

Экспрессный способ анализа крепких спиртных напитков массивом пьезосенсоров «электронный нос»

***Т.А. Кучменко, Е.В. Бодренко, Е.П. Анохина**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, пр. Революции, 19*

**Адрес для переписки: Кучменко Татьяна Анатольевна, E-mail: tak1907@mail.ru*

Поступила в редакцию 7 марта 2017 г., после доработки – 1 сентября 2017 г.

Разработан экспрессный способ анализа спиртосодержащих жидкостей набором химических газовых сенсоров с установлением проб низкого качества, фальсификатов и возможностью идентификации компонентов сивушного масла без разделения. Изучена сорбция легколетучих органических компонентов, входящих в основную легколетучую фракцию спиртосодержащих жидкостей. Выбран оптимальный набор пьезосенсоров, который адаптирован к основным тест-веществам (пропанон, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, этанол, бутанон, ацетальдегид, этилацетат, бутилацетат, вода). Положительно оценена возможность применения экспрессного способа пьезокварцевого микровзвешивания для выявления грубых фальсификатов спиртосодержащих напитков с высоким содержанием этанола. Предложены методические подходы для идентификации в смеси паров отдельных компонентов сивушного масла. Установлена корреляция между площадью «визуального отпечатка» сигналов химических сенсоров и параметрами газовой хроматографии. Разработанный способ существенно уменьшает временные и экономические затраты рутинного анализа, позволяет в короткие сроки выявить фальсификаты и пробы, не соответствующие нормам, определить легколетучие органические вещества сивушного масла в алкогольных напитках без разделения и иной пробоподготовки.

Ключевые слова: компоненты сивушного масла, спиртосодержащие жидкости, качество, электронный нос, химические сенсоры.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 262-273

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.003

Express analysis of hard alcohol drinks using the “electronic nose” piezosensors array

***Т.А. Kuchmenko, E.V. Bodrenko, E.P. Anokhina**

Voronezh state university of engineering technologies, pr. Revolutsii, 19, Voronezh, 394036, Russian Federation

**Corresponding author: Tatiana A. Kuchmenko, E-mail: tak1907@mail.ru*

Submitted 07 March 2017, received in revised form 1 September 2017

A new way of express analysis of alcohol-containing liquids with the possibility of identification of fusel oil set components using chemical gas sensors has been developed. The sorption of the volatile organic components of the basic alcohol-containing liquids' volatile fraction has been studied. The optimum set of piezosensors was chosen, and most importantly, it was adapted to the basic test substances (propanone, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, ethanol, butanone, acetaldehyde, ethyl acetate, butyl acetate, water). The possibility of applying an express method of piezoelectric quartz crystal micro-weighing for the identification of gross falsification of alcohol-containing beverages with the high ethanol content was positively evaluated. Several methodical approaches were offered to identify the individual vapor components in the mixture of fusel oils. The sample analysis of the alcohol-containing liquids was done simultaneously by the method of gas chromatography. The correlation between the area of the “visual print” signals, the optimized composition of chemical sensors and the parameters of gas chromatography was established. The newly developed method significantly reduces the time and the economic costs allowing you to quickly identify volatile organic substances in alcoholic beverages, and it is also helpful and suitable for the routine analysis.

Keywords: the component of fusel oil, alcohol-containing liquids, quality, electronic nose, chemical sensors.

Введение

В настоящее время в России наблюдается интенсивный рост количества цехов по производству алкогольной продукции, при этом качество и безопасность алкогольных напитков не всегда отвечает необходимым требованиям государственных стандартов. По данным контролирующих организаций, большая доля проверяемой алкогольной продукции бракуется из-за ее несоответствия нормативным требованиям, вследствие фальсификации, низкого качества сырья. Низкое качество определяется наличием и содержанием как в исходном спирте, так и в готовой продукции компонентов сивушного масла.

Сивушное масло – это смесь из одноатомных спиртов, эфирных масел и других органических и неорганических соединений и веществ, появление которых неизбежно при спиртовом брожении [1]. Содержание сивушного масла зависит от природы сырья, из которого получен спиртовой напиток, крепости напитка, особенностей технологии, степени очистки, от традиционных требований к тому или иному напитку. Выход на рынок продукции низкого качества наносит значительный экономический урон во всех странах. Поэтому вопросы, относящиеся к проблеме выявления фальсифицированной продукции и управления ее качеством важны и актуальны. На сегодняшний день разработано много способов определения сивушного масла в спиртных напитках, в том числе стандартный – газохроматографический [2]. Газохроматографический анализ – селективный и чувствительный, но в рутинном эксперименте является трудоемким и связан с применением сложного дорогостоящего оборудования. Перспективным является разработка экспрессных, простых и чувствительных методов выявления фальсификатов и продуктов низкого качества. К таким методам относятся анализ с применением высокочувствительных разноселективных химических сенсоров анализатора газов «электронный нос». Основная проблема данного подхода связана с неопределенностью аналитической информации системы «электронный нос», отсутствием традиционных подходов в качественных и количественных определениях отдельных компонентов. Однако существующие на сегодняшний день хемометрические алгоритмы обработки многомерной информации, практические и теоретические наработки в этой области позволяют говорить не только о возможности кластеризации проб, но и решать задачи качественного и количественного определения примесей.

Цель работы – оценка возможности применения «электронного носа» на основе химических пьезосенсоров для определения компонентов сивушного масла в спиртосодержащих жидкостях, быстрого выявления фальсификатов, сравнение возможностей решения этой задачи методами газовой хроматографии и химической сенсорики.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. анализ образцов спиртосодержащих растворов методом высокоэффективной газовой хроматографии по стандартной методике [2];
2. выбор массива пьезосенсоров для детектирования основных легколетучих примесей сивушного масла спиртосодержащих жидкостей;
3. оценка эксплуатационных характеристик выбранного массива в парах тест-веществ;
4. разработка методических решений для количественного и качественного анализа равновесной газовой фазы над пробами;
5. сравнение возможностей «электронного носа» и газового хроматографа при установлении грубых фальсификатов спиртосодержащих жидкостей по содержанию компонентов сивушного масла.

Экспериментальная часть

Объекты исследования разделены на две группы: индивидуальные тест-вещества (табл. 1), определяющие качество и безопасность водки; спиртосодержащие крепкие напитки заводского, кустарного производства с содержанием этанола не менее 35 % об. (табл. 2). Выбор тест-соединений обоснован тем, что данные вещества, придающие специфичный аромат и вкус спиртосодержащим жидкостям, входят в основную группу микропримесей водок и водок особых согласно ГОСТ [3]. Индивидуальные тест-вещества для обучения массива сенсоров «электронного носа» выбраны в соответствии с тем, что:

1. они относятся к постоянным компонентам сивушного масла для любых видов спирта и водок, изготовленных по классическим рецептам без добавок;
2. содержание их регламентируется нормативными документами как России, так и других государств;
3. более тяжелые компоненты не вошли в обучающую выборку из-за ограничения «электронного носа» на пьезосенсорах – перекрестная селективность реагирования в присутствии большего количества более легких гомологов и изомеров, более полярных соединений не позволяют зафиксировать их следовые концентрации на уровне значимого отклика, при этом для снижения ошибок пробы не нагревали, поскольку рабочая температура детектора «электронного носа» составляет от 15 до 30 °С. При малом времени регистрации взаимодействия (60-120 с) внесение в ячейку более горячей пробы приводит к существенному изменению воспроизводимости сигналов и «времени жизни» пьезосенсоров;
4. ацетальдегид, бутиловые спирты, кетоны входят в обучающий набор для дегустаторов,

Таблица 1

Характеристика индивидуальных тест-веществ, используемых для обучения массива сенсоров

Table 1

Characteristics of the individual test substances used to train an array of sensors

Название тест-вещества	Общая характеристика препаратов, нормы содержания их в водках[3]
Этанол	«х.ч.», ООО «Реахим-Сервис»; 4 класс опасности; ПДК: массовая концентрация в пересчете на безводный спирт 1000 мг/дм ³
Пропанол-1, Пропанол-2, Бутанол-1, Бутанол-2	«х.ч.», ООО «Реахим-Сервис»; 3 класс опасности; ПДК: массовая концентрация в пересчете на безводный спирт не более 5 мг/дм ³
Ацетальдегид	«х.ч.», ООО «Реахим-Сервис»; 3 класс опасности; ПДК: массовая концентрация в пересчете на безводный спирт не более 2 мг/дм ³
Пропанон (ацетон)	«х.ч.», ООО «Реахим-Сервис»; 4 класс опасности; ПДК: массовая концентрация в пересчете на безводный спирт 2 мг/дм ³
Бутанон (метилэтилкетон)	«х.ч.», ООО «Реахим-Сервис»; 4 класс опасности; ПДК: массовая концентрация в пересчете на безводный спирт не более 6 мг/дм ³
Этилацетат, Бутилацетат	«х.ч.», ООО «Реахим-Сервис»; 4 класс опасности; ПДК: массовая концентрация в пересчете на безводный спирт не более 3 мг/дм ³

оценивающих качество водок органолептическим методом.

Газохроматографический анализ образцов спиртосодержащих жидкостей по ГОСТ 32039-2013 проводили на хроматографе «Хромос ГХ-1000» (Россия, ОАО «Сибур-Нефтехим») с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) в ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Для разделения компонентов применяли капиллярную колонку с нанесенной жидкой фазой – полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщиной нанесения жидкой фазы 0.52 мкм. Газ-носитель – азот, расход – от 1 до 600 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мм³. Перед проведением анализа по идентификации спиртосодержащих жидкостей проводили кондиционирование колонки при температуре термостата колонок 220 °С до стабилизации нулевой линии.

Таблица 2

Характеристика водок и спиртосодержащих жидкостей – объектов исследования

Table 2

Characteristics of vodka and alcohol-containing liquids – the objects of the research

№ образца	Общая характеристика
1	Водка на спирте «Люкс» (Производитель 1)
2-4	Водка на спирте «Люкс» (Производитель 1)
5	Водка на спирте «Люкс» – условный стандарт (Производитель 1)
6	Водно-спиртовая смесь на спирте «Люкс» (Производитель 1)
7-10	Водка на спирте «Люкс» (Производитель 1)
11	Водка «Пшеничная» (Производитель 2)
12-14, 15-16	Спиртосодержащие жидкости (фальсификаты разного производства, в том числе кустарного)

держащих жидкостей проводили кондиционирование колонки при температуре термостата колонок 220 °С до стабилизации нулевой линии.

Пьезокварцевое микровзвешивание равновесной газовой фазы над пробамы проводили массивом десяти разнохарактерных пьезосенсоров на многоканальном анализаторе газов «МАГ-8» (Россия, ООО «Сенсорика – Новые Технологии»). Из-за ограничения в числе каналов прибора «МАГ-8» все выбранные сенсоры на первом этапе разбили для тестирования на два массива, которые изучали последовательно.

Априори выбраны сенсоры из большого числа применяемых для решения различных аналитических задач химических пьезосенсоров только с теми покрытиями, избирательность и чувствительность которых ранее многократно обосновывалась к выбранным тест-веществам. Учитывали также свойства сорбентов, относящихся в своем подавляющем большинстве к стандартным неподвижным фазам газовой хроматографии, на которых указанные соединения делятся. Результаты и предпосылки выбора модификаторов для выбранных тест-веществ многократно обсуждались в работах как российских, так и зарубежных авторов в статьях, монографиях, обзорах и диссертациях.

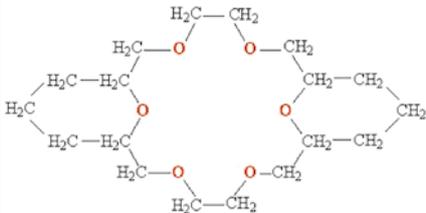
Два массива сформированы из-за ограничения прибора «МАГ-8», у которого имеется только 8 каналов для сенсоров. Массивы формировали с учетом предпочтительности включения в массив тех или иных сенсоров, с учетом их свойств (избирательность, чувствительность, стабильность) и с учетом того, что аналитическую информацию «электронного носа» несут отклики именно всех

Таблица 3

Характеристика применяемых сорбентов [7-8]

Table 3

Characteristics of the used sorbents [7-8]

Сорбент	Структурная формула	Аббревиатура	Растворитель	Характеристика сорбента
Многослойные углеродные нанотрубки	Условия синтеза: метод газофазного химического осаждения при пиролизе этанола. Катализатор Ni, t= 450-500 °С, отмывание концентрированной HNO ₃	МУНТ	Хлороформ	Универсальный сорбент с большой сорбционной емкостью, активными карбоксильными группами
Пчелиный клей	40-60 % растительных смол, 8 % дубильных веществ, эфирных масел 2-15 %, воска -36 %	ПЧК	Толуол	Слабополярная фаза, сорбент аминов, фенольных органических соединений, кетонов
Полиэтиленгликоль-2000	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	ПЭГ-2000	Ацетон	Полярные соединения (спирты, алифатические кислоты, их эфиры, вода)
Дициклогексан-18 краун-6		ДЦГ-18К6	Толуол	Специфический сорбент, экстрагент полярных соединений
Triton X-100	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _n OH	ТХ-100	Ацетон	Среднеполярная фаза (общего назначения)
Триоктилфосфиноксид	(C ₈ H ₁₇) ₃ - P = O	ТОФО	Толуол	Высокоэффективный экстрагент фенольных соединений
Полиэтиленгликольсебацат	[-O(CH ₂) ₂ OOC(CH ₂) ₈ CO-] _n	ПЭГСб	Ацетон	Среднеполярная фаза, селективная к метиловым эфирам жирных кислот
Полиэтиленгликольсукцинат	[-O-(CH ₂) ₂₀ OC-(CH ₂) ₈ -CO-] _n	ПЭГС	Ацетон	Среднеполярная фаза общего назначения
Полиэтиленгликольфталат	[-O-(CH ₂) ₂ OOC-C ₆ H ₄ -CO-] _n	ПЭГФ	Ацетон	Среднеполярная фаза, селективная к метиловым эфирам жирных кислот, эфирным маслам
Полиэтиленгликольадипинат	[-O(CH ₂) ₂ OOC(CH ₂) ₄ CO-] _n	ПЭГА	Ацетон	Метиловые эфиры жирных кислот, эфирные масла, стероиды

измерительных элементов в определенном сочетании. Ранее многими авторами установлено, что аналитическая информация при одновременном применении нескольких сенсоров превышает информацию, полученную суммированием их откликов при последовательном измерении в одних и тех же пробах.

Для тестирования выбрано 10 сенсоров: Массив 1: 1) многослойные углеродные нанотрубки (**МУНТ**); 2) пчелиный клей (**ПЧК**); 3) полиэтиленгликоль-2000 (**ПЭГ-2000**); 4) дициклогексан-18 краун-6 (**ДЦГ-18К6**); 5) Triton X-100 (**ТХ-100**); 6) триоктилфосфиноксид (**ТОФО**). Массив 2: 1) полиэтиленгликольадипинат (**ПЭГА**); 2) полиэтиленгликольсебацат (**ПЭГСб**); 3) полиэтиленгликольсукцинат (**ПЭГС**); 4) полити-

ленгликольфталат (ПЭГФ). При выборе пленочных покрытий электродов ПКР руководствовались результатами, полученными ранее при решении различных задач анализа [4-9]. Изучаемые сорбенты различаются по полярности и сорбционной активности по отношению к определенным группам органических веществ (табл. 3).

Для формирования тонкопленочных покрытий на электродах резонатора применяли методы «статического испарения капли» и ультразвукового суспензирования. После сушки покрытий сорбентов в сушильном шкафу при температуре 40-50 °С в течение 1-3 ч, охлаждения в эксикаторе с активированным углём, рассчитывали массу сорбента на электродах резонатора ($m_{пл}$, мкг) по уравнению Зауэрбрея [10]:

$$m_{пл} = \frac{\Delta F_{пл} \cdot s}{K_f \cdot F_0^2},$$

где $\Delta F_{пл}$ – изменение частоты колебаний кварцевой пластины резонатора при нанесении пленки после удаления несвязанного растворителя, МГц; K_f – градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов (при н. у. $K_f = 2.3 \cdot 10^{-6}$ см²/г); F_0 – базовая частота колебаний кварцевой пластины ПКР, МГц; s – площадь электродов ПКР, см².

С учетом известных значений градуировочной константы K_f и площади электродов ПКР s для применяемых пьезорезонаторов уравнение преобразовали:

$$m_{пл} = 88.1 \cdot 10^6 \cdot \frac{\Delta F_{пл}}{F_0^2}.$$

Оптимальный диапазон масс для всех сорбентов, кроме МУНТ, составлял 10 - 20 мкг [4-6], для МУНТ – 2-4 мкг.

Пробу индивидуальных соединений и образцов спиртосодержащих жидкостей объемом 1.0 см³ помещали в стерильный стеклянный герметичный сосуд, закрытый мягкой полимерной мембраной и выдерживали при комнатной температуре 15-20 минут. Все измерения проводили при температуре 20 ± 1 °С. Для отбора 1.0 см³ равновесной газовой фазы каждой пробы использовали индивидуальный шприц и вводили в ячейку детектирования со скоростью 1 см³/с, время измерения сигналов сенсоров – 120 с и шагом 1 с. Аналитические сигналы «электронного носа» и отклики отдельных сенсоров регистрировались, обрабатывались и сохранялись в ПО прибора. Каждый эксперимент повторяли 5-10 раз, далее проводили статистическую обработку данных.

Результаты и их обсуждение

Методом высокоэффективной газовой хроматографии по стандартной методике проведен качественный и количественный анализ 16 выбранных образцов водок и спиртосодержащих жидкостей различного состава. Качественный и количественный анализ хроматограмм позволил установить число

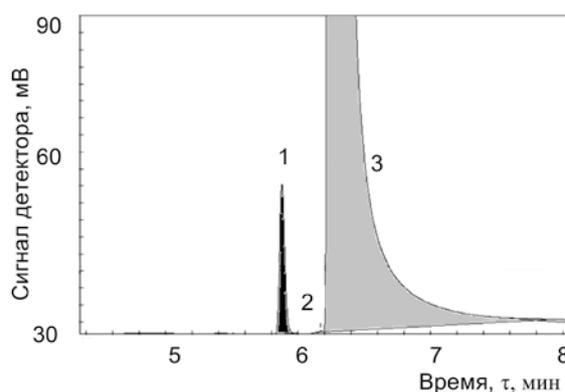


Рис. 1. Пример хроматограммы для водок с минимальным содержанием микропримесей (на примере образца № 5), идентифицированы компоненты: 1 – метанол, 2 – пропанол-2, 3 – этанол

Fig. 1. Sample chromatogram for vodka with the minimum content of microimpurity (using sample № 5 as an example). Identified components: 1 – methanol, 2 – propanol-2, 3 – ethanol

и содержание основных легколетучих компонентов исследуемых образцов. Образцы № 5, № 6 и № 14 (рис. 1) содержат минимальное число микропримесей с малым количественным содержанием. При этом в пробе № 5 отсутствуют регистрируемые газовой хроматографией компоненты сивушного масла. Поэтому для решения поставленных задач примем условно его характеристики в обоих методах за стандартные. В образцах № 15, № 16 содержание микропримесей, значительно превышает значения, нормированные в ГОСТ (рис. 2).

По результатам идентификации микропримесей в 16 образцах установлено, что пробы № 1-№ 12 соответствуют требованиям ГОСТ [3], пробы №

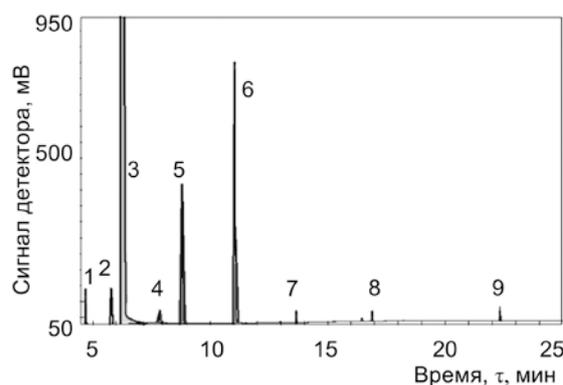


Рис. 2. Пример хроматограммы для водок с максимальным содержанием микропримесей (на примере образца № 16); идентифицированы компоненты: 1) ацетальдегид, 2) этилацетат, 3) этанол, 4) пропанол-1, 5) бутанол-2, 6) пентанол-2, 7) этиллактат, 8) бензальдегид, 9) 2-фенилэтанол

Fig. 2. Sample chromatogram for vodka with a maximum content of microimpurity (using sample № 16 as an example). Identified components: 1) acetaldehyde 2) ethylacetate, 3) propanol-1, 4) butanol-2, 5) pentanol-2, 6) ethyllactate, 7) benzaldehyde, 8) 2-phenylethanol

Таблица 4

Результаты определения газовой хроматографией микропримесей в образцах, не соответствующих ГОСТ [3], $n = 3, P = 0.95$

Table 4

Gas chromatography definition results of microimpurities in the samples not the corresponding to GOST [3], $n = 3, P = 0.95$

№ образца	Компоненты	Содержание, мг/дм ³	Коэффициент вариации, ν
15	Ацетальдегид	79.0 ± 29.9	0.09
	Пропанон	0.414 ± 0.251	0.15
	Этилацетат	149 ± 46	0.07
	Метанол	0.00012 ± 0.00007	0.22
	Пропанол-2	0.172 ± 0.010	0.11
	Пропанол-1	37.2 ± 6.02	0.04
	Бутанол-2	254 ± 27	0.03
	Бутанол-1	0.494 ± 0.066	0.03
	Пентанол-2	694 ± 20	0.01
	Этиллактат	34.5 ± 10.9	0.07
	Бензальдегид	2.91 ± 2.45	0.20
	2-Фенилэтанол	46.0 ± 5.5	0.03
16	Ацетальдегид	111 ± 14	0.03
	Этилацетат	148 ± 50	0.08
	Пропанол-1	27.1 ± 7.5	0.07
	Бутанол-2	278 ± 13	0.01
	Пентанол-2	537 ± 14	0.01
	Этиллактат	10.7 ± 3.0	0.06
	Бензальдегид	3.00 ± 1.28	0.10
2-Фенилэтанол	14.8 ± 4.10	0.06	

15, № 16 – не соответствуют (табл. 4). Во всех образцах, кроме образцов № 9, 12, 14 обнаружен метанол в допустимых количествах. Отсутствует эта микропримесь в пробах № 13 и 16. С учетом повто-

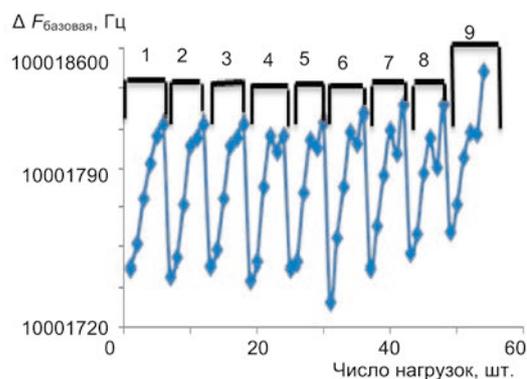


Рис. 3. Пример изменения базовой линии ($\Delta F_{\text{базовая}}$, Гц) сенсора с покрытием МУНТ при сорбции тест-веществ: пропанон (1), пропанол-1 (2), пропанол-2 (3), бутанол-1 (4), бутанол-2 (5), этанол (6), бутанон (7), ацетальдегид (8), толуол (9)

Fig. 3. Example of changing the base line ($\Delta F_{\text{базовая}}$, Hz) of the sensor coated with MUNT sorption for various test substances: propanone (1), propanol-1 (2), propanol-2 (3), 1-butanol (4), butanol-2 (5) ethanol (6), butanone (7), acetaldehyde (8), toluene (9)

рения измерений ($n = 3$) полное время газохроматографического анализа одного образца составляет около 2 часов.

Для решения проблемы рутинного анализа спиртосодержащих жидкостей, предложен высоко чувствительный метод пьезокварцевого микровзвешивания равновесной газовой фазы над пробами массивом разнохарактерных пьезосенсоров. Априори выбраны сорбенты – модификаторы трансдюсера, проявляющие сродство к парам аналитов – компонентов сивушного масла. Для обеспечения стабильности аналитической системы изучено изменение базовой линии сенсоров с выбранными покрытиями в парах насыщенных паров аналитов, разбавленных в 60 раз (предельные условия на-

Таблица 5

Анализ изменения базовой линии (ΔF , Гц) для сенсоров в парах аналитов высокой концентрации

Table 5

The analysis of the basic line (ΔF , Hz) change for the sensors in vapors of analytes with high concentration

Пленки	$m_{пл}$, мкг	Дрейф за 60 измерений			Характеристика стабильности сенсоров
		$\Delta F(\max)^1$, Гц	$\Delta F(\min)^2$, Гц	n_{\min}^3	
МУНТ	1.32	80	11	2	Стабилен
ПчК	12.2	От80 до 60	6	2	Стабилен
ПЭГ-2000	13.8	От60 до 30	2	2	Стабилен после 15 актов тренировки в парах тест-веществ
ДЦГ18-К6	12.3	175	30	3	Стабилен
ПЭГА	11.3	185	35	3	Стабилен
ПЭГС	14.8	200	41	5	Условно стабилен
ПЭГФ	11.6	От50 до 25	5	3	Стабилен
ПЭГСб	10.0	40	4	2	Стабилен
ТХ-100	14.2	От600до 400	29	3	Стабилен
ТОФО	15.5	500	50	5	Не стабилен

Примечания: 1 – $\Delta F(\max)$ – максимальные абсолютные отклонения базовой линии сенсора; 2 – $\Delta F(\min)$ – минимальные абсолютные отклонения базовой линии сенсора; 3 – необходимое число повторений для стабилизации пленки сенсора.

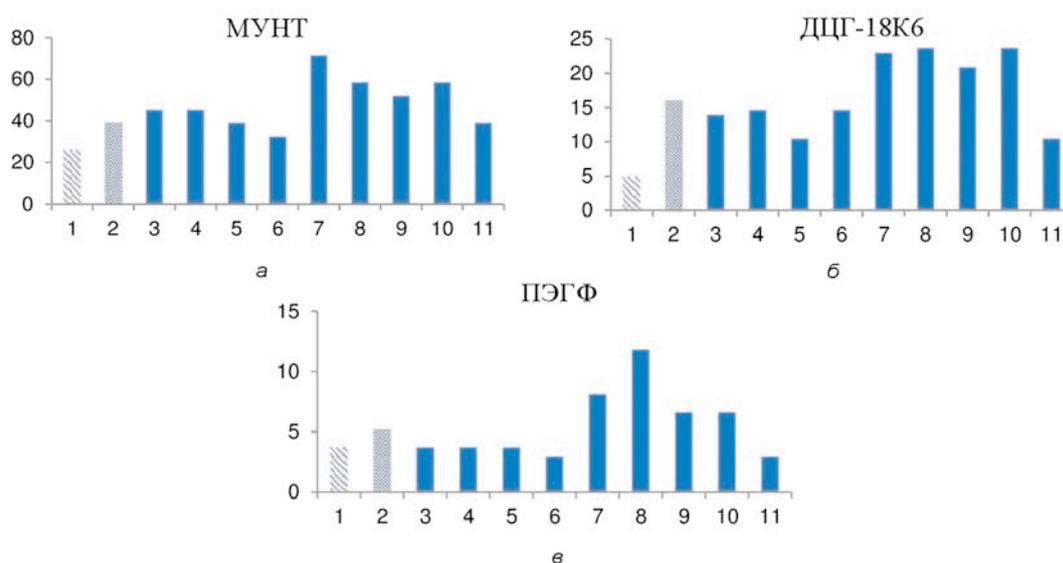


Рис. 4. Диаграммы селективности микровзвешивания паров сенсорами с универсальным (а), селективным (б), специфическим (в) покрытием. По оси ординат отложены значения сорбционной емкости, по оси абсцисс – тест-вещества. Тест-вещества: 1) вода; 2) этанол; 3) пропанол-1; 4) пропанол-2; 5) бутанол-1; 6) бутанол-2; 7) пропанон; 8) ацетальдегид; 9) бутанон; 10) этилацетат; 11) бутилацетат

Fig. 4. Diagrams of micro-weighting vapor selectivity by sensors with universal (a), selective (б), and specific (в) coatings. Test substances: 1) water; 2) ethanol; 3) propanol-1; 4) propanol-2; 5) butanol-1; 6) butanol-2; 7) propanone; 8) acetaldehyde; 9) butanone; 10) ethyl acetate; 11) butyl acetate

грузки сенсоров) с общим числом повторений актов «сорбция-десорбция» не менее $n = 60$ (рис. 3).

Установлено, что сенсоры с различными по природе покрытиями характеризуются существенным размахом в изменении базовой линии при сорбции паров аналитов, и, соответственно, стабильностью пленок (табл. 5). От стабильности базовой линии зависит воспроизводимость аналитического сигнала при сорбции и соответственно надежность получаемой информации.

Со всеми сорбентами базовая линия сенсоров изменяется в допустимом интервале и является стабильной, что обеспечивает минимальный шум и повышает надежность регистрации аналитического сигнала (табл. 5). Для каждого сенсора определено минимальное число повторений n_{min} , которое обеспечивает допустимую погрешность фиксирования надежного аналитического сигнала. В зависимости от вида сорбента количество необходимых повторений колеблется от 2 до 5. Поскольку сенсоры находятся в одном массиве, то минимальную погрешность при анализе высоких концентраций выбранных тест-веществ можно достичь при $n=5$. Сенсоры с пленками ДЦГ-18К6, ПЭГА, ПЭГСб, ПЭГФ, ПЭГС – высокостабильные и дают воспроизводимые результаты, их вводили в массив для анализа спиртосодержащих жидкостей. Наиболее устойчивый сигнал сенсоров в парах основных веществ и выбранных микропримесей позволяют получить пленки и фазы: МУНТ, ПчК, ДЦГ-18К6, ПЭГСб, ПЭГФ, ПЭГС, ПЭГА, ТХ-100. Сенсоры в массиве характеризуются различной перекрестной избирательностью к выбранным анали-

там. На рис. 4 представлены спектры сорбционной емкости для сорбентов к парам тест-веществ высокой концентрации.

Сенсор с покрытием МУНТ с одинаковой чувствительностью реагирует на пары спиртов C_2-C_4 нормального и изомерного строения. Ацетальдегид, тяжелые кетоны и алкилацетаты не различимы в смеси по отклику этого сенсора. Сенсор чувствителен к парам пропанола-1, более чем в два раза, по сравнению с этанолом, поэтому этот сенсор отнесен к группе универсальных и его сигнал будет коррелировать с содержанием всех микропримесей. Сенсор с покрытием ДЦГ-18К6 проявляет повышенное сродство к парам кетонов, спиртов C_3-C_4 , ацетальдегида, метил-, этилацетатов. Другие примеси взвешиваются этим сенсором равновелико. По этому критерию сенсор отнесен к селективным. Сенсор с покрытием ПЭГФ заметно чувствительней к парам ацетальдегида и одинаково реагирует на остальные микропримеси в смеси. Данный сенсор отнесен к специфическим, поскольку его сигнал будет коррелировать в основном только с содержанием альдегидов, при этом избыточное содержание кетонов будет мешать корректной оценке их содержания.

Ранее установлено [11], что наибольшую информативность откликов массива обеспечивает сочетание именно разноизбирательных, но перекрестно чувствительных сенсоров. Это позволяет решать классические задачи анализа, кроме ранжирования, кластеризации проб по интегральной информации набора сенсоров, идентифицировать отдельные компоненты в смесях газов и па-

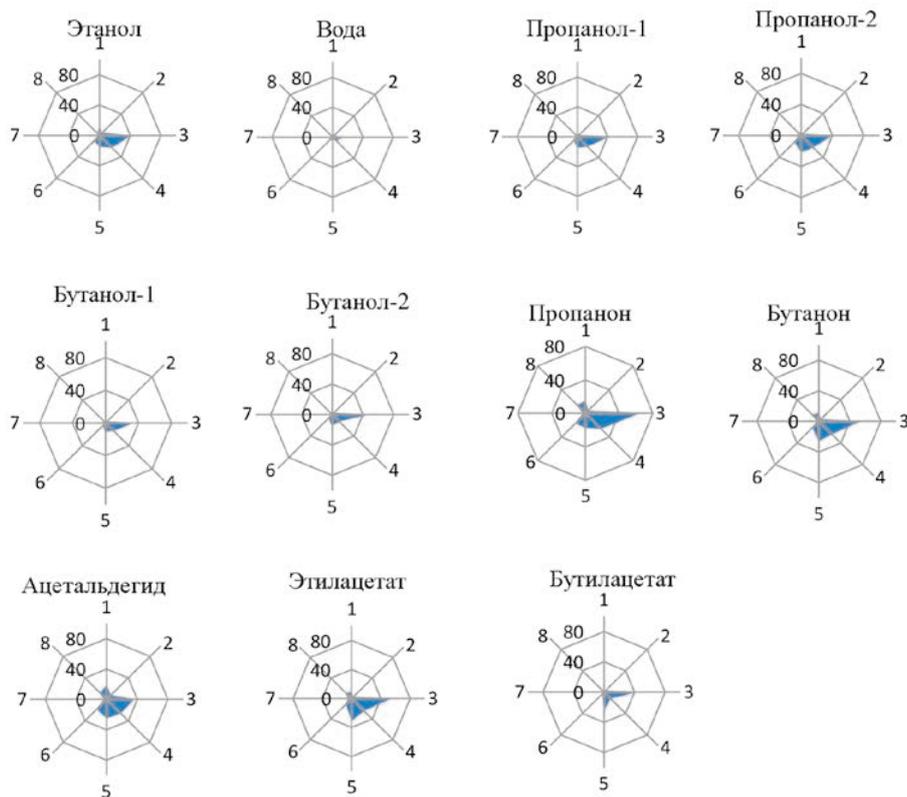


Рис. 5. Статистически надежные «визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в равновесной газовой фазе над тест-веществами. По радиальной оси отмечены номера сенсоров в массиве (1 – ПЭГФ, 2 – ПЭГ-200, 3 – ТХ-100, 4 – ПЭГСб, 5 – ДЦГ-18К6, 6 – ПЭГА, 7 – МУНТ, 8 – ПчК), по вертикальной оси – максимальные отклики сенсоров за время измерения, ΔF_{\max} , Гц

Fig. 5. Statistically reliable “visual prints” of the maximum sensor signals in the equilibrium gas phase above the test substances. The numbers of the sensors in the array are marked on the radial axis (1 – PAGF, 2 – PAG-2000, 3 – TX-100, 4 – PAGSb, 5 – DCG-18K6, 6 – PAGA, 7 – MUNT, 8 – PchK), the maximum responses of the sensors during the measurement, ΔF_{\max} , Hz, are marked on the on the vertical axis

ров, а также проводить количественные сравнения их содержания.

Качественные и количественные критерии микровзвешивания. Первичной аналитической информацией «электронного носа» являются «визуальные отпечатки» максимальных откликов массива химических пьезосенсоров. Для решения поставленной задачи важно, чтобы форма «визуального отпечатка» сигналов для детектируемых аналитов (компоненты сивушного масла) существенно отличалась от аналитического сигнала массива сенсоров для основных веществ (этанол, вода). Чем больше различия в геометрии «визуальных отпечатков» максимумов для индивидуальных веществ, тем с большей вероятностью можно зафиксировать отдельно их присутствие в пробе.

Получены «визуальные отпечатки» откликов сенсоров в парах аналитов на выбранном массиве (рис. 5). Установлено, что по особенностям геометрии фигуры интегрального аналитического сигнала массива сенсоров возможно в спиртосодержащих жидкостях детектировать микропримеси: пропанон, ацетальдегид, бутанон, этилацетат (бутилацетат). В тоже время примеси спиртов пропанола-1, про-

панола-2, бутанола-1 и бутанола-2 по этому виду аналитического сигнала не идентифицируются.

Идентификационным параметром, рассчитываемым по максимальным аналитическим сигналам (ΔF_{\max} , Гц) является параметр $A(i/j)$ [11, 12], который рассчитывается как отношение максимальных сигналов откликов сенсоров с покрытиями i и j соответственно. Однако анализ полученных значений для выбранного массива сенсоров позволил выделить в качестве идентификационных для пропанола-1, бутанола-1, пропанона, ацетальдегида только 6 параметров: $A(\text{ПЭГСб}/\text{ДЦГ-18К6})$, $A(\text{ТХ-100}/\text{ПЭГСб})$, $A(\text{ТХ-100}/\text{ДЦГ-18К6})$, $A(\text{ДЦГ-18К6}/\text{ПЭГА})$, $A(\text{ПЭГФ}/\text{ТХ-100})$, $A(\text{ПЭГФ}/\text{ПЭГСб})$. Дополнительным параметром, учитывающим особенности взаимодействия индивидуальных паров с каждым сорбентом, является кинетический коэффициент сорбции γ [13] (табл. 6). Установлено, что пары спиртов, кетонов, ацетальдегида, ацетатов уменьшают коэффициент γ для сенсоров с пленками ПЭГФ, ПЭГА по сравнению с парами этанола и водно-этанольных растворов (табл. 6). Для сенсора с пленкой МУНТ-повышение содержания компонентов сивушного масла существенно увеличивает коэффициент γ .

Таблица 6

Идентификационный кинетический коэффициент сорбции (γ) для аналитов, $n = 3, P = 0.95$

Table 6

The identification kinetic coefficient of sorption (γ) for the analytes, $n = 3, P = 0.95$

Аналиты	ПЭГФ	ПЭГА	ПчК	МУНТ
Этанол	0.25 ± 0.01	0.75 ± 0.01	0.25 ± 0.01	1.0 ± 0.10
Вода	3.0 ± 0.20	2.5 ± 0.20	0.14 ± 0.01	1.0 ± 0.10
Пропанол-1	0.50 ± 0.01	0.33 ± 0.01	1.0 ± 0.10	1.0 ± 0.10
Пропанол-2	0.25 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.50 ± 0.01	1.0 ± 0.10
Бутанол-1	0.50 ± 0.01	2.0 ± 0.20	1.0 ± 0.10	1.0 ± 0.10
Бутанол-2	0.50 ± 0.01	0.80 ± 0.01	1.0 ± 0.10	1.0 ± 0.10
Пропанон	0.39 ± 0.01	0.56 ± 0.01	0.20 ± 0.01	3.0 ± 0.10
Бутанон	0.67 ± 0.01	1.7 ± 0.10	0.17 ± 0.01	0.50 ± 0.010
Ацетальдегид	0.23 ± 0.01	0.46 ± 0.01	0.14 ± 0.01	6.0 ± 0.30
Этилацетат	0.29 ± 0.01	1.0 ± 0.10	0.11 ± 0.01	2.0 ± 0.10
Бутилацетат	1.0 ± 0.10	2.0 ± 0.20	1.0 ± 0.10	3.0 ± 0.10

Анализ спиртосодержащих жидкостей. В аналогичных условиях получены все виды аналитических сигналов выбранного массива для 8 проб спиртосодержащих растворов. Образцы выбраны по результатам газохроматографического анализа, с минимальным (№ 1, 2, 5, 6, 12, 14 – соответствуют ГОСТ) и максимальным (15, 16 – не соответствуют ГОСТ) количественным содержанием легколетучих соединений.

Получены «визуальные отпечатки» максимальных откликов сенсоров в парах спиртосодержащих жидкостей (рис. 6). По «визуальным отпечаткам» максимумов установлено, что пробы 2, 6 и 12 имеют идентичный состав.

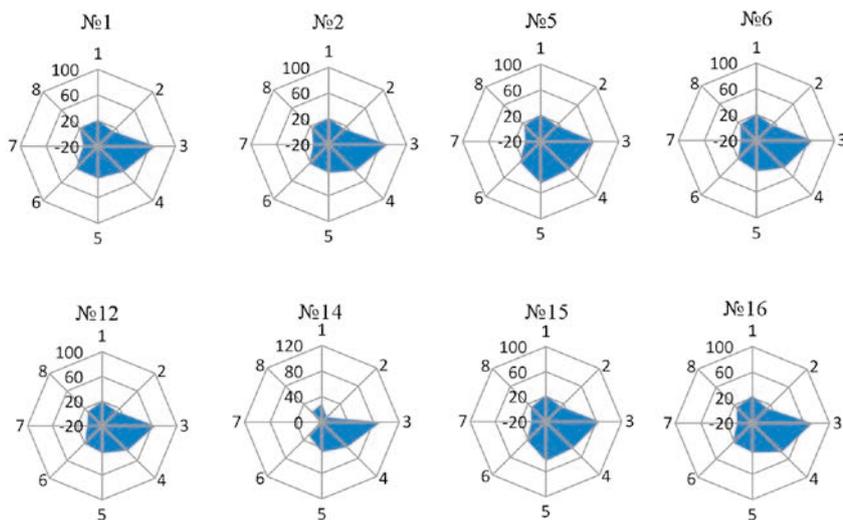


Рис. 6. Статистически надежные «визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в равновесной газовой фазе над пробами спиртосодержащих жидкостей. По радиальной оси отмечены номера сенсоров в массиве (1 – ПЭГФ, 2 – ПЭГ-200, 3 – ТХ-100, 4 – ПЭГСб, 5 – ДЦГ-18К6, 6 – ПЭГА, 7 – МУНТ, 8 – ПчК), по вертикальной оси – максимальные отклики сенсоров за время измерения ΔF_{\max} , Гц

Fig. 6. Statistically reliable “visual prints” of the maximum sensor signals in the equilibrium gas phase above the samples of alcohol-containing liquids. The numbers of the sensors in the array are marked on the radial axis (1 – PAGF, 2 – PAG-2000, 3 – TX-100, 4 – PAGSb, 5 – DCG-18K6, 6 – PAGA, 7 – MUNT, 8 – PchK), the maximum responses of the sensors during the measurement, ΔF_{\max} , Hz, are marked on the vertical axis

Рассчитан для всех проб кинетический коэффициент сорбции γ (табл. 7). Сопоставлением значений кинетического коэффициента сорбции для индивидуальных веществ и спиртосодержащих жидкостей обнаружены различные микропримеси в анализируемых пробах (табл. 8). Установлено, что для наиболее чистых проб с минимальным содержанием компонентов сивушного масла пьезокварцевое микровзвешивание дает завышенные результаты по ложному распознаванию микропримесей (проба № 5). Для проб с высоким содержанием микропримесей сивушного масла вероятность распознавания их больше. Ограничения распознавания высоких концентраций микропримесей связаны с недостаточным набором тест-веществ для обучения носа. Ошибки идентификации не связаны с количественной оценкой общего содержания микропримесей в РФФ.

При исключении из выборки проб спирта, грубых фальсификатов кустарного производства получена устойчивая корреляционная зависимость между площадью «визуального отпечатка» оптимизированного по составу массива сенсоров, чувствительных к микропримесям сивушного масла, и параметрами газовой хроматографии (рис. 7). Установлено, что превышение площади оптимизированного «визуального отпечатка» $\geq 10000 \pm 800$ свидетельствует о высоком содержании компонентов сивушного масла (предельные содержания согласно ГОСТ [3]).

Несмотря на отсутствие, по сравнению с высокоэффективной газовой хроматографией, стадии разделения, применение более селективной системы детектирования легколетучих компонен-

Таблица 7

Кинетические коэффициенты сорбции (γ) для паров спиртосодержащих жидкостей, $n = 3, P = 0.95$

Table 7

Kinetic coefficients of sorption (γ) for the vapors of alcohol-containing liquids, $n = 3, P = 0.95$

№ пробы	ПЭГФ	ПЭГА	МУНТ	ПчК
1	0.05 ± 0.01	0.09 ± 0.001	0.50 ± 0.01	0.06 ± 0.001
2	0.45 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.08 ± 0.001
5	0.31 ± 0.01	0.45 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.02 ± 0.001
6	0.11 ± 0.01	0.06 ± 0.001	0.08 ± 0.001	0.08 ± 0.001
12	0.44 ± 0.01	0.33 ± 0.01	1.0 ± 0.10	0.08 ± 0.001
14	0.03 ± 0.001	0.05 ± 0.001	0.67 ± 0.01	0.04 ± 0.001
15	0.52 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.07 ± 0.001
16	0.25 ± 0.10	0.06 ± 0.001	0.50 ± 0.01	0.05 ± 0.001

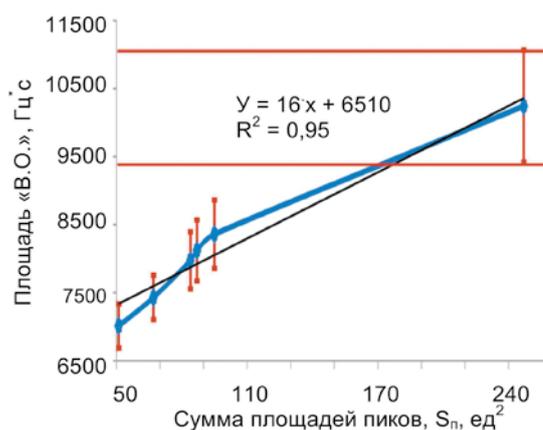


Рис. 7. Корреляция площадей «визуального отпечатка» откликов массива химических сенсоров с суммарной площадью пиков в газовой хроматографии
Fig. 7. The correlation of the “visual imprint” responses area of the chemical sensors array with the total area of the peaks in gas chromatography

Таблица 8

Сравнение результатов идентификации микропримесей в спиртосодержащих жидкостях двумя методами

Table 8

Comparison of the results of microimpurities identification in the alcohol-containing liquids by the two methods

№ пробы	ПКМ	ГХ	№ пробы	ПКМ	ГХ
1	Пропанол-1 Ацетальдегид* Пропанон Бутанол-1	Ацетальдегид Пропанон Пропанол-2 Метанол	12	Пропанол-1 Бутанол-1 Пропанон Ацетальдегид	Ацетальдегид Пропанол-1 Метанол Пропанол-2 Этилацетат
2	Пропанол-1 Бутанол-1 Ацетальдегид Пропанон	Ацетальдегид Пропанон Пропанол-2 Метанол	14	Пропанол-1 Бутанол-1 Пропанон Ацетальдегид	Метанол Пропанол-1
5	Пропанол-1 Ацетальдегид Пропанон	Ацетальдегид Метанол	15	Пропанол-1 Бутанол-1 Пропанон Ацетальдегид	Ацетальдегид Пропанон Метанол Пропанол-2 Бутанол-2 Этилацетат Пропанол-1 Бутанол-1 Пентанол-2 Этиллактат Бензальдегид 2-Фенилаэтанол
6	Пропанол-1 Пропанон Ацетальдегид Бутанол-1	Ацетальдегид Метанол	16	Бутанол-1 Пропанол-1 Ацетальдегид	Ацетальдегид Бутанол-2 Этилацетат Пропанол-1 Пентанол-2 Бензальдегид Этиллактат 2-Фенилаэтанол

Примечание: * – жирным шрифтом выделены вещества, идентифицированные обоими методами.

тов массивом пьезосенсоров позволяет установить присутствие отдельных соединений сивушного масла по параметрам их взаимодействия с микрофазами сорбентов.

Разработан способ экспрессной оценки содержания компонентов сивушных масел в водках и водках особых на спирте «Люкс» без пробоподготовки с общим временем анализа 20-30 минут с учётом двухкратного повторения.

Заключение

Метод пьезокварцевого микровзвешивания позволяет измерить количественные и качественные показатели водки и спиртосодержащих жидкостей, характеризующие их резкий запах и вкус, вызванных компонентами сивушного масла. С применением массива восьми химических пьезосенсоров с пленками ПЭГФ, ПЭГ-2000, ТХ-100, ПЭГСб, ДЦГ-18К6, ПЭГА, МУНТ, ПчК оптимальных масс, возможна быстрая (в течение 120 с) отбраковка проб с существенно завышенным содержанием компонентов сивушного масла, с другими добавками, изменяющими естественный состав легколетучей фракции водок по количественному отклику «электронного носа» и идентификация отдельных компонентов по расчетным параметрам ($A_{\text{эф}}$, γ) без разделения. Результаты определения микропримесей в водке и спиртосодержащих жидкостях данным методом коррелируют с результатами стандартного метода газовой хроматографии. По результатам эксперимента разработан способ анализа спиртосодержащих жидкостей с возможностью идентификации компонентов сивушного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каррер П. Курс органической химии Л.: ГНТИХЛ, 1960. 1241 с.
2. ГОСТ 32039-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. М., 2014. 10 с.
3. ГОСТ 12712-2013. Водки и водки особые. Общие технические условия (с Поправкой). М., 2014. 10 с.
4. Асанова Ю.А. Определение легколетучих органических веществ в газовых средах с применением тонких пленок краун-эфиров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02., Воронеж, 2009. 160 с.
5. Силина Ю.Е. Определение летучих компонентов строительных материалов в воздухе помещений с применением масс-метрических преобразователей: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. Воронеж, 2005. 166 с.
6. Кочетова Ж.Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. Воронеж, 2002. 143 с.
7. Кучменко Т.А., Мишина А.А. Особенности сорбции паров аммиака на тонких пленках кислотно-основных индикаторов // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 8. С. 816-823.
8. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии: Пер. с болг. М.: Мир, 1987. 260 с.

9. Лурье А.А. Хроматографические материалы. Справочник. М.: Химия. 1978. 440 с.
10. Sauerbrey, G.G. Messung von platen schwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrom-modulation // Z. Phys. 1964. Bd. 178. S. 457-471.
11. Порядина Д.А. Химические пьезосенсоры для оценки качества пищевых белковых систем: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. Воронеж, 2014. 200 с.
12. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 151-161.
13. Кучменко Т.А., Дроздова Е.В. Способ экспресс-оценки уровня эмиссии токсичных легколетучих соединений из бытовых полимерных изделий с применением массива пьезосенсоров // Ж. аналит. химии, 2015. Т. 70, № 11. С. 1191-1200.

REFERENCES

1. Karrer P. *Kurs organicheskoi khimii* [Course of organic chemistry]. GNTIHL, 1960. 1241 p. (in Russian)
2. GOST 32039-2013. *Vodka i spirt etilovyi iz pishchevogo syr'ia. Gazokhromatograficheskii metod opredeleniia podlinnosti* [State Standard 32039-2013. Vodka and alcohol ethyl from food raw materials. Gas chromatography method of determination of authenticity]. M., Standartinform Publ., 2014. 10 p. (in Russian).
3. GOST 12712-2013. *Vodki i vodki osobye. Obshchie tekhnicheskie usloviia (s popravkoi)* [State Standard 12712-2013. Vodka and vodka special. The general specifications (with the Amendment)]. M., Standartinform Publ., 2014. 10 p. (in Russian).
4. Asanova Ju.A. *Opredelenie legkoletuchikh organicheskikh veshchestv v gazovikh sredakh s primeneniem tonkikh plenok kraun-efirov: dis. ...kand. khim. nauk* [Determination of highly volatile organic matter in the gaseous media with the application of thin films of kraun-ethers. Cand. of the chem. sci. diss.], Voronezh, 2009. 160 p. (in Russian).
5. Silina Ju.E. *Opredelenie letuchikh komponentov stroitel'nykh materialov v vozdukh pomeshchenii s primeneniem mass-metricheskikh preobrazovatelei: dis. ... kand. khim. nauk* [Determination of the flying components of building materials in air of accommodations with the application of mass-metric converters. Cand. of the chem. sci. diss.], Voronezh, 2005. 166 p. (in Russian).
6. Kochetova Zh.Ju. *Opredelenie legkoletuchih organicheskikh soedinenii v gazovoi faze s primeneniem p'ezosorbcionnykh sensorov na osnove sinteticheskikh i prirodnykh polimerov: dis. ... kand. khim. nauk* [Determination of highly volatile organic compounds in the gas phase with the application of piezo-sorption sensors on the basis of synthetic and natural polymers. Cand. of the chem. sci. diss.], Voronezh, 2002. 143 p. (in Russian).
7. Kuchmenko T. A., Mishina A. A. Sorption specifics of volatile amines on thin films of acid-base indicators. J. Analyt. Chem., 2011, vol. 66, no. 8, pp. 701-708. DOI: 10.1134/S1061934811060116
8. Pezev N., Kotsev N. *Spravochnik po gazovoi khromatografii: Per. s bolg.* [Reference book on a gas chromatography]. Mir., 1987. 260 p. (in Russian).
9. Lur'e A. A. *Khromatograficheskie materialy. Spravochnik* [Chromatographic materials. Reference]. Moscow, 1978. 440 p. (in Russian).

10. Sauerbrey, G.G. Messung von platen schwingungen sehr kleiner amplitude durch lichtstrom-modulation. *Z. Phys.*, 1964, vol. 178, pp. 457-471.
11. Poriadina D.A. *Khimicheskie p'ezosensory dlia otsenki kachestva pishchevykh belkovykh sistem: dis. ... kand. khim. nauk* [Chemical piezos-sensor for evaluating the quality of food protein systems. Cand. of the chem. sci. diss]. Voronezh, 2014. 200 p. (in Russian).
12. Kuchmenko T.A., Shuba A.A. and Bel'skikh N.V. [The Identification parameters of organic substances in multisensors piezoquartzmicrobalance]. *Analitika i Control'* [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 151-161 (in Russian).
13. Kuchmenko T.A., Drozdova E.V. A method for the rapid estimation of the level of emissions of toxic easily volatile compounds from polymeric household products using an array of quartz crystal microbalance sensors. *J. of Analyt. Chem.*, 2015, vol. 70, no 11, pp. 1373-1382. DOI 10.1134/S106193481511009X.