновый альдегид	0.32	0.46	0.78	-
Метилэтилкетон	0.44	0.35	0.79	-
<i>Проверочные пробы</i>				
Раствор пероксида водорода, 3 %	0.49	0.17	0.66	Нет в выборке
Кофе	0.23	0.24	0.57	Бутанол-, морфолин, пропанол-2, диметилацетамид (вероятность 33 %)
Масло лимона	0.34	0.31	0.65	Спирты C_2-C_3 (100 %), молоновый альдегид, ацетилацетон (33 %)
Кофе с молоком	0.057	0.024	0.081	Вода (66 %)
Раствор аммиак, 1 %	0.074	0.039	0.11	Вода (100 %)

по совокупности всех предложенных алгоритмов обработки данных к разным объектам. В летучих соединениях эфирного масла лимона установлено присутствие веществ классов альдегиды, ацетаты, спирты, что отражает природу объекта [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование относится к пилотным, полученные результаты позволяют сделать следующие обобщения и выводы.

Применение хитозана для стабилизации квантовых точек сульфида кадмия существенно влияет на кинетику и эффективность сорбции паров органических соединений. Модификация хитозана родамином 6Ж изменяет сорбционные свойства квантовых точек в хитозане, что может быть применено для инжиниринга новых сорбентов для сенсорных систем. Предложены простые алгоритмы решения задач распознавания паров летучих соединений по расчетным показателям даже для неселективных сорбционных систем. Программирование подхода может значительно повысить экспрессность принятия решения в интегральных аналитических системах, например, «электронных носов» на основе сенсоров, в том числе с изученными фазами. Установлено, что масса фазы на основе квантовых точек сульфида кадмия в хитозане не влияет на сорбционные свойства фаз малых масс, что является традиционным для наноструктур. Предложенные алгоритмы обработки данных позволяют решать задачи, которые традиционно не решаются при анализе с применением приборов «электронный нос»: не только распознавать сложные смеси летучих соединений, но и частично решать задачу по идентификации отдельных компонентов в пробах. Изменение люминесцентных свойств фаз на основе сульфида кадмия будут обсуждены в следующей работе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00609, <https://rscf.ru/project/23-23-00609>.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. No 23-23-00609, <https://rscf.ru/project/23-23-00609>).

ЛИТЕРАТУРА

- Новикова Л.Б., Кучменко Т.А. Аналитические возможности систем искусственного обоняния и вкуса // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81, № 3. С. 236-241.
- Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры: под. ред. Ю.Г. Власова. СПб.: Наука, 2011. 127 с.
- Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.02. Воронеж., 2003. 473 с.

- Kuchmenko T., Umarkhanov R., Lvova L. E-nose for the monitoring of plastics catalytic degradation through the released volatile organic compounds (voc) detection // *Sens. and Actuators B: Chemical*. 2020. V. 322. Article 128585.
- Molecular imaging in drug development. / J. K Willmann [et al.] // *Nat. Rev. Drug. Discov.* 2008. V. 7. P. 591-607.
- Molecular imaging in gastroenterology. / R. Atreya [et al.] // *Nat. Rev. Gastroenterol. Hepatol.* 2013. V. 10. P. 704-712.
- Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems. / K.P. Carter [et al.] // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P.4564-4601.
- Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging applications. / Z. Guo [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P.16-29.
- Синтетические флуорофоры для визуализации биомолекул в живых системах / В. И. Мартынов [и др.] // *Acta Naturae*. 2016. Т 8, № 4. С. 33-46.
- Флуоресцентные сенсоры, используемые для изучения роли вторичных посредников в клеточной сигнализации / М. М. Злотина [и др.] // *Вестник СПбГУ. Сер. 3*. 2011. Вып. 2. С.100-118.
- Yan Y., Zhu S., Chen Z., Ji Y. Флуоресцентный сенсор H₂S и его применение для биовизуализации // *Ж. прикл. спект.* 2022. Т. 89, № 1. С. 139-148.
- A review of bioselenol-specific fluorescent probes: synthesis, properties, and imaging applications / Liu, Y. [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 2020. V. 1110. P. 141-150.
- Recent Advances in Fluorescent Probes for Super-Resolution Microscopy / Wang F [et al.] // *Front. Chem.* 2021. V.9.
- Fluorescent Organic Small Molecule Probes for Bioimaging and Detection Applications / Yang, Y. [et al.] // *Molecules*. 2022. V 27. Article 8421.
- A Review for In Vitro and In Vivo Detection and Imaging of Gaseous Signal Molecule Carbon Monoxide by Fluorescent Probes / Xie, C. [et al.] // *Molecules*. 2022. V. 27. Article 8842.
- Recent advances on reaction-based amine fluorescent probes. / Wang, L. [et al.] // *Dyes and Pigments*. 2021. V. 194. Article 109634.
- Fluorescent probes for the detection of disease-associated biomarkers / Wei-Tao Dou [et al.] // *Science Bulletin*. 2022. V. 67, № 8. P. 853-878.
- Патент на изобретение 2764964 С1. Мобильное устройство на основе массива сенсоров для анализа биопроб малю объема / Кучменко Т.А., Доровская Е.С., Менжулина Д.А., Умарханов Р.У. (Россия). Заявка № 2021110885 от 16.04.2021; опубл. 24.01.2022.
- Кучменко Т. А., Умарханов Р. У., Корнехо Т. Х. Изучение сорбционных свойств карбоксилированных углеродных нанотрубок на пьезомикровесах ОАВ-типа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, №3. С. 336-346.
- Кучменко Т. А., Умарханов, Р. У., Менжулина Д. А. Биогидроксиапатит – новая фаза для селективного микровзвешивания паров органических соединений – маркеров воспаления в носовой слизи телят и человека Сообщение 1. Сорбция в модельных системах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, № 2. С. 142-152.
- Кучменко Т. А., Умарханов, Р. У., Менжулина Д. А. Биогидроксиапатит – новая фаза для селективного микровзвешивания паров-маркеров воспаления в носовой слизи телят и человека Сообщение 2. Анализ реальных объектов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21, №2. С. 216-224.
- Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезоквар-

цевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 151 -161.

23. Portable Electronic Nose for Analyzing the Smell of Nasal Secretions in Calves: Toward Noninvasive Diagnosis of Infectious Bronchopneumonia/ Kuchmenko T. [et al.] // Vet Sci. 2021. V.8, № 5. P.74.

24. The New Approach to a Pattern Recognition of Volatile Compounds: The Inflammation Markers in Nasal Mucus Swabs from Calves Using the Gas Sensor Array./ Kuchmenko T. [et al.] // Chemosensors. 2021.V. 9. P. 116.

25. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U. Peculiarities of Microweighing of Trace Quantities of Alkylamines On Polymer And Solid-State Thin Films // J. Anal. Chem.. 2013. V. 68, № 4. P. 368-375.

26. Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии. М.: Пищевая промышленность. 1999. 329 с.

REFERENCES

1. Novikova L.B., Kuchmenko T.A. [Analytical Capabilities of Artificial Smell and Taste Systems]. *Vestnik VGUIT [Proceeding of VSUET]*, 2019, vol. 81, no. 3, pp. 236-241 (in Russian).

2. Budnikov G.K., Brainina Kh.Z., Vlasov Iu.G. *Problemy analiticheskoy himii. Tom 14. Himicheskie sensory [Problems of analytical chemistry. Volume 14. Chemical sensors]* St. Petersburg, Science. 2011. 127 p. (in Russian).

3. Kuchmenko T.A. *Metod p'ezokvarcevoogo mikrovzveshivaniya v gazovom organicheskom analize. Diss. dokt. chem. nauk [Method of piezoquartz microbalance in gaseous organic analysis. Dr. chem. sci. diss.]*. Saratov, 2003. 473 p. (in Russian).

4. Kuchmenko T., Umarchanov R., Lvova L. E-nose for the monitoring of plastics catalytic degradation through the released volatile organic compounds (voc) detection. *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 2020, vol. 322, article 128585. doi: 10.1016/j.snb.2020.128585.

5. Willmann J. K., Bruggen N., Dinkelborg L. M., Gambhir S. S. Molecular imaging in drug development. *Nat. Rev. Drug Discov.*, 2008, vol. 7, pp. 591-607.

6. Atreya R., Goetz M. Molecular imaging in gastroenterology. *Nat. Rev. Gastroenterol. Hepatol.*, 2013, vol. 10, pp. 704-712.

7. Carter K.P., Young A.M., Palmer A.E. Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 4564-4601.

8. Guo Z., Park S., Yoon J., Shin I. Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp.16-29.

9. Martynov V.I., Pakhomov A.A., Popova N.V., Deev I.E., Petrenko A.G. [Synthetic fluorophores for visualization of biomolecules in living systems]. *Acta Naturae*, 2016, vol. 8 no. 4. pp. 36-46. (in Russian).

10. Zlotina M.M., Emel'ianov V.V., Chirkova T.V. [Fluorescent sensors used to study the role of second messengers in cell signaling] *Vestnik SPBGU [Bulletin of St. Petersburg State University]*, 2011, vol. 2, pp.100-118. (in Russian).

11. Yan Y., Zhu S., Chen Z., Ji Y. [Fluorescent H₂S sensor and its application for bioimaging]. *Zh. prikl. Spektrosc.*, 2022, vol. 89, no. 1, pp. 139-148. (in Russian)

12. Liu Y., Feng X., Yu Y., Zhao Q., Tang C., Zhang J. A review of bioselenol-specific fluorescent probes: synthesis, properties, and imaging applications. *Anal. Chim. Acta*, 2020, vol. 1110, pp. 141-150. doi:10.1016/j.aca.2020.03.027

13. Wang F., Yang X., Zhan Q., Nandi C.K. Recent Advances in Fluorescent Probes for Super-Resolution Microscopy. *Front. Chem.*, 2021, vol. 9. doi: 10.3389/fchem.2021.698531.

14. Yang Y., Gao F., Wang Y., Li H., Zhang J., Sun Z., Jiang Y. Fluorescent Organic Small Molecule Probes for Bioimaging and Detection Applications. *Molecules*, 2022, vol. 27, article 8421. doi:10.3390/molecules27238421.

15. Xie C., Luo K., Tan L., Yang Q., Zhao X., Zhou L. A Review for In Vitro and In Vivo Detection and Imaging of Gaseous Signal Molecule Carbon Monoxide by Fluorescent Probes. *Molecules*, 2022, vol. 27, article 8842. doi: 10.3390/molecules27248842.

16. Wang, L., Ran X., Tang H., Cao D. Recent advances on reaction-based amine fluorescent probes. *Dyes and Pigments*, 2021, vol. 194, article 109634. doi:10.1016/j.dyepig.2021.109634.

17. Dou W.-T., Han H.-H., Sedgwick A.C., Zhu G.-B., Zang Y., Yang X.-R., Yoon J., James T.D., Li J., He X.-P. Fluorescent probes for the detection of disease-associated biomarkers. *Science Bulletin*, 2022, vol. 67, no. 8, pp. 853-878. doi: 10.1016/j.scib.2022.01.014.

18. Kuchmenko T.A., Dorovskaia E.S., Menzhulina D.A., Umarchanov R.U. *Mobil'noe ustrojstvo na osnove massiva sensorov dlya analiza bioprob malogo ob'ema [A mobile device based on an array of sensors for the analysis of biosamples of small volume]*. Patent RF, no. 2764964, 2021. (in Russian).

19. Kuchmenko T. A., Umarchanov R. U., Cornejo T. J. [Study of sorption properties of carboxylated carbon nanotubes on a baw-type piezo micobalance]. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsestry [Sorption and Chromatographic Processes]*, vol. 21, no. 3, pp. 336-346. doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3467 (in Russian).

20. Kuchmenko T. A., Umarchanov, R. U., Menzhulina D. A. [Biohydroxyapatite is a new phase for selective microbalancing of vapors of organic compounds, markers of inflammation, in the nasal mucus of calves and humans Message 1. Sorption in model systems] *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsestry [Sorption and Chromatographic Processes]*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 142-152. doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3348 (in Russian).

21. Kuchmenko T. A., Umarchanov, R. U., Menzhulina D. A. [Biohydroxyapatite is a new phase for selective microsuspension of vapors-markers of inflammation in the nasal mucus of calves and humans Message 2. Analysis of real objects]. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsestry [Sorption and Chromatographic Processes]*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 216-224. doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3355 (in Russian).

22. Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Belskikh N.V. [An example of solving identification problems in the method of piezoquartz microbalance of mixtures of some organic compounds]. *Analytika i Kontrol' [Analytics and Control]*, 2012. vol. 16, no. 2, pp. 151-161 (in Russian).

23. Kuchmenko T. A., Shuba A.A., Umarchanov, R. U., Chernitskii A. Portable Electronic Nose for Analyzing the Smell of Nasal Secretions in Calves: Toward Noninvasive Diagnosis of Infectious Bronchopneumonia. *Vet Sci.*, 2021, vol. 8, no. 5, pp.74. doi: 10.3390/vetsci8050074.

24. Kuchmenko T. A., Shuba A.A., Umarchanov, R. U., Lvova L. The New Approach to a Pattern Recognition of Volatile Compounds: The Inflammation Markers in Nasal Mucus Swabs from Calves Using the Gas Sensor Array. *Chemosensors*, 2021, vol. 9, pp. 116. doi: 10.3390/chemosensors9060116.

25. Kuchmenko T.A., Umarchanov R.U. Peculiarities of Microweighing of Trace Quantities of Alkylamines On Polymer And Solid-State Thin Films. *J. Analyt. Chem. (Rus.)*, 2013, vol. 68, no. 4, pp. 368-375.

26. Voytkovich S.A. *Efirnye masla dlya parfumerii i aromaterapii [Essential oils for perfumery and aromatherapy]*. Moscow, Food industry. 1999. 329 p. (in Russian).