

УДК 543.63

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОАТА НАТРИЯ В ЖИДКОСТЯХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЕНСОРом, МОДИФИЦИРОВАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРом

© 2022 г. А. Н. Зяблов<sup>a, \*</sup>, Ву Хоанг Иен<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Воронежский государственный университет, химический факультет  
Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

<sup>b</sup>Пищевой промышленный университет Хошима, факультет пищевой технологии  
Ле Чонг Тан, 140, Хошимин, 72009 Вьетнам

\*e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.10.2021 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Пьезоэлектрический сенсор модифицировали селективным материалом на основе молекулярно-импринтированного полимера (МИП) с отпечатком бензоата натрия (E211). Для оценки способности распознавать целевые молекулы рассчитали величины импринтинг-фактора и коэффициента селективности сенсора с МИП-E211. Сравнили результаты определения бензоата натрия в жидкостях пьезоэлектрическим сенсором и методом ВЭЖХ. Относительное стандартное отклонение результатов определения не превышает 10%. Предел обнаружения бензоата натрия МИП-сенсором составил 2 мг/л. Методом добавок установили отсутствие влияния состава матрицы на величину аналитического сигнала пьезосенсора на основе МИП. С помощью пьезосенсора на основе МИП определили содержание бензоата натрия в безалкогольных напитках (Yes! Fruit, Чай холодный зеленый, AQUA minerale “Мята-Лайм”).

**Ключевые слова:** бензоат натрия, полиимид, молекулярно-импринтированный полимер (МИП).

**DOI:** 10.31857/S0044450222120192

Консерванты широко используются в качестве добавок в пищевых продуктах, косметике, фармацевции и др. для предотвращения или замедления роста микробов (дрожжей, плесневых грибов, бактерий и др.) или протекания нежелательных химических изменений, тем самым увеличивая срок хранения этих продуктов [1]. К наиболее часто применяемым в пищевых продуктах консервантам относятся сахар, соль, бензойная и сорбиновая кислоты и их соли, нитраты и нитриты и др. Эти соединения обладают эффективным противомикробным действием в пищевых продуктах с низким значением рН и практически неэффективны в пищевых продуктах со значениями рН, близкими к 7 [2, 3].

Поскольку консерванты могут негативно воздействовать на организм человека, их содержание в пищевых продуктах регламентировано Таможенным союзом [4]. Так, предельно допустимая концентрация (ПДК) бензойной кислоты и ее солей в безалкогольных напитках составляет 150 мг/л. Следует также отметить, что бензойная кислота и ее соли являются аллергенами и могут

вызывать у чувствительных людей кожную сыпь, астму и др. [5, 6].

Для определения консервантов в пищевых продуктах применяют, как правило, спектральные, хроматографические и электрохимические методы. Однако они требуют сложной пробоподготовки, применения громоздкого и дорогостоящего оборудования и занимают длительное время. В некоторых случаях анализ проводят во внелабораторных условиях, поэтому актуальна разработка и совершенствование экспресс-методов. В связи с этим перспективными являются сенсорные системы и, в частности, пьезосенсоры, характеризующиеся низким пределом обнаружения, миниатюрностью, простотой эксплуатации, экономичностью и не требующие специальной подготовки оператора [7]. Для создания селективных сенсоров поверхность их электродов модифицируют различными материалами [8], среди которых особый интерес представляют молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) [9]. Пьезосенсоры, модифицированные такими полимерами, способны распознавать в многокомпонентном растворе молекулы того вещества, ко-

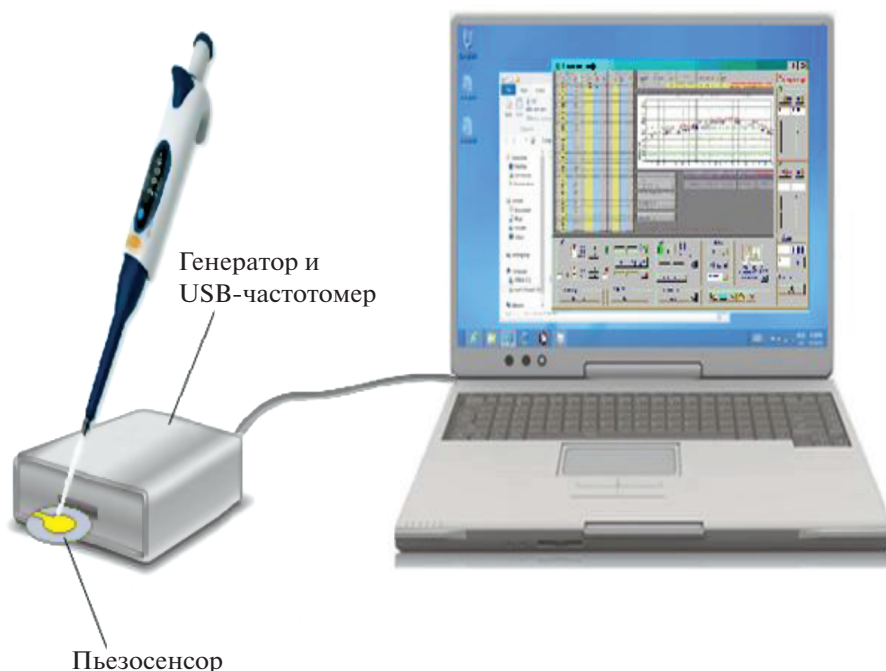


Рис. 1. Схема установки для определения бензоата натрия.

торое использовали в качестве шаблона при синтезе МИП [10–15].

Цель работы – создание селективного пьезосенсора на основе молекулярно-импринтированного полимера и его апробация при определении бензоата натрия в безалкогольных напитках.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм (ОАО “Пьезокварц”, Москва) с номинальной резонансной частотой 4.608 МГц. Поверхность электродов модифицировали молекулярно-импринтированным полимером с отпечатком бензоата натрия (МИП-Е211). Для этого на поверхность электродов наносили предполимеризационную смесь, содержащую сополимер диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ОАО МИПП НПО “Пластик”, Москва) и темплат – бензоат натрия в смеси вода–этанол (2 : 1). Далее проводили термоимидизацию полученной смеси в сушильном шкафу в два этапа: при 80°C в течение часа, затем в течение 30 мин при 120°C. После этого сенсоры охлаждали до комнатной температуры, экстрагировали темплат из полимерной пленки дистиллированной водой и сушили сенсоры в течение часа при 50°C. В аналогичных условиях, но без добавления темплата получали чистый полиимид – полимер сравнения [16, 17]. Масса полученных пленок на электродах составляла  $22.88 \pm 2.79$  мкг.

Установка для определения бензоата натрия в жидких средах состояла из USB-частотомера MP732, портативного генератора и пьезоэлектрического сенсора (рис. 1) [18].

Определение проводили методом градуировочного графика. Для этого готовили стандартный раствор бензоата натрия (99%, Ningbo Wanglong Tech, Китай) по точной навеске, а затем из стандартного раствора методом последовательного разбавления получали серию растворов с концентрациями 0.5, 1, 5, 50, 100, 250 и 500 мг/л.

Методика измерения: сенсор фиксировали в горизонтальном положении, регистрировали показания частотомера на воздухе (исходные значения частоты колебаний сенсора без нагрузки), затем на поверхность электрода наносили 1 мкл холостой пробы (дистиллированной воды), регистрировали частоту колебаний сенсора ( $f_1$ , Гц), удаляли воду фильтровальной бумагой, ожидали 5–10 с до стабилизации показаний сенсора на воздухе, после чего наносили 1 мкл анализируемого раствора и регистрировали сигнал ( $f_2$ , Гц). Сигнал считывали через каждую секунду, регистрируя 10 значений, после чего раствор удаляли фильтровальной бумагой и сенсор промывали дистиллированной водой. В случае стандартных растворов измерения проводили, начиная с минимальных концентраций.

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

$$\Delta f = f_1 - f_2, \quad (1)$$

где  $f_1$  – частота колебаний сенсора с дистиллированной водой, кГц;  $f_2$  – частота колебаний сенсора с анализируемым раствором, кГц.

После измерения сенсор промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 50°C в течение часа для возвращения частоты колебания пьезосенсора к исходным значениям [19].

Для оценки способности распознавать молекулы-шаблоны пьезосенсоров с МИП рассчитывали значение импринтинг-фактора (IF):

$$IF = \frac{\Delta f_{\text{МИП}}}{\Delta f_{\text{ПС}}}, \quad (2)$$

где  $\Delta f_{\text{МИП}}$  – сигнал пьезосенсора на основе МИП, кГц;  $\Delta f_{\text{ПС}}$  – сигнал пьезосенсора на основе полимера сравнения, кГц.

Коэффициент селективности ( $k$ ) определяемого консерванта по отношению к родственными соединениям рассчитывали по уравнению:

$$k = \frac{\Delta f_{\text{МИП1}}}{\Delta f_{\text{МИП2}}}, \quad (3)$$

где  $\Delta f_{\text{МИП1}}$  – разностная частота колебаний сенсора с отпечатками бензоата натрия в растворе постороннего консерванта, кГц;  $\Delta f_{\text{МИП2}}$  – разностная частота колебаний сенсора с отпечатком бензоата натрия в его растворе, кГц.

Для оценки влияния матрицы объекта (сока) на величину аналитического сигнала использовали метод добавок [20]. Неизвестную концентрацию определяемого консерванта рассчитывали по формуле:

$$c_x = \frac{\Delta f_x V_{\text{доб}} c_{\text{доб}}}{\Delta f_{x+\text{доб}} V_{\text{доб}} + (\Delta f_{x+\text{доб}} - \Delta f_x) V_x}, \quad (4)$$

где  $\Delta f_x$ ,  $\Delta f_{x+\text{доб}}$  – разностная частота колебаний сенсора при контакте с анализируемым раствором и анализируемым раствором с известной добавкой бензоата натрия соответственно;  $V_{\text{доб}}$ ,  $c_{\text{доб}}$  – соответственно объем и концентрация добавленного раствора бензоата натрия;  $V_x$  – объем анализируемого раствора.

Апробацию полученного сенсора проводили на безалкогольных негазированных напитках “Yes! Fruit” со вкусом персика (ООО “Лидер”), “Чай холодный зеленый” (ООО “Здоровые продукты”), “AQUA minerale” со вкусом мяты и лайма (ООО “Пепсико Холдинг”).

В качестве референтного выбрали метод ВЭЖХ. Использовали прибор Agilent 1260 Infinity (Agilent Technologies, CA, USA); колонку Zorbax Extend-C18 (Rapid Resolution HT 2.1 × 50 мм, 1.8 мкм) в комплексе Agilent 1260 Infinity. В качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрила и 1%-ного формиатного буферного раствора (30 : 70) при pH 4.3. Для определения бензоата натрия использовали УФ-детектор при  $\lambda = 227$  нм. Температура термостата коло-

нок 25°C. Объем ижектируемой пробы 1 мкл. Скорость потока 0.4 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получили линейные градуировочные графики с высоким коэффициентом детерминации. Градуировочный график для сенсора с МИП-E211 описывается уравнением  $\Delta f_{\text{МИП}} = -(0.1156 \pm 0.0133)c + (0.4102 \pm 0.0078)$ ,  $R^2 = 0.98$ . Для сенсора с полимером сравнения линейная зависимость не наблюдается. Для построения градуировочного графика оценили коэффициенты  $a$ ,  $b$  по критерию Стьюдента ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ ), относительное стандартное отклонение  $s_r$  не превышало 10%.

При синтезе молекулярно-импринтированных полимеров возникают полости, комплементарные молекуле-шаблону по размеру, форме и расположению функциональных групп, поэтому одной из характеристик МИПов является их способность распознавать целевые молекулы [9].

Для оценки избирательности полученных сенсоров с МИП рассчитали величины импринтинг-фактора и коэффициенты селективности. Импринтинг-фактор сенсора с МИП-211 имеет значение  $IF = 4.5$ , что свидетельствует о его более высокой избирательности к бензоату натрия, чем у полимера сравнения. Установлены высокие значения коэффициента селективности для сенсора с МИП при определении бензоата натрия, который использовали в качестве шаблона при синтезе МИП. При этом коэффициент селективности сенсора с МИП-E211 по отношению к бензойной кислоте (E210) равен 0.22, сорбату калия (E202) – 0.17, сорбиновой кислоте (E200) – 0.18, что свидетельствует об избирательности сенсора с МИП к бензоату натрия.

Установили метрологические характеристики способа определения бензоата натрия сенсорами на основе МИП: диапазон определяемых концентраций составил 5–500 мг/л, предел обнаружения ( $c_{\text{min}}$ ) бензоата натрия – 2 мг/л, относительное стандартное отклонение не превышает 10%.

Правильность определения бензоата натрия в модельных растворах пьезосенсором, модифицированным МИП-E211, контролировали методом введено–найдено (табл. 1).

**Таблица 1.** Результаты (мг/л) определения бензоата натрия в модельных растворах методом введено–найдено сенсором с МИП-E211 ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Введено	Найдено	$s_r$ , %
25.0	25.3 ± 2.1	6.5
50.0	51.8 ± 4.3	6.6
100.0	100.2 ± 4.7	3.8

**Таблица 2.** Определение бензоата натрия в безалкогольных напитках методом ВЭЖХ и разработанным сенсором ( $n = 5, P = 0.95$ )

Напиток	ВЭЖХ		Сенсор МИП-E211	
	$c$ , мг/л	$s_r$ , %	$c$ , мг/л	$s_r$ , %
Yes! Fruit	127.7 ± 7.1	4.5	134.5 ± 4.0	2.4
Чай холодный зеленый	143.0 ± 2.2	1.2	146.4 ± 5.5	3.0
AQUA minerale “Мята-Лайм”	134.9 ± 3.6	2.1	129.4 ± 8.5	5.3

**Таблица 3.** Сравнение средних значений двух серий данных по определению бензоата натрия методом ВЭЖХ и пьезосенсорным способом по критериям Фишера и Стьюдента [21] ( $n = 5, P = 0.95, F_{\text{табл}} = 6.39, t_{\text{табл}} = 2.306$ )

Метод определения	$c$ , мг/л	$s^2$	$F$	$s_p$	$t \pm$
Yes! Fruit					
ВЭЖХ	127.7 ± 7.1	32.97	3.26	4.64	2.298
Сенсор МИП-E211	134.5 ± 4.0	10.12			
Чай холодный зеленый					
ВЭЖХ	143.0 ± 2.2	3.12	6.21	3.35	1.603
Сенсор МИП-E211	146.4 ± 5.5	19.36			
AQUA minerale “Мята-Лайм”					
ВЭЖХ	134.9 ± 3.6	8.35	5.60	5.25	1.656
Сенсор МИП-E211	129.4 ± 8.5	46.73			

Сенсор с МИП-211 апробировали при определении бензоата натрия в безалкогольных напитках (табл. 2). Результаты, полученные сенсором с МИП-211 и методом ВЭЖХ, хорошо согласуются. С использованием критерия Фишера ( $F$ -тест) [21] (табл. 3) установили, что воспроизводимости результатов, полученных этими двумя методами, не имеют значимого различия ( $F < F_{\text{табл}}$ ), т.е. их случайные погрешности являются величинами одного порядка. Сравнение средних значений двух серий данных, проведенное с использованием модифицированного теста Стьюдента ( $t$ -тест) [21] (табл. 3), показало, что систематическая погрешность при определении бензоата натрия пьезосенсорным способом отсутствует ( $t \pm < t_{\text{табл}}$ ). Таким образом, сенсор с МИП-211 может быть рекомендован для определения бензоата натрия в

безалкогольных напитках. В табл. 4 представлены результаты определения бензоата натрия в безалкогольных напитках, полученные методом добавок. Как видно, состав матрицы напитков не влияет на величину аналитического сигнала пьезосенсора.

Таким образом, пьезоэлектрические сенсоры на основе молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатком бензоата натрия обладают хорошей избирательностью при определении бензоата натрия в безалкогольных напитках. Содержание бензоата натрия в напитках “Yes! Fruit”, “Чай холодный зеленый”, “AQUA minerale “Мята-Лайм” составляет 134, 146.4 и 129.3 мг/л соответственно.

\* \* \*

**Таблица 4.** Результаты определения бензоата натрия (E211) в безалкогольных напитках методом добавок сенсором на основе МИП-E211 ( $n = 5, P = 0.95$ )

Объект анализа	$c^*$ , мг/л	$c_x$ , мг/л	$s_r$ , %
Модельный раствор	100.0	101.7 ± 3.9	3.1
Yes! Fruit	127.7 ± 7.1	137.4 ± 5.9	3.5
Чай холодный зеленый	143.0 ± 2.2	149.1 ± 4.4	2.4
AQUA minerale “Мята-Лайм”	134.9 ± 3.6	130.0 ± 4.4	2.7

\* Концентрация установлена методом ВЭЖХ.

Получен пьезосенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера с отпечатком бензоата натрия. Показано, что сенсор на основе МИП-E211 имеет высокое значение импринтинг-фактор и коэффициента селективности. Для сенсора на основе МИП-E211 установлено, что диапазон определяемых концентраций составляет 5–500 мг/л, предел обнаружения бензоата натрия равен 2 мг/л. Полученный сенсор апробирован при определении бензоата натрия в безалкогольных напитках. Показано, что содержание консерванта в напитках не превышает ПДК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silva I M.M., Lidon F.C.* Food preservatives – An overview on applications and side effects // *Emirates J. Food Agricult.* 2016. V. 28. № 6. P. 366.
2. *Qi P., Hong H., Liang X., Liu D.* Assessment of benzoic acid levels in milk in China // *Food Control.* 2009. V. 20. P. 414.
3. *Tfouni S.A.V., Toledo M.C.F.* Determination of benzoic and sorbic acids in Brazilian food // *Food Control.* 2002. V. 13. P. 117.
4. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств: технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012 от 20.07. 2012 г., № 58.
5. *Kumar H., Jha A., Taneja K.K., Kabra K., Sadiq H.M.* A study on consumer awareness, safety perceptions & practices about food preservatives and flavouring agents used in packed/canned foods from South India // *Natl. J. Community Med.* 2013. V. 4. № 3. P. 402.
6. *Inetianbor J.E., Ykubu J.M., Ezeonu S.C.* Effects of food additives and preservatives on man – A review // *Asian J. Sci. Technol.* 2015. V. 6. № 2. P. 1118.
7. *Peter G.* Chemical sensor: An Introduction for Scientists and Engineers. Berlin: Springer, 2007. 273 p.
8. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б.* Химия привитых поверхностных соединений. Москва: Физматлит, 2003. 592 с.
9. *Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А.* Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 9. С. 902.
10. *Malik M.I., Shaikh H., Mustafa G., Bhangar M.I.* Recent applications of molecularly imprinted polymers in analytical chemistry // *Sep. Purif. Rev.* 2018. P. 1. <https://doi.org/10.1080/15422119.2018.1457541>
11. *Зяблов А.Н., Говорухин С.И., Дуванова О.В., Селемнев В.Ф., Нгуен Ань Тьен.* Проточно-инжекционное определение валина пьезокварцевым сенсором, модифицированным полимером с молекулярными отпечатками // *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18. № 4. С. 438. <https://doi.org/10.15826/analitika.2014.18.4.010>
12. *Karaseva N.A., Pluhar B., Beliaeva E.A., Ermolaeva T.N., Mizaiikov B.* Synthesis and application of molecularly imprinted polymers for trypsin piezoelectric sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2019. V. 280. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.022>
13. *Sroysee W., Suticha Chunta S., Amatongchai M., Lieberzeit P.A.* Molecularly imprinted polymers to detect profenofos and carbofuran selectively with QCM sensors // *Phys. Med.* 2019. V. 6. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.phmed.2019.100016>
14. *Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Нгуен Ань Тьен.* Применение пьезосенсоров на основе молекулярно-импринтированного полиимида для определения кофеина в чае // *Химия растительного сырья.* 2021. № 2. С. 173. <https://doi.org/10.14258/jcprpm.2021028239>
15. *Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В.* Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. № 4. С. 691.
16. *Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Володина Л.В., Селемнев В.Ф., Дьяконова О.В.* Патент РФ № 137946. Заявка от 03.10.2013, опубликован 27.02.2014.
17. *Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Володина Л.В., Селемнев В.Ф., Дьяконова О.В.* Патент РФ № 1138636. Заявка от 03.10.2013, опубликован 20.03.2014.
18. *Меренкова А.А., Жужукин К.В., Зяблов А.Н., Бельчинская Л.И.* Определение формальдегида в производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами // *Аналитика и контроль.* 2021. Т. 25. № 2. С. 140.
19. *Дуванова О.В., Кривоносова И.А., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В., Селемнев В.Ф., Соколова С.А.* Применение пьезоэлектрических сенсоров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2017. Т. 83. № 2. С. 18.
20. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.
21. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 267 с.