

ПОЛУЧЕНИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЕКТИНОВ

© 2009 С. Н. Корчагина¹, А. А. Звягин¹, В. В. Котов¹, В. А. Юкиш²,
И. Н. Назаренко³, А. В. Шапошник¹

¹ Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина 1, 394087 Воронеж, Россия

² «Комнет», ул. Средне-Московская 6А, 394018 Воронеж, Россия

³ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 01.07.2009 г.

Аннотация. Пектины были выделены из плодов и ягод, из свекловичного жома по стандартной методике. Пектины были использованы для получения газочувствительных слоев пьезокварцевых сенсоров. Установлено, что сенсоры на основе пектинов обладают достаточно высокой чувствительностью по отношению к аммиаку (280—800 (Гц·м³)/г). Полученные сенсоры обладают высокой стабильностью и селективностью (перекрестная чувствительность к ацетону, этанолу, гексану, толуолу и хлороформу не превысила 1%).

Ключевые слова: пектин, химические сенсоры, кварцевый пьезорезонатор, газочувствительный слой, аммиак, чувствительность, селективность, стабильность.

ВВЕДЕНИЕ

Пектины — высокомолекулярные соединения, имеющие молярную массу до 200 000 г/моль. Основу пектинов составляют цепи поли-β-галактуроновой кислоты, при этом часть карбоксильных групп этерифицирована (рис. 1). Содержание поли-β-галактуроновой кислоты в пектинах обычно превышает 75%, а доля неэтерифицированных карбоксильных групп колеблется от 30 до 70% [1, 2].

Желеобразующие свойства пектиновых веществ используют в пищевой промышленности при производстве джема, мармелада, конфитюра и пастилы [3]. Также пектины применяют в косметической промышленности в качестве стабилизаторов при изготовлении кремов и гелей. В медицинской практике используют способность пектина связывать и выводить из организма вредные вещества (ионы тяжелых металлов, радионуклидов, пестицидов), а также понижать уровень холе-

стерина в крови. В фармацевтике добавление пектина к некоторым препаратам смягчает их побочное негативное влияние на организм, а также усиливает терапевтическое действие [2]. В агрономии пектин используют в виде добавок в микробиологические среды, а также в качестве консервантов почвы [4]. В настоящей работе пектины были использованы в качестве высокомолекулярных сорбентов, содержащих большое количество карбоксильных групп, способных к кислотно-основному взаимодействию с аммиаком.

Определение аммиака в воздухе является важной практической задачей в связи с его широким использованием в производстве азотных удобрений, взрывчатых веществ, полимеров, азотной кислоты и соды. Запах аммиака ощущается при концентрации 37 мг/м³, в то время как предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственного помещения составляет всего 20 мг/м³ [5]. Оптимальным способом мониторинга

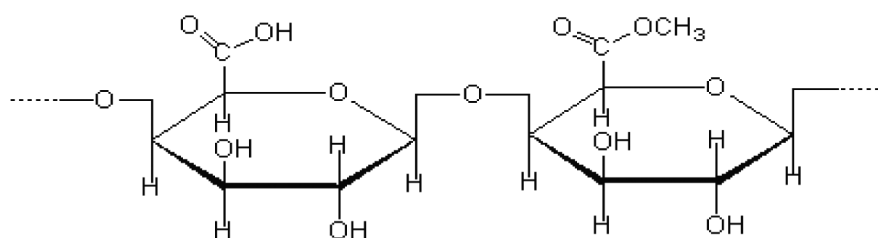


Рис. 1. Фрагмент структуры пектина

содержания аммиака в атмосфере является применение химических сенсоров. Известные монографии Каттралла [6] и Эггинса [7] рекомендуют использовать гравиметрические пьезорезонансные сенсоры с газочувствительными слоями на основе пиридоксина гидрохлорида (витамин В₆) или аскорбиновой кислоты (витамин С).

Однако важной проблемой пьезорезонансных газовых сенсоров является невысокая стабильность. Сдвиговые колебания пьезокварцевого резонатора с частотой 8—10 МГц являются причиной десорбции газочувствительного слоя с поверхности электрода, что приводит к уменьшению аналитического сигнала, а также к смещению фонового значения частоты резонатора. Особенно это относится к газочувствительным слоям на основе сорбентов с низкой молярной массой, какими являются пиридоксина гидрохлорид (205,6 г/моль) и аскорбиновая кислота (176 г/моль).

Стабильность пьезорезонансных газовых сенсоров может быть значительно повышена при замене низкомолекулярных сорбентов на высокомолекулярные. Однако синтез высокомолекулярных сорбентов, имеющих в своем составе специфические функциональные группы, является непростой задачей. Использование природных высокомолекулярных сорбентов позволяет в некоторых случаях сочетать относительно высокую чувствительность полученных пьезорезонансных сенсоров с селективностью, а также с повышенной стабильностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКТИНОВ

Пектины выделяли из свекловичного жома, цитрусовых корок, яблочных и рябиновых выжимок экстракцией хлороводородной кислотой при pH 1,5 и температуре 75° С в течение двух часов при соотношении масс растительного сырья и раствора 1:15. Из полученного экстракта пектин осаждали 96%-ным этанолом, промывали, отжимали и высушивали на воздухе.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫХ СЕНСОРОВ

Для изготовления сенсоров были использованы стандартные кварцевые резонаторы АТ-среза частотой 8—10 МГц. На поверхность электродов кварцевых резонаторов были нанесены растворы пектинов с помощью специального пульверизатора, в результате чего были сформированы однородные слои толщиной 100—200 нм. Стабилизация показаний сенсора в результате высыхания газо-

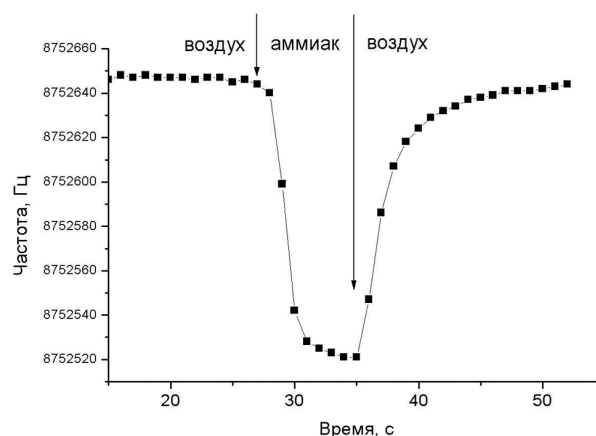


Рис. 2. Зависимость частоты колебания сенсора на основе рябинового пектина от времени при напуске 1,1 г/м³ аммиака

чувствительного слоя наблюдалась примерно через сутки после его нанесения.

Специально разработанный прибор позволял регистрировать частоту десяти сенсоров одновременно, выводить эти показания в режиме *on-line* в компьютер, фиксировать и обрабатывать. Сенсоры были установлены в проточной ячейке, через которую продувался воздух, являющийся эталонной средой, или газовые смеси, сформированные газосмесительной установкой. Аналитическим сигналом являлось изменение частоты колебаний сенсора в результате замены воздуха на газовую смесь (рис. 2).

Уравнением Зауэрбрея [8] связывает изменение частоты колебаний кварцевого резонатора (Δf) с изменением массы электродов (Δm), соответствующим сорбции аналита:

$$\Delta f = -\frac{f^2}{\omega \cdot \rho} \cdot \Delta m, \quad (1)$$

где f — исходная частота колебаний резонатора, ω — скорость звука в кварце, ρ — плотность кварца.

Чувствительность пьезогравиметрических химических сенсоров для газового анализа рассчитывалась как изменение отклика сенсора в диапазоне изменения концентрации аналита от 0,01 до 1,5 г/м³. Уравнение градуировочной зависимости, коэффициент корреляции и стандартное отклонение результатов от градуировочной зависимости (s_D) рассчитывали с использованием компьютерной программы Origin5.0. Предел обнаружения $c_{\min}$ рассчитывали по формуле:

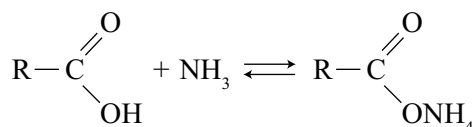
$$A_{\min} = \frac{3s_D}{S}, \quad (2)$$

где S — коэффициент чувствительности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлена чувствительность пьезокварцевых сенсоров с покрытиями на основе пектинов различного происхождения при определении аммиака, ацетона, этанола, гексана, толуола и хлороформа. Чувствительность по отношению к аммиаку можно считать достаточно высокой, особенно в случае использования газочувствительного слоя, сформированного из рябинового пектина.

Взаимодействие с аммиаком связано с наличием в составе молекул пектина свободных карбоксильных групп:



Как показано в таблице 1, сенсоры, содержащие газочувствительные покрытия на основе различных видов пектина, существенно отличаются и по своим характеристикам. Возможной причиной является различная степень этерификации карбоксильных групп, способных вступать в кислотно-основное взаимодействие с аммиаком.

В таблице 2 представлены пределы обнаружения аммиака пьезорезонансными сенсорами на основе высокомолекулярных сорбентов.

Как было указано выше, значительной проблемой, ограничивающей применение пьезорезонансных сенсоров, является их недостаточная стабильность. Низкомолекулярные сорбенты не позволяют выдерживать более 10—50 циклов сорбции аммиака с последующей десорбцией [9]. На рис. 3 представлены зависимости чувствительности сенсоров от времени их работы при определении аммиака.

Свежий газочувствительный слой на основе пиридоксина гидрохлорида показывал весьма высокую чувствительность, однако в результате работы сенсора она быстро уменьшалась (кривая 1 рис. 3). Одновременно уменьшалась толщина газочувствительного слоя (относительная потеря его массы на

Таблица 2. Пределы обнаружения аммиака кварцевыми пьезосенсорами с газочувствительными слоями на основе различных пектинов

Материал газочувствительного слоя		Предел обнаружения, мг/м ³
пектины	яблочный	35,7
	цитрусовый	22,9
	свекловичный	13,7
	рябиновый	12,5

протяжении 170 часов работы составила 0,33). Стабильность работы сенсора тем выше, чем меньше относительное стандартное отклонение s_D его откликов (или чувствительности). Для сенсора с газочувствительным слоем на основе пиридоксина гидрохлорида чувствительность определения аммиака была 1550 ± 560 (Гц·м³)/г, а относительное стандартное отклонение чувствительности s_D составило достаточно большую величину 0,36, что свидетельствует о невысокой стабильности.

Сенсоры с газочувствительными слоями на основе аскорбиновой кислоты имели меньшую

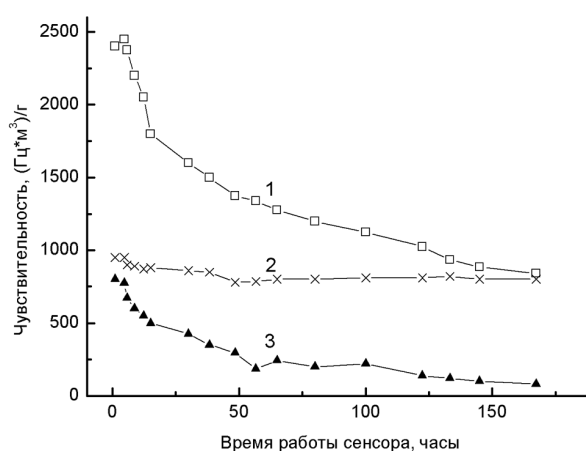


Рис. 2. Зависимость чувствительности сенсора к аммиаку от времени его работы. 1 — гидрохлорид пиридоксина, 2 — пектин рябиновый, 3 — аскорбиновая кислота.

Таблица 1. Чувствительность кварцевых пьезосенсоров с газочувствительными слоями на основе различных пектинов, (Гц·м³)/г

Препарат		ацетон	гексан	этанол	аммиак	толуол	хлороформ
пектин	яблочный	$16,2 \cdot 10^{-2}$	$11,7 \cdot 10^{-2}$	$64,3 \cdot 10^{-2}$	280	$40,8 \cdot 10^{-2}$	$21,4 \cdot 10^{-2}$
	цитрусовый	$40,1 \cdot 10^{-3}$	$12,9 \cdot 10^{-2}$	$71,1 \cdot 10^{-2}$	435	$55,4 \cdot 10^{-2}$	$30,7 \cdot 10^{-2}$
	свекловичный	$13,4 \cdot 10^{-2}$	$15,8 \cdot 10^{-2}$	1,24	727	$76,1 \cdot 10^{-2}$	$43,8 \cdot 10^{-2}$
	рябиновый	$90,5 \cdot 10^{-3}$	$19,9 \cdot 10^{-2}$	1,06	797	$61,2 \cdot 10^{-2}$	$49,7 \cdot 10^{-2}$

чувствительность — 368 ± 240 (Гц·м³)/г. Ее снижение в ходе работы сенсора (кривая 3 на рис. 3) было еще более значительным, чем в случае пиридоксина гидрохлорида. Это нетрудно объяснить меньшей величиной молекулярной массы аскорбиновой кислоты по сравнению с пиридоксина гидрохлоридом (более легкие молекулы легче десорбируются). Относительная потеря массы газочувствительного слоя на протяжении всего эксперимента составила 0,47. Большая величина относительного стандартного отклонения результатов измерения чувствительности ($s_D = 0,65$) свидетельствует о весьма невысокой стабильности.

Чувствительность сенсоров на основе рябинового пектина достаточно высока 797 ± 52 (Гц·м³)/г, она мало изменяется в ходе эксперимента (кривая 2 на рис. 3). Относительная потеря массы составила 0,07, а относительное стандартное отклонение s_D — всего 0,065, что свидетельствует о весьма высокой стабильности.

Таким образом, пьезорезонансные сенсоры на основе пектина имеют преимущества при определении аммиака по сравнению с ранее предложенными сенсорами [3, 4]. Предел обнаружения аммиака сенсоров на основе рябинового пектина составил 12,5 мг/м³, что ниже ПДК воздуха рабочей

зоны [5]. Такие сенсоры могут быть применены для создания газоаналитических приборов, позволяющих проводить контроль газовой среды при выбросах аммиака, а также на производственных участках, где его локальная концентрация высока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М.: ДеЛи, 2000. 256 с.
2. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение М.: Издательство Академии технологических наук Р.Ф., 1995. 389 с.
3. Поморцева Т.И. Технология хранения и переработки плодоовощной продукции. Москва: ПрофОбрИздат, 2001. 269 с.
4. Славгородский С.В. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Воронеж: ВГАУ им. К.Д. Глинки, 2005. 155 с.
5. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды / Под ред. Тищенко В.П. М.: Мир, 1991. 45 с.
6. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 124 с.
7. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
8. Sauerbrey G.Z. // Phys. Chem. 1959. V. 155. P. 206.
9. Кудинов Д.С. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 2005. 150 с.

Корчагина Светлана Николаевна — аспирант Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки; e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com; тел.: (4732) 537678

Звягин Алексей Алексеевич — аспирант Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки; e-mail: A.A.Zviagin@gmail.com; тел.: (4732) 537678

Котов Владимир Васильевич — профессор Воронежского государственного аграрного университета им. К.Д. Глинки; e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Юкиш Виктор Алексеевич — ведущий инженер «Комнет»; e-mail: nano@comnet.vrn.ru

Назаренко Игорь Николаевич — доцент кафедры неорганической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 537678

Шапошник Алексей Владимирович — зав. кафедрой химии Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки; e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com; тел.: (4732) 537678

Korchagina Svetlana N. — post graduate student, Voronezh State Agrarian University; e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com; tel.: (4732) 537678

Zviagin Alexey A. — post graduate student, Voronezh State Agrarian University; e-mail: A.A.Zviagin@gmail.com; tel.: (4732) 537678

Kotov Vladimir V. — professor, Voronezh State Agrarian University; e-mail: chem@agrochem.vsau.ru

Yukish Viktor A. — leading engineer, «Comnet», Voronezh; e-mail: nano@comnet.vrn.ru

Nazarenko Igor N. — assistant professor of the Department inorganic chemistry, Voronezh State Technological Academe; tel.: (4732) 537678

Shaposhnik Alexey V. — chief of Chemistry Department, Voronezh State Agrarian University; e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com; tel.: (4732) 537678