

Том 79, Номер 11

ISSN 0044-4502
Ноябрь 2024



ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 79, номер 11, 2024

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

- Определение массовой доли молочного жира в бутилированном молоке бесконтактным цветометрическим методом
В. Г. Амелин, О. Э. Емельянов, З. А. Ч. Шаока, А. В. Третьяков 1147
- Идентификация и установление фальсификации крахмала и муки методами цифровой цветометрии и ближней ИК-Фурье-спектроскопии
В. Г. Амелин, О. Э. Емельянов, З. А. Ч. Шаока, А. В. Третьяков 1154
- Экстракционно-фотометрическое определение ацилгидразонов ацетона в водных растворах
Л. Г. Чеканова, И. М. Рубцов, В. Н. Ваулина, А. В. Харитонова 1165
- Распознавание объектов близкого состава и определение фторхинолонов с использованием реакции карбоцианина Су7-гидразин с 4-диметиламинобензальдегидом
В. С. Орехов, Е. В. Скоробогатов, М. К. Беклемишев 1172
- Определение цинка в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства
З. А. Темердашев, Э. Г. Рядно, Л. В. Васильева, А. Г. Абакумов, А. М. Васильев 1185
- Особенности формирования элементного “образа” в цепочке почва–виноград–вино и изучение взаимосвязи вещественных форм элементов
З. А. Темердашев, А. Г. Абакумов, А. А. Халафян, О. Н. Шелудько 1195
- Рентгенофлуоресцентное определение калия, неодима и стронция в твердых растворах в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Н. Н. Бушуев, Д. С. Зинин, Г. К. Татосян, Н. В. Свириденкова 1210
- Лазерная десорбция/ионизация комплексных соединений металлов с дитизоном
А. С. Бородков, Я. И. Симакина, А. А. Гречников 1221
- Разделение хлорогеновых кислот и кофеина на стационарной фазе диасфер-110-С10СН
В. И. Дейнека, Е. Ю. Олейниц, Х. М. Культид Кабрера, Л. А. Дейнека 1229
- Получение и оптимизация масс-спектрометрического определения персульфида глутатиона
Р. А. Ишкаева, Л. В. Лопухов, И. С. Низамов, Т. И. Абдуллин 1237
- Применение химических сенсоров в технологическом контроле формирования аромата шоколадной глазури
Т. А. Кучменко, Р. П. Лисицкая 1246

ДИСКУССИИ

- Нейро-нечеткий метод обработки гидрохимических данных для речного потока
О. М. Розенталь, В. Х. Федотов 1256

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

- Новые книги издательства John Wiley & Sons, Ltd 1266

ХРОНИКА

- Петербургский семинар по аналитической химии 1267

CONTENTS

Analytical Chemistry, Vol. 79, No. 11, 2024

ORIGINAL ARTICLES

- Determination of the mass fraction of milk fat in bottled milk by non-contact colorimetric method
V. G. Amelin, O. E. Emelyanov, Z. A. Ch. Shaoka, A. V. Tretyakov 1147
- Identification and establishment of adulteration of starch and flour by digital colorometry and near-infrared Fourier spectroscopy
V. G. Amelin, O. E. Emelyanov, Z. A. Ch. Shaoka, A. V. Tretyakov 1154
- Extraction-photometric determination of acetone acylhydrazones in aqueous solutions
L. G. Chekanova, I. M. Rubtsov, V. N. Vaulina, A. V. Kharitonova 1165
- Recognition of objects of similar composition and determination of fluoroquinolones using the reaction of carbocyanine Cy7-hydrazine with 4-dimethylaminobenzaldehyde
V. S. Orekhov, E. V. Skorobogatov, M. K. Beklemischev 1172
- Determination of zinc in dust emissions from gas purification of electrometallurgical production
Z. A. Temerdashev, E. G. Ryadno, L. V. Vasileva, A. G. Abakumov, A. M. Vasilev 1185
- Features of the formation of an elemental “image” in the chain of soil–grapes–wine and the study of the relationship of the material forms of elements
Z. A. Temerdashev, A. G. Abakumov, A. A. Khalafyan, O. N. Sheludko 1195
- X-ray fluorescence determination of potassium, neodymium and strontium in solid solutions in the system $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
N. N. Bushuev, D. S. Zinin, G. K. Tatosyan, N. V. Sviridenkova 1210
- Laser desorption/ionization of complex metal compounds with ditizone
A. S. Borodkov, Ya. I. Simakina, A. A. Grechnikov 1221
- Isolation of chlorogenic acids and caffeine in the stationary phase of Diaspher-110-C10CN
V. I. Deyneka, E. Yu. Oleytnits, H.M. Cultid Cabrera, L.A. Deyneka 1229
- Obtaining and optimizing the mass spectrometric determination of glutathione persulfide
R. A. Ishkaeva, L. V. Lopukhov, I. S. Nizamov, T. I. Abdullin 1237
- Use of chemical sensors in technological control of the formation of the flavor of chocolate glaze
T. A. Kuchmenko, R. P. Lisitskaya 1246

DISCUSSIONS

- Neuro-fuzzy method of processing hydrochemical data for river flow
O. M. Rosenthal, V. Kh. Fedotov 1256

REVIEWS AND BIBLIOGRAPHY

- New books by John Wiley & Sons, Ltd publishing house 1266

CHRONICLES

- Petersburg Analytical Chemistry Seminar 1267

УДК: 543.421/.424:543.424:543.068.8:543.635.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ МОЛОЧНОГО ЖИРА В БУТИЛИРОВАННОМ МОЛОКЕ БЕСКОНТАКТНЫМ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2024 г. В. Г. Амелин^{a, b, *}, О. Э. Емельянов^b, З. А. Ч. Шаока^{a, b}, А. В. Третьяков^a

^aВсероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств
для животных и кормов

Звенигородское шоссе, 5, Москва, 123022, Россия

^bВладимирский государственный университет им. Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых

ул. Горького, 87, Владимир, 600000, Россия

*E-mail: amelinvg@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 13.06.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

Предложен бесконтактный способ определения массовой доли молочного жира в бутилированном молоке по диффузному отражению излучения от светодиодов с длинами волн излучения 365, 390, 850 и 880 нм с использованием смартфона и специального устройства. Для регистрации аналитического сигнала применяли смартфон OnePlus 10 Pro, iPhone 14 с установленными приложениями PhotoMetrix PRO®, ColorGrab, RGBer и ИК-спектрометр с преобразованием Фурье для ближней ИК-области (4000–10 000 см⁻¹). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью специализированных программ TQ Analyst, The Unscrambler X, XLSTAT. Установлено, что одновременное участие в исследовании всех светодиодов с разными длинами волн способствует получению результатов с наименьшим относительным отклонением по сравнению с использованием отдельно взятых светодиодов. Выявлено незначительное изменение диффузного отражения от молока через упаковку на основе полиэтилентерефталата, что делает возможным проведение анализа бесконтактным способом, не вскрывая упаковки. Содержание молочного жира в анализируемых пробах молока оценивали, используя алгоритм многомерной градуировки данных – частичную регрессию наименьших квадратов. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0.08. Равноточность полученных в ходе анализа результатов подтверждена использованием метода ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней области спектра.

Ключевые слова: молоко, молочный жир, бесконтактный анализ, цифровая цветометрия, ИК-спектроскопия, хеометрика, смартфон.

DOI: 10.31857/S0044450224110014, EDN: sxohrv

Для неразрушающего контроля пищевых продуктов все чаще используют спектроскопические методы (флуоресцентную, видимую, диэлектрическую, ИК- и УФ-спектроскопию, ядерный магнитный резонанс) [1–3]. Эти методы относительно дешевы и могут быть применены на производстве в качестве онлайн-датчиков для мониторинга молочных продуктов. В основе этих методов лежит создание “отпечатков пальцев” пищевых продуктов. В частности, индивидуальный молочный продукт с заданным химическим составом под воздействием источника света будет давать характерный спектр поглощения или

рассеяния. Для обработки спектров с целью установления фактов фальсификации, определения белков и жиров в молочной продукции используют многомерные хеометрические алгоритмы – метод главных компонент (PCA), иерархический кластерный анализ (HCA), частичную регрессию наименьших квадратов (PLS) и др.

В работе [4] сравнивали возможности трех методов спектроскопии: молекулярной флуоресценции, спектроскопии ближнего (БИК) и среднего инфракрасного диапазона для прогнозирования концентрации 8 каротиноидов и 22 жирных кислот в коровьем молоке. БИК-спектроскопия

позволила точнее предсказать содержание *цис*-9- β -каротина, β -криптоксантина и суммы каротиноидов, чем другие методы, а также дала наилучший прогноз содержания выбранных жирных кислот молока.

Предложен миниатюрный БИК-спектрометр для бесконтактного и неразрушающего контроля качества молока с помощью хеометрической обработки полученных спектров [5]. Модели прогнозирования разработаны путем хеометрического анализа ИК-спектров с использованием алгоритма частичной регрессии наименьших квадратов.

Молочный жир — один из компонентов молока, часто подвергаемый фальсификации путем замены более дешевыми растительными жирами. В связи с этим наиболее частыми компонентами при анализе молока названными выше методами являются молочный жир и общий белок, хотя концентрация последнего мало меняется в молоке от одного вида животного.

Эффект рассеяния света молоком положен в основу определения содержания белков и жиров [6–8]. В работе [6] измерения проводили в видимой и ближней ИК-области (400–1000 нм). Показано, что многомерный анализ данных способен выделить отдельные спектры рассеяния жира и белка. Оптимальные спектральные области для жира и белка составили 625–995 и 520–960 нм соответственно. Оптимизацию для отдельного определения компонентов проводили путем последовательного исключения отдельных точек спектра до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение не достигало минимума. Использовали частичную регрессию метода наименьших квадратов (PLS) для определения содержания жиров (2.5–4%) и белков (2.6–3.2%) в молоке. Среднеквадратичные погрешности прогнозирования содержания составили 0.05 и 0.03% для жира и белка соответственно.

Широкополосный оптический сенсор-анализатор на основе набора 22 светодиодов в диапазоне длин волн 400–1100 нм разработан для определения молочного жира и белка [7]. Модели частичной регрессии наименьших квадратов, построенные на семи и шести выбранных интервалах для молочного жира (400–500 нм) и белка (800–900 нм), показали среднеквадратичные погрешности прогнозирования 0.07 и 0.05% соответственно.

Авторы работы [8] использовали зеркальную камеру для захвата изображения излучения от светодиодов (465, 526 и 630 нм), проходящего через образец молока в чашке Петри. Применение алгоритма частичной регрессии наименьших квадратов привело к выработке моделей с высокой предсказательной способностью для оценки содержания жира и общего белка при индивидуальном анализе наборов данных. Лучшие модели, подтвержденные перекрестной проверкой,

демонстрировали коэффициенты детерминации 0.974 и 0.973 для белка и жира соответственно.

Определению массовой доли молочного жира цветометрическим методом с использованием специального устройства и смартфона для получения изображений посвящена работа [9]. Показана возможность установления фальсификации молока и определения содержания молочного жира с использованием хеометрических алгоритмов PCA, HCA, PLS.

Во всех представленных выше методах анализа молока используют специальные кюветы для заполнения молоком и дальнейшую регистрацию спектров поглощения или диффузного рассеяния.

Цель данной работы — показать возможность анализа молока на содержание молочного жира в полиэтилентерефталатной (ПЭТ) бутылке методом цифровой цветометрии с использованием специального устройства, смартфона и хеометрической обработки спектральных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании применяли изготовленное вручную из картона устройство (рис. 1). Данное устройство позволяет проводить комплексный анализ влияния различных спектральных диапазонов на исследуемые объекты за счет установленных через резисторы светодиодов, излучающих свет при разных длинах волн: 365, 390, 850 и 880 нм (круглые светодиоды 5 мм G-NOR Electronics Co, Connfly Electronic (Zhenqin), Китай). В качестве источника питания для каждого светодиода использовали две батареи CR2032 емкостью 225 мАч и напряжением 3 В каждая. Значения RGB измеряли непосредственно через пластиковую ПЭТ-бутылку без дополнительной очистки ее поверхности. Для регистрации аналитического сигнала (диффузное отражение излучения от образца) применяли смартфон OnePlus 10 Pro (модель NE2213, Китай) с приложениями PhotoMetrix PRO® (версия 1.1.3) и ColorGrab (версия 3.9.2); iPhone 14 (модель A2884, США) с приложениями PhotoMetrix® (версия 1.1.3) и RGBer (версия 2.6). Перед началом исследований в мобильном приложении PhotoMetrix [9–12] выставляли следующие параметры: область захвата изображения (ROI) — 16 × 16 пикселей, баланс белого (White-Balance) — auto. Для обработки цветометрических параметров было задействовано также внешнее приложение XLSTAT (версия 2016.02.28451).

Использовали ИК-спектрометр с преобразованием Фурье Frontier фирмы PerkinElmer (США) с приставкой NIRA, работающий в диапазоне ближнего ИК-излучения (4000–10 000 см⁻¹). Разрешение составляло 4 см⁻¹, число сканирований — 32 для каждого образца. Для получения инфракрасных спектров 100 мкл молока поочередно помещали на сапфировое

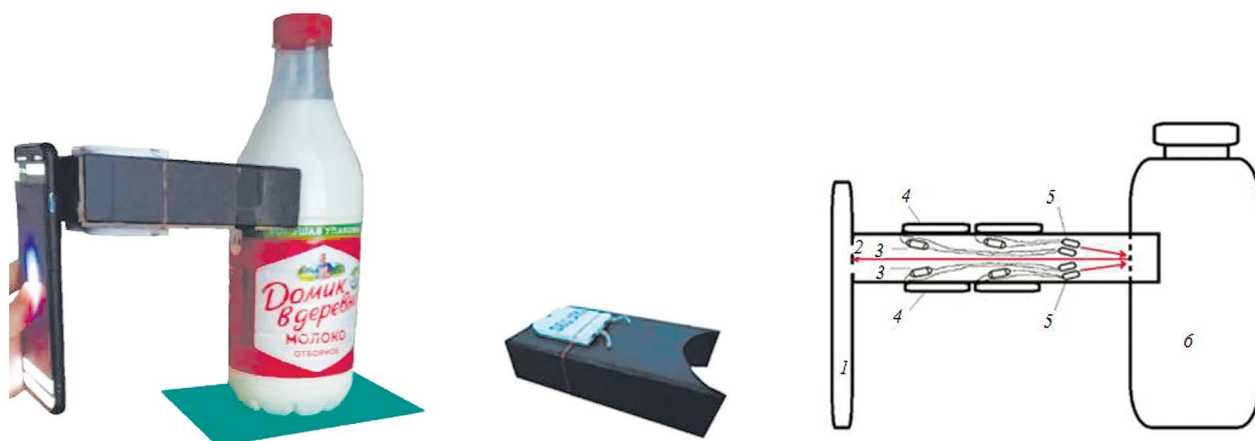


Рис. 1. Внешний вид и блок-схема устройства для цветометрического анализа с разными светодиодами: 1 – смартфон, 2 – камера смартфона, 3 – резисторы, 4 – источники питания, 5 – светодиоды, 6 – молоко в бутылке.

окно для образцов и сканировали заданную область спектра. Измерение для каждой пробы проводили трижды. При обработке полученных ИК-спектров (закладываются цифровые данные всего спектра в ближней области) применяли специализированные программы, использующие хемометрические алгоритмы для анализа

большого массива данных: TQ Analyst версии 9.7.179 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) и The Unscrambler X версии 10.4 (CAMO Software, США).

В работе использовали бутелированное молоко, приобретенное в супермаркетах г. Владимира (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики исследуемого молока

Наименование молока, изготовитель, стандарт	Пищевая ценность, %		
	белки	жиры	углеводы
“Суздальский молочный завод”, ООО “Суздальский молочный завод”, Владимирская область, ГОСТ 31450-2013	3.0	1.5	4.7
	3.0	2.5	4.7
	2.8	3.2	4.7
	2.8	3.6	4.7
“ВкусВилл”, ООО “Курское молоко”, Курская область, ГОСТ 31450-2013	3.0	1.0	4.7
	3.0	2.5	4.7
“ВкусВилл”, АО “Гелиос”, Московская область, ГОСТ 31450-2013	3.0	3.2	4.7
	3.0	3.7	4.7
“36 Копеек”, ООО “36 Копеек”, Московская область, ТУ 10.51.11-001-45502749-2020	2.8	3.2	4.7
	2.8	3.4	4.7
“Домик в Деревне”, АО “ВБД”, Московская область, ТУ 10.51.11-191-05268977-2016	3.0	2.5	4.7
	3.1	3.5	4.7
	3.1	3.6	4.7
“Ополье”, АО “ХК “Ополье”, Владимирская область, ТУ 10.51.11-191-05268977-2016	3.1	2.5	4.7
	3.1	3.2	4.7
“Простоквашино”, АО “Эйч энд Эн”, Красноярский край	3.2	2.5	4.7
“Экомилк”, АО “Озерецкий молочный комбинат”, Московская область, ГОСТ 31450-2013	3.0	3.2	4.7
“Судогодский молочный завод”, АО “Судогодский молочный завод”, Владимирская область, ГОСТ 31450-2013	3.0	3.2	4.7

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние пластика ПЭТ-бутылки на прохождение электромагнитного излучения и на цифровые значения цветометрических каналов RGB. Установлено, что диффузное отражение от молока (сумма значений каналов RGB) через ПЭТ-упаковку и без нее различаются (табл. 2). Однако стандартные размеры ПЭТ-бутылки позволили нам использовать цифровые значения каналов RGB в качестве аналитического сигнала при определении массовой доли молочного жира в молоке бесконтактным способом предлагаемым устройством без вскрытия бутылки (рис. 1). Следует отметить, что влияние на аналитический сигнал содержания белков и углеводов было незначительно, поскольку их содержание в молоке разной жирности мало меняется (табл. 1).

С целью выявления наиболее подходящего светодиода для определения молочного жира в молоке последовательно измеряли значения RGB при разных длинах волн с последующей хемометрической обработкой. Полученные результаты оценивали по значениям величин среднеквадратических остатков градуировки (RMSEC, root-mean square error of calibration) и прогноза (RMSEP, root-mean square error of prediction), которые рассчитываются автоматически после выполнения измерений по формуле:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}},$$

где y_i – фактическое значение, %; $\hat{y}_i$ – предсказанное значение, %; n – количество наблюдений в градуировочном наборе данных (для расчета RMSEC) или в поверочном наборе данных (для расчета RMSEP). Поверочный набор составляло молоко другой партии того же производителя.

Установили, что использование излучения всех светодиодов одновременно позволяет получить наиболее приемлемые результаты по сравнению с отдельно взятыми светодиодами. Так,

при применении всех светодиодов RMSEC и RMSEP принимали значения 0.085 и $\leq 0.339\%$ соответственно, что указывает на высокую точность прогноза модели для определения содержания молочного жира (табл. 3). В случае использования излучения отдельных светодиодов значения RMSEC и RMSEP составили 0.337 и $\leq 1.13\%$ соответственно.

В табл. 3 представлены результаты определения молочного жира в анализируемых пробах молока. Как видно, относительные отклонения результатов от номинальных находятся в пределах от -6.7 до $+8.0\%$, что говорит о надежности построенной модели определения содержания молочного жира в исследуемом молоке.

Сравнили полученные данные с результатами анализа молока методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней области спектра. На рис. 2 приведены ИК-спектры диффузного отражения молока “Суздальский молочный завод” с содержанием молочного жира 1.5–3.6%. Применение алгоритма PLS способствовало получению равнозначных результатов при исследовании молока как в упаковке, так и с использованием ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней ИК-области. Значения RMSEC и RMSEP составили 0.0016 и 0.024–0.209% соответственно.

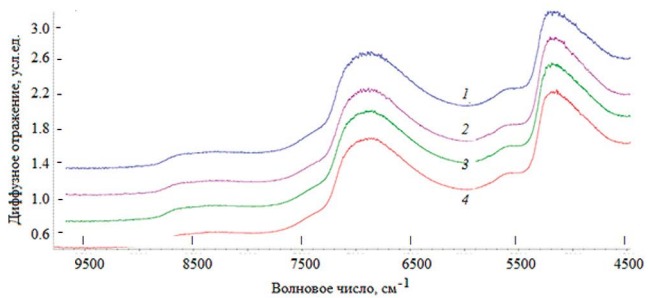


Рис. 2. ИК-спектры молока “Суздальский молочный завод” с содержанием (%) молочного жира 1.5 (1), 2.5 (2), 3.2 (3) и 3.6 (4).

Таблица 2. Влияние ПЭТ-упаковки молока на аналитический сигнал

Массовая доля жира в молоке, %	Суммарные цифровые значения цветовых каналов RGB при разных длинах волн облучения светодиодами через молоко без упаковки (0) и в ПЭТ-упаковке (1)							
	365 нм		390 нм		850 нм		880 нм	
	0	1	0	1	0	1	0	1
2.5	351	322	256	251	144	142	38	41
3.5	323	285	252	244	140	140	31	39
3.6	318	279	241	232	125	134	35	32

Таблица 3. Результаты определения содержания массовой доли молочного жира в молоке методом PLS ($n = 3$, $P = 0.95$)

Молоко (содержание молочного жира)	Найдено, %	RMSEP, %	s_r	Относительная погрешность, %
“Суздальский молочный завод” (1.5, 2.5, 3.2, 3.6%)	1.4 ± 0.3^a	0.053 ^a	0.07 ^a	–6.7 ^a
	2.6 ± 0.5^a	0.287 ^a	0.07 ^a	+4.0 ^a
	3.1 ± 0.5^a	0.154 ^a	0.06 ^a	–3.1 ^a
	3.5 ± 0.1^a	0.096 ^a	0.01 ^a	–2.8 ^a
	1.4 ± 0.1^b	0.138 ^b	0.03 ^b	–6.7 ^b
	2.6 ± 0.2^b	0.095 ^b	0.03 ^b	+4.0 ^b
	3.1 ± 0.1^b	0.070 ^b	0.01 ^b	–3.1 ^b
	3.5 ± 0.1^b	0.135 ^b	0.01 ^b	–2.8 ^b
“ВкусВилл” (1.0, 2.5, 3.2, 3.7%)	1.0 ± 0.1^a	0.048 ^a	0.05 ^a	0 ^a
	2.7 ± 0.3^a	0.095 ^a	0.04 ^a	+8.0 ^a
	3.2 ± 0.1^a	0.084 ^a	0.01 ^a	0 ^a
	3.7 ± 0.1^a	0.0006 ^a	0.01 ^a	0 ^a
	1.0 ± 0.1^b	0.057 ^b	0.03 ^b	0 ^b
	2.7 ± 0.1^b	0.209 ^b	0.01 ^b	+8.0 ^b
	3.3 ± 0.1^b	0.147 ^b	0.01 ^b	+3.1 ^b
	3.9 ± 0.1^b	0.209 ^b	0.01 ^b	+5.4 ^b
“36 Копеек” (3.2, 3.4%)	3.2 ± 0.1^a	0.028 ^a	0.01 ^a	0 ^a
	3.4 ± 0.2^a	0.032 ^a	0.02 ^a	0 ^a
	3.3 ± 0.1^b	0.138 ^b	0.01 ^b	+3.1 ^b
	3.4 ± 0.1^b	0.045 ^b	0.01 ^b	0 ^b
“Домик в Деревне” (2.5, 3.5, 3.6%)	2.4 ± 0.1^a	0.090 ^a	0.02 ^a	–4.0 ^a
	3.4 ± 0.3^a	0.129 ^a	0.03 ^a	–2.9 ^a
	3.4 ± 0.4^a	0.339 ^a	0.05 ^a	–5.6 ^a
	2.7 ± 0.1^b	0.163 ^b	0.02 ^b	+8.0 ^b
	3.5 ± 0.1^b	0.028 ^b	0.01 ^b	0 ^b
	3.6 ± 0.2^b	0.054 ^b	0.02 ^b	0 ^b
“Ополье” (2.5, 3.2)	2.7 ± 0.6^a	0.064 ^a	0.08 ^a	+8.0 ^a
	3.4 ± 0.4^a	0.250 ^a	0.05 ^a	+6.2 ^a
	2.7 ± 0.1^b	0.196 ^b	0.02 ^b	+8.0 ^b
	3.2 ± 0.1^b	0.038 ^b	0.01 ^b	0 ^b
“Простоквашино” (2.5%)	2.6 ± 0.2^a	0.211 ^a	0.04 ^a	+4.0 ^a
	2.7 ± 0.1^b	0.172 ^b	0.01 ^b	+8.0 ^b
“Экомилк” (3.2%)	3.4 ± 0.2^a	0.110 ^a	0.04 ^a	+6.3 ^a
	3.3 ± 0.1^b	0.090 ^b	0.01 ^b	+3.1 ^b
“Судогодский молочный завод” (3.2%)	3.0 ± 0.3^a	0.047 ^a	0.04 ^a	–6.3 ^a
	3.2 ± 0.1^b	0.024 ^b	0.01 ^b	0 ^b

^aИспользование цветометрического устройства для бесконтактного способа анализа молока, ^bиспользование ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

* * *

Продemonстрирована возможность применения устройства для анализа молока через пластик ПЭТ-упаковки с использованием светодиодов, излучающих свет в разных спектральных диапазонах (365, 390, 850 и 880 нм). Несмотря на поглощение света материалом упаковки, стандартные размеры ПЭТ-бутылки позволили определять массовую долю молочного жира в молоке. Измерение аналитического сигнала, а также интерпретацию полученных данных проводили с помощью цветорегистрирующего устройства — смартфона, оснащенного специализированными приложениями (PhotoMetrix PRO®, ColorGrab и RGBer). Для обработки цветометрических параметров (интенсивностей каналов RGB) и ИК-спектров, полученных в ближней ИК-области, использовали программное обеспечение на смартфоне PhotoMetrix PRO® и внешние программы: XLSTAT, TQ Analyst и The Unscrambler X. Содержание молочного жира в анализируемых пробах молока определяли частичной регрессией наименьших квадратов (PLS). Полученные в ходе исследования данные с использованием бесконтактного цветометрического метода коррелировали с результатами ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Всероссийского государственного центра качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karoui R., Baerdemaeker J. D. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products // *Food Chem.* 2007. V. 102. P. 621. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.042>
2. Karoui R., Mazerolles G., Dufour E. Spectroscopic techniques coupled with chemometric tools for structure and texture determinations in dairy products: A review // *Int. Dairy J.* 2003. V. 13. P. 607. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(03\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(03)00076-1)
3. Zhu X., Guo W., Liu D., Kang F. Determining the fat concentration of fresh raw cow milk using dielectric spectroscopy combined with chemometrics // *Food Anal. Methods.* 2018. V. 11. P. 1528. <https://doi.org/10.1007/S12161-017-1140-7>
4. Soulat J., Andueza D., Graulet B., Girard C.L., Labonne C., Ait-Kaddour A., et al. Comparison of the potential abilities of three spectroscopy methods: Near-infrared, mid-infrared, and molecular fluorescence, to predict carotenoid, vitamin and fatty acid contents in cow milk // *Foods.* 2020. V. 9. P. 592. <https://doi.org/10.3390/foods9050592>
5. Risoluti R., Gullifa G., Materazi S. Assessing the quality of milk using a multicomponent analytical platform microNIR/chemometric // *Front. Chem.* 2020. V. 8. Article 614718. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.614718>
6. Bogomolov A., Dietrich S., Boldrini B., W. Kessler R. Quantitative determination of fat and total protein in milk based on visible light scatter // *Food Chem.* 2012. V. 134. P. 412. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.077>
7. Galyanin V., Surkova A., Bogomolov A. Selecting optimal wavelength intervals for an optical sensor: A case study of milk fat and total protein analysis in the region 400–1100 nm / *Sens. Actuators B.* 2015. V. 218. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.101>
8. Kucheryavskiy S., Melenteva A., Bogomolov A. Determination of fat and total protein content in milk using conventional digital imaging // *Talanta.* 2014. V. 121. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.12.055>
9. Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Третьяков А.В. Анализ молочной продукции: определение массовой доли молочного жира и выявление фальсификации смартфоном с приложением Photometrix PRO® // *Журн. аналит. химии.* 2024. Т. 79. № 1. С. 105. (Amelin V.G., Shogah Z.A.Ch., Tretyakov A.V. Analyzing dairy products: measuring milk fat mass fraction and detecting adulteration using the Photometrix PRO® smartphone app // *J. Anal. Chem.* 2024. V. 79. № 1. P. 50. <https://doi.org/10.1134/S1061934824010039>)
10. Böck F.C., Helfer G.A., da Costa A.B., Dessuy M.B., Ferrao M.F. PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones // *J. Chemom.* 2020. V. 34. Article 12. <https://doi.org/10.1002/cem.3251>
11. Helfer G.A., Magnus V.S., Böck F.C., Teichmann A., Ferrão M.F., da Costa A.B. PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices // *J. Braz. Chem. Soc.* 2017. V. 28. № 2. P. 328. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160182>
12. Rateni G., Dario P., Cavallo F. Smartphone-based food diagnostic technologies: A review // *Sensors.* 2017. V. 17. P. 1453. <https://doi.org/10.3390/s17061453>

DETERMINATION OF THE MASS FRACTION OF MILK FAT IN BOTTLED MILK BY NON-CONTACT COLORIMETRIC METHOD

V. G. Amelin^{a, b, *}, O. E. Emelyanov^b, Z. A. Ch. Shaoka^{a, b}, A. V. Tratyakov^a

^a*Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality
Moscow, Russia*

^b*Vladimir State University
Vladimir, Russia*

^{*}*E-mail: amelinvg@mail.ru*

Abstract. A non-contact method for determining the mass fraction of milk fat in bottled milk by diffuse reflection of radiation from LEDs with radiation wavelengths of 365, 390, 850 and 880 nm using a smartphone and a special device is proposed. To register the analytical signal, the OnePlus 10 Pro smartphone, iPhone 14 with PhotoMetrix PRO®, ColorGrab, RGBer applications installed, and an IR spectrometer with Fourier transform for the near-infrared region (4000–10000 cm⁻¹) were used. The experimental data were processed using specialized programs TQ Analyst, The Unscrambler X, XLSTAT. Simultaneous participation in the study of all LEDs with different wavelengths was found to contribute to obtaining results with the smallest relative deviation compared with the use of individual LEDs. A slight change in diffuse reflection from milk through polyethylene terephthalate-based packaging was revealed, which makes it possible to conduct the analysis in a non-contact way without opening the packaging. The milk fat content in the analyzed milk samples was estimated using a multidimensional data grading algorithm – partial least squares regression. The relative standard deviation of the analysis results did not exceed 0.08. The equivalence of the results obtained during the analysis was confirmed by using the method of IR spectroscopy with Fourier transform in the near spectral region.

Keywords: milk, milk fat, non-contact analysis, digital colorimetry, IR spectroscopy, chemometrics, smartphone.

УДК 664.2:664.641.1:543.61:543.424

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И УСТАНОВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ КРАХМАЛА И МУКИ МЕТОДАМИ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ И БЛИЖНЕЙ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. В. Г. Амелин^{a, b, *}, О. Э. Емельянов^b, З. А. Ч. Шаока^{a, b}, А. В. Третьяков^a

^aВсероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств
для животных и кормов

Звенигородское шоссе, 5, Москва, 123022, Россия

^bВладимирский государственный университет им. Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых

ул. Горького, 87, Владимир, 600000, Россия

*E-mail: amelinvg@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2024 г.

После доработки 18.06.2024 г.

Принята к публикации 02.07.2024 г.

Предложено цветометрическое устройство для идентификации и установления фальсификации различных видов крахмала и муки по диффузному отражению УФ- и ИК-излучения светодиодов. Цветовые характеристики образцов (значения цифровых каналов RGB) определяли с помощью камеры смартфонов OnePlus 10 Pro и iPhone 14 с установленными приложениями PhotoMetrix PRO[®], ColorGrab, RGBer. ИК-спектры в ближней области инфракрасного диапазона (4000–10 000 см⁻¹) регистрировали с помощью ИК-спектрометра с преобразованием Фурье. Для обработки массива данных цветометрических и спектральных характеристик использовали специализированные программные пакеты: TQ Analyst 9, The Unscrambler X, XLSTAT. Идентификационными признаками служило расположение кластеров для отдельных видов крахмала и муки в методах главных компонент и иерархического кластерного анализа. Определены оптимальные длины волн для установления качественной фальсификации исследуемых образцов: для крахмала — одновременное участие всех светодиодов (365, 390, 850 и 880 нм), для муки — использование светодиодов с длинами волн облучения 365 и 390 нм. Оценку качественной фальсификации осуществляли, используя графики зависимости компоненты F1 от массовой доли добавляемой чужеродной добавки в крахмал или муку. Работоспособность цветометрического метода подтверждена методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней области.

Ключевые слова: крахмал, мука, идентификация и фальсификация, цифровая цветометрия, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, хемометрика, смартфон.

DOI: 10.31857/S0044450224110028, EDN: sxhnqv

Крахмал — смесь полисахаридов амилозы и амилопектина, мономером которых является α-глюкоза. Синтезируется растениями в хлоропластах с использованием энергии света при фотосинтезе. Крахмал, полученный из разных растений, несколько различается по структуре зерен, степени полимеризации молекул, строению полимерных цепей и физико-химическим свойствам. Форма, структура и размеры крахмальных зерен отличаются для каждого вида крахмала. Методами микроскопии, рентгенографии определяют его происхождение, а также фальсификацию (примеси других видов крахмала) [1–4]. Наиболее

ценными технологическими свойствами обладает картофельный крахмал, поэтому достаточно часто его заменяют дешевым кукурузным крахмалом. Качественная фальсификация крахмала, наиболее широко применяемая при его производстве, включает введение чужеродных добавок, например пшеничной муки, мела и др.

Мука — тонкоизмельченный порошкообразный продукт переработки зерна различных сельскохозяйственных культур. Наиболее часто используют муку хлебных культур — злаковых, гречишных, льновых и амарантовых (пшеница, рожь, овес, ячмень, кукуруза, рис, гречиха, лен,

амарант). Аналогично крахмалу качественная фальсификация муки осуществляется чаще всего добавлением более дешевых видов муки или введением чужеродных добавок, например талька, мела и др.

Для установления фактов фальсификации муки используют методы ПЦР, молекулярной (УФ-, видимая и ИК-области, в том числе флуоресцентные) и атомной спектроскопии, ЯМР, хроматографические методы [5]. Наиболее часто применяют метод инфракрасной спектроскопии в ближней области спектра (**БИК**) из-за отсутствия пробоподготовки и низкой стоимости используемого оборудования [6–9]. Спектры в ближней ИК-области ($4000\text{--}12\,500\text{ см}^{-1}$) обусловлены колебаниями С–Н, О–Н и N–Н групп органических соединений. В сочетании с хеометрикой БИК-спектры используют для качественного и/или количественного анализа муки и установления ее фальсификации. Применяют хеометрические алгоритмы – метод главных компонент (**PCA**), искусственные нейронные сети, метод частичной регрессии наименьших квадратов (**PLS**), линейный дискриминантный анализ, иерархический кластерный анализ (**HCA**) и др.

В работе [10] исследовали возможности БИК-спектроскопии с использованием алгоритма PLS для количественной оценки содержания извести и карбоната кальция в образцах пшеничной муки. Количественная фальсификация пшеничной муки ячменной [11], твердых сортов мягкими, полбяной [12] установлена методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с использованием алгоритма PLS. Применяют также гиперспектральные изображения в ближней ИК-области (900–1700 нм) для установления фальсификации пшеничной муки тальком [8], мукой сорго, овсяной и кукурузной [13].

Крахмал и муку часто используют при фальсификации сухих порошкообразных пищевых продуктов. В работе [14] фальсификация лукового порошка кукурузным крахмалом (1–35 мас. %) выявлена с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в ближней и средней областях. При хеометрической обработке спектров методами PCA и PLS предсказана фальсификация лукового порошка с вероятностью 0.98.

Показана возможность установления фальсификации сухого коровьего молока путем добавления картофельного или кукурузного крахмала, пшеничной муки методом цифровой цветометрии флуоресценции с использованием смартфона [15]. Массив данных цветометрических параметров флуоресценции (**RGB**) оценивали методами PCA и иерархического кластерного анализа. Выявленный факт смещения положения оригинального образца сухого молока при внесении посторонних компонентов относительно своего первоначального положения на графике PCA послужил основой для количественной оценки содержания крахмала в фальсифицированном образце.

В настоящей работе описаны способы идентификации и установления фальсификации различных видов крахмала и муки методами цифровой цветометрии с использованием смартфона и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье с хеометрической обработкой полученных цветометрических и спектральных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли изготовленное вручную устройство (рис. 1), позволяющее проводить комплексный анализ влияния различных спектральных диапазонов на исследуемые объекты за счет

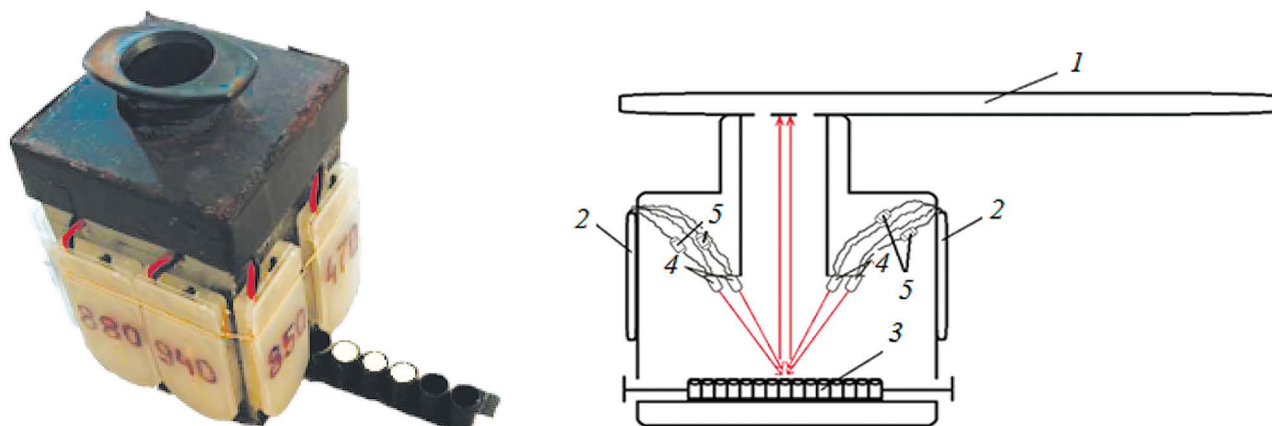


Рис. 1. Внешний вид и блок-схема устройства для цветометрического анализа с разными светодиодами: 1 – смартфон, 2 – источники питания, 3 – проба в стрипованных лунках, 4 – светодиоды, 5 – резисторы.

установленных через резисторы светодиодов, излучающих свет при разных длинах волн: 365, 390, 470, 565, 700, 850, 880 и 940 нм. Использовали светодиоды с длинами волн излучения 365, 390, 850 и 880 нм. В качестве источника питания на каждый светодиод использовали две батареи CR2032 емкостью 225 мАч и напряжением 3 В каждая. Для регистрации аналитического сигнала (диффузное отражение излучения от образца) применяли смартфон OnePlus 10 Pro (модель NE2213, Китай) и iPhone 14 (модель A2884, США) с приложениями PhotoMetrix PRO® (версия 1.1.3) [11–14], ColorGrab (версия 3.9.2) и RGBer (версия 2.6). Перед началом исследований в мобильном приложении PhotoMetrix PRO® выставляли следующие параметры: область захвата изображения (ROI) – 16 × 16 пикселей, баланс белого (White-Balance) – auto. Для обработки цветиметрических параметров использовали также внешнее приложение XLSTAT (версия 2016.02.28451).

Использовали ИК-спектрометр с преобразованием Фурье Frontier фирмы PerkinElmer (США) с приставкой NIRA, работающий в диапазоне ближнего ИК-излучения (4000–10 000 см⁻¹). Разрешение составляло 4 см⁻¹, число сканирований – 32 для каждого образца. Для получения инфракрасных спектров порошки муки или крахмала поочередно помещали на сапфировое окно для образцов и сканировали заданную область спектра. Измерение для каждой пробы проводили трижды. Для обработки полученных ИК-спектров применяли специализированные программы, использующие хемометрические алгоритмы для анализа большого массива данных: TQ Analyst версии 9.7.179 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) и The Unscrambler X версии 10.4 (CAMO Software, США).

Исследовали образцы крахмала и муки разного вида, приобретенные в интернет-магазинах Ozon и Wildberries (табл. 1, 2). Все используемые пробы были высшего качества.

Таблица 1. Характеристики крахмала (по маркировке на упаковке)

№	Вид крахмала, изготовитель, стандарт	Белки, %	Жиры, %	Углеводы, %
1	Кукурузный крахмал			
1.1	ООО “ДВПЧ”, Московская область, ТУ 10.62.11-17-146507182022	1.0	0.8	83.5
1.2	ООО “Спайс Эксперт”, Московская область, СТО 01224204-001-2018	0.2	0.05	91.2
1.3	ООО “Айдиго”, Свердловская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
1.4	ООО “ПК “Партнер”, Московская область, ГОСТ Р 22000-2007	0	0	85.1
1.5	ООО “ПК Профтрейд”, Московская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
1.6	ИП Ефимычев Д.А., “Купец24.рф”, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.1
1.7	ООО “Успех”, Самарская область, СТО 02659246-001-2022	0.3	0.5	90.4
1.8	ООО “ПЕЦ-ХААС”, Московская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
1.9	ООО “Хлебзернопродукт”, Ростовская область, ГОСТ 32159-2013	0	0	85.0
2	Картофельный крахмал			
2.1	ООО “Славная трапеза холдинг”, Калужская область, ГОСТ Р 53876-2010	0.1	0.1	79.0
2.2	ООО “ПК Профтрейд”, Московская область, ГОСТ Р 53876-2010	0	0	79.3
2.3	ООО “Русская Бакалейная Компания”, Московская область, ГОСТ Р 53876-2010	0	0	78.0
2.4	ООО “Скайфуд”, Московская область, ГОСТ Р 53876-2010	0	0	79.3
3–7	Другие виды крахмала			
3	Пшеничный, ООО “Здоровая страна”, Московская область, ГОСТ 31935-2012	0.3	0	85.1
4	Тапиоковый, ООО “ПК Кривское”, Калужская область	0	0	91.0
5	Гороховый, ООО “Royal food”, Республика Казахстан	5.1	0.06	19.1
6	Рисовый, ООО “Натуральные продукты Кубани”, Краснодарский край, ТУ 9290-001-2312237538-16	6.0	2.0	80.0
7	Кукурузный модифицированный (Е 1422), ООО “Кривское”, Калужская область	0	0	82.0

Таблица 2. Характеристики муки (по маркировке на упаковке)

№	Вид муки, изготовитель, стандарт	Пищевая ценность, %		
		белки	жиры	углеводы
1	Рисовая, ООО “Гарнец”, Владимирская область, ТУ 9293-002-43175543-03	11.0	1.0	27.0
2	Льняная, ООО “Инком Торг”, Алтайский край, ТУ 10.41.42-012-02463371-2019	32.0	10.0	20.0
3	Гречневая “Увелка”, ООО “Ресурс”, Челябинская область	14.0	4.5	66.0
4	Кукурузная, ООО “Петербургский мельничный комбинат”, Ленинградская область, ГОСТ 14176-2022	7.0	1.5	72.0
5	Овсяная, ООО “Хлебзернопродукт”, Ростовская область, СТО 53548590-019-2013	13.0	7.0	63.0
6	Нутовая, Владимирская область, ТУ 10.61.20-001-32916290-2020	22.0	7.0	58.0
7.0	Пшеничная в/с, АОО “Мелькомбинат”, Тверская область, ГОСТ 26574-2017	10.3	1.1	70.6
7.1	Пшеничная в/с, ООО “Бугровские мельницы”, Нижегородская область ГОСТ Р ИСО 22000-2019	10.3	1.1	70.6
7.2	Пшеничная в/с, АО “Макфа”, Челябинская область, ГОСТ 26574-2017	12.0	1.1	70.6
8	Ячменная, ООО “Хлебзернопродукт”, Ростовская область, СТО 53548590-021-2013	10.0	1.0	72.0
9	Псиллиум, ООО “Мьют”, Московская область	2.9	0.1	7.3
10	Облепиховая, ИП Харитоненко А.В., Красноярский край, ГОСТ 32896-2014	1.2	5.4	5.7
11	Черемуховая, Алтайский край, ТУ 10.83.15-002-45203203-2021	7.0	0	26.0
12	Грецкого ореха, ИП Карташов В.И., Ленинградская область	40.0	10.0	16.0
13	Льняная, ИП Шишкин М.Г., Ростовская область, ТУ 10.41.42-003-2013015380-2020	36.0	10.0	9.0
14	Виноградных косточек, ИП Талли Д.З., Московская область	20.0	3.0	12.0
15	Семян тыквы, ООО “Техносфера”, Свердловская область	33.0	9.0	23.0
16	Топинамбура, ООО “Техносфера”, Свердловская область	4.7	2.2	73.5
17	Кунжута, ООО “Техносфера”, Свердловская область	25.0	18.0	25.0
18	Расторопши, ООО “Техносфера”, Свердловская область	22.0	13.0	0.8
19	Конопляная, ООО “Витапром”, Московская область ТУ 9293-010-38032938-15	27.3	8.1	19.6
20	Амарантовая, ООО “Русская Олива”, Воронежская область, ТУ 10.61.22-024-77872064-2022	9.5	3.5	69.0
21	Кокосовая, ООО “Эндакси”, Владимирская область, СТО 329 16290-002-2022	18.8	15.0	56.3
22	Ржаная “Увелка”, АО КХП “Злак”, Курганская область	9.0	2.0	62.0

Для оценки количества добавленной чужеродной примеси в муку готовили стандартные смеси с массовой долей добавки 1, 3, 5, 10, 30 и 50% мела, перемешивали и измеряли цветометрические параметры. Для подмены одного вида крахмала другим готовили смеси, состоящие из 0–100% разных видов крахмала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления качественной фальсификации следует знать идентификационные признаки отдельных видов крахмала и муки. Идентификационными признаками в данном случае является расположение кластеров для отдельных видов крахмала и муки в методах главных компонент и иерархического кластерного анализа, полученные цветометрическим методом при разных длинах волн (рис. 2–4, табл. 3).

Наилучшую дискриминацию проб крахмала наглядно демонстрирует относительное расстояние от начала координат значения главной компоненты F2. Из табл. 3 следует, что наибольшая дифференциация образцов крахмала наблюдается при хемометрической обработке цифровых значений цветометрических каналов RGB при длинах волн облучения 365, 390, 850 и 880 нм, в меньшей степени — при отдельных длинах волн.

Как видно из рис. 2, кукурузный и картофельный крахмал разных производителей сформированы в отдельные зоны в квадрантах II и IV графика PCA в методе главных компонент. Пробы крахмала других видов сосредоточены в I и III квадрантах, модифицированный кукурузный крахмал располагается в IV квадранте и на значительном расстоянии от немодифицированного.

Иерархический кластерный анализ НСА показывает отдельные кластеры картофельного и кукурузного крахмала, а также проб 4, 5, 7.

Для муки различных видов установили, что доля объясненной дисперсии (сумма первых двух главных компонент F1 + F2) максимальна при длинах волн облучения 365 и 390 нм — 96.83 и 93.63%. В остальных случаях эта величина составляет при сумме длин волн облучения 365, 390, 850 и 880, отдельно 850, 880 нм — 49.77, 86.01 и 82.97% соответственно. График PCA-биplot также показывает положительное направление и нагрузку векторов RGB для длин волн облучения 365 и 390 нм (квадранты II и IV) (рис. 3).

Как видно из рис. 3, наблюдается дискриминация всех видов муки, причем мука пшеничная разных производителей находится в одном кластере. Мука льняная разных производителей располагается в разных кластерах, вероятно, из-за разного состава (табл. 2).

Аналогичные результаты получены для наиболее часто используемой муки хлебных злаковых, гречишных, льновых и амарантовых культур (пшеница, рожь, овес, ячмень, кукуруза, рис, гречиха, амарант, лен). При длинах волн облучения 365 и 390 нм доля объясненной дисперсии составила 99.02 и 100.0%, при сумме 365, 390, 850 и 880 нм, 850 и 880 нм — 54.46, 85.90 и 93.98% соответственно. На рис. 4а, б представлены графики PCA и НСА для хлебных культур. Видно, что пшеничная мука разных производителей находится в отдельном кластере (квадрант I). Крахмал и мука имеют разные цветометрические характеристики, поэтому на графике PCA они располагаются в разных квадратах и образуют отдельные кластеры (рис. 5).

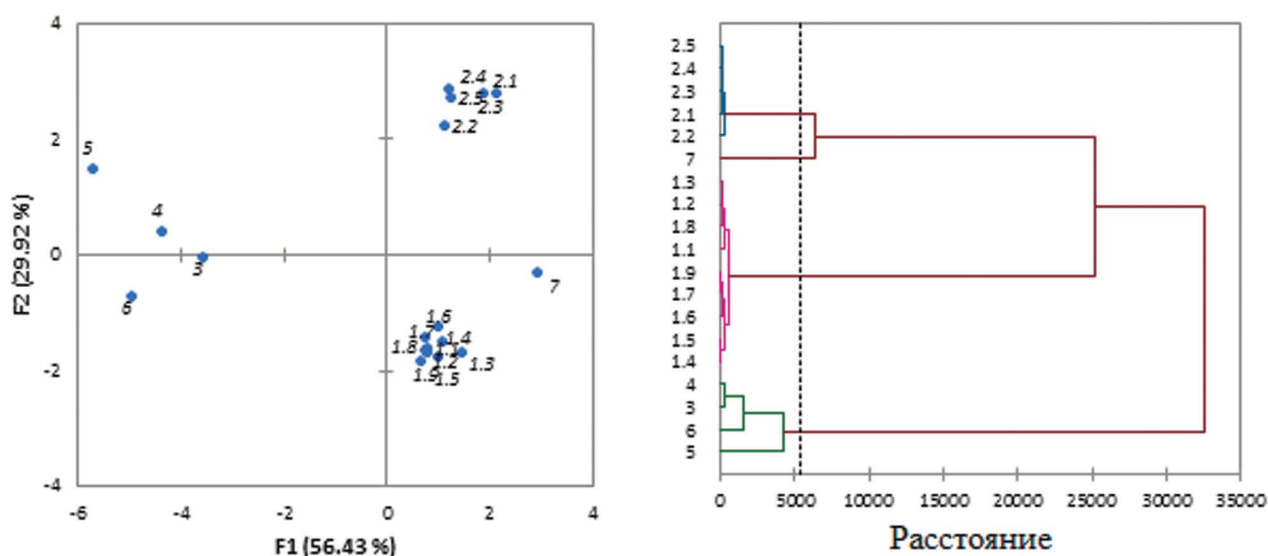


Рис. 2. Графики PCA и НСА при длинах волн 365, 390, 850 и 880 нм крахмала кукурузного (1.1–1.9), картофельного (2.1–2.5), пшеничного (3), тапиокового (4), горохового (5), рисового (6) и модифицированного кукурузного (7).

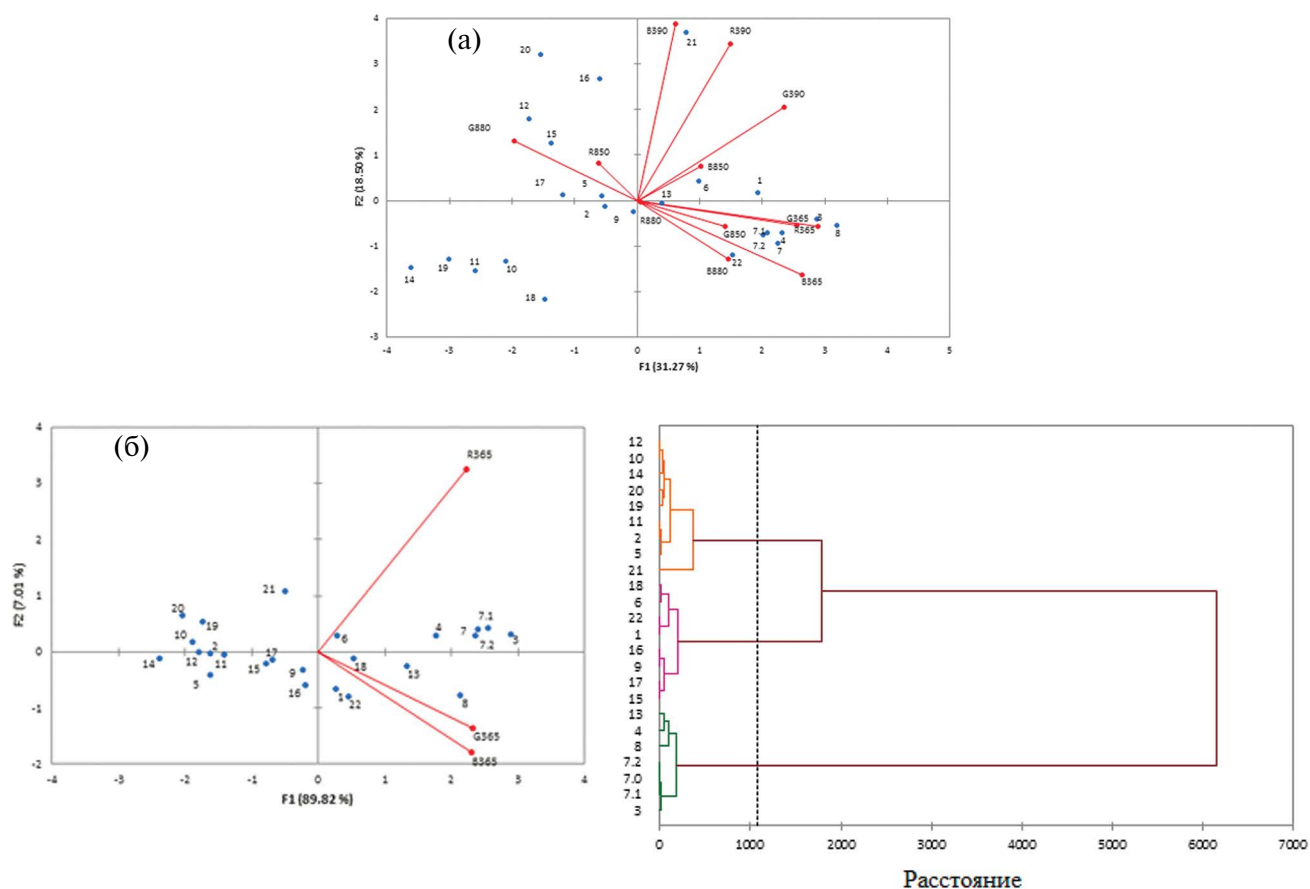


Рис. 3. Графики PCA-биplot при длинах волн облучения 365, 390, 850, 880 нм (а), PCA-биplot и HCA при длине волны облучения 365 нм (б) для муки: рисовой (1), льняной (2), гречневой (3), кукурузной (4), овсяной (5), нутовой (6), пшеничной (7.0–7.2), ячменной (8), псиллиума (9), облепиховой (10), черемуховой (11), грецкого ореха (12), льняной (13), виноградных косточек (14), семян тыквы (15), топинамбура (16), кунжута (17), расторопши (18), конопляной (19), амарантовой (20), кокосовой (21) и ржаной (22).

Возможна фальсификация крахмала подменой одного вида другим или добавлением в дорогой крахмал более дешевого. На рис. 6 представлены графики PCA и зависимость компоненты F1 от смесей кукурузного крахмала с картофельным (0–100%). Наблюдали прямолинейную зависимость компоненты F1 от массовой доли добавленного картофельного крахмала в кукурузный с коэффициентом детерминации, равным 0.996.

В случае фальсификации муки возможно добавление в нее чужеродных добавок (1–50%), например мела. На рис. 7 представлены графики PCA и зависимости компоненты F1 от смесей пшеничной муки с мелом. Коэффициент детерминации линейной зависимости составил 0.971. Использование данных зависимостей позволяет определить массовую долю добавки одного вида крахмала в другой, а также добавление мела в муку.

Для подтверждения работоспособности предлагаемого простого и дешевого цветометрического метода использовали менее доступный и более дорогой способ идентификации – ИК-спектроскопию с преобразованием

Фурье в ближней области. Нарис. 8 представлены ИК-спектры различных видов крахмала и муки. При хеометрической обработке ИК-спектров программой TQ Analyst выбраны изменяющиеся от вида пробы волновые числа 6608, 7008, 7042, 7218, 7328, 7402, 7452, 9492, 9438, 9434 и 9436 см^{-1} .

Как видно из рис. 9, направление векторов нагрузки для кукурузного крахмала определяется волновыми числами в диапазоне 6600–7500 см^{-1} , для картофельного и других видов крахмала – 9434–9492 см^{-1} . Наблюдается более четкая, в отличие от цветометрии, дифференциация кукурузного крахмала – квадранты III, IV. Это связано с большим числом переменных при хеометрической обработке массива данных. В данном случае имеется возможность определить производителя кукурузного крахмала.

Для муки хлебных культур (пшеничной, рисовой, кукурузной, льняной, гречневой и ячменной) направление векторов нагрузки определяется волновыми числами в диапазоне 9434–9492 см^{-1} , для других видов – 6600–7500 см^{-1} (рис. 10).

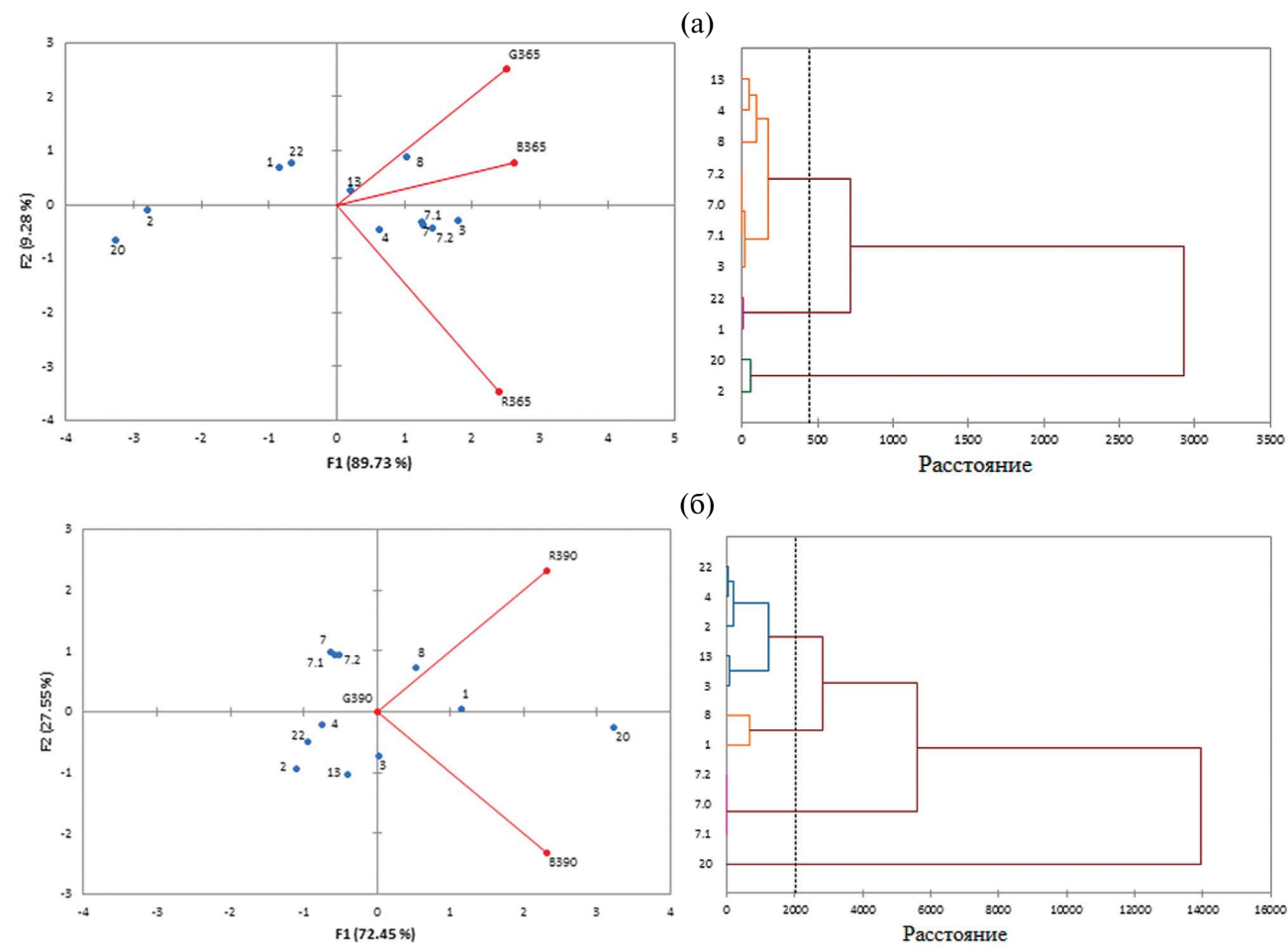


Рис. 4. Графики PCA-биplot и HCA при длинах волн облучения 365 (а) и 390 нм (б) для муки хлебных культур: рисовой (1), льняной (2), гречневой (3), кукурузной (4), овсяной (5), пшеничной (7.0–7.2), ячменной (8), льняной (13), амарантовой (20), ржаной (22).

Таблица 3. Относительное расстояние (значение F2) от начала координат на графике PCA при облучении проб крахмала светодиодами с различными длинами волн

Номер пробы (табл. 1)	Длины волн облучения пробы, нм				
	365, 390, 850, 880	365	390	850	880
1.1	−1.410	−1.509	−0.117	−0.532	−0.458
2.1	2.782	−0.040	−0.217	0.324	0.314
3	−0.020	−0.135	0.547	0.215	−0.281
4	0.414	−0.125	0.630	0.057	0.216
5	1.488	−0.316	−0.596	0.127	0.035
6	−0.702	−0.498	−0.443	0.085	1.140
7	−0.316	−0.444	0.577	0.453	−0.109

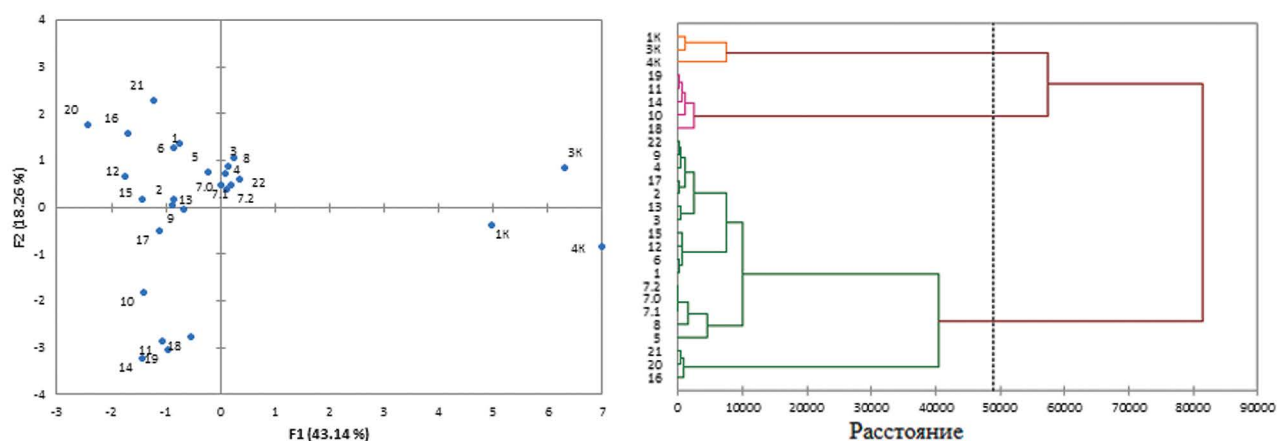


Рис. 5. Графики PCA и HCA при длинах волн 365, 390, 850 и 880 нм для муки (номера из табл. 2) и крахмала кукурузного (1К), картофельного (2К) и пшеничного (3К).

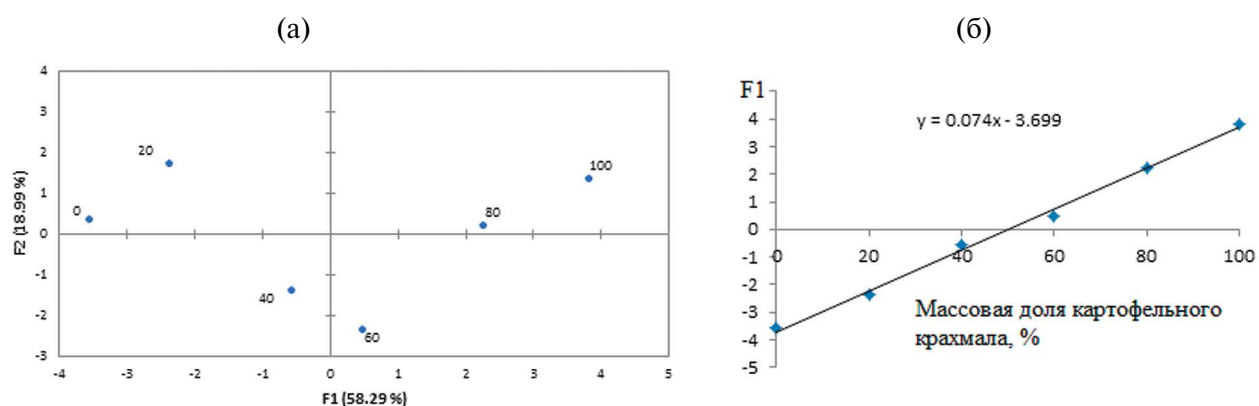


Рис. 6. График PCA (а) и зависимость компоненты F1 от количества добавленного картофельного крахмала в кукурузный (б).

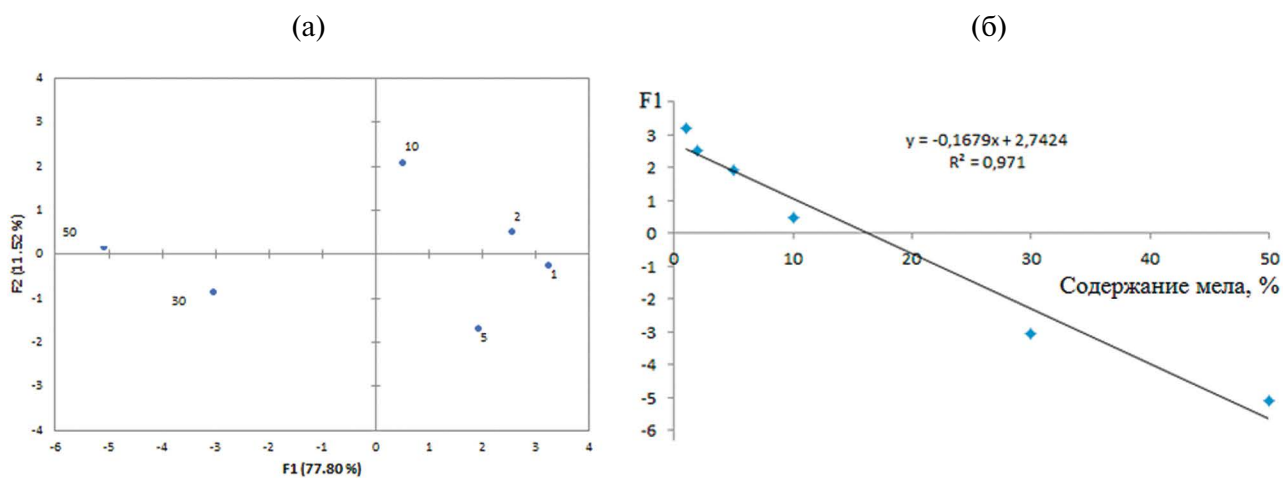


Рис. 7. График PCA (а) и зависимость компоненты F1 от количества добавленного мела в пшеничную муку (б).

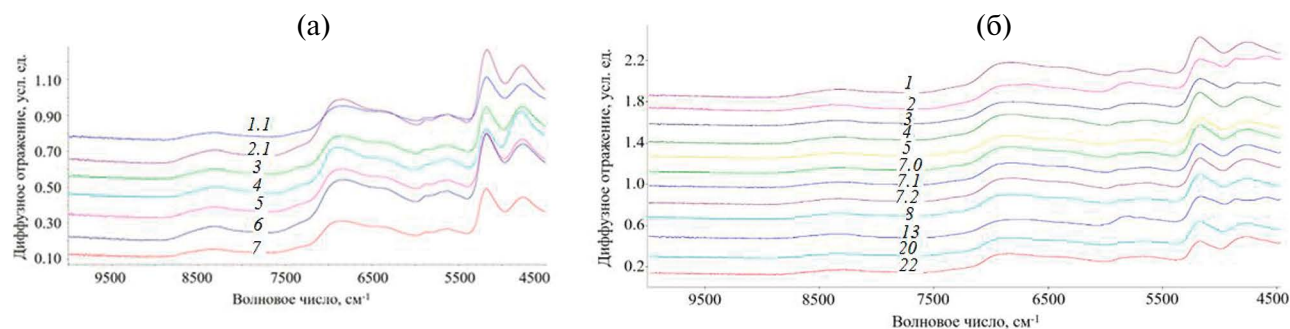


Рис. 8. ИК-спектры крахмала (а) (номера из в табл. 1) и муки (б) (номера из табл. 2).

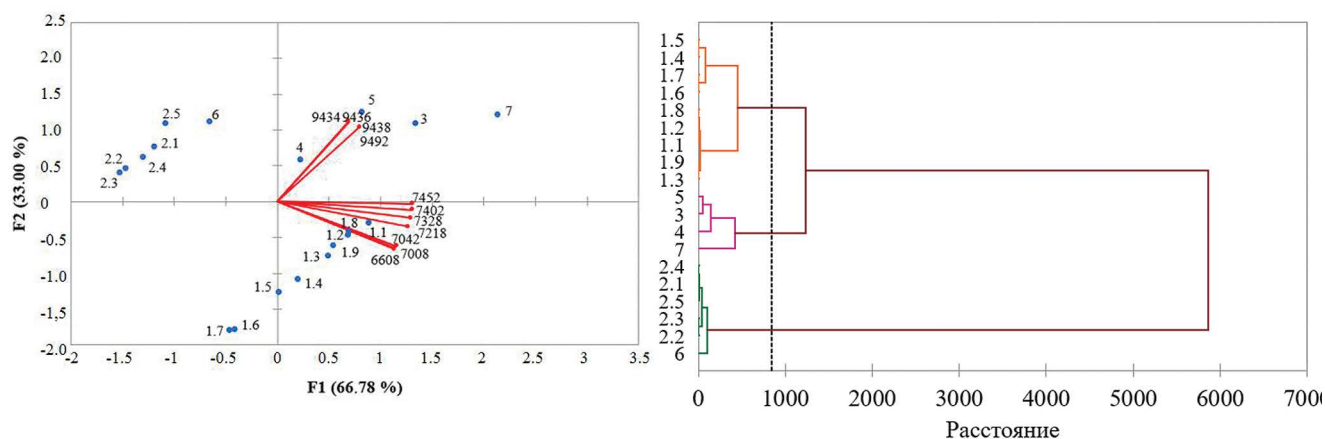


Рис. 9. Графики PCA-биplot и HCA разного вида крахмала: кукурузного (1.1–1.7), картофельного (2.1–2.5), пшеничного (3), топиокового (4), горохового (5), рисового (6), кукурузного (7).

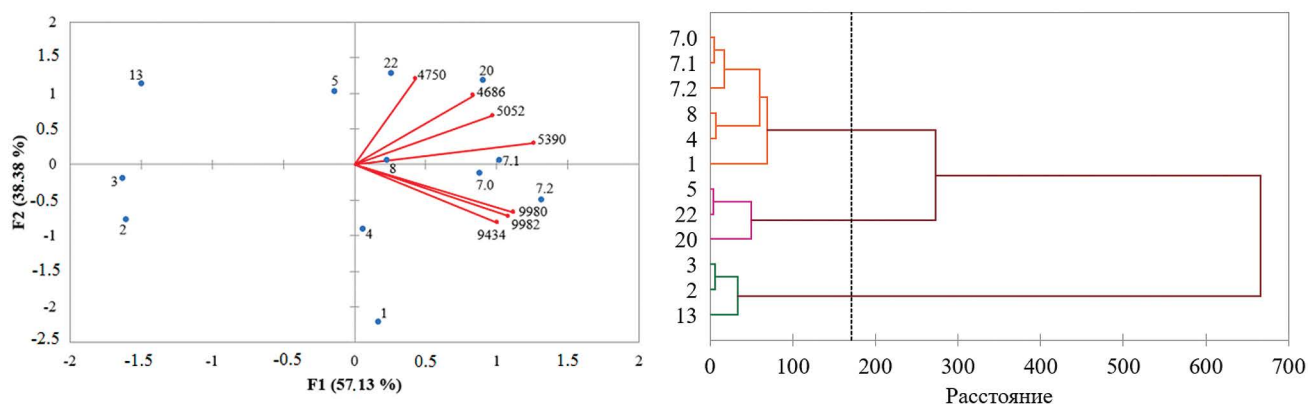


Рис. 10. Графики PCA-биplot и HCA для муки хлебных культур: рисовой (1), льняной (2), гречневой (3), кукурузной (4), овсяной (5), пшеничной (7.0–7.2), ячменной (8), льняной (13), амарантовой (20), ржаной (22).

Таким образом, показана возможность экспресс-идентификации и выявления фальсификации крахмала и муки с применением цветометрического устройства, оснащенного

светодиодами с излучением света 365, 390, 850 и 880 нм. Использованы методы многомерного анализа — метод главных компонент и иерархический кластерный анализ для выявления качественной фальсификации проб крахмала и муки. С использованием графиков

зависимости компоненты F1 от массовой доли одного вида крахмала добавляемого в другой или мела в пшеничную муку установлены массовые доли фальсифицирующих добавок с коэффициентами детерминации ≥ 0.97 . Результаты, полученные при применении цифровой цветометрии по определению качественной фальсификации, коррелируют с данными ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Всероссийского государственного центра качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 7698-93. Крахмал. Правила приемки и методы анализа. М.: Изд-во стандартов. 2001. 39 с.
2. Jane J.-L., Kasemsuwan T., Leas S., Zobel H., Robyt J.F. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy // *Starch – Stärke*. 1994. V. 46. № 4. P. 121.
<https://doi.org/10.1002/star.19940460402>
3. Li L., Sai M., Jianxin C. Identification of starch granules using a two-step identification method // *J. Archaeolog. Sci.* 2014. V. 52. P. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.09.008>
4. Podgorbunskikh E.M., Dome K.V., Buchtoyarov A.V., Bychkov A.L. X-ray diffraction for detecting starch adulteration and measuring the crystallinity indices of the polymorphic modifications of starch // *Health, Food Biotechnol.* 2022. V. 4. № 1. P. 6.
<https://doi.org/10.36107/hfb.2022.i1.s131>
5. Pastor K., Aćanski M., Vujić D. A review of adulteration versus authentication of flour / *Flour and Breads and their Fortification in Health and Disease Prevention*. Ch. 3. Elsevier Inc., 2019. P. 21.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814639-2.00003-4>
6. Zhang S., Liu S., Shen L., Chen S., He L., Liu A. Application of near-infrared spectroscopy for the nondestructive analysis of wheat flour: A review // *Curr. Res. Food Sci.* 2022. V. 5. P. 1305.
<https://doi.org/10.1016/j.crf.2022.08.006>
7. Ndlovu P.F., Magwaza L., Tesfay S.Z., Mphahlele R.R. Rapid visible–near infrared (Vis–NIR) spectroscopic detection and quantification of unripe banana flour adulteration with wheat flour // *J. Food. Sci. Technol.* 2019. V. 56. № 12. P. 5484.
<https://doi.org/10.1007/s13197-019-04020-0>
8. Fu X., Chen J., Fu F., Wu C. Discrimination of talcum powder and benzoyl peroxide in wheat flour by near-infrared hyperspectral imaging // *Biosyst. Eng.* 2020. V. 190. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.12.006>
9. Du Ch., Sun L., Bai H., Zhao Z., Li X., Gai Z. Quantitative detection of talcum powder in wheat flour based on near-infrared spectroscopy and hybrid feature selection // *Infrared Phys. Technol.* 2022. V. 123. Article 104185.
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104185>
10. Wang D., Ma Z.H., Pan L.G., Han P., Zhao L., Wang J.H. Research on the quantitative determination of lime in wheat flour by near-infrared spectroscopy // *Spectrosc. Spectr. Anal.* 2013. V. 33. P. 69.
[https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2013\)01-0069-05](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2013)01-0069-05)
11. Arslan F.N., Akin G., Elmas Ş.N.K., Üner B., Yilmaz I., Janssen H.-G., Kenar A. FT-IR spectroscopy with chemometrics for rapid detection of wheat flour adulteration with barley flour // *J. Consum. Prot. Food S.* 2020. V. 15. № 3. P. 245.
<https://doi.org/10.1007/s00003-019-01267-9>
12. Ziegler J.U., Leitenberger M.C., Longin F.H., Würschum T., Reinhold C., Schweiggert R.M. Near-infrared reflectance spectroscopy for the rapid discrimination of kernels and flours of different wheat species // *J. Food Compos. Anal.* 2016. V. 51. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.06.005>
13. Verdú S., Vázquez F., Grau R., Ivorra E., Sánchez A.J., Barat J.M. Detection of adulterations with different grains in wheat products based on the hyperspectral image technique: The specific cases of flour and bread // *Food Control.* 2016. V. 62. P. 373.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.11.002>
14. Lohumi S., Lee S., Lee W.-H., Kim M.S., Mo Ch., Bae H., Cho B.-K. Detection of starch adulteration in onion powder by FT-NIR and FT-IR spectroscopy // *J. Agric. Food Chem.* 2014. V. 62. № 38. P. 9246.
<https://doi.org/10.1021/jf500574m>
15. Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Большаков Д.С. Идентификация и аутентификация сухого коровьего молока с использованием смартфона и хемометрического анализа // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2023. Т. 64. № 1. С. 49. (Amelin V.G., Shogah Z.A.Ch., Bolshakov D.S. Identification and authentication of cow milk powder using a smartphone and chemometric analysis // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2022. V. 77. Suppl. 1. P. 36.
<https://doi.org/10.3103/S0027131422070033>)
16. Böck F.C., Helfer G.A., da Costa A.B., Dessuy M.B., Ferrao M.F. PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones // *J. Chemometrics.* 2020. V. 34. Article 12.
<https://doi.org/10.1002/cem.3251>

17. Helfer G.A., Magnus V.S., Böck F.C., Teichmann A., Ferrão M.F., da Costa A.B. PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices // J. Braz. Chem. Soc. 2017. V. 28. № 2. P. 328.
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160182>
18. Rateni G., Dario P., Cavallo F. Smartphone-based food diagnostic technologies: A review // Sensors. 2017. V. 17. P. 1453.
<https://doi.org/10.3390/s17061453>
19. Амелин В.Г., Шаока З.А.Ч., Третьяков А.В. Анализ молочной продукции: определение массовой доли молочного жира и выявление фальсификации смартфоном с приложением Photometrix PRO® // Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79. № 1. С. 105. (Amelin V.G., Shogah Z.A.Ch., Tretyakov A.V. Analyzing dairy products: measuring milk fat mass fraction and detecting adulteration using the Photometrix PRO® smartphone app // J. Anal. Chem. 2024. V. 79. № 1. P. 50.
<https://doi.org/10.1134/S1061934824010039>)

IDENTIFICATION AND ESTABLISHMENT OF ADULTERATION OF STARCH AND FLOUR BY DIGITAL COLOROMETRY AND NEAR-INFRARED FOURIER SPECTROSCOPY

V. G. Amelin^{a, b, *}, O. E. Emelyanov^b, Z. A. Ch. Shaoka^{a, b}, A. V. Tretyakov^a

^a*Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality
Moscow, Russia*

^b*Vladimir State University
Vladimir, Russia*

*E-mail: amelinyg@mail.ru

Abstract. A colorimetric device is proposed to identify and establish the falsification of various types of starch and flour by diffuse reflection of UV and IR radiation from LEDs. The color characteristics of the samples (values of RGB digital channels) were determined using the cameras of OnePlus 10 Pro and iPhone 14 smartphones with PhotoMetrix PRO®, ColorGrab, RGBer applications installed. IR spectra in the near infrared range (4000–10000 cm⁻¹) were recorded using a Fourier transform IR spectrometer. To process the array of colorimetric and spectral characteristics data, specialized software packages were used: TQ Analyst 9, The Unscrambler X, XLSTAT. The identification features were the location of clusters for certain types of starch and flour in the methods of main components and hierarchical cluster analysis. The optimal wavelengths for establishing qualitative falsification of the studied samples were determined: for starch, the simultaneous participation of all LEDs (365, 390, 850 and 880 nm), for flour, the use of LEDs with irradiation wavelengths of 365 and 390 nm. The assessment of qualitative falsification was carried out using graphs of the dependence of the F1 component on the mass fraction of the added foreign additive in starch or flour. The operability of the colorimetric method was confirmed by the method of infrared spectroscopy with Fourier transform in the near field.

Keywords: starch, flour, identification and falsification, digital colorimetry, Fourier transform IR spectroscopy, chemometrics, smartphone.

УДК 543.89+543.422.3

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦИЛГИДРАЗОНОВ АЦЕТОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Л. Г. Чеканова^{а,*}, И. М. Рубцов^а, В. Н. Ваулина^а, А. В. Харитонова^а

^аИнститут технической химии Уральского отделения Российской академии наук — филиал Пермского
федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук
ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614068, Россия

*E-mail: larchek.07@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2024 г.

После доработки 13.06.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

Разработана методика определения ацилгидразонов ацетона, основанная на образовании в аммиачных растворах окрашенного комплекса с ионами меди(II) состава $\text{Cu} : \text{реагент} = 1 : 2$, его последующей экстракции хлороформом и измерении светопоглощения экстрактов при 553 нм ($\epsilon = 128 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$); линейный диапазон определяемых концентраций 80.0–590.0 мг/л; относительная погрешность <2.80%. На примере гептаноилгидразона ацетона показано, что реагент в составе комплексного соединения количественно извлекается в интервале pH 7–10 при однократной экстракции в течение 3 мин; для его полного извлечения достаточно двукратного избытка меди(II). Спектры комплексов гомологов исследуемого ряда ацилгидразонов ацетона аналогичны. Спектрофотометрическим методом установлена высокая гидролитическая устойчивость реагентов в узком диапазоне значений pH 9–10. Методика опробована на растворах, получаемых при изучении адсорбции реагентов на халькопирите. Правильность результатов анализа проверена методом добавок.

Ключевые слова: спектрофотометрия, ацилгидразоны ацетона, экстракция, комплексные соединения.

DOI: 10.31857/S0044450224110035, EDN: sxctmg

Своеобразие физико-химических свойств гидразонов определяется наличием в их молекулах двух химически связанных, но структурно различных атомов азота и двойной связи углерод–азот [1]. Гидразоны способны образовывать координационные соединения, особенно с металлами переменной валентности [2]. Различные типы гидразонов и их комплексные соединения биологически активны, что позволяет использовать их как основу для противотуберкулезных препаратов, противоопухолевых и антибактериальных средств [3–5]; описано применение в аналитической химии [6], а также в качестве инициаторов при полимеризации, красителей [7], флуоресцентных сенсоров для биологических исследований [8].

Вследствие способности гидразонов к комплексообразованию они могут применяться в процессах для концентрирования ионов цветных металлов. С этой точки зрения заслуживает внимания группа хелатообразующих

гидразонов — ацилгидразонов, являющихся продуктами конденсации гидразидов алифатических или ароматических кислот с различными альдегидами или кетонами [9, 10]. Ранее нами показана принципиальная возможность применения некоторых ацилгидразонов ацетона в процессах ионной флотации [11]. Представляло интерес исследование этих реагентов в качестве собирателей для флотационного обогащения руд цветных металлов. При изучении процессов, происходящих при взаимодействии гидразонов с поверхностью минералов, требуется определение их концентрации в водных растворах.

Известно, что гидразоны используют как аналитическую форму при определении производных гидразина и карбонильных соединений в объектах окружающей среды (воде, почве, воздухе). Для определения гидразонов в основном применяют спектрофотометрию и хроматографию [12, 13]. Для перевода гидразинов в приемлемую для детектирования форму применяют

преимущественно ароматические альдегиды [14], для карбонильных соединений — производные гидразина, также содержащие группы с хромофорной системой сопряженных двойных связей, например арильные, с дополнительными заместителями — ауксохромами в ароматическом кольце [15]. Гидразоны ацетона, предложенные для флотации, содержат алифатический радикал в гидразидной группе; их растворы поглощают излучение в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda_{\text{макс}}$ 230–240 нм) [11]. Прямое спектрофотометрическое определение реагентов затруднено из-за образования продуктов выщелачивания минералов, вызывающих помутнение растворов и, следовательно, искажение результатов анализа. Один из вариантов решения этой проблемы — использование способности ацилгидразонов образовывать окрашенные комплексы с ионами цветных металлов, поглощающие излучение в видимой части спектра.

Цель настоящей работы — разработка методики экстракционно-фотометрического определения ацилгидразонов ацетона в водных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Объекты исследования — ацилгидразоны ацетона (НЛ) (схема 1), где R = C₆H₁₃ (гептаноилгидразон ацетона, ГГА); (CH₃)₂CH₂ (изобутаноилгидразон ацетона, ИБГА); (C₄H₉)CH(C₂H₅) (2-этилгексаноилгидразон ацетона, ЭГГА).

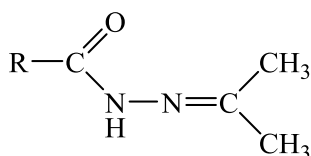


Схема 1. Общая формула ацилгидразонов ацетона.

Реагенты получали взаимодействием в этаноле эквимольных количеств гидразида соответствующей кислоты с ацетоном [16]; исходный гидразид — по методу Курциуса взаимодействием этилового эфира соответствующей кислоты с гидразингидратом [17]. Индивидуальность и чистоту реагентов подтверждали данными ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии и элементным анализом.

В работе использовали следующие реактивы: CuSO₄·5H₂O ч., 98.5% (ООО “Уралхимлаб”, Россия), NH₃ (водный) ч.д.а., не менее 25% (ООО “Сигма Тек”, Россия), хлороформ х. ч., 99.85% (АО “Экос-1”, Россия), этиловый спирт 95%-ный (ООО “Константа Фарм М”, Россия), KCl х. ч., 99.8% (ООО “АО Реахим”, Россия), КОН ч. д. а., 85% (АО “ХимРеактивСнаб”, Россия).

Значения pH растворов определяли на иономере И-160М со стеклянным и хлорид-

серебряным электродами; содержание металлов в растворах — на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Scientific, США). Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр). Использовали кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Температуру поддерживали на уровне 298.0 ± 0.5 К внешним термостатированием.

Методики эксперимента. Константы кислотной диссоциации и гидролиза реагентов в водных растворах определяли спектрофотометрическим методом по методикам, описанным в работах [18, 19]. Устойчивость соединений к гидролизу исследовали при длине волны 232 нм, выбранной на основе спектров поглощения растворов реагентов и возможных продуктов их гидролиза. Константы скорости гидролиза (k , мин^{−1}) определяли графически при обработке кинетических кривых в координатах уравнения:

$$\ln(c_0/c_i) = f(\tau), \quad (2)$$

где c_0 — концентрация реагента в начальный момент времени, М; c_i — концентрация реагента в момент времени τ , М. Концентрации реагентов в каждый момент времени рассчитывали из значений оптической плотности с использованием коэффициентов молярного светопоглощения.

Для установления интервала значений pH образования комплексных соединений готовили серию растворов. Для этого в делительные воронки емк. 50 мл вносили 0.25 мл 1.0 × 10^{−2} М раствора CuSO₄, 0.5 мл 1.0 × 10^{−2} М раствора реагента в этиловом спирте, рассчитанный объем 1.0 × 10^{−2} М раствора аммиака для установления необходимого значения pH и доводили водой до 25 мл. Добавляли 5 мл хлороформа и проводили экстракцию в течение 3 мин (время экстракционного равновесия устанавливали предварительно). После расслаивания (через 15 мин) отделяли водную фазу и определяли в ней остаточную концентрацию ионов меди(II). Полноту образования комплекса оценивали по степени извлечения ионов меди:

$$E = \frac{c_i}{c_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где E — степень извлечения, c_i — остаточная концентрация меди, мг/л, c_0 — исходная концентрация меди, мг/л.

Количество вещества водородных ионов, выделяющихся при образовании комплексов, определяли при обработке кривой зависимости степени извлечения ионов меди(II) от pH_{равн} [20].

Методика экстракционно-фотометрического определения ацилгидразонов ацетона в водных растворах. 10 мл водного раствора, содержащего 0.4–3.2 ммоль ацилгидразона, помещают

в делительную воронку емк. 50 мл, добавляют 5 мл 0.1 М раствора CuSO_4 , 5 мл 1 М раствора KCl , 1.25 мл 1 М раствора NH_3 , доводят объем водой до 25 мл, добавляют 5 мл хлороформа и встряхивают 3 мин. После расслаивания фаз в течение 15 мин водную фазу отделяют и измеряют оптическую плотность органической фазы относительно хлороформа при 553 нм ($l = 1$ см). Содержание ацилгидразона находят по градуировочному графику, построенному в интервале концентраций реагента 80.0–590.0 мг/л.

Методику опробовали на растворах, получаемых в процессе изучения адсорбции гептаноилгидразона ацетона на халькопирите. Использовали фракцию халькопирита с размером частиц 45–71 мкм. 25 мл 4.0×10^{-3} М раствора реагента с навеской минерала 0.3 г помещали в колбу емк. 100 мл, перемешивали в шейкере-инкубаторе KS 4000i control (IKA) 10 мин при 25°C и 200 об/мин. После фильтрования частиц халькопирита определяли концентрацию реагента в растворе ($c_{\text{ост}}$, М) по экстракционно-фотометрической методике, описанной выше. Для проверки правильности результатов анализа применяли метод

стандартных добавок. В качестве добавок в отфильтрованный после адсорбции раствор вводили растворы с известными концентрациями ГГА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие ацилгидразонов ацетона с ионами меди изучено в аммиачных растворах. О протекании процессов комплексообразования свидетельствует появление максимума светопоглощения в электронном спектре смеси реагентов с сульфатом меди(II) ($\lambda_{\text{макс}} = 553$ нм). Спектры растворов в диапазоне рН 6.5–10.0 аналогичны, что указывает на образование комплексов одного состава.

Количественное извлечение ионов меди(II) (на 99%) в составе комплексного соединения с исследуемыми соединениями происходит в интервале рН 7–11 при однократной экстракции. Зеленая окраска экстракта устойчива в течение не менее 5 ч.

В растворах ацилгидразонов в зависимости от значений рН возможны следующие протолитические равновесия [21] (схема 2):

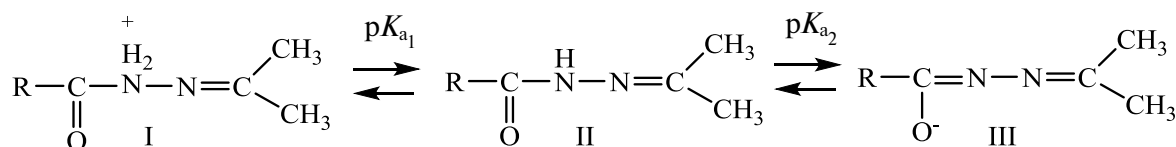


Схема 2. Протолитические равновесия в растворах ацилгидразонов ацетона.

Исходя из значений констант равновесия, определенных спектрофотометрическим методом (табл. 1), реагенты обладают слабыми основными и кислотными свойствами.

Ацилгидразоны в большинстве случаев образуют хелатные комплексы в таутомерной форме α -оксиазина (схема 2, соединение III), выступая как бидентатные лиганды. Описаны комплексы состава $\text{Cu} : \text{реагент} = 1 : 2$ [2]; в некоторых случаях выделены хелаты состава 1 : 1, в которых лиганд также находится в енольной форме [21].

Можно полагать, что комплексы меди(II) существуют в растворах с высокими значениями рН < 11. Однако возможно образование

комплексов при более низких значениях рН, чем предполагается, исходя из констант ионизации реагентов. Данная закономерность характерна и для комплексообразования гидразидов карбоновых кислот и описана в ряде работ [22, 23]. На α -оксиазинную форму реагента в комплексах указывает рассчитанное количество вещества водородных ионов (2 моль), выделяющихся в процессе экстракции при изменении значения рН и неизменном соотношении $[\text{Cu}] : [\text{реагент}] = 1 : 2$. Методом молярных отношений с последующей обработкой кривой в билогарифмических координатах установлен состав экстрагируемого в хлороформ комплекса — $\text{Cu} : \text{ГГА} = 1 : 2$.

Таблица 1. Показатели констант диссоциации (pK_a) и константы гидролиза ацилгидразонов ацетона (298.0 ± 0.5 К, $n = 3-5$, $P = 0.95$)

Реагент	pK_{a_1}	pK_{a_2}	Константа гидролиза, k , мин^{-1}		
			рН 7.0	рН 10.0	рН 13.0
ГГА	3.96 ± 0.15	12.13 ± 0.17	4.15×10^{-2}	3.63×10^{-5}	2.50×10^{-2}
ИБГА	3.96 ± 0.22	12.00 ± 0.22	4.86×10^{-2}	1.06×10^{-3}	2.00×10^{-2}
ЭГГА	3.61 ± 0.12	11.78 ± 0.14	5.06×10^{-2}	4.73×10^{-4}	1.87×10^{-2}

При постоянной концентрации реагента методом насыщения найдено, что для его полного извлечения достаточно двукратного избытка меди(II).

Для определения влияния факторов, связанных с побочными реакциями ацилгидразонов ацетона в нейтральных и щелочных средах, исследовали их гидролитическую устойчивость. Предположили, что в процессе гидролиза фактическая концентрация реагента будет понижаться, что, в свою очередь, приведет к заниженным результатам анализа. Гидролиз ацилгидразонов в щелочных растворах, в отличие от кислых, мало изучен. Очевидно, он происходит с образованием на первой стадии соответствующего гидразида и карбонильного соединения (в нашем случае – ацетона) (схема 3):

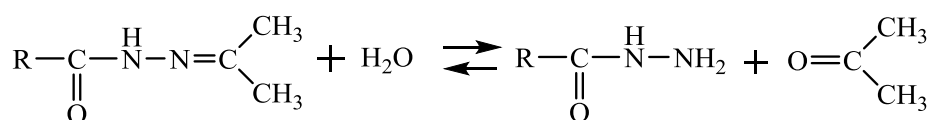


Схема 3. Гидролиз ацилгидразонов ацетона.

Гидролитическую устойчивость соединений изучали спектрофотометрическим методом при длине волны 232 нм, при которой поглощение возможных продуктов гидролиза либо отсутствует, либо пренебрежимо мало (рис. 1). Следовательно, изменение оптической плотности

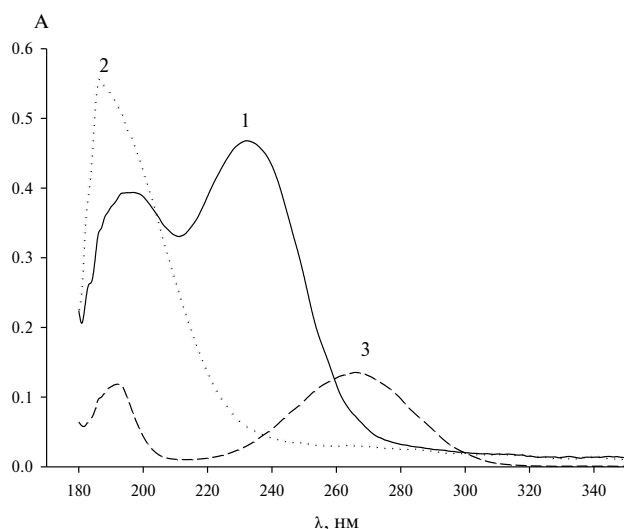


Рис. 1. Спектры поглощения 8.0×10^{-5} М водных растворов гептаноилгидразона ацетона ($\lambda_{\text{max}} = 201$ и 232 нм) (1) и продуктов его гидролиза: 8.0×10^{-5} М раствора гидразида гептановой кислоты ($\lambda_{\text{max}} = 186$ нм) (2) и 6.76×10^{-2} М раствора ацетона ($\lambda_{\text{max}} = 192$ и 266 нм) (3); pH 10.

исследуемых растворов при 232 нм связано с изменением только концентрации гидразона.

На рис. 2а–в показано изменение спектров поглощения растворов ИБГА с различными значениями pH во времени. Поскольку концентрация растворителя избыточна по отношению к концентрации гидразона и в ходе реакции практически не меняется, интегральные кинетические кривые гидролиза (рис. 3а) обрабатывали в линейных координатах первого порядка (рис. 3б). Значения констант приведены в табл. 1. Устойчивость ацилгидразонов высока в узком диапазоне значений pH 9–10. В данном интервале при температуре 298 К в течение часа соединения гидролизуются на ~1%. В нейтральной и сильнощелочной среде (pH 13) степень

гидролиза составила 86 и 72% соответственно. При проведении анализа необходимо строго соблюдать pH растворов для исключения погрешностей, связанных с гидролизом реагентов.

Количественная экстракция комплексов меди(II) со всеми исследуемыми реагентами, а также их идентичные спектральные характеристики позволяют использовать градуировочный график, полученный для одного представителя ряда, для определения всех гомологов.

Сходимость результатов спектрофотометрических измерений иллюстрирует табл. 2. Удовлетворительная относительная погрешность

Таблица 2. Метрологические характеристики методики экстракционно-фотометрического определения ацилгидразонов ацетона на примере гептаноилгидразона ацетона ($n = 5$, $P = 0.95$)

Характеристика методики	Введено ГГА, мг/л	Найдено ГГА, мг/л	Отн. погрешность, %
ЛДОК _г * 80.0–590.0 мг/л	294.4	297.2 ± 3.8	1.3
$A = 0.0627c - 0.0185$ ($R^2 = 0.9999$)	202.0	198.7 ± 3.7	1.8
$c_{\text{min}} = 78.9$ мг/л	316.8	322.4 ± 8.4	2.7

*ЛДОК_г – линейный диапазон определяемых концентраций.

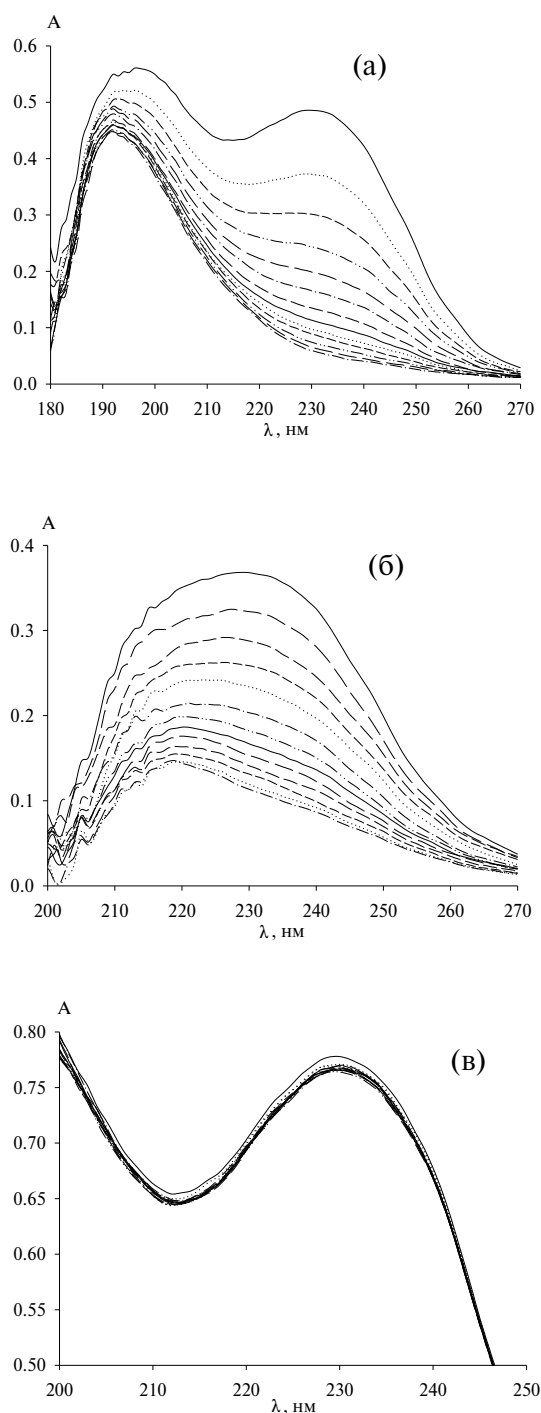


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов изобутаноилгидразона ацетона от времени при различных значениях pH: (а) – 6.0; (б) – 13.0; (в) – 10.0. $c_{\text{ИБГА}} = 8 \times 10^{-5}$ М; $\lambda = 232$ нм; $\Delta\tau = 5$ мин; 298.0 ± 0.5 К.

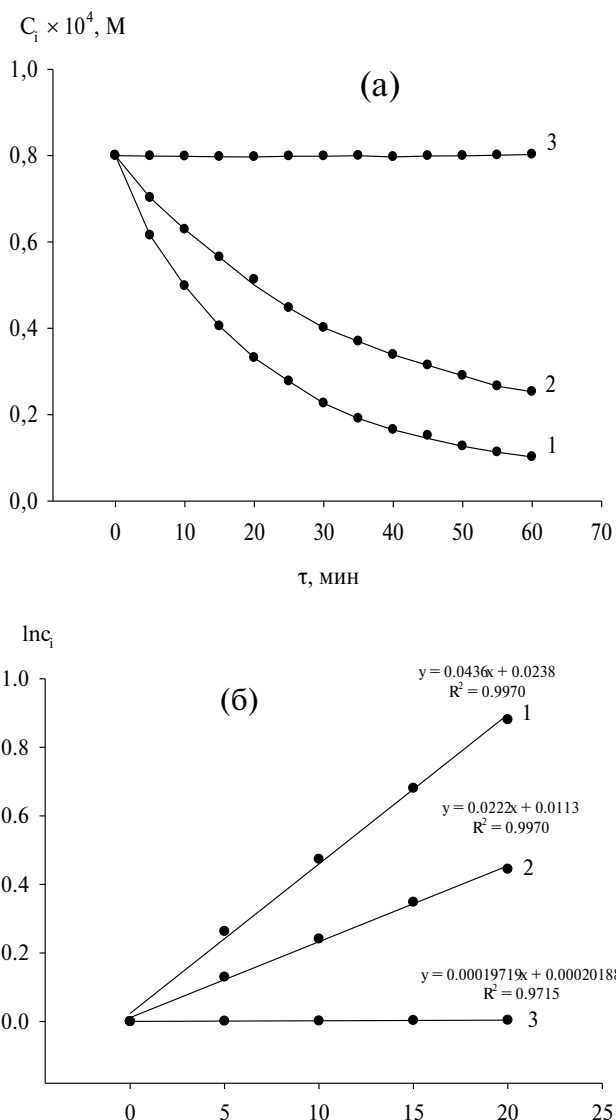


Рис. 3. Кинетические кривые гидролиза изобутаноилгидразона ацетона (а) и линейризованные кинетические зависимости в координатах уравнения первого порядка (б) при различных значениях pH: 1 – 6.0; 2 – 13.0; 3 – 10.0.

свидетельствует о возможности практического использования разработанной методики.

Методику опробовали на растворах, получаемых в процессе изучения адсорбции реагентов на халькопирите. Правильность результатов анализа проверяли методом добавок (табл. 3). Погрешность при определении реагента в добавках не превышала 5%.

Таблица 3. Проверка правильности результатов (мг/л) экстракционно-фотометрического анализа методом добавок (введено–найдено)

№ пробы	Найдено без добавки	Введено	Найдено с добавкой	Найдено в добавке	Отн. погрешность, %
1	157.7 ± 4.2	237.6	392.5 ± 5.5	234.8 ± 7.5	1.2
2	117.7 ± 2.8	237.6	354.7 ± 4.7	237.0 ± 5.0	0.3

* * *

Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения в водных растворах ацилгидразонов ацетона, содержащих алифатический радикал в гидразидной группе. Методика основана на образовании в аммиачных растворах окрашенного комплекса с ионами меди(II), его последующей экстракции хлороформом и измерении светопоглощения экстракта. На примере гептаноилгидразона ацетона установлены условия реакции комплексообразования в аммиачной среде. Показано, что в диапазоне pH 6.5–10.0 образуются комплексы зеленого цвета одного типа, окраска которых устойчива в течение не менее 5 часов. Время установления экстракционного равновесия – 3 мин. Спектрофотометрическим методом определены значения констант возможных протолитических равновесий в растворах гидразонов, сделано предположение об образовании хелатного комплекса с енольной формой реагента. Методом молярных отношений установлен состав экстрагируемого в хлороформ комплекса – Cu : ГГА = 1 : 2. Значения констант гидролиза ацилгидразонов в аммиачных растворах в интервале pH 6–13, найденные спектрофотометрическим методом, показали, что ацилгидразоны высокоустойчивы только в узком диапазоне pH 9–10, который рекомендован для проведения анализа. Удовлетворительная относительная погрешность определения концентрации реагентов свидетельствует о возможности практического использования разработанной методики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 24-11-00269) с использованием оборудования ЦКП “Исследования материалов и вещества” Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузыкин Б.И., Китаев Ю.П. Гидразоны. М.: Наука, 1974. 415 с.
2. Тропольская Т.В., Мунин Е.Н. Гидразоны в координационной химии. М.: Наука, 1977. С. 72.
3. Fekria R., Salehia M., Asadib A., Kubickic M. Synthesis, characterization, anticancer and antibacterial evaluation of Schiff base ligands derived from

- hydrazone and their transition metal complexes // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.022>
4. Mo Q. Y., Deng J. G., Liu Y., Huang G. D., Li Z. W., Yu P., Gou Y., Yang F. Mixed-ligand Cu(II) hydrazone complexes designed to enhance anticancer activity // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 156. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.07.022>
5. Khattar T., Govindaiah P., Mishra A., Ansari M. D. M., Kaur P. A systematic review on hydrazones their chemistry and biological activities / Proceedings of the International Conference on Materials for Emerging Technologies. 2023. V. 2800. № 1. Article 020289. <https://doi.org/10.1063/5.0168993>
6. Katyal M., Dutt G. Analytical applications of hydrazones // Talanta. 1975. V. 22. № 1. P. 151.
7. Гамов Г.А., Завалишин М.Н. Образование комплексов La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата в нейтральном буфере трис-HCl // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1474. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100056> (Gamov G. A., Zavalishin M. N. La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , and Gd^{3+} complex formation with hydrazones derived from pyridoxal 5'-phosphate in a neutral tris-HCl buffer // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1561.)
8. Aysha T., Zain M., Arief M., Youssef Y. Synthesis and spectral properties of new fluorescent hydrazone disperse dyes and their dyeing application on polyester fabrics // Heliyon. 2019. V. 5. № 8. Article 02358. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02358>
9. Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлэу Н.В., Луков В.В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 11. С. 2831.
10. Тропольская Т.В., Ситдииков Р.А., Титова З.С., Китаев Ю.П. Синтез и строение комплексов ацилгидразонов ацетона с некоторыми переходными металлами. // Изв. АН СССР Р. 1980. № 6. С. 1280.
11. Чеканова Л.Г., Радужев А.В., Ельчищева Ю.Б., Муксинова Д.А. Гидразоны ацетона – потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 2. С. 117.
12. Лебединская К.С., Крымская Т.П., Ламоткин С.А. Спектрофотометрическое определение фармацевтической субстанции амброксола гидрохлорида // Труды БГТУ. 2023. Сер. 2. № 1. С. 30. <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2023-265-1-4>
13. Kim H.-J., Shin H.-S. Simple and automatic determination of aldehydes and acetone in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry // J. Sep. Sci. 2011. V. 34 № 6. P. 693. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000679>

14. Косяков Д.С., Амосов А.С., Ульяновский Н.В., Ладесов А.В., Хабаров Ю.Г., Шпигун О.А. Спектрофотометрическое определение гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина с предварительной дериватизацией 5-нитро-2-фуральдегидом // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 145. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020062> (Kosyakov D.S., Amosov A.S., Ul'yanovskii N.V., Ladesov A.V., Khabarov Y.G., Shpigun O.A. Spectrophotometric determination of hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine with preliminary derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1134/S106193481702006X>)
15. Волкова Н.В., Вернигора А.Н., Фролов А.В. Спектрофотометрическое определение 2-фуральдегида с использованием 2,4-динитрофенилгидразина. // Изв. высш. учеб. завед. Поволжский регион. Естеств. науки. 2017. № 4. С. 105. <https://doi.org/10.21685/2307-9150-2017-4-9>
16. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 474.
17. Овербергер Ч.Дж., Ансели Ж.-П., Ломбардино Дж.Г. Органические соединения со связями азот-азот. Л.: Химия, 1970. 123 с.
18. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю. Гидразиды и 1,2-диацилгидразины. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2010. 146 с.
19. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. С. 18, 144.
20. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5 изд., перераб. Л.: Химия, 1986. 432 с.
21. Попов Л.Д., Аскаленова О.И., Коган В.А. Протолитические и комплексообразующие свойства ацилгидразонов замещенных салициловых альдегидов и константы устойчивости комплексов меди(II) на их основе // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 686.
22. Попель А. А., Шукин В. А. Исследование комплексообразования меди(II) и никеля(II) с гидразидами ряда ароматических кислот в водных растворах // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 20. № 7. С. 1917.
23. Гусев В.Ю., Радусhev А.В. Кристаллическая структура комплекса CuCl_2 с двумя молекулами N',N'-диметил пара-третбутилбензогидразида $[\text{Cu}(\text{N}-(\text{t-Bu})\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHN}(\text{Me})_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 1.34 \text{ H}_2\text{O}$ // Координационная химия. 2016. Т. 42. № 12. С. 736. <https://doi.org/10.7868/S0132344X16120021> (Gusev V.Y., Radushev A.V. Crystal structure of the CuCl_2 complex with two molecules of N',N'-dimethyl-para-tert-butylbenzohydrazide $[\text{Cu}(\text{N}-(\text{t-Bu})\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHN}(\text{Me})_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 1.34 \text{ H}_2\text{O}$ // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 12. P. 763. <https://doi.org/10.1134/S1070328416120022>)

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ACETONE ACYLHYDRAZONES IN AQUEOUS SOLUTIONS

L. G. Chekanova^{a,*}, I. M. Rubtsov^a, V. N. Vaulina^a, A. V. Kharitonova^a

^aInstitute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
Perm, Russia

*E-mail: larchek.07@mail.ru

Abstract. A method for the determination of acetone acylhydrazones has been developed based on the formation of a colored complex with copper(II) ions in ammonia solutions of the composition Cu : reagent = 1 : 2, its subsequent extraction with chloroform and measurement of the light absorption of extracts at 553 nm ($\epsilon = 128 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$); the linear range of determined concentrations is 80.0–590.0 mg/l; relative error <2.80%). Using the example of heptanoyl hydrazone acetone, it is shown that the reagent in the composition of the complex compound is quantitatively extracted in the pH range of 7–10 with a single extraction for 3 minutes; a two-fold excess of copper(II) is sufficient for its complete extraction. The spectra of homologue complexes of the studied series of acetone acylhydrazones are similar. The spectrophotometric method has established high hydrolytic stability of reagents in a narrow range of pH values 9–10. The technique has been tested on solutions obtained by studying the adsorption of reagents on chalcopyrite. The correctness of the analysis results was verified by the additive method.

Keywords: spectrophotometry, acetone acylhydrazones, extraction, complex compounds.

УДК 543.422.3

РАСПОЗНАВАНИЕ ОБЪЕКТОВ БЛИЗКОГО СОСТАВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРХИНОЛОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ КАРБОЦИАНИНА Су7-ГИДРАЗИН С 4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

© 2024 г. В. С. Орехов^а, Е. В. Скоробогатов^{а, *}, М. К. Беклемишев^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

*E-mail: skoregy@gmail.com

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 28.06.2024 г.

Принята к публикации 02.07.2024 г.

Работа посвящена развитию флуориметрического варианта метода “отпечатков пальцев”, основанного на проведении индикаторных реакций в присутствии объекта. Наблюдение реакции во времени увеличивает объем получаемой информации по сравнению со статическим вариантом, что позволяет улучшить распознавание объектов, а также проводить количественный анализ. В качестве индикаторной реакции предложено использовать взаимодействие коммерческого карбоцианинового красителя с 4-диметиламинобензальдегидом, приводящее к снижению интенсивности флуоресценции и изменению светопоглощения во времени. Три фторхинолона (моксифлоксацин, левофлоксацин и офлоксацин) селективно изменяют сигнал при концентрациях ≥ 1 мкМ; не мешают другие лекарственные вещества, в том числе другие фторхинолоны. Проведено определение офлоксацина в образцах мочи человека через различное время после приема препарата. Показана возможность использования той же индикаторной реакции для распознавания объектов на примере образцов яблочных соков, вытяжек почв и мяса различной степени свежести. Для обработки данных применяли методы хеометрики, в том числе линейный дискриминантный анализ. Дискриминированы 15 яблочных соков с правильностью 97%, 10 яблочных соков производства 2022 и 2023 гг. (94%), 10 образцов почв (99%), и показана возможность определения свежести мяса на примере пяти образцов.

Ключевые слова: флуоресценция, метод “отпечатков пальцев”, карбоцианины, фторхинолоны, распознавание, ЛДА.

DOI: 10.31857/S0044450224110043, EDN: sxbpld

Каталитические индикаторные реакции для обнаружения неорганических ионов предложены еще в начале XX века [1] и получили развитие в 1930-е гг. [2, 3]. На волне интереса к анализу особо чистых веществ в промышленности в 1960-е гг. Яцимирским написана первая монография по кинетическим методам анализа [4]. Позже появились работы по определению органических соединений, один из первых обзоров на эту тему опубликован в 1970 г. [5]. Кинетические методы стали интенсивно развиваться, в журнале *Analytical Chemistry* каждые два года публиковались обзоры [6], с 1983 по 2007 г. девять раз собирался симпозиум *Kinetics in Analytical Chemistry* [7], защищались докторские

диссертации [8]. Однако ограниченная селективность этих методов, с одной стороны, и развитие хроматографических и спектроскопических методов, с другой, привели к снижению интереса к кинетическим методам в 1990–2000-е гг. Были предприняты попытки соединить кинетические методы с сорбционными [9], а еще раньше — с экстракционными, однако это не переломило ситуации, и интерес к кинетическим методам среди аналитиков снизился. Работы с использованием ферментов, начатые в 1980-х гг. [10], к концу 2010-х гг. также в основном завершились [11].

Ситуация стала меняться с привлечением в аналитическую химию методов машинного

обучения, способных обрабатывать большие массивы данных без отнесения отдельных сигналов (“распознавание образов”). Еще на рубеже XX–XXI вв. получили распространение [12] массивы кросс-селективных колориметрических, а позже и флуоресцентных сенсорных элементов, позволившие детектировать аналиты с использованием хеометрической обработки сигналов [13]. Подобные методы “отпечатков пальцев” получили популярность не только для определения отдельных аналитов, но и для распознавания объектов близкого состава, например выявления подделок, установления производителя и т.п. [14] наряду с методами, основанными на электрохимическом отклике (“электронный нос” [15] и “электронный язык” [16]).

К концу 2010-х гг. специалисты по оптическим сенсорным массивам осознали возможность использования кинетического фактора как дополнительной степени свободы, и стали появляться методики, основанные на проведении относительно медленных индикаторных реакций, информацию о которых собирали в разные моменты времени с последующей хеометрической обработкой данных. В первых работах такого рода использовали катализ наночастицами золота и серебра и фотометрическую регистрацию сигнала [17–20], а затем и другие индикаторные реакции [21, 22], причем эти работы были опубликованы независимо друг от друга. В 2020-х гг. появились работы с флуориметрической регистрацией сигнала [22–28], в том числе в ближней ИК-области [22–27]. “Возвращению в строй” кинетических методов способствовал тот факт, что с привлечением методов обработки многомерных данных перевернулась ситуация с селективностью: последняя стала ненужной и вредной, а неселективность — наоборот, стала полезной для получения откликов на разные компоненты образца. Так недостаток кинетических методов обернулся их достоинством.

Большинство работ, выполненных в области кинетических методов “отпечатков пальцев”, посвящено распознаванию отдельных соединений [17, 19–23, 28, 29], однако начиная с 2020 г. стали появляться публикации, рассматривающие решение практических задач, связанных со сравнением объектов близкого состава. Так, распознавали образцы минеральных вод [18], определяли дозы, полученные облученными продуктами питания [24, 27], распознавали образцы сычужных ферментов [25], моторных масел [26]. Решали и задачи количественного анализа [21, 22, 30].

Итак, за век своего развития кинетические методы прошли путь от обнаружения и определения индивидуальных аналитов до распознавания объектов. Интересна возможность решать задачи обоих типов с помощью одной и той же индикаторной системы, показанная в ряде

первых работ [21, 22]. Возможность использовать одни и те же реакции и как селективные (для определения индивидуальных аналитов), и как кросс-селективные (для распознавания объектов) свидетельствует об определенной универсальности развиваемого подхода.

В предварительных опытах мы обнаружили, что реакция 4-диметиламинобензальдегида с коммерчески доступным гептаметиновым карбоцианиновым красителем, содержащим гидразинную группу, дает селективный отклик на присутствие некоторых фторхинолонов.

Цель данной работы — использование этой реакции как для определения фторхинолонов, так и для распознавания объектов близкого состава, не имеющих в своем составе фторхинолонов (на примере яблочных соков, почвенных вытяжек и мясных экстрактов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. Краситель I (Су-7 гидразид), Cas No. 2183440-61-9, мол. масса 635.7, приобретенный в ООО “Люмипроб Рус” (Россия), растворяли в 95%-ном этаноле (ООО “Брынцалов-А”, Россия) и получали раствор с концентрацией 1 г/л. В день проведения эксперимента готовили коллоидный раствор красителя I путем разбавления исходного раствора водой в 10 раз (0.1 г/л). Другие вещества имели квалификацию х. ч. и ч. д. а. или поступали от Sigma-Aldrich (Германия). Растворы бензальдегидов (4-диметиламинобензальдегид (ДМАБ), 3,5-динитробензальдегид, 4-нитробензальдегид) готовили в этаноле с конечной концентрацией 0.05 М. Растворы модельных аналитов (5 мМ) готовили в воде, дополнительно очищенной на установке Millipore. В работе использовали следующие буферные растворы: соляная кислота (1, 0.1 М), ацетатный (0.1 М), глицинатный (pH 9.4, 10.2), фосфатный (pH 7.4). Мешающие компоненты — KCl, NaNO₃, CaCl₂, MgCl₂, мочевины, креатинин, глюкоза, бычий сывороточный альбумин (БСА) — вводили в систему в концентрациях 0.5–2 мМ. Образцы мочи после приема перорально 200 мг офлоксацина получали от добровольца.

Десять образцов яблочных соков производства 2022 г. и 5 соков 2023 г. приобретали в местной торговой сети. Отбирали по 20 мл соков из исходной упаковки, переносили в полимерные флаконы и замораживали. Из навесок (200 мг) образцов почв (предоставлены доц. Т.А. Поленовой, МГУ) получали водные вытяжки с помощью фосфатно-солевого буферного раствора (5 мл) в течение суток, центрифугировали и хранили при 4°C. Образец свинины приобретали в местном магазине и делили на равные части (3 г), которые хранили при –18°C. Перед использованием образцы размораживали и выдерживали

определенное время при комнатной температуре, затем экстрагировали водой (5 мл) и анализировали экстракт.

Опыты проводили в 96-луночных флуориметрических планшетах (Thermo Scientific Nunc F96 MicroWell, белые, кат. № 136101, США). Флуоресценцию в ближнем ИК-диапазоне в планшетах регистрировали с помощью установки, содержащей светодиодный источник (11 красных светодиодов мощностью 3 Вт с максимумом излучения 660 нм, Minifermer, Москва, Россия) и цифровую фотокамеру (в фотоаппарате Nikon D80 стандартный светофильтр, расположенный перед матрицей, заменили на светофильтр с пропусканием выше 700 нм) [31]. Отражение/поглощение лунок планшета регистрировали с помощью визуализатора Visualizer 2 (Camag, Швейцария).

Методика эксперимента. Для проведения индикаторной реакции красителя I с бензальдегидом в лунке планшета смешивали: 120 мкл воды, 60 мкл модельного аналита, 30 мкл 0.1 г/л красителя I, 60 мкл 1 М HCl для создания кислой среды, 30 мкл 0.05 М ДМАБ (общий объем 300 мкл; конкретные условия указаны в подписях к рисункам; вещества добавляли в лунку в том порядке, в котором они перечислены). Как правило, варьировали только количество добавленных модельных аналитов или других компонентов и объем воды. За начало реакции принимали момент добавления в систему бензальдегида.

За протеканием реакции следили по изменению флуоресценции в ближней ИК-области (с помощью ИК-визуализатора, выдержка 1/60 с) и светопоглощению в видимой области (с помощью визуализатора Camag). Серии изображений планшета регистрировали, как правило, в течение 135 мин, периодически фотографируя реакционные смеси: при времени протекания реакции от 0 до 45 мин – с интервалом 5 мин, от 45 до 135 мин – с интервалом 45 мин (в первой части интервалы короче, так как этот участок более информативен). Фотографии оцифровывали в программе ImageJ, получая усредненные значения интенсивностей по лунке планшета. В случае флуоресценции рассчитывали общую интенсивность каналов R, G и B, а для светопоглощения раскладывали изображение на отдельные каналы, получая свое значение для каждого. Для распознавания объектов проводили по шесть параллельных опытов (кроме образцов мяса – 4 опыта) в одном планшете. Полученные значения интенсивностей каналов поглощения и флуоресценции обрабатывали методом линейного дискриминантного анализа (ЛДА) помощью программного обеспечения XLSTAT (версия 2016.02.28451).

Математическое обеспечение. Нами прописан алгоритм оценки правильности распознавания образцов моделью, построенной по методу

линейного дискриминантного анализа в программе Visual Studio на языке программирования Python с выбором переменных на основе теста MANOVA [32], который позволяет получать значение правильности распознавания образцов и доверительный интервал полученного значения.

Цикл работы алгоритма включал: 1) разделение наблюдений на тренировочный (70%) и валидационный (30%) наборы; 2) определение значимости переменных тренировочного набора по результатам теста MANOVA; 3) разделение тренировочного набора на основной (70% тренировочного набора) и тестовый (30% тренировочного набора); 4) определение необходимого для распознавания числа переменных по результатам предсказания тестового набора на основном при разном числе выбранных переменных; 5) предсказание валидационного набора на тренировочном и получение значения правильности распознавания.

Для выбора переменных и определения их числа (2-я стадия) алгоритм сначала определяет переменную с наибольшей межгрупповой дисперсией и наименьшей внутригрупповой, далее находит вторую переменную, которая совместно с первой увеличивает межгрупповую дисперсию. Последующие переменные аналогичным образом добавляются в набор, по результату теста получается последовательность добавления переменных в набор по их значимости в увеличении дисперсии. Далее определяется необходимое для построения модели ЛДА число переменных (стадии 3 и 4). Для этого необходимо провести предсказание тестового набора на основном при разном числе переменных. По результатам этого этапа получают значения правильности оценки тестового набора для каждого числа использованных переменных, что позволяет выбрать наилучшее число переменных (с наибольшим значением правильности распознавания).

Разработанный алгоритм дает возможность оценивать правильность распознавания образцов моделью ЛДА в автоматическом режиме, получая по результатам n итераций значение правильности распознавания с доверительным интервалом, чего не позволяют коммерческие пакеты, например XLSTAT. Предложенный алгоритм использовали для оценки правильности распознавания соков и почвенных вытяжек с числом валидаций $n = 200$ и доверительной вероятностью $P = 0.95$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор индикаторной реакции. Благодаря гидразинной группе (схема 1) краситель I способен образовывать основание Шиффа в реакции с бензальдегидами, что должно приводить

к получению новой сопряженной структуры, перераспределению электронной плотности и изменению спектральных характеристик красителя. Протестировали три бензальдегида: 4-диметиламинобензальдегид, 3,5-динитробензальдегид и 4-нитробензальдегид.

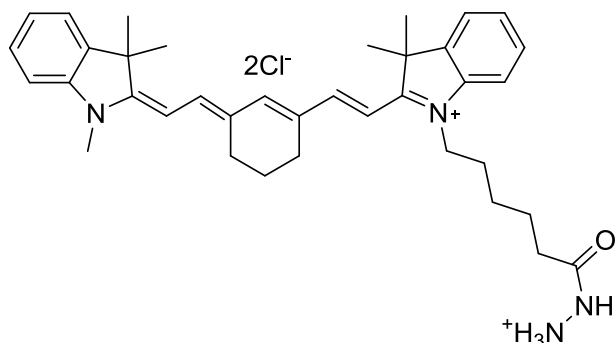


Схема 1. Структура красителя I.

Реакция красителя I с 3,5-динитробензальдегидом или 4-нитробензальдегидом не привела к существенному изменению интенсивности флуоресценции/светопоглощения во времени. В то же время взаимодействие I с ДМАБ в присутствии соляной кислоты или ацетатного буферного раствора показало уменьшение интенсивности флуоресценции, а в среде соляной кислоты — также заметное изменение светопоглощения.

Спектры поглощения и флуоресценции системы краситель I–ДМАБ приведены на рис. 1. Краситель флуоресцирует в ближней

ИК-области спектра (775 нм), однако в водном растворе интенсивность этой полосы снижается, и в реакционной смеси эмиссия на спектрофлуориметре в этой области почти не проявляется (рис. 1а), поэтому флуоресценцию реакционной смеси регистрировали более чувствительным фотографическим методом с помощью ИК-визуализатора (рис. 2). Полоса эмиссии красителя при 530 нм, наблюдаемая в водном растворе (рис. 1а), аналитического значения не имеет. Спектры поглощения системы краситель I–ДМАБ (рис. 1б) показывают уменьшение сигнала со временем. Во всех последующих экспериментах светопоглощение регистрировали также фотографическим методом с помощью визуализатора.

Скрининг по модельным анализам. Индикаторную реакцию проводили в присутствии 25 модельных лекарственных веществ разной природы. Большинство анализатов не влияет на скорость реакции, тогда как в присутствии левофлоксацина флуоресценция падает со временем (рис. 2). Некоторые соединения понижают сигнал уже в начальный момент (цефтазидим, ниацин, анальгин, амикацин), что может объясняться быстрым взаимодействием красителя и лекарственного вещества при смешении растворов, однако описанный эффект не зависит от времени и, соответственно, не мешает определению фторхинолонов. Сигнал левофлоксацина в первые 5 мин неотличим от контрольного, однако затем реакция ускоряется (рис. 3). Аналогичным образом на протекание индикаторной

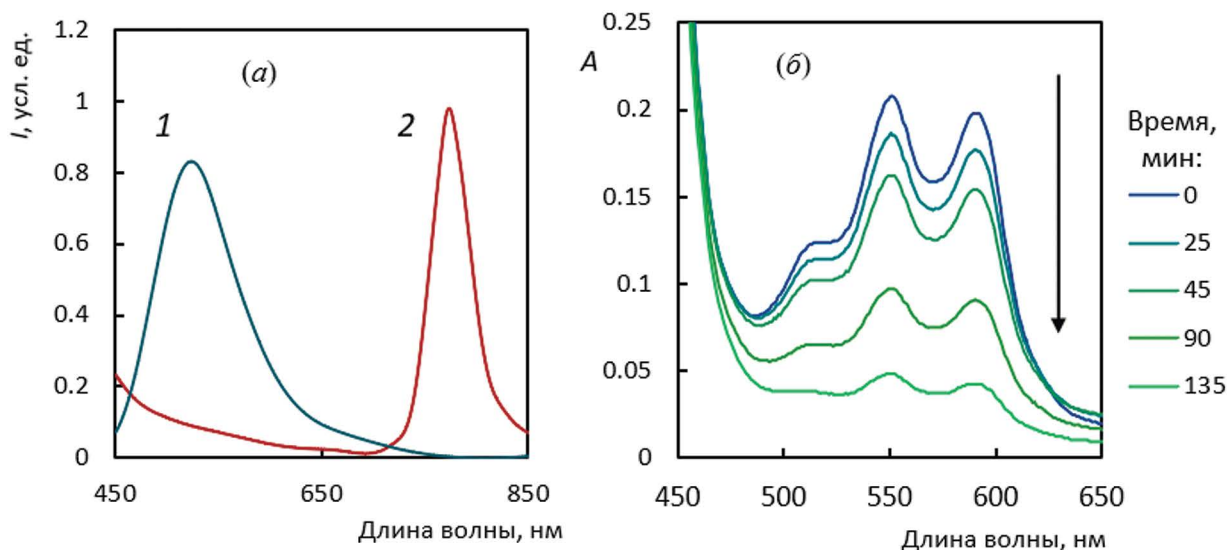


Рис. 1. (а) Спектры флуоресценции: 1 — реакционной смеси непосредственно после смешения реагентов; 2 — красителя I (5 мг/л в этаноле), длина волны возбуждения 435 нм. (б) Спектры поглощения реакционной смеси через различные промежутки времени после начала индикаторной реакции. Условия: 1 мМ оксифлоксацин, 5 мг/л краситель I, 0.1 М HCl, 5 мМ ДМАБ.

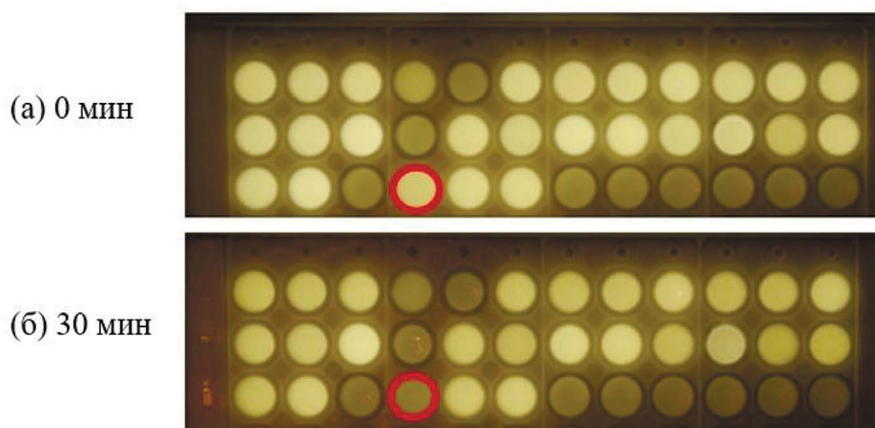


Рис. 2. Фотографии флуоресцирующего планшета с 25 модельными анализитами в ближней ИК-области через 0 (а) и 30 мин (б) от начала протекания индикаторной реакции (в выделенной лунке присутствует левофлоксацин). Условия: 1 мМ модельный анализит, 10 мг/л краситель I, 0.01 М HCl, 5 мМ ДМАБ.

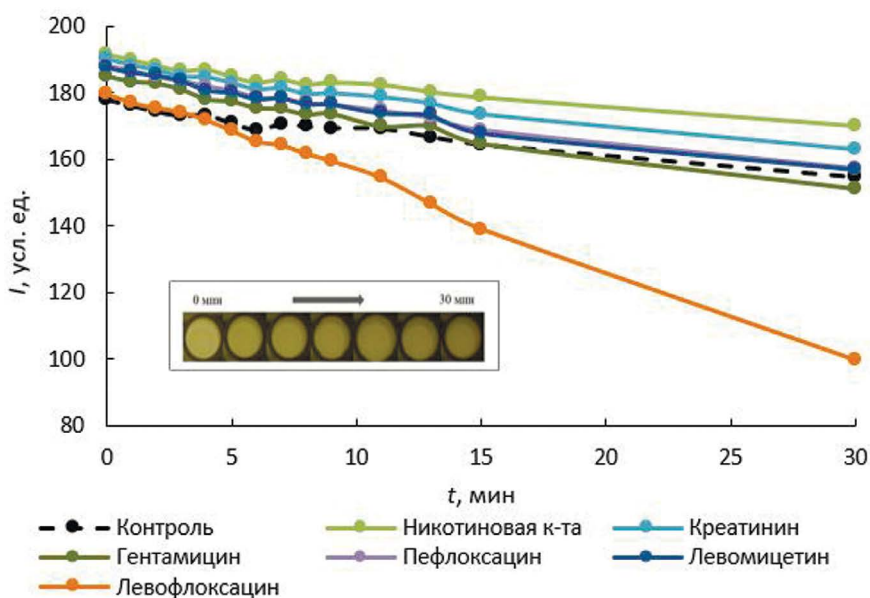


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции красителя I в ближнем ИК-диапазоне (возбуждение при 660 нм) от времени в присутствии модельных анализитов, перечисленных в легенде (контроль — вода). На вставке приведено изображение лунки планшета, содержащей левофлоксацин, для различного времени от начала реакции. Условия: 1 мМ модельный анализит, 10 мг/л краситель I, 0.01 М HCl, 5 мМ ДМАБ.

реакции влияют еще два фторхинолона: моксифлоксацин и офлоксацин. Такая избирательность системы краситель I—ДМАБ—HCl стала основой для разработки методики определения левофлоксацина, офлоксацина и моксифлоксацина.

Определение фторхинолонов. Варьирование концентрации HCl в интервале 0.01–0.2 М показало, что, начиная с концентрации HCl 0.05 М и выше, присутствие фторхинолонов (левофлоксацина, офлоксацина и моксифлоксацина) изменяет не только флуоресценцию, но и светопоглощение реакционной смеси

с наибольшим откликом при 0.2 М HCl. Изменение интенсивности каналов R, G, B во времени приведено на рис. 4 для моксифлоксацина; можно видеть, что с увеличением концентрации антибиотика тушение флуоресценции ускоряется (рис. 4а), изменяются также интенсивности каналов светопоглощения (рис. 4б–г). В дальнейшем для построения градуировочных зависимостей использовали не только флуоресценцию, но и светопоглощение (интенсивность канала B). В качестве аналитического сигнала использовали эффективную оптическую плотность — отрицательный

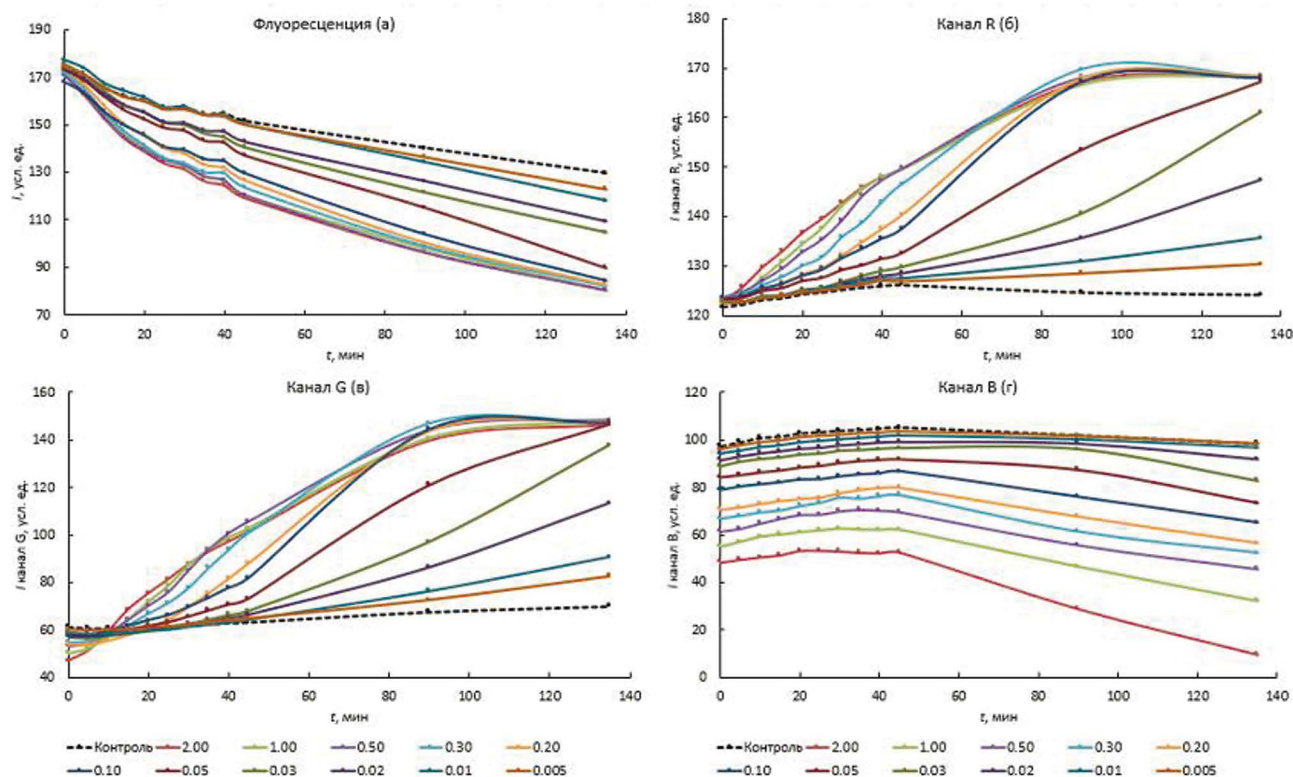


Рис. 4. Зависимости интенсивности флуоресценции красителя I (а) и его светопоглощения на каналах R, G, В (б)–(г) от времени для разных количеств моксифлоксацина (мМ). Условия: 10 мг/л краситель I, 0.2 М HCl, 5 мМ ДМАБ.

десятичный логарифм отношения интенсивности для лунки с аналитом I к лунке с контролем I_0 (1):

$$A_{эфф} = -\lg \frac{I}{I_0}. \quad (1)$$

Как видно из рис. 4, разные каналы чувствительны к фторхинолону в различных концентрационных диапазонах. В соответствии с этим градуировочные зависимости строили для светопоглощения и флуоресценции в разных диапазонах, перекрывающих область концентраций от 5×10^{-6} до 2×10^{-3} М (табл. 1).

Аналогично градуировочные зависимости построили для левофлоксацина и офлоксацина, а общие диапазоны определяемых содержаний для всех трех фторхинолонов, составленные из линейных диапазонов по отдельным каналам, приведены в табл. 2. Также показана возможность определения моксифлоксацина и левофлоксацина на фоне других фторхинолонов, не дающих сигнала в исследуемой индикаторной реакции (на примере пефлоксацина) в том же концентрационном диапазоне (табл. 2). В случае присутствия двух или более соединений из этой группы (левофлоксацина, офлоксацина и моксифлоксацина) возможно только их суммарное определение.

Мешающее влияние других веществ изучали на примере определения левофлоксацина. В качестве мешающих компонентов изучали основные компоненты мочи и ряд модельных аналитов, в том числе другие фторхинолоны. Мешающие компоненты вводили в систему и регистрировали их влияние на интенсивность флуоресценции и светопоглощения. При введении мешающих компонентов наблюдали относительный сдвиг интенсивностей от контрольного опыта во всем интервале времени без изменения скорости протекания реакции, вследствие чего усредняли влияние по времени. Для этого рассчитывали относительное среднее отклонение отношения интенсивностей каналов и контрольного опыта I/I_k , где I – интенсивность канала лунки планшета с левофлоксацином и мешающим компонентом, I_k – интенсивность канала лунки планшета с левофлоксацином контрольного опыта (без мешающего компонента). Наибольшее влияние на сигнал флуоресценции оказывают БСА, мочевины, CaCl_2 и ципрофлоксацин (рис. 5). В то же время влияние этих компонентов на каналы светопоглощения незначительно; использование для построения градуировочных зависимостей канала R позволяет снизить влияние всех компонентов до 2–4%, для каналов G и B влияние составляет 2–8%.

Таблица 1. Характеристики градуировочных зависимостей для определения моксифлоксацина (x – концентрация, М; y – эффективная оптическая плотность (формула 1) при времени, указанном в таблице)

Канал	Уравнение градуировочной зависимости	Линейный диапазон, М	Время протекания реакции, мин	Коэффициент детерминации, R^2
Флуоресценция	$y = 79x + 0.06$	$1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$	45	0.97
	$y = 2.8 \times 10^3x + 0.01$	$5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-5}$	135	0.98
Светопоглощение (В)	$y = 2.0 \times 10^3x + 0.14$	$1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$	90	0.98
	$y = 1.2 \times 10^3x + 0.002$	$5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$	25	0.997

Определение офлоксацина в моче. Для изучения влияния офлоксацина на протекание индикаторной реакции в присутствии мочи использовали четыре пробы мочи добровольца: первая – до приема офлоксацина и три пробы – через 7, 9 и 24 ч после перорального приема 200 мг офлоксацина соответственно. Как и в предыдущем разделе, построили градуировочные зависимости содержания офлоксацина от интенсивности флуоресценции и светопоглощения в матрице мочи до приема антибиотика. Несмотря на введение в систему мочи, характер индикаторной реакции и ее отклик на офлоксацин не изменились, диапазон определяемых концентраций составил $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ М. Для определения содержания офлоксацина в моче после приема 200 мг антибиотика использовали

Таблица 2. Концентрационные диапазоны определения фторхинолонов (содержат несколько линейных участков, см. табл. 1)

Аналит	Диапазон определяемых концентраций, М
Моксифлоксацин	$5 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-3}$
Моксифлоксацин + 1 мМ пефлоксацина	$5 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-3}$
Лев офлоксацин	$1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$
Лев офлоксацин + 0.33 мМ пефлоксацина	$1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$
Офлоксацин	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$

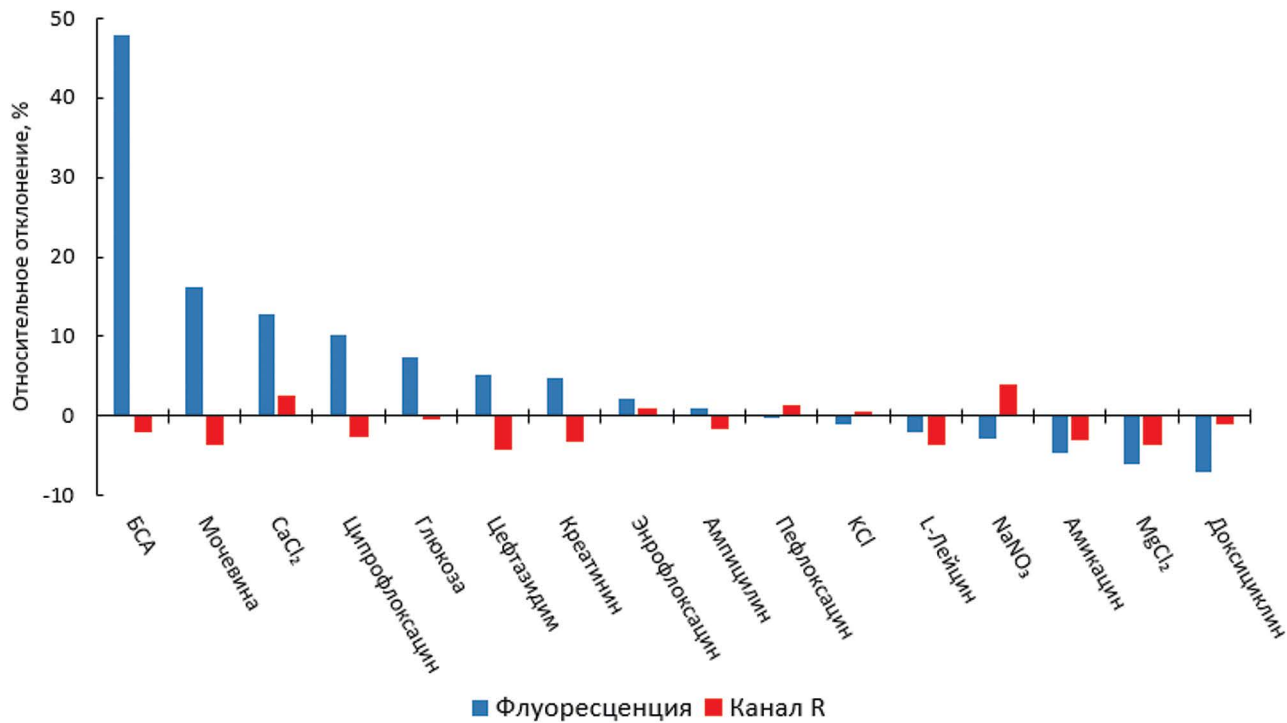


Рис. 5. Относительное отклонение интенсивностей флуоресценции и светопоглощения (канал R) при введении мешающих компонентов в систему краситель I–ДМАБ–0.2 М HCl–левофлоксацин.

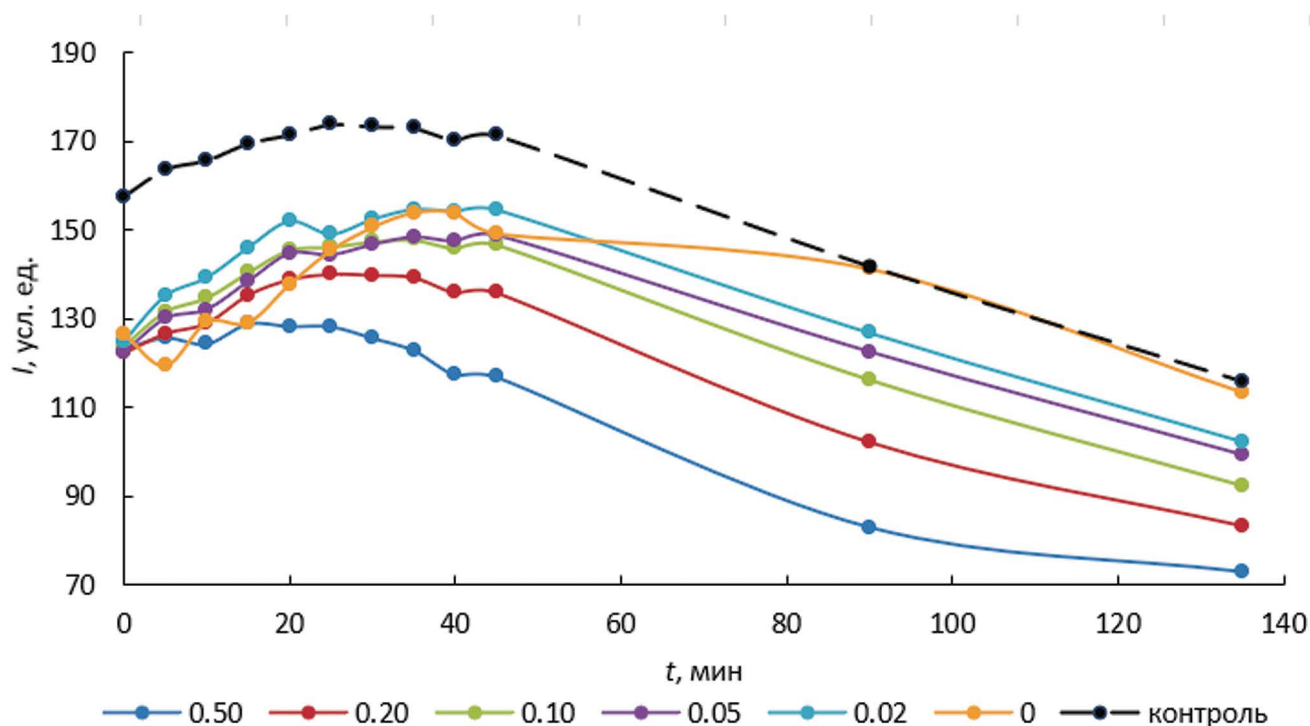


Рис. 6. Зависимости интенсивности флуоресценции красителя I от времени при добавлении указанных концентраций офлоксацина в присутствии мочи, полученной через 9 ч после приема 200 мг офлоксацина (контроль — моча до приема офлоксацина). Условия: 60 мкл мочи, 10 мг/л краситель I, 0.2 М HCl, 5 мМ ДМАБ.

метод добавок. На примере образца, взятого через 9 ч после приема, показано, что добавка офлоксацина ускоряет тушение флуоресценции, что хорошо заметно при времени 90–135 мин от начала реакции (рис. 6).

Для определения офлоксацина методом добавок использовали сигналы при 90 или 135 мин, строя зависимость эффективной оптической плотности от концентрации добавки. По пересечению линии тренда с осью абсцисс находили содержание офлоксацина в лунке. По результатам измерения светопоглощения проводили аналогичные расчеты и получали содержания аналита, после чего эти значения вместе со значением, полученным по результатам флуоресценции, усредняли. Итоговое содержание офлоксацина в образце через 9 ч после приема антибиотика — 0.21 ± 0.07 мг/л ($n = 4$, $P = 0.95$). Для проверки правильности результата регистрировали собственную флуоресценцию офлоксацина при возбуждении длинами волн 254 и 366 нм, проводя аналогичные расчеты по методу добавок. Результат определения по собственной флуоресценции офлоксацина для образца через 9 ч после приема антибиотика составил 0.21 ± 0.08 мг/л, что сходится с содержанием, полученным по предлагаемой методике. Аналогичные расчеты проводили для всех проб мочи (через 7, 9 и 24 ч после приема), результаты приведены в табл. 3.

Во всех случаях можно говорить о правильном определении офлоксацина предлагаемым способом.

Распознавание объектов близкого состава. Целью работы было изучение возможности применения одной и той же индикаторной реакции как для селективного определения отдельных веществ, так и для решения задач, требующих кросс-селективности (распознавание образцов яблочных соков, почв и мяса). Использовали индикаторную реакцию, с помощью которой определяли концентрацию офлоксацина в моче (краситель I—ДМАБ—0.2 М HCl). Для каждого объекта получали кинетические кривые

Таблица 3. Результаты (мг/л) определения офлоксацина в пробах мочи после приема 200 мг препарата (индикаторная реакция: $n = 4$, $P = 0.95$; собственная флуоресценция: $n = 2$, $P = 0.95$)

Время отбора образца, ч	По предлагаемой методике	По собственной флуоресценции
7	0.22 ± 0.03	0.25 ± 0.06
9	0.21 ± 0.07	0.21 ± 0.08
24	0.11 ± 0.04	0.12 ± 0.02

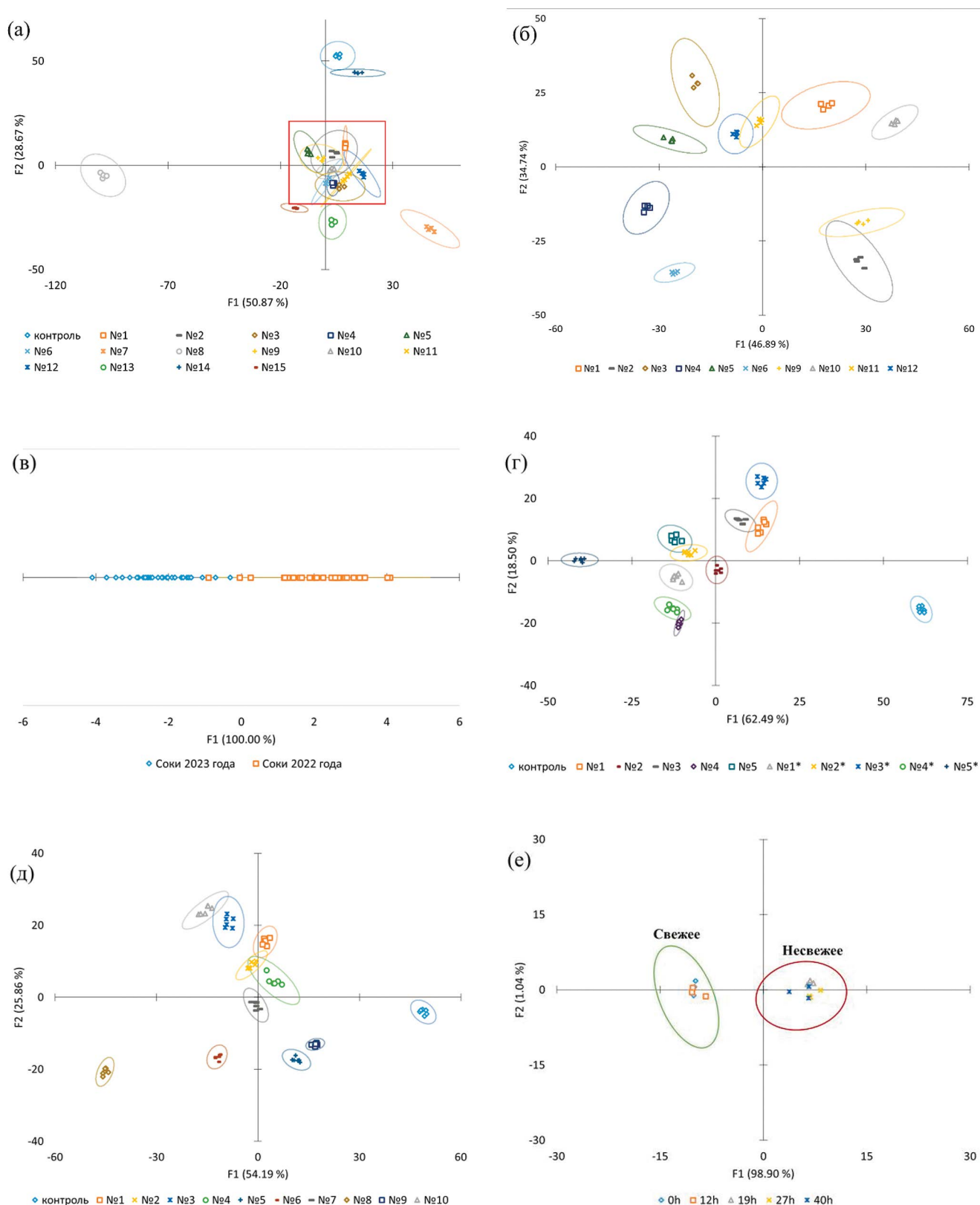


Рис. 7. Графики счетов линейного дискриминантного анализа: (а) 15 образцов яблочных соков производства 2022 г.; (б) 10 образцов яблочных соков производства 2022 г. из группы, выделенной квадратом на рис. 7а; (в), (г) 10 образцов яблочных соков производства 2022 и 2023 гг. (по 5 образцов); (д) 10 почвенных вытяжек; (е) 5 вытяжек из мяса различной степени свежести (указано время хранения образца при комнатной температуре). Условия: (а)–(г) 120 мкл сока; (д) 120 мкл вытяжки почвы; (е) 100 мкл водной вытяжки мяса; везде: 10 мг/л краситель I, 0.2 М HCl, 5 мМ ДМАБ.

флуоресценции и светопоглощения, аналогичные приведенным на рис. 4, однако близкий состав объектов не позволял делать выводы об их сходстве или различии при визуальном анализе кинетических кривых, поэтому полученные данные обрабатывали методом линейного дискриминантного анализа.

Для распознавания яблочных соков использовали 15 образцов производства 2022 г. и 5 образцов 2023 г. В первой серии опытов проводили дискриминацию 15 индивидуальных образцов 2022 г. (рис. 7а). Образцы № 7, 8, 13, 14, 15 и контрольный образец в наибольшей степени влияют на сигнал, что говорит о возможности отличить их от остальных образцов (№ 1–6 и 9–12), точки которых выделены прямоугольником. Для повышения дискриминирующей способности системы данные для этих образцов обрабатывали отдельно (рис. 7б), что позволило разделить 15 образцов сока на 13 индивидуальных групп, 5 групп на первом графике и 8 групп на втором.

Во второй серии опытов распознавали 5 образцов соков 2022 г. и 5 образцов 2023 г. Визуальное представление дискриминации образцов на две группы (рис. 7в) показывает явное различие двух групп соков разного времени производства (независимо от бренда), хотя правильность распознавания по результатам валидации (табл. 4) составляет только 80%. В то же время распознавание 10 индивидуальных брендов для этой же серии опытов возможно с правильностью 94% (рис. 7в, г). Такое различие значений правильности можно связать с особенностями работы алгоритма ЛДА: в случае двух групп число новых независимых переменных составляет $n - 1 = 1$ (n – число групп), в результате дискриминация происходит по одной координате, тогда как для дискриминации на 10 индивидуальных групп алгоритм использует 9 координат, что значительно увеличивает дискриминирующую способность системы.

Для водных вытяжек почв проведен эксперимент по индивидуальному распознаванию. На графике счетов ЛДА (рис. 7д) в координатах F1–F2 представлено разделение образцов почв и контрольного образца на 6 индивидуальных групп и две группы (из двух и трех образцов). Правильность распознавания составляет 99%, столь высокое значение объясняется дискриминацией образцов в других координатах (F3–F9).

Последним объектом исследования стали образцы водных вытяжек мяса (свинины). Получено 15 водных вытяжек образцов, хранившихся в течение 0, 12, 19, 27, 40 ч при комнатной температуре в трех параллельных опытах. Обнаружено, что образцы мяса при времени хранения 19, 27 и 40 ч вызывают значительное разгорание флуоресценции; светопоглощение в этом случае не представляет интереса, так как на этот сигнал существенно влияет матрица вытяжки. Обработка данных флуоресценции показала возможность распознавания степени свежести мяса (рис. 7е). Для подтверждения результатов распознавания регистрировали также органолептические параметры образцов: образец через 12 ч имел легкий запах без видимых признаков порчи, образцы при 19, 27 и 40 ч хранения имели неприятный запах и темный цвет.

Кинетический метод “отпечатков пальцев” предполагает получение большего объема данных, чем статические методы, что в случае распознавания можно использовать для повышения дискриминирующей способности системы, а в случае определения – для повышения его селективности. Для применения в кинетическом методе предложена новая индикаторная реакция (взаимодействие карбоцианинового красителя и 4-диметиламинобензальдегида), пригодная как для определения отдельных соединений, так и для распознавания объектов близкой природы. Показана возможность определения трех фторхинолонов, в том числе в биологических матрицах, без пробоподготовки, селективно по отношению к другим лекарственным веществам, в том числе другим фторхинолонам; диапазон определяемых концентраций отвечает потребности анализа реальных объектов. Несмотря на высокую селективность индикаторной реакции к фторхинолонам, система может быть использована для распознавания объектов, что можно объяснить различными механизмами влияния компонентов образца на протекание реакции. Представленные результаты свидетельствуют о высоком потенциале кинетического метода “отпечатков пальцев”.

Таблица 4. Результаты оценки правильности распознавания образцов яблочных соков и почвенных вытяжек

Яблочные соки			Почвы
индивидуальные образцы 2022 г. (15 шт.)	индивидуальные образцы 2022 г. (5 шт.) и 2023 г. (5 шт.)	группы образцов 2022 г. (5 шт.) и 2023 г. (5 шт.)	индивидуальные образцы (10 шт.)
97.0 ± 0.6%	94.6 ± 0.6%	80.3 ± 1.2%	99.1 ± 0.3%

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проводилось при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00330-П).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Все исследования проводились в соответствии с принципами биомедицинской этики, изложенными в Хельсинкской декларации 1964 г. и последующих поправках к ней. Имеется одобрение Комиссии по биоэтике МГУ (заявка №31-ч, протокол заседания Комиссии №161-д-з от 18.04.2024). Участник исследования дал добровольное письменное информированное согласие после получения разъяснений о характере предстоящего исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curtman L.J., Rothberg P. Application of the "glow reaction" to the qualitative detection of the platinum metals // J. Am. Chem. Soc. 1911. V. 33. P. 718. <https://doi.org/10.1021/ja02218a010>
2. Feigl F., Fränkel E. Beiträge zur analytischen verwertung von katalysen-reaktionen // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1932. V. 65. P. 539. <https://doi.org/10.1002/cber.19320650407>
3. Szebellédy L., Bárfay M. Mangannaehweis mittels katalyse // Z. Anal. Chem. 1936. V. 106. P. 408. <https://doi.org/10.1007/BF01376681>
4. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия. 1967. 200 с.
5. Дружинин А.А. Кинетические методы анализа органических соединений // Журн. Всес. хим. о-ва им. Менделеева. 1970. Т. 15. С. 529.
6. Crouch S.R., Scheeline A., Kirkor E.S. Kinetic determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 53. <https://doi.org/10.1021/a1000004b>
7. Palleschi G. Kinetics in analytical chemistry // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 381 P. 1321. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3128-1>
8. Муштакова С.П. Теория действия и применение органических редокс-реагентов ряда дифениламина в спектрофотометрическом анализе: Дис. ... докт. хим. наук. Саратов, 1987. 400 с.
9. Беклемишев М.К. Новые индикаторные системы в кинетических методах анализа. Сорбционно-кинетический метод. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2011. 367 с.
10. Шеховцова Т.Н. Ферментативные методы анализа: Определение эффикторов гидролаз и оксидоредуктаз. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1996. 335 с.
11. Веселова И.А. Оптические сенсорные системы на основе пероксидазы для определения органических биологически активных веществ. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2018. 272 с.
12. Dickinson T., White J., Kauer J., Walt D.R. A chemical-detecting system based on a cross-reactive optical sensor array // Nature. 1996. V. 382. P. 697. <https://doi.org/10.1038/382697a0>
13. Anzenbacher P., Palacios M.A. Array-based sensors / Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications. 1st Ed. / Eds. Wang B., Anslyn E.V. John Wiley & Sons, 2011. 544 p.
14. Sádecká J., Tóthová J. Fluorescence spectroscopy and chemometrics in the food classification – a review // Czech. J. Food Sci. 2007. V. 25. P. 159. <http://doi.org/10.17221/687-CJFS>
15. Askim J.R., Mahmoudia M., Suslick K.S. Optical sensor arrays for chemical sensing: The optoelectronic nose // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 8649. <https://doi.org/10.1039/C3CS60179J>
16. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Электронный язык: химические сенсорные системы для анализа водных сред // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. С. 2532. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120335>
(Vlasov Y.G., Legin A.V., Rudnitskaya A.M. Electronic tongue: Chemical sensor systems for analysis of aquatic media // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. P. 2532. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120335>)
17. Yang J., Lu Y., Ao L., Wang F., Jing W., Zhang S., Liu Y. Colorimetric sensor array for proteins discrimination based on the tunable peroxidase-like activity of AuNPs-DNA conjugates // Sens. Actuators B. 2017. V. 245. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.119>
18. Shariati-Ra M., Mozaffari Y. Water discrimination based on the kinetic variations of AgNP spectrum // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 34459. <http://doi.org/10.1039/D0RA06000C>
19. Liu L., Zhang L., Liang Y. A simple visual strategy for protein detection based on oxidase-like activity of silver nanoparticles // Food Anal. Methods. 2021. V. 14. P. 1852. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02011-6>
20. Wang F., Na N., Ouyang J. Particle-in-a-frame gold nanomaterials with an interior nanogap-based sensor array for versatile analyte detection // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 4520. <https://doi.org/10.1039/D1CC01094H>
21. Wang L., Hu Z., Wu S., Pan J., Xu X., Niu X. A peroxidase-mimicking Zr-based MOF colorimetric sensing array to quantify and discriminate phosphorylated proteins // Anal. Chim. Acta. 2020. V. 1121. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.073>
22. Степанова И.А., Лебедева А.Н., Шик А.В., Ско-робогатов Е.В., Беклемишев М.К. Распознавание

- и определение сульфаниламидов методом ближней ИК-флуориметрии по их влиянию на скорость каталитического окисления карбоцианинового красителя пероксидом водорода // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. С. 1397.
<https://doi.org/10.1134/S1061934821120121>. (Stepanova I.A., Lebedeva A.N., Shik A.V., Skorobogatov E.V., Beklemishev M.K. Recognition and determination of sulfonamides by near-IR fluorimetry using their effect on the rate of the catalytic oxidation of a carbocyanine dye by hydrogen peroxide // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. P. 1397.
<https://doi.org/10.1134/S1061934821120121>)
23. Shik A.V., Stepanova I.A., Doroshenko I.A., Podrugina T.A., Beklemishev M.K. Carbocyanine-based fluorescent and colorimetric sensor array for the discrimination of medicinal compounds // Chemosensors. 2022. V. 10. P. 88.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10020088>
24. Shik A.V., Skorobogatov E.V., Bliznyuk U.A., Chernyaev A.P., Avdyukhina V.M., Borschegovskaya P.Y., et al. Estimation of doses absorbed by potato tubers under electron beam or X-ray irradiation using an optical fingerprinting strategy // Food Chem. 2023. V. 414. Article 135668.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135668>
25. Shik A.V., Stepanova I.A., Doroshenko I.A., Podrugina T.A., Beklemishev M.K. Carbocyanine-based optical sensor array for the discrimination of proteins and rennet samples using hypochlorite oxidation // Sensors. 2023. V. 23. P. 4299.
<https://doi.org/10.3390/s23094299>
26. Pypin A.A., Shik A.V., Stepanova I.A., Doroshenko I.A., Podrugina T.A., Beklemishev M.K. A reaction-based optical fingerprinting strategy for the recognition of fat-soluble samples: Discrimination of motor oils // Sensors. 2023. V. 23. P. 7682.
<https://doi.org/10.3390/s23187682>
27. Shik A.V., Sobolev P.V., Zubritskaya Y.V., Baytler M.O., Stepanova I.A., Chernyaev A.P., et al. Rapid testing of irradiation dose in beef and potatoes by reaction-based optical sensing technique // J. Food Compos. Anal. 2024. V. 127. Article 105946.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105946>
28. Liu C., Qian Z., Chen Z. A dual channel fluorescence tongue for catechin recognition based on the MnO₂ nanorods–Amplex Red–o-phenylenediamine reaction system // Anal. Methods. 2023. V. 15. P. 6476.
<https://doi.org/10.1039/D3AY01748F>
29. Jing W., Shi Q., Zheng M., Yang Y., Qiang S., Jia Z., et al. Smartphone-assisted nanozyme sensor array constructed based on reaction kinetics for the discrimination and identification of phenolic compounds // Anal. Chim. Acta. 2024. V. 1287. Article 342133.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342133>
30. Pargari M., Marahel F., Goodajdar B.M. Kinetic spectrophotometric method and neural network model application for the quantitation of epinephrine by starch-capped AgNPs sensor in blood and urine // J. Anal. Chem. 2022. V. 77. P. 484.
<https://doi.org/10.1134/S1061934822040074>
31. Захаренкова С.А., Лебедева М.И., Лебедева А.Н., Дорошенко И.А., Кривцов Г.Г., Ежов А.А., Подругина Т.А., Беклемишев М.К. Средства визуализации доставки лекарственных веществ с использованием анионированных хитозанов / Сб. тезисов 5-й Российской конференции по медицинской химии с международным участием “МедХим-Россия 2021”. Волгоградский государственный медицинский университет, 2021. С. 432.
<https://doi.org/10.19163/MedChemRussia2021-2021-432>
32. XLSTAT-Pro. User’s manual. Addinsoft, 2003. P. 124.
<https://www.xlstat.com/en/solutions/features/discriminant-analysis-da> (20.04.2024).

RECOGNITION OF OBJECTS OF SIMILAR COMPOSITION AND DETERMINATION OF FLUOROQUINOLONES USING THE REACTION OF CARBOCYANINE Cy7-HYDRAZINE WITH 4-DIMETHYLAMINO BENZALDEHYDE

V. S. Orekhov^a, E. V. Skorobogatov^{a,*}, M. K. Beklemishev^a

^a*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry
Moscow, Russia*

**E-mail: skoregy@gmail.com*

Abstract. The study is devoted to the development of a fluorimetric version of the “fingerprint” method based on conducting indicator reactions in the presence of an object. Observing the reaction over time increases the amount of information received compared to the static version, which allows for improved object recognition, as well as quantitative analysis. As an indicator reaction, it is proposed to use the interaction of a commercial carbocyanine dye with 4-dimethylaminobenzaldehyde, which leads to a decrease in the intensity of fluorescence and a change in light absorption over time. Three fluoroquinolones (moxifloxacin, levofloxacin and ofloxacin) selectively alter the signal at concentrations $\geq 1 \mu\text{M}$; other medicinal substances, including other fluoroquinolones, do not interfere. Ofloxacin was determined in human urine samples at different times after taking the drug. The possibility of using the same indicator reaction for object recognition is shown on the example of samples of apple juices, soil extracts and meat of varying degrees of freshness. Chemometrics methods, including linear discriminant analysis, were used to process the data. 15 apple juices were discriminated with 97% accuracy, 10 apple juices produced in 2022 and 2023 (94%), 10 soil samples (99%), and the possibility of determining the freshness of meat was shown using the example of five samples.

Keywords: fluorescence, fingerprint method, carbocyanins, fluoroquinolones, recognition, LDA.

УДК 543.427.4 + 543.442.2 + 631.879.32

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПЫЛЕВЫБРОСАХ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2024 г. З. А. Темердашев^{а, *}, Э. Г. Рядно^а, Л. В. Васильева^а, А. Г. Абакумов^а,
А. М. Васильев^а

^аКубанский государственный университет
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Россия
*E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 29.05.2024 г.

Работа посвящена особенностям определения цинка в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства, использующего для переработки металлолом. Рентгенофазовым, энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом (ЭДРФА) и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) установили элементный и фазовый (оксид и феррит цинка, галит, сильвин и магнетит) составы пылевых выбросов газоочистки, с учетом которых разработали схему анализа. Разработанная методика экспрессного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка в пылевых выбросах газоочистки предусматривает построение градуировочной зависимости с коррекцией матричных эффектов. Относительное отклонение при определении цинка методом ЭДРФА с учетом матричной коррекции составило 2.1%, АЭС-ИСП – 2.5%. Методику определения цинка опробовали на реальных образцах пылевых выбросов газоочистки.

Ключевые слова: цинк, пылевые выбросы газоочистки, фазовый и элементный анализ.

DOI: 10.31857/S0044450224110056, EDN: swyggz

Пылевые выбросы газоочистки сталеплавильного цеха электрометаллургических производств содержат ряд полезных компонентов, являющихся ценным сырьем, представляют интерес для разработки технологий выделения железа, цинка и других компонентов [1–4]. Среди технологий переработки металлургической пыли при извлечении цинка наиболее распространен способ испарения-конденсации [3]. Для оптимизации условий утилизации в этом случае необходим контроль содержания цинка как основного и наиболее ценного элемента пылевых выбросов газоочистки. В образцах с массовой долей цинка от 20 до 67% аналит определяют комплексометрически, при этом мешающее влияние Pb, Fe, Mn и Al устраняют осаждением их труднорастворимых соединений, а Cu, Cd и следов Al – маскировкой комплексообразователями [5], однако данная методика представляется весьма трудоемкой, продолжительной и материалоемкой.

Концентрации основных элементов в металлургических отходах устанавливают преимущественно методом атомно-эмиссионной

спектроскопии после их кислотного разложения [1, 2, 6–8]. Сложный фазовый состав и присутствие силикатов в таких отходах требуют применения для их разложения смеси соляной, азотной и плавиковой [1, 7, 8], а в некоторых случаях хлорной, плавиковой и азотной кислот [6]. Продолжительность подготовки проб к анализу при этом достигает 9 ч [1], что не в полной мере отвечает требованиям промышленного производства.

Экспрессный контроль компонентного состава можно проводить методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), но обеспечение достоверности результатов возможно только с учетом влияния матрицы образцов на аналитический сигнал аналита. При анализе образцов промышленных продуктов металлургических отходов методом РФА возможно значительное взаимное влияние Pb, Zn и Fe на интенсивность их спектральных линий, обусловленное эффектами избирательного поглощения аналитических линий определяемых элементов [9]. Такого рода взаимные влияния в РФА принято учитывать уравнениями коррекции матричных эффектов

[10–12]. Для РФА промышленных образцов металлургического производства применяют волновые спектрометры [3, 12–14], электронные микроскопы, оснащенные специальной приставкой [15, 16], или портативные анализаторы [3]. Реже применяют стационарные энергодисперсионные спектрометры. Количественный анализ при этом, как правило, проводят по градуировочным зависимостям, построенным с использованием аттестованных образцов [3, 12], а также различных методических подходов [12]. Подготовка образцов к анализу заключается в изготовлении таблеток прессованием смеси порошковых образцов и связующего вещества, преимущественно борной кислоты [3].

Цель настоящей работы – разработка экспрессной методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения цинка в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства, включающей учет вещественных форм компонентов, входящих в отходы производства, использующего в качестве исходного сырья для переработки металлолом. При исследовании фазового состава и разработке методики определения цинка использовали пылевые выбросы газоочистки Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ), г. Абинск Краснодарского края.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Экспериментальные исследования проводили с учетом предоставленных центральной заводской лабораторией АЭМЗ данных по элементному составу пылевых выбросов газоочистки за 2017–2022 гг. Диапазоны

содержаний элементов в пылевых выбросах газоочистки АЭМЗ в указанный период составляли, мас. %: Zn и Fe 12–30; Cl и Na 5–15; Mn, S, Si, Ca, Pb, K и Mg 1–5; Al, Cu, Cr, P и Cd 0.1–1; Ti, Sn, Ba, Ni, Sr, Rb и Br 0.01–0.1. Исследовали реальные образцы пылевых выбросов газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ, образовавшиеся при выплавке сталей марок Ст3 и Ст5, отобранные в период с 11 по 15 ноября 2022 г. В точке отбора пылевых выбросов газоочистки температура составляла 1200°C, а на фильтре – 70°C.

Рассматривали возможность применения государственных стандартных образцов ГСО ОСО 33-94 “Пылевые выбросы электросталеплавильные” для проведения исследований, однако аттестованное содержание цинка в первом стандартном образце составляет 0.2, во втором – 0.59 мас. %, а диапазон определяемых концентраций аналита в исследуемых образцах – 12.1–32.0 мас. %, что не подходит для наших целей. По содержанию цинка к исследуемым образцам ближе стандартный образец цинкового концентрата (А1561х), в котором концентрация аналита составляет 43.4 мас. %, однако состав матрицы в нем существенно отличается от пылевых выбросов газоочистки. В связи с этим для экспериментальных исследований готовили порошковые модельные смеси на основе оксидов Zn, Fe, Si, Pb, Mn, Ca и Mg, а также сульфата калия и хлоридов натрия и калия (табл. 1). Матричный состав модельных смесей, сформированный по данным центральной заводской лаборатории АЭМЗ, учитывал содержания элементов в реальных пылевых выбросах газоочистки.

Оксиды Zn, Fe и Ca предварительно прокачивали 3 ч при 900°C для удаления химически

Таблица 1. Компонентный состав модельных смесей

Компонент модельной смеси	Доля компонента в модельной смеси, мас. %							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
ZnO, в том числе Zn	15.07	20.00	24.97	29.95	34.95	39.86	22.97	21.00
	12.1	16.1	20.1	24.1	28.1	32.0	18.5	16.9
Fe ₂ O ₃ , в том числе Fe	66.96	55.87	44.95	33.96	22.96	14.36	26.94	30.00
	46.8	39.1	31.4	23.8	16.1	10.0	18.8	21.0
NaCl	6.08	8.00	9.98	12.01	13.99	26.75	37.94	31.59
KCl	1.51	2.01	2.52	2.99	3.57	—	—	—
K ₂ SO ₄	3.03	4.02	4.98	5.99	7.02	1.00	2.01	3.30
SiO ₂	2.01	2.70	3.30	4.01	4.70	1.01	2.01	3.01
PbO ₂	0.91	1.34	1.76	2.07	2.30	4.99	2.06	3.79
Mn ₂ O ₃	0.92	1.30	1.70	2.02	2.30	1.02	2.05	2.01
CaO	3.01	4.05	5.03	6.00	7.00	7.70	2.03	2.01
MgO	0.52	0.71	0.81	1.01	1.20	3.32	2.02	3.30

связанной воды. Остальные реактивы предварительно сушили 24 ч при 105°C для удаления сорбционной влаги. Общая масса каждой приготовленной смеси составляла 10 г. Готовили восемь смесей различного состава из реактивов, которые гомогенизировали 30 мин в агатовой ступке с добавлением 30 мл гексана. После испарения растворителя смеси измельчали в течение еще 20 мин, затем сушили до постоянной массы при 105°C.

Для таблетирования исходных образцов перед РФА использовали борную кислоту х. ч. (Вектон, Россия) и органическое связующее вещество Wax (BGV Lab, Германия). Модельные порошковые смеси готовили из реактивов квалификации х. ч. и ос. ч.

При определении цинка методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) строили градуировочные зависимости с использованием стандартных образцов Zn, Fe, Na и K (Inorganic Ventures, США). Растворы готовили на деионизованной воде с максимальным удельным сопротивлением 18.2 МΩ/см, полученной на установке для субдистилляции DuoPUR (Milestone, Италия). Для разложения образцов пылевых выбросов газоочистки и модельных смесей использовали азотную ос. ч., соляную х. ч. и плавиковую ос. ч. кислоты.

Оборудование. Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu (Япония). Условия проведения съемки: излучение — $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ — 1.54 Å, 40 кВ, 30 мА, скорость съемки 1 град/мин. Пики на дифрактограммах идентифицировали с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

Элементный анализ пылевых выбросов газоочистки проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Флуоресцентное излучение возбуждалось рентгеновской трубкой с родиевым анодом при напряжении 50 кВ и токе 100 мкА, время экспозиции измерений в вакууме 100 с, диаметр облучаемой зоны — 10 мм. Для обработки полученных данных применяли программное обеспечение DXP-700E, версия 1.0. Градуировочные зависимости строили с использованием линии рентгеновского характеристического излучения $\text{ZnK}\alpha_{1,2}$ (8.63 кэВ), диапазон интегрирования аналитического сигнала цинка 8.44–8.84 кэВ.

АЭС-ИСП-анализ образцов проводили на спектрометре iCAP 7400 (Thermo Scientific, США). Оптимальные операционные характеристики и параметры работы спектрометра были следующими: мощность высокочастотного

генератора 1150 Вт; скорость потока аргона, несущего аэрозоль 0.6 дм³/мин; скорость вспомогательного потока аргона 0.5 дм³/мин; скорость охлаждающего потока аргона 12 дм³/мин и спектральная линия Zn 213.856 (I).

Подготовка проб к анализу. Для определения цинка методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) готовили таблетированные излучатели. Навеску исследуемого образца или высушенной при 105°C модельной смеси (1 г) смешивали с 0.5 г связующего вещества (H_3BO_3 или Wax), которую гомогенизировали истиранием в течение 20 мин в агатовой ступке. Выбор количества связующего был обусловлен необходимостью получения “толстой” и прочной таблетки диаметром 19 мм общей массой 1.5 г при давлении 15 т на лабораторном полуавтоматическом прессе PARATUSpress P140 (ООО “Паратус”, Россия).

Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали рентгенофазовым анализом. Для этого исходные образцы истирали в течение 20 мин в агатовой ступке, затем запрессовывали в кюветы. Для удаления водорастворимых примесей исходные пробы промывали дистиллированной водой. Навеску 20 г помещали в колбу емк. 300 мл, добавляли 200 мл дистиллированной воды, кипятили в течение 1 ч. Нагрев контролировали для исключения обильного пенообразования. После кипячения осадок фильтровали через двойной фильтр “синяя лента”, затем сушили при 260°C и запрессовывали в кюветы для проведения фазового анализа.

При изучении вещественных форм компонентов пылевых выбросов газоочистки и возможных способов их утилизации важно знать содержание кислоторастворимых фаз. Изменение фаз твердого остатка испытуемых образцов контролировали после обработки азотной и соляной кислотами: 2 г пылевых выбросов газоочистки помещали в коническую колбу емк. 300 мл, добавляли 50 мл 15%-ной азотной кислоты, кипятили 2 ч, фильтровали через двойной фильтр “синяя лента”. Промывали 200 мл дистиллированной воды, затем твердый остаток сушили при 260°C, запрессовывали в кюветы и проводили фазовый анализ.

Для разложения образцов соляной кислотой 2 г пылевых выбросов газоочистки помещали в коническую колбу емк. 300 мл, добавляли 50 мл соляной кислоты (1 : 1) и кипятили 1 ч. Осадок фильтровали через двойной фильтр “синяя лента”, промывали 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и 10 мл дистиллированной воды пять раз. Твердый остаток сушили при 260°C, запрессовывали в кюветы и проводили фазовый анализ.

Подготовка образцов к анализу методом АЭС-ИСП. Помимо ЭДРФА в качестве независимого метода выбрали АЭС-ИСП-анализ, который

проводят с кислотной минерализацией [1, 2, 6–8]. В практическом руководстве [17] подчеркивается эффективность применения для этих целей сильных минеральных кислот и их смесей.

Пробоподготовка образцов к АЭС-ИСП-анализу включала кислотное разложение исходных пылевых выбросов газоочистки в открытой системе. Вместе с испытуемыми образцами анализировали модельные смеси. Образцы массой 0.5 г помещали в тефлоновые стаканы, смачивали 5 мл деионизованной воды, добавляли 10 мл конц. HCl , 4 мл конц. HNO_3 , 10 мл конц. HF , выпаривали досуха при 260°C на накрытой асбестовой тканью плитке. Оставшийся осадок растворяли в 1 мл конц. HNO_3 и 1 мл конц. HCl , раствор пропускали через фильтр “синяя лента”, промывали 50 мл деионизованной воды, переносили в мерную колбу емк. 100 мл, доводили до метки деионизованной водой, а затем разбавляли в 50 раз. Содержание аналита в анализируемых растворах входило в диапазон определяемых концентраций градуировочной зависимости (от 12 до 32 мг/л). Основными матричными элементами анализируемой пробы являются Zn и Fe , содержание которых составляет 12.1–32.0 и 10.0–46.8 мас. % соответственно, а также легкоионизируемые элементы Na и K – до 14.9 и 5.0 мас. % соответственно. Использовали градуировочную зависимость, учитывающую матричные влияния железа и легкоионизируемых элементов Na и K . Для ее построения в градуировочные растворы помимо аналита (Zn) вносили Fe , Na и K в концентрациях, соответствующих их среднему содержанию в исследуемых образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки.

Дифрактометрические исследования пылевых выбросов газоочистки, а также данные [18, 19] позволили установить наличие оксида (ZnO) и феррита цинка (ZnFe_2O_4), галита (NaCl), сильвина (KCl) и магнетита (Fe_3O_4) (рис. 1а). Оксид цинка, магнетит, а также феррит цинка образуются, по-видимому, в результате окислительных процессов, протекающих при плавке оцинкованного металлолома [1, 2]. Наличие в пылевых выбросах газоочистки хлоридов калия и натрия, вероятно, связано с плавкой металлолома, поверхность которого покрыта лакокрасочными материалами [3].

Промывание образцов пылевых выбросов газоочистки дистиллированной водой показало, что доля растворившегося в воде остатка составляет 20%. Фазовый анализ образцов остатка показал наличие кварца, графита, магнетита, оксида и феррита цинка, но отсутствовали водорастворимые галит и сильвин (рис. 1б). Доля растворенных остатков после обработки азотной

и соляной кислотами образцов пылевых выбросов газоочистки составила более 91%. В нерастворившемся в азотной кислоте твердом остатке идентифицировали кварц, графит (C), магнетит, феррит и силикат цинка (Zn_2SiO_4) (рис. 1в). Содержащиеся в пылевых выбросах газоочистки магнетит и ферриты цинка имеют схожие структуры кубической сингонии, а уменьшение содержания цинка в цинкзамещенном магнетите (феррите цинка) приводит к уменьшению постоянной решетки и смещению дифракционных пиков к меньшим значениям d [20]. Этим объясняется смещение установленных по базе данных PDF-2 пиков, характерных для ферритов цинка: 2.98; 2.54 и 2.11 Å (№ 01-074-2397, № 01-086-0507), к магнетиту 2.97; 2.53 и 2.10 Å (№ 01-089-0688, № 01-086-0510, № 01-089-7412).

Фазовый анализ нерастворившегося в соляной кислоте остатка показал наличие кварца, графита, остаточных количеств магнетита и феррита цинка (рис. 1г). На дифрактограммах (рис. 1в, г) обработанных минеральными кислотами образцов отмечены аморфные фазы предположительно силикатной природы, при этом фазы оксида цинка, галита и сильвина отсутствовали.

Особенности элементного анализа пылевых выбросов газоочистки методом АЭС-ИСП. Фазовый анализ испытуемых образцов показал, что лимитирующей стадией элементного анализа пылевых выбросов газоочистки методом АЭС-ИСП является перевод исследуемого образца в раствор. С целью выбора условий подготовки к определению цинка рассмотрели различные варианты кислотной минерализации. При обработке образцов пылевых выбросов газоочистки азотной кислотой происходит растворение оксида цинка и частично феррита, а также пассивирование магнетита, о чем свидетельствуют данные фазового анализа (рис. 1г). После обработки образцов пылевых выбросов газоочистки соляной кислотой в значительной мере снижается содержания магнетита и феррита цинка, а также количественно удаляется оксид цинка (рис. 1г). Не растворяются в минеральных кислотах кварц, графит, силикат цинка и аморфные фазы (рис. 1в, г). С учетом полученных данных можно заключить, что при определении цинка в пылевых выбросах газоочистки необходима пробоподготовка смесью минеральных кислот (соляная, азотная и плавиковая), обеспечивающая полное их растворение.

Полуколичественный анализ пылевых выбросов газоочистки методом ЭДРФА. Испытуемые образцы пылевых выбросов газоочистки перед ЭДРФА сушили при 105°C в течение 24 ч. Образцы показали высокую термическую устойчивость и влагостойкость, убыль веса составила менее 1%.

Условия таблетирования выбирали с учетом рекомендаций [21] по выбору минимальной

толщины таблеток для излучения $\text{ZnK}\alpha$, приготовленных из реальных образцов или модельных смесей со связующим. Толщина образцов в условиях “толстого” образца не влияет на интенсивность спектральных линий, если она больше или равна толщине излучающего слоя d , рассчитываемой по формуле:

$$d = \frac{4.61}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi} / \rho, \quad (1)$$

где μ_{m1} , μ_{mi} — массовые коэффициенты поглощения соответственно первичного и вторичного излучения в излучателях; φ , ψ — угол падения первичного рентгеновского излучения и угол регистрации флуоресцентного излучения ($\varphi = \psi = 45^\circ$); ρ — насыпная плотность анализируемого материала, г/см^3 .

Массовые коэффициенты поглощения соответственно первичного μ_{m1} и вторичного μ_{mi}

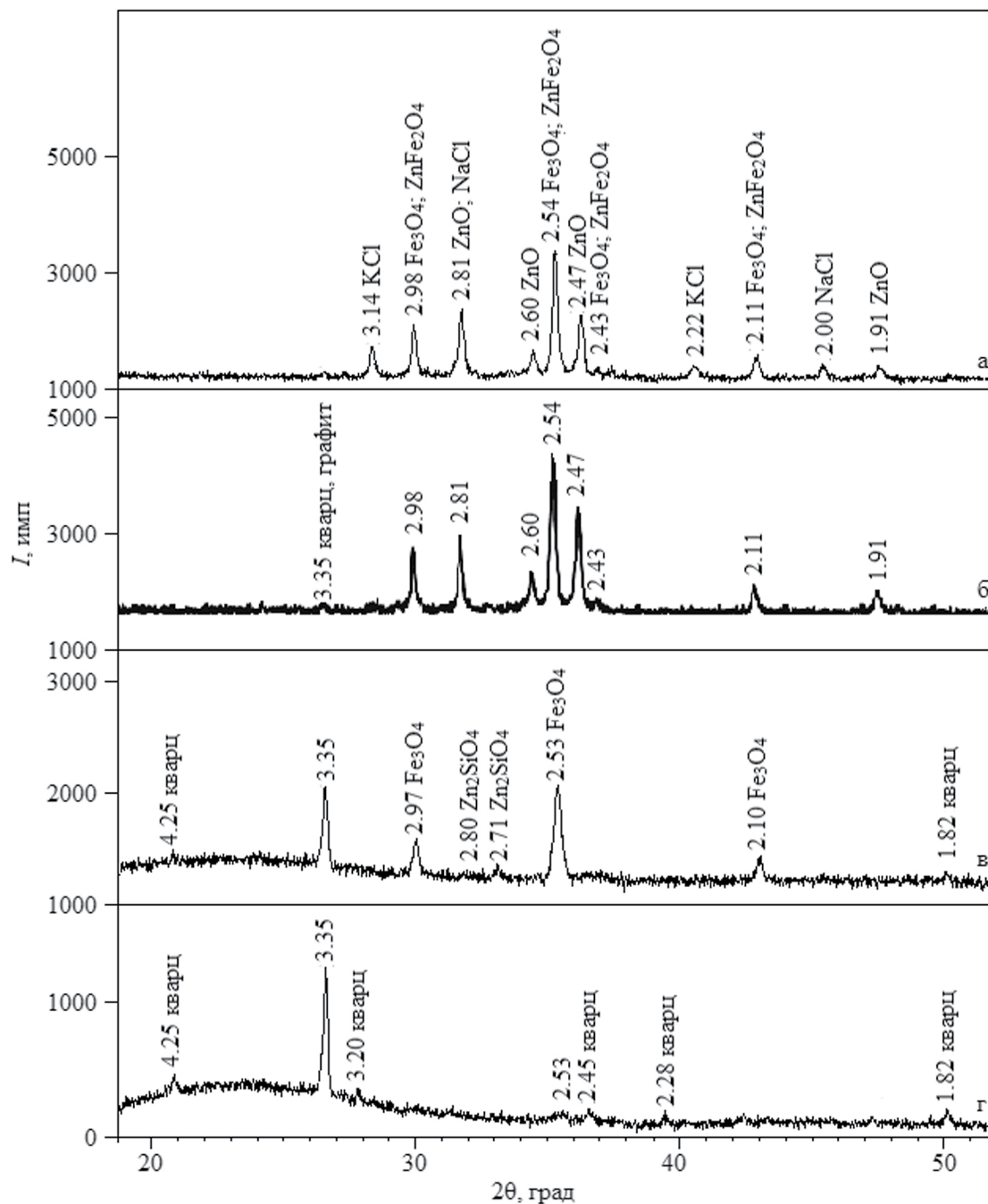


Рис. 1. Дифрактограммы пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства. (а) — исходный образец; (б) — после обработки дистиллированной водой; (в) — после обработки азотной кислотой; (г) — после обработки соляной кислотой. Условия съемки — анод трубки Cu; напряжение 40 кВ; ток 30 мА; скорость съемки 1 град/мин.

излучений в излучателях рассчитывали с использованием составов модельных смесей по формуле:

$$\mu_m = \sum_i c_i (\mu_m)_i \quad (2)$$

где μ_m — массовый коэффициент поглощения излучения m -м излучателем; $(\mu_m)_i$ — справочное значение массового коэффициента поглощения излучения m -м элементом i [22].

Наибольшее значение d составило 0.265 и 0.259 мм для Wax и H_3BO_3 соответственно, таким образом, условие “толстого” слоя выполняется (табл. 2).

Приготовленные для ЭДРФА таблетки пылевых выбросов газоочистки или модельных смесей с борной кислотой оказались нестабильными, при хранении они становились шероховатыми, разрушались. Таблетки пылевых выбросов газоочистки или модельных смесей для ЭДРФА с органическим связующим Wax стабильны при получении и в условиях хранения, поэтому все дальнейшие исследования по ЭДРФА-определению цинка проводили с таблетками с органическим связующим Wax .

Сложности при ЭДРФА-определении натрия, серы и хлора в образцах связаны с перекрыванием пиков характеристических излучений $NaK\alpha_{1,2}$ и $ZnL\alpha_{1,2}$, $ZnL\beta_1$, а также $SK\alpha_{1,2}$ и $PbM\alpha_{1,2}$, $SK\beta_{1,3}$, $ClK\alpha_{1,2}$, $RhL\alpha_{1,2}$, $ClK\beta_{1,3}$ и $RhL\beta_1$, затрудняющих количественный анализ фундаментальных параметров (ФП) (рис. 2). На аналитический сигнал цинка может влиять матрица с содержанием свинца от 1 до 5 мас. %, натрия от 5 до 15 мас. %, хлора от 5 до 10 мас. % и др. С другой стороны, значительная погрешность способа ФП может быть обусловлена содержанием не определяющегося на энергодисперсионном спектрометре в пробах

углерода, идентифицированного в виде графита в пылевых выбросах газоочистки фазовым анализом образца после промывки пылевых выбросов газоочистки водой.

Определение цинка в пылевых выбросах газоочистки по градуировочной зависимости. При ЭДРФА-определении цинка в пылевых выбросах газоочистки по градуировочной зависимости в качестве аналитической выбрали наиболее интенсивную линию $ZnK\alpha_{1,2}$, свободную от спектральных наложений (рис. 2). Для построения градуировочных графиков при ЭДРФА-определении цинка использовали приготовленные ранее модельные смеси №№ 1–3 и 5–8 (табл. 1). При выборе семи составов модельных смесей в качестве градуировочных образцов для ЭДРФА цинка учитывали необходимость использования не менее пяти опорных точек [23, 24]; мы использовали семь опорных образцов. Образец № 4 применяли в качестве реперного для контроля точности построенных графиков, содержание цинка в нем находилось в середине диапазона определяемых концентраций.

Для установления причины нарушения линейности градуировочного графика для ЭДРФА-определения цинка получили градуировочную зависимость с использованием составов модельных смесей, справочных данных [22] и предложенной авторами работы [21] формулы:

$$I_{2i} = K \frac{c_i}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi}, \quad (3)$$

где I_{2i} — интенсивность линии вторичного спектра; K — коэффициент, не зависящий от химического состава излучателя; c_i — концентрация элемента i .

В табл. 3 приведены метрологические характеристики градуировочных графиков для определения цинка, рассчитанные с учетом

Таблица 2. Значения толщины излучающего слоя d (мм) для излучения $ZnK\alpha$ в таблетках

Связующее вещество	Модельная смесь							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Wax	0.155	0.172	0.190	0.217	0.243	0.265	0.249	0.232
H_3BO_3	0.153	0.170	0.187	0.213	0.238	0.259	0.244	0.228

Таблица 3. Некоторые метрологические характеристики градуировочных графиков при определении цинка в пылевых выбросах газоочистки

Метод	Диапазон содержаний	Остаточная сумма отклонений (s_0)	Относительное стандартное отклонение (s_r), %
ЭДРФА (без коррекции)	от 12.1 до 32.0 мас. %	1.1 мас. %	5.4
ЭДРФА (с матричной коррекцией)	от 12.1 до 32.0 мас. %	0.4 мас. %	2.4
ЭДРФА (теоретический расчет)	от 12.1 до 32.0 мас. %	1.3 мас. %	6.3
АЭС-ИСП	от 2 до 50 мг/л	0.4 мг/л	2.3

рекомендаций [25]. Относительные стандартные отклонения (s_i) рассчитывали как отношения остаточных сумм отклонений (s_0) к средним значениям определяемых содержаний компонентов для рассматриваемых градуировочных функций. Наблюдаемое нарушение линейности имело системный характер, основной причиной которого являются эффекты избирательного поглощения излучения [9], учет которых должен осуществляться коррекцией матричных эффектов [12]. Для коррекции матричных эффектов использовали способ Расбери–Гейнриха, разработанный для анализа сталей. Он позволяет учитывать эффекты избирательных возбуждений и поглощений [26]. В основу программного обеспечения спектрометра положен алгоритм коррекции матричных эффектов способом Расбери–Гейнриха, использованный для расчета и снижения погрешности определения цинка:

$$W_i = (b \cdot I_i + c)(1 + \sum \alpha_j \cdot W_j + \frac{\sum \beta_k W_k}{1 + W_i}) - \sum l_j \cdot W_j, \quad (4)$$

где W – концентрация элемента в образце; i – определяемый элемент; j – элемент матрицы, избирательно поглощающий излучение или с излучением которого происходит перекрывание;

k – элемент матрицы, излучение которого избирательно возбуждает другие элементы; b , c – коэффициенты уравнения градуировочной кривой; I_i – интенсивность рентгеновского излучения корректируемого элемента; α_j , β_k , l_j – коэффициенты коррекции поглощения, возбуждения и наложения соответственно.

Рассчитанный автоматически коэффициент коррекции поглощения (α_j) составил 0.010769, а корректирующие коэффициенты (β_k , l_j) были равны нулю. Необходимыми условиями матричной коррекции в программном обеспечении спектрометра являются построение градуировочного графика и определение концентрации элемента, оказывающего мешающее влияние (в нашем случае железа).

Приведенный на рис. 3 градуировочный график для ЭДРФА-определения цинка после матричной коррекции описывается уравнением $X_i = b \cdot I_i + c$ и является составной частью уравнения матричной коррекции (4). Поскольку при ЭДРФА-определении цинка в пылевых выбросах газоочистки доминирующим является эффект поглощения излучения $ZnK\alpha$ атомами железа, коэффициенты коррекции возбуждения β_k и наложения пиков l_j равны нулю, и уравнение (4) принимает упрощенный вид:

$$W_i = (b \cdot I_i + c)(1 + \alpha_j \cdot W_j). \quad (5)$$

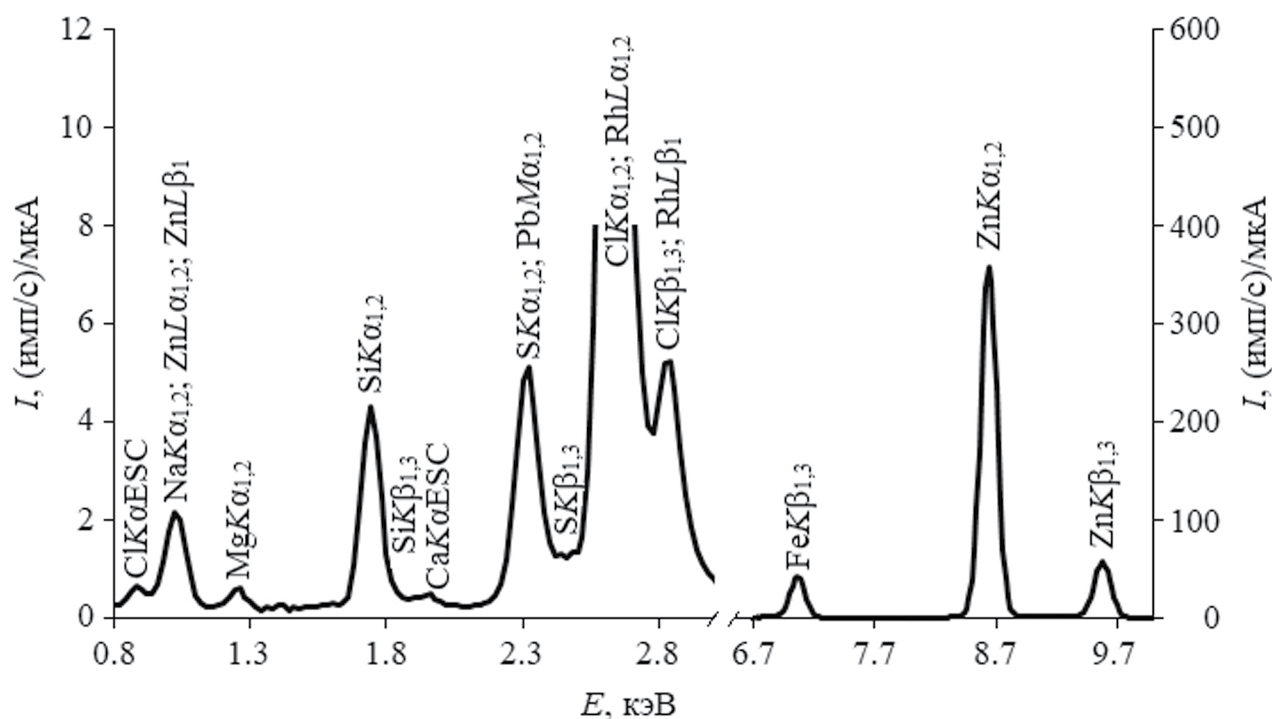


Рис. 2. Рентгеновский флуоресцентный спектр образца состава, мас. %: Zn (24.1), Fe (23.8), Cl (8.7), Na (4.7), Mn (1.4), S (1.1), Si (1.9), Ca (4.3), Pb (1.8), K (4.3) и Mg (0.6). Условия съемки: анод трубки Rh; напряжение 50 кВ; ток 100 мкА; коллиматор 10 мм; атмосфера – вакуум; время измерения 100 с; аналитический диапазон 0–40 кэВ.

Градуировочные графики для ЭДРФА-определения цинка после проведения матричной коррекции характеризуются меньшими значениями s_0 по сравнению с данными, полученными без коррекции матричного влияния или рассчитанными теоретически (табл. 3). Значения s_r после матричной коррекции для методов АЭС-ИСП и ЭДРФА оказались сопоставимыми. Точность ЭДРФА-определения цинка оценивали по “реперному” образцу № 4, а АЭС-ИСП-определения — по результатам анализа модельных смесей. Относительные отклонения составили при АЭС-ИСП-определении цинка 2.5%, а при ЭДРФА без и после учета матричной коррекции 7.1 и 2.1% соответственно. Методами АЭС-ИСП и ЭДРФА с матричной коррекцией проанализировали реальные образцы пылевых выбросов газоочистки № 1–3 и получили удовлетворительную сходимость результатов (табл. 4).

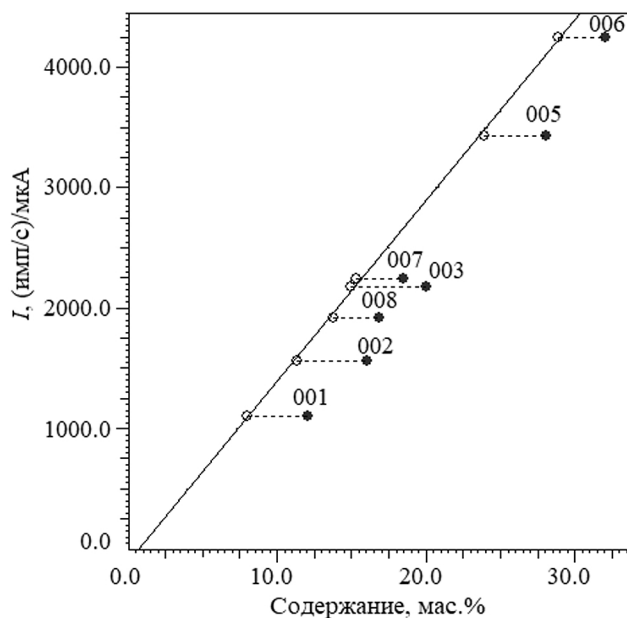


Рис. 3. Градуировочный график для ЭДРФА-определения цинка в пылевых выбросах газоочистки (закрашенные точки — исходные данные, незакрашенные — рассчитанные по способу Расбери–Гейнриха).

Таблица 4. Содержание (мас. %) цинка в пылевых выбросах газоочистки ($n = 3$, $P = 0.95$)

Образец пылевых выбросов газоочистки	ЭДРФА с матричной коррекцией	АЭС-ИСП
№ 1	26.3 ± 0.2	27.0 ± 0.5
№ 2	24.0 ± 0.1	24.5 ± 0.5
№ 3	27.1 ± 0.1	26.7 ± 0.9

Установлено, что основными фазами пылевых выбросов газоочистки, отличающихся от известных отходов металлургических производств по фазовому составу, являются цинкит, ферриты цинка, галит и сильвин. Изучены изменения фазового состава отходов при различных способах кислотной минерализации, особенности определения цинка в пылевых выбросах газоочистки методами АЭС-ИСП и ЭДРФА. Разработана методика экспрессного ЭДРФА-определения цинка, включающая построение градуировочного графика и коррекцию матричных эффектов, проявляющихся в избирательном поглощении атомами железа характеристического излучения цинка ($ZnK\alpha$). Относительные отклонения составили при АЭС-ИСП-определении цинка 2.5%, а при ЭДРФА без и после учета матричной коррекции 7.1 и 2.1% соответственно. Методики определения цинка методами ЭДРФА и АЭС-ИСП опробовали при анализе реальных проб пылевых выбросов газоочистки Абинского электрометаллургического завода, при этом получена удовлетворительная сходимость результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sammut M.L., Rose J., Masion A., Fiani E., Depoux M., Ziebel A, et al. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy // *Chemosphere*. 2008. V. 70. P. 1945. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.063>
2. Teo Y.Y., Lee H.S., Low Y.C., Choong S.W., Low K.O. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from electric arc furnace dust (EAFD) using hydrochloric acid // *J. Phys. Sci.* 2018. V. 29 (Suppl. 3). P. 49. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.s3.6>
3. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts // *Powder Technol.* 2017. V. 308. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.049>

4. Топоркова Ю.И., Блудова Д., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки // *iPolytech J.* 2021. Т. 25. № 5 (160). С. 643.
<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-5-643-680>
5. ГОСТ 14048.1-93 Концентраты цинковые. Метод определения цинка. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. 11 с.
6. Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Дженлода Р.Х., Иванеев А.И., Буркат Т.В., Буркат В.С. Фракционирование, характеристика и анализ нано- и микрочастиц при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение городской пыли // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 9. С. 844.
<https://doi.org/10.31857/S0044450220090108>
(*Ermolin M.S., Fedotov P.S., Dzhendloda R.K., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Burkat T.V., Burkat V.S.* Fractionation, characterization, and analysis of nano- and microparticles in the estimation of the contribution of a metallurgical enterprise to the pollution of urban dust // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 9. P. 1227.
<https://doi.org/10.1134/S1061934820090105>)
7. Machado J.G.M.S., Brehm F.A., Moraes C.A.M., Santos C.A., Vilela A.C.F., Cunha J.B.M. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. B136. P. 953.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.044>
8. Simonyan L.M., Alpatova A.A., Demidova N.V. The EAF dust chemical and phase composition research techniques // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 2. P. 1601.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.11.005>
9. Jenkins R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Ed. Hoboken: Wiley, 2012. 232 p. doi:10.1002/9781118521014
10. Эрхардт Х., Федорович В.А., Мурашко Г.М. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: сборник научных трудов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
11. Титаренко А.В., Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль.* 2008. Т. 12. № 1–2. С. 42.
12. Чубаров В.М., Амосова А.А., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 12. С. 5.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13>
(*Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L.* X-Ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 14. P. 1423.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520140046>)
13. Wang L., Lu X., Wei X., Jiang Z., Gu S., Gao Q., Huang Y. Quantitative Zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 1667.
<https://doi.org/10.1039/c2ja30094j>
14. Fares G., Al-Negheimish A., Al-Mutlaq F.M., Al-hozaimy A.M., Khan M.I. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 274. Article 121832.
<https://doi.org/j.conbuildmat.2020.121832>
15. Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundstrom M. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust // *J. Cleaner Prod.* 2017. V. 164. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.212>
16. Tang H., Peng Z., Wang L., Shang W., Anzulevich A.P., Rao M., Li G. Facile synthesis of zinc ferrite as adsorbent from high-zinc electric arc furnace dust // *Powder Technol.* 2022. V. 405. Article 117479.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117479>
17. Nölte J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide, 2nd Ed. Hoboken: Wiley-VCH, 2021. 288 p.
18. Stewart D.J. C., Barron A.R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust – A review of best available technology // *Resour. Conserv. Recycl.* 2020. V. 157. Article 104746.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104746>
19. Machado J.G.M.S., Brehm F.A., Moraes C.A.M., Santos C.A., Vilela A.C.F. Characterization study of electric arc furnace dust phases // *Mater. Res.* 2006. V. 9. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100009>
20. Борисова Н.М., Горшенков М.В., Коваль А.А., Мокуль К.А., Ховайло В.В., Шуринова Е.В. Структурные и магнитные размерные эффекты в нанодисперсных ферритовых системах $Zn_xFe_{3-x}O_4$ // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 7. С. 1284. (*Borisova N.M., Mozul' K. A., Shurina E.V., Gorshenkov M.V., Khovailo V.V., Koval' A. A.* Structural and magnetic size effects in nanodisperse $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite systems // *Phys. Solid State.* 2014. V. 56. № 7. P. 1334.)
21. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
22. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 373 с.
23. Колбин В.В. Методы подготовки реперных образцов почв для неразрушающего РФА-анализа // *Вестн. НЯЦ РК.* 2022. № 3. С. 11.
<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-11-20>
24. Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Щербаков И.В. Особенности матричной коррекции при рентгенофлуоресцентном анализе проб с широкими вариациями состава // *Журн.*

- аналит. химии. 2011. Т. 66. № 9. С. 940. (*Molchanova E.I., Shcherbakov I.V., Smagunova A.N.* Specific features of matrix correction in the X-ray fluorescence analysis of samples of widely varied composition // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 9. P. 824.)
25. Представление результатов химического анализа (Рекомендации IUPAC 1994 г.) // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 999.
26. *Rasberry S.D., Heintich K.F.J.* Calibration for interelement effects in X-ray fluorescence analysis // *Anal. Chem.* 1974. V. 46. № 1. P. 81.

DETERMINATION OF ZINC IN GAS CLEANING DUST EMISSIONS FROM ELECTROMETALLURGICAL PRODUCTION

Z. A. Temerdashev^a, E. G. Ryadno^a, L. V. Vasileva^a, A. G. Abakumov^a, A. M. Vasilev^a

^a*Kuban State University,
Krasnodar, Russia*

*E-mail: temza@kubsu.ru

Abstract. The study is devoted to the peculiarities of the determination of zinc in dust emissions from gas purification of electrometallurgical production using scrap metal for processing. By X-ray phase, energy dispersive X-ray fluorescence analysis (**EDXRF**) and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (**ICP-AES**), elemental and phase (zinc oxide and ferrite, halite, sylvin and magnetite) compositions of gas purification dust emissions were established, taking into account which an analysis scheme was developed. The developed technique of express energy dispersive X-ray fluorescence determination of zinc in dust emissions of gas purification provides for the construction of a calibration dependence with correction of matrix effects. The relative deviation in the determination of zinc by the EDXRF method, taking into account the matrix correction, was 2.1%, ICP-AES – 2.5%. The method for determining zinc was tested on real samples of dust emissions from gas purification.

Keywords: zinc, dust emissions of gas purification, phase and elemental analysis.

УДК 543.61 + 663.253

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО “ОБРАЗА” В ЦЕПОЧКЕ ПОЧВА–ВИНОГРАД–ВИНО И ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. З. А. Темердашев^{a, *}, А. Г. Абакумов^a, А. А. Халафян^a, О. Н. Шелудько^b

*Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия*

*^bСеверо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия
ул. 40-летия Победы, 39, Краснодар, 350072, Россия*

**E-mail: temza@kubsu.ru*

Поступила в редакцию 11.04.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 24.06.2024 г.

Методами ИСП-спектрометрического и хеометрического анализа изучена возможность установления взаимосвязи распределения валового содержания и подвижных форм элементов почв виноградников. Подлинность вин по сортовому и географическому признаку изучили по взаимосвязи между элементным составом вина, винограда и почвы с места произрастания винограда. Характер поступления элементов в цепочке почва–виноград и степень усвоения подвижных форм элементов почв ягодами винограда оценивали также по показателю “биологический коэффициент поглощения”. Каждый сорт винограда формировал элементный образ за счет индивидуального характера усвоения изучаемых элементов. Содержание К, Rb, и Ti в образцах винограда оказалось больше, чем концентрации подвижных форм этих элементов в почве вне зависимости от сорта. Диаграммы рассеяния канонических значений и проекции наблюдений на факторную плоскость, построенные методами многомерного статистического анализа по концентрациям элементов, показали, что каждый сорт винограда локализован в определенной части плоскости, образуя группы однородных объектов (кластеры). Вклад элементов в модель дискриминации винограда по сортовому признаку убывает в последовательности: Mo, Cu, K, Ni, Ba, Ca, Pb, Li, Mg, Fe, Ti, Zn, Rb, Al, V; а по региональному признаку – Rb, Al, K, Sr, Co, Na, Pb, Ca и Ni. Полученные результаты могут быть использованы при установлении маркеров, определяющих сортовую и региональную принадлежность вин.

Ключевые слова: почва, виноград, вино, подвижная форма элементов, элементный образ, дискриминантный анализ, метод главных компонент, сортовая и региональная принадлежность.

DOI: 10.31857/S0044450224110063, EDN: swrvwa

Терруар обозначает связь между сенсорными свойствами и происхождением вина на специфичной для данной местности территории, на которой взаимодействуют различные физико-биологические факторы среды и сложившиеся технологии виноградарства и виноделия, определяющие качество и потребительские свойства вин [1]. Контроль географического происхождения является одним из наиболее сложных и наиболее приоритетных вопросов, касающихся прослеживаемости и аутентичности вина [2]. Региональные различия в сенсорных свойствах и аутентичности вин обычно объясняются компонентным составом почв,

сортом винограда, технологическими процессами и годом урожая [3]. Способность различать вина по регионам происхождения и содержаниям элементов позволяет предположить, что они мигрируют из горных пород в почву, из почвы в виноград, а затем из винограда непосредственно в вино [4]. Основное поступление элементов в виноград и вино происходит из почв виноградника через корни виноградной лозы [5, 6]. Почва является важной питательной средой, в которой протекает развитие корневой системы виноградной лозы [7]. Участвуя в геохимических процессах, виноградная лоза избирательно поглощает необходимые элементы из почвы в количествах,

соответствующих ее физиологическим и биохимическим потребностям [8–10]. Из почвы в растение поступают различные макроэлементы: К — основной элемент в тканях винограда, Са стимулирует рост и развитие растения в целом, Na, Mg, Fe, Cu, Zn, Co, Mn влияют на различные ферментативные и другие биологические процессы виноградной лозы [11]. Наиболее активно питательные вещества поглощаются из почвы в период созревания ягод. Более высокое содержание элементов характерно для твердых частей ягоды, а именно: кожицы, клеточных стенок мякоти и семян [12, 13].

Состав, тип и текстура почвы являются одними из определяющих факторов, влияющих на сенсорные характеристики вина [14, 15]. Разные типы почв могут привести к несоответствию состава вина даже при одинаковых климатических условиях [16]. Питательные вещества легче усваиваются виноградной лозой из слабощелочных и нейтральных почв, улучшая ее вегетативный рост и качество плодов [17]. Для выращенного на высокопроницаемых почвах с большими суточными перепадами температур винограда характерны более высокие скорость фотосинтеза и концентрация сахаров, а также лучшие цвет и вкус [16, 18]. Легкие суглинистые почвы с крупным и мелким песком благоприятны для улучшения качества винограда. Интенсивность фотосинтеза, содержание сахаров и антоцианов выше у выращенного на каменистых супесчаных почвах винограда [19].

Существующие взаимосвязи между минеральными составами винограда, почвы с места произрастания и вина позволяют установить происхождение напитка по “элементному образу”, характерному для сорта вина, принадлежащего к конкретной территории [20, 21]. Исследования по определению сортовой и региональной принадлежности вин проводились в большинстве стран-производителей вина — Аргентине [22], Австралии [23], Бразилии [24], Германии [25], Италии [26], Португалии [27], Румынии [28], Испании [29], Китае [30], России [21]. Отметим, что большинство упомянутых выше исследований сосредоточены исключительно на произведенных в контролируемых условиях винах, чтобы гарантировать их подлинность. Исследования, посвященные совместному изучению вин и почв, весьма немногочисленны [4, 31].

Определение значимых показателей при оценке качества и принадлежности вин требует большого массива данных по элементному составу винодельческой продукции из различных географических регионов [32]. В вине концентрации определяемых элементов колеблются в диапазоне от 0.01 до 10^7 мкг/л. Содержания макроэлементов Са, К, Na, и Mg лежат

в диапазоне от 10^4 до 10^7 мкг/л; Al, Fe, Cu, Mn, Rb, Sr и Zn — 100– 10^4 мкг/л, а Ba, Cd, Co, Cr, Li, Ni, Pb, V и РЗЭ — 0.01–1000 мкг/л [33]. Для контроля в широком диапазоне содержаний элементов необходим многоэлементный анализ на современных аналитических приборах. Наиболее полно этим требованиям отвечают методы атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [34].

Ограничивающим фактором установления аутентичности вина являются технологические процессы, способные существенно изменить элементный состав напитка и нарушить взаимосвязь между составом вина и почвы [35]. Авторами работ [36–40] опубликованы результаты исследований по изменению концентраций макро-, микроэлементов и редкоземельных элементов в винах с использованием бентонитовых глин в качестве оклеивающих агентов. Содержание минеральных питательных веществ в вине имеет косвенную и отдаленную связь с геологией почв виноградника. Для установления подлинности или регионального происхождения вина многие исследователи выбирают элементы, в наименьшей степени подверженные внешним воздействиям для конкретной географической зоны [41, 42]. Li, Rb и Cs не входят в группу загрязняющих элементов, поэтому, по мнению авторов работы [43], их можно включить в индикаторы географического происхождения вин. Cu, Mn, Mg, Sr и Ba могут быть привнесены в виноград за счет применяемых агротехнических технологий, поэтому следует особо обсуждать их включение в перечень маркеров регионального происхождения вин [39].

Цель данной работы — исследование формирования “элементного” образа вина и изучение взаимосвязи вещественных форм элементов в цепочке почва—виноград—вино методами ИСП-спектроскопии и многомерного статистического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Сортовую принадлежность изучали на образцах винограда сортов Мускат Оттонель (12 образцов), Каберне Совиньон (15 образцов) и Мерло (12 образцов), отобранных с полей ЗАО АФ “Кавказ” (Анапский район Краснодарского края) в 2015 г. Сбор винограда для переработки на вина наливом проводился по достижении технической зрелости — массовой концентрации сахаров не менее 17.0 г/100 мл, титруемых кислот 6–9 г/л и количества красящих веществ (для темных сортов) 2.5–2.8% к массе сырой кожицы. Переработку винограда и изготовление вин наливом проводили в соответствии с общими правилами

и технологическими инструкциями по производству вин [44]. Произведенные из соответствующих сортов винограда образцы вин были любезно предоставлены производителем.

Региональную принадлежность вин изучали с использованием образцов винограда сорта Каберне Совиньон, выращенных на различных типах почв и отобранных с территории шести виноградников со схожими подвоями в Анапском районе Краснодарского края.

Объектами исследований были почвы, на которых произрастали указанные виноградные лозы. Образцы почв отбирали в период созревания ягод способом конверта с глубины 40 см. Выбор глубины отбора обусловлен тем, что слои почвы глубиной от 30 до 60 см составляют основную поглощающую зону растения [45] и в наименьшей степени подвержены техногенным воздействиям. Количество образцов почвы для различных сортов было пропорционально площади соответствующего участка, а пробы винограда собирали в местах отбора почв.

Материалы и реактивы. Для экспериментальных исследований использовали 25%-ный водный раствор аммиака ос. ч., 33%-ный пероксид водорода ос. ч., 99.7%-ную ледяную уксусную ос. ч. и 69%-ную азотную кислоты. Элементный состав образцов устанавливали по градуировочным зависимостям с использованием одноэлементных стандартных растворов металлов с концентрацией каждого элемента 1000 мг/л – Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V и Zn (Inorganic Ventures, США).

Многоэлементный анализ. Концентрацию аналитов в почвах, ягодах винограда и винах определяли методом АЭС-ИСП на спектрометре iCAP-7400 (Thermo Scientific, США). Условия проведения спектрометрических анализов приведены в табл. 1, 2. Анализируемые растворы готовили на деионизованной воде с максимальным

удельным сопротивлением 18.2 МΩ/см, полученной на установке для субдистилляции Duo-PUR (Milestone, Италия).

Установление вещественных форм элементов в почвах. При изучении поступления элементов в цепочке почва–виноград учитывали тот факт, что в процессе жизнедеятельности на поверхности корневых волосков виноградной лозы создаются особые условия, позволяющие растению извлекать из почвы труднорастворимые соединения [46]. Рассматривали две формы элементов в почвах: валовое содержание – для оценки зависимости степени извлечения элементов от валового их содержания (ВС); подвижные формы (ПФ) элементов, извлекаемые ацетатно-аммонийной вытяжкой, близкой по кислотности к почвенному раствору, образующемуся на поверхности корней растений [47].

Подготовка образцов почв к анализу. Для определения валового содержания элементов проводили разложение образцов почв в системе микроволнового разложения Ethos 1 (Milestone, Италия) по схеме, описанной в работе [8]. В автоклав помещали 0.50 г почвы и окислительную смесь кислот – 5.0 мл конц. HF, 3.0 мл конц.

Таблица 1. Рабочие параметры спектрометра ICP-OES iCAP 7400

Параметр	Значение
Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	12.0
Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин	0.5
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0.5
Мощность высокочастотного генератора прибора, Вт	1200

Таблица 2. Спектральные линии элементов и пределы количественного определения (мкг/л)

Элемент	λ, нм	Предел определения, мкг/л	Элемент	λ, нм	Предел определения, мкг/л
Al	396.152	1.13	Mn	257.610	0.35
Ba	455.403	0.41	Na	588.995	2.4
Ca	422.673	14	Ni	231.604	0.76
Cd	226.502	0.24	Pb	220.353	1.88
Co	238.892	0.79	Rb	780.023	0.72
Cu	324.754	1.41	Sr	421.552	0.57
Fe	259.940	1.34	Ti	334.941	1.6
K	766.490	5.2	V	292.402	0.74
Li	670.784	0.26	Zn	213.856	0.85
Mg	280.270	6.0			

HNO_3 и 1.0 мл конц. HCl . Сначала постепенно нагревали анализируемую смесь в течение 25 мин до 200°C при 600 Вт, затем 15 мин выдерживали при 200°C и 1000 Вт в реакционной камере. Во избежание потерь легколетучих элементов автоклавы вскрывали при температуре ниже 40°C , затем содержимое автоклава переносили в полипропиленовую мерную колбу емк. 50 мл и доводили до метки деионизованной водой. При анализе образцов почв использовали систему ввода проб с распылителем PFA-ST Nebulizer (Thermo Fisher Scientific, США), распылительной камерой циклонного типа (Glass Expansion, Австралия) и корундовым инжектором 2.0 мм (Glass Expansion, Австралия).

Подвижные формы элементов извлекали из почв при кислотности, создаваемой ацетатно-аммонийной вытяжкой [46]. Навеску почвы массой 1.0 г помещали в малую коническую колбу, добавляли 20 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4.8 и перемешивали в течение 1 ч на орбитальном лабораторном шейкере. Спустя сутки пробу фильтровали через фильтр “синяя” лента, переносили в мерную колбу емк. 25 мл и доводили буферным раствором до метки. Полноту разложения образцов почв и правильность определения элементов оценивали по стандартным образцам почв САДПП-10 (ПФ) и СДПС-2 (ВС) (табл. 3).

Концентрацию элементов в ягоде винограда устанавливали согласно рекомендациям работы [13], в которой пробоподготовка осуществлялась с использованием микроволновой системы Ethos 1 (Milestone, Италия). Ягоду предварительно промывали дистиллированной водой, высушивали, затем навеску массой 2 г помещали в автоклав. Минерализацию проводили при 1000 Вт и повышенном давлении с использованием окислительной смеси 5.0 мл конц. HNO_3 , 1.0 мл конц. H_2O_2 и 4.0 мл деионизованной воды постепенным нагревом в течение 10 мин автоклава с образцом ягоды до 200°C , затем в течение 20 мин пробу выдерживали при 200°C

в реакционной камере. Автоклавы вскрывали при температуре ниже 40°C , после чего содержимое переносили в мерную колбу емк. 25 мл, доводили до метки деионизованной водой и проводили анализ.

Вина анализировали после предварительного разбавления в 15 раз 2%-ной азотной кислотой с учетом рекомендаций [34, 48, 49].

Хеометрический анализ. Распределение и выявление взаимосвязей между элементным составом почв, винограда и вина изучали с использованием статистического пакета STATISTICA (v. 13) [50]. Корреляционные связи между концентрациями элементов оценивали по значению коэффициента корреляции r Пирсона. Считали, когда $|r| \leq 0.25$ – корреляция слабая, $0.5 < |r| \leq 0.75$ – умеренная, при $|r| > 0.75$ – сильная. Для установления сортовой и региональной принадлежности винограда применяли дискриминантный анализ и метод главных компонент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимосвязи между элементным составом в цепочке почва–виноград–вино. Средние содержания элементов, извлекаемые сортами винограда из почв различными способами, значительно отличаются в образцах почв (табл. 4). Подвижные формы извлеченных элементов составили около 52–54% от их валового содержания в почвах. Доля ПФ макроэлементов (K, Na и Mg) по отношению к ВС составила менее 5%, что говорит об их низкой мобильности. Диффузионное движение данных элементов в почве происходит очень медленно, по этой причине вокруг корней образуются зоны истощения [18].

Элементный состав винограда и вина. Для всех сортов винограда в ягоде наблюдали наибольшее содержание K, затем Ca, Mg и Na. Ягоды винограда сорта Мерло характеризовались наибольшими средними содержаниями Zn, Cu, Mn, Rb, Ti, Sr, Al, Fe, Na, Mg, Ca и K по сравнению с другими сортами. Содержания Cd, Co и V во всех

Таблица 3. Результаты (мг/кг) определения вещественных форм в стандартных образцах почв

Элемент	Подвижные формы (САДПП-10)		Валовое содержание (СДПС-2)	
	аттестовано ($n = 3$)	найдено ($n = 3, P = 0.95$)	аттестовано ($n = 3$)	найдено ($n = 3, P = 0.95$)
Cu	0.18 ± 0.01	0.21 ± 0.06	100 ± 10	101 ± 30
Zn	1.38 ± 0.06	1.40 ± 0.42	140 ± 20	136 ± 41
Cd	0.058 ± 0.002	0.055 ± 0.017	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.4
Pb	0.66 ± 0.02	0.70 ± 0.21	87 ± 5	84 ± 25
Ni	0.61 ± 0.02	0.60 ± 0.18	87 ± 9	88 ± 26
Co	0.13 ± 0.01	0.12 ± 0.04	45 ± 3	44 ± 13
Mn	31.3 ± 1.6	30.0 ± 9.0	—	—

Таблица 4. Средние содержания элементов в вине, винограде и почвах виноградников, извлеченных различными способами

Элемент	Мускат Отгонель			Каберне Совиньон				Мерло			
	почва		виноград, мг/кг	вино, мг/л	почва		виноград, мг/кг	вино, мг/л	почва		виноград, мг/кг
	ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг			ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг			ПФ, мг/кг	ВС, мг/кг	
Li	0.36 ± 0.11	23 ± 7	0.004 ± 0.001	0.014 ± 0.0014	0.36 ± 0.11	27 ± 8	0.05 ± 0.01	0.019 ± 0.0019	0.34 ± 0.10	29 ± 9	<ПО
Mg	270 ± 80	7620 ± 2285	125 ± 25	56 ± 6	246 ± 74	8025 ± 2410	155 ± 30	62 ± 6.2	281 ± 84	4185 ± 1255	215 ± 40
Al	35 ± 11	8540 ± 2560	1.78 ± 0.4	0.63 ± 0.06	43 ± 13	14150 ± 4245	2.5 ± 0.5	1.1 ± 0.11	42 ± 13	23540 ± 7060	3.0 ± 0.60
K	321 ± 96	7635 ± 2290	2910 ± 580	632 ± 63	330 ± 100	8290 ± 2490	2260 ± 450	640 ± 64	347 ± 104	6150 ± 1845	2915 ± 580
Ca	113 ± 34, г/кг	146 ± 44, г/кг	270 ± 55	64 ± 6.4	104 ± 31, г/кг	129 ± 38, г/кг	300 ± 60	68 ± 6.8	112 ± 34, г/кг	150 ± 45, г/кг	390 ± 78
V	0.47 ± 0.14	5.0 ± 1.5	0.0020 ± 0.0004	0.0080 ± 0.0008	0.32 ± 0.10	59 ± 18	0.0040 ± 0.0008	0.010 ± 0.001	0.34 ± 0.10	56 ± 17	0.003 ± 0.0006
Mn	169 ± 51	625 ± 188	1.0 ± 0.2	0.84 ± 0.08	176 ± 53	730 ± 220	1.4 ± 0.3	0.96 ± 0.096	190 ± 57	811 ± 243	1.8 ± 0.4
Fe	77 ± 23	16440 ± 4930	2.3 ± 0.5	8.4 ± 0.84	55 ± 17	21535 ± 6460	3.0 ± 0.6	10 ± 1	65 ± 20	18360 ± 5510	4.7 ± 0.9
Ni	2.6 ± 0.8	20 ± 6	0.086 ± 0.017	0.028 ± 0.0028	2.1 ± 0.6	22 ± 7	0.028 ± 0.006	0.028 ± 0.0028	2.5 ± 0.8	21 ± 6	0.030 ± 0.006
Co	1.3 ± 0.39	5.8 ± 1.7	0.0010 ± 0.0002	0.0030 ± 0.0003	1.2 ± 0.4	6.8 ± 2.0	0.0010 ± 0.0002	0.003 ± 0.0003	1.5 ± 0.5	6.7 ± 2.0	0.0010 ± 0.0002
Cu	9.4 ± 2.8	74 ± 22	0.97 ± 0.19	0.5 ± 0.05	7.2 ± 2.2	79 ± 24	1.3 ± 0.3	0.090 ± 0.009	7.0 ± 2.1	63 ± 19	2.0 ± 0.4
Zn	1.6 ± 0.5	44 ± 13	0.66 ± 0.13	0.58 ± 0.06	1.5 ± 0.5	48 ± 14	0.54 ± 0.11	0.35 ± 0.035	1.4 ± 0.4	45 ± 14	1.0 ± 0.2
Rb	0.38 ± 0.11	78 ± 23	1.3 ± 0.3	0.34 ± 0.03	0.54 ± 0.16	87 ± 26	1.7 ± 0.3	0.23 ± 0.023	0.44 ± 0.13	76 ± 23	2.2 ± 0.4
Cd	0.13 ± 0.04	1.4 ± 0.4	0.0010 ± 0.0002	<ПО	0.16 ± 0.05	1.6 ± 0.5	0.0010 ± 0.0002	<ПО	0.12 ± 0.04	1.6 ± 0.5	<ПО
Ba	51 ± 15	130 ± 39	0.18 ± 0.04	0.10 ± 0.01	60 ± 18	190 ± 57	0.16 ± 0.03	0.13 ± 0.013	47 ± 14	211 ± 63	0.13 ± 0.026
Pb	0.58 ± 0.17	7.5 ± 2.3	0.030 ± 0.006	0.04 ± 0.004	0.81 ± 0.24	7.6 ± 2.3	0.010 ± 0.002	0.060 ± 0.006	0.90 ± 0.27	3.9 ± 1.2	0.010 ± 0.002
Na	67 ± 20	21950 ± 6585	9.5 ± 1.9	29 ± 3	61 ± 18	18170 ± 5450	9.6 ± 2.0	27 ± 3	65 ± 20	12495 ± 3750	14 ± 3
Ti	0.87 ± 0.26	180 ± 540	1.3 ± 0.3	0.010 ± 0.001	0.80 ± 0.24	2450 ± 735	1.4 ± 0.29	0.010 ± 0.001	0.62 ± 0.19	1480 ± 445	2.0 ± 0.40
Sr	372 ± 112	1550 ± 465	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.13	370 ± 110	1490 ± 445	1.7 ± 0.3	1.4 ± 0.14	470 ± 140	1480 ± 445	2.4 ± 0.5

исследованных образцах винограда были примерно равными. Распределение элементов в винах имело схожую картину. Содержания макроэлементов в винах всех сортов снижались в ряду $K > Ca > Mg > Na$, причем концентрация K была доминирующей (более 80% от общего содержания всех элементов).

Для установления взаимосвязи между содержанием различных элементов в цепочке почва–ягода исследователи предлагают оценивать отношение концентраций ПФ элементов в почве к ВС в ягодах винограда, так называемому “биологическому коэффициенту поглощения” [51]. С учетом данного критерия K , Rb , Ti , Mg и Zn лучше всего усваиваются всеми сортами винограда из почвы (табл. 5). Общее содержание K , Rb и Ti во всех образцах винограда оказалось больше, чем концентрации ПФ этих элементов в почве вне зависимости от сорта. Это различие оказалось наиболее выраженным в случае калия. Несоответствие между содержанием ПФ элементов в почве и ВС в ягодах подтверждает тот факт, что виноградная лоза извлекает из почвы, помимо подвижных форм, и другие элементы, связанные в более труднорастворимые соединения [46]. Биологический коэффициент поглощения

в ягоды винограда сорта Мерло оказался выше для Rb , Ti , Mg , Zn , Cu , Na , Fe , Al и Sr ; Муската Оттонель — K , Pb и Ni ; Каберне Совиньон — V и Mn .

Виноградная лоза преимущественно накапливает в листьях Mn и Fe [51]. Ягоды всех сортов винограда также слабо усваивают Co , Ba и Ca [52]. Наши данные (табл. 5) и результаты, полученные другими авторами, [4, 16, 31, 34], подтверждают вывод о том, что каждый сорт винограда формирует свой элементный образ за счет различного характера усвоения элементов.

Снижение концентраций Mg , Al , K , Ca , Mn , Ni , Cu , Zn , Rb , Ba , Ti и Sr наблюдали при переходе из ягод всех сортов в вина, обусловленное технологическими особенностями стадий производства напитка (табл. 3). Наибольшее концентрирование элементов происходит в семенах и кожице винограда, участвующих только в процессе брожения виноградного сусла, после чего их удаляют при переливках [13]. Концентрации Ca , K и Mg в винах снижались за счет осаждения солей при брожении виноградного сусла [38]. Cu и K в виде тартратов и оксалатов также выпадают в осадок, а Fe и Pb с фенольными веществами образуют труднорастворимые танаты или танинно-белковые соединения и выпадают в осадок [53]. Ассимиляция дрожжами также приводит к снижению концентраций Pb , Mn , Zn , Cu и Fe в вине [54]. Содержания V , Fe , Co , Pb и Na повышаются приблизительно в три раза при переходе из ягоды в вино. В первую очередь, это связано с применением вспомогательных материалов в технологии производства вин и диффузии элементов из структуры (или межслоевого пространства) оклеивающих агентов [35, 36, 55]. Обогащение вин данными элементами также может быть связано с выдерживанием в железобетонных или металлических резервуарах с нарушенным покрытием [38]. Содержания Li и Cd в винограде и произведенном из него вине изменяются в большую и меньшую сторону.

Анализ корреляционных связей в цепочке почва–ягода показал, что наибольшие и умеренные значения коэффициентов корреляции характерны для подвижных форм (табл. 6). Между ягодой и почвой наблюдали слабые взаимосвязи для сорта Муската Оттонель по Ca , Cd и K , Каберне Совиньон — Cd , K , Mn , Pb и Na ; Мерло — Al , Cd , Mn и V . Отсутствие строгой взаимосвязи между элементным составом почвы и ягоды винограда можно объяснить тем, что поглощаемые растением из почвы элементы по-разному распределяются в частях виноградной лозы [51].

Для всех изученных сортов корреляционные связи “почва–ягода” оказались сильнее, чем “ягода–вино”. Взаимосвязи для сортов

Таблица 5. Биологический коэффициент поглощения элементов из почвы в ягоды винограда различных сортов

Элемент	Ягода Мускат Оттонель/ПФ	Ягода Каберне Совиньон/ПФ	Ягода Мерло/ПФ
Li	0.011	0.147	—
Mg	0.457	0.630	0.765
Al	0.050	0.059	0.072
K	9.084	6.819	8.395
Ca	0.002	0.003	0.003
V	0.004	0.012	0.009
Mn	0.006	0.008	0.009
Fe	0.029	0.054	0.072
Ni	0.033	0.013	0.012
Co	0.001	0.001	0.001
Cu	0.103	0.180	0.282
Zn	0.413	0.359	0.708
Rb	3.300	3.059	4.895
Cd	0.007	0.006	—
Ba	0.003	0.002	0.002
Pb	0.065	0.013	0.013
Na	0.142	0.157	0.214
Ti	1.533	1.790	3.247
Sr	0.004	0.004	0.005

Таблица 6. Коэффициенты корреляции между концентрациями элементов в цепочках почва–ягода и ягода–вино

Элемент	Мускат Оттонель			Каберне Совиньон			Мерло		
	ПФ/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино	ПФ/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино	ПФ/ ягода	ВС/ ягода	ягода/ вино
Li	0.18	−0.36	0.48	−0.12	0.12	−0.25	0.22	0.47	0.18
Mg	−0.04	−0.31	0.20	0.44	−0.48	0.22	0.74	0.49	−0.09
Al	0.75	0.02	−0.53	−0.23	0.18	0.11	−0.19	−0.06	−0.07
K	−0.04	0.18	0.08	0.21	0.11	0.27	0.64	0.34	−0.23
Ca	0.22	0.09	−0.19	−0.16	−0.23	0.27	0.37	0.01	0.49
V	−0.28	0.13	−0.13	0.27	−0.13	0.39	−0.22	−0.09	0.01
Mn	0.06	−0.07	−0.41	0.19	−0.23	0.12	−0.18	0.20	−0.60
Fe	−0.49	0.19	0.43	−0.13	0.47	0.09	−0.25	0.11	0.10
Ni	0.02	−0.19	−0.22	0.07	−0.51	−0.29	0.33	0.20	0.31
Co	−0.06	0.27	0.11	0.55	−0.35	−0.01	−0.04	0.03	0.21
Cu	−0.29	−0.20	0.13	−0.03	−0.30	−0.11	0.48	−0.02	−0.17
Zn	−0.35	−0.01	−0.11	0.46	0.011	0.48	0.19	0.19	−0.22
Rb	−0.44	−0.41	−0.18	−0.11	−0.19	−0.07	0.34	0.34	0.50
Cd	−0.01	0.16	0.01	0.20	−0.23	−0.17	0.02	0.08	0.12
Ba	0.46	−0.31	0.18	0.41	0.18	0.68	0.09	−0.48	0.17
Pb	0.16	0.16	0.26	0.11	0.11	0.29	0.01	−0.15	0.43
Na	−0.21	−0.48	0.52	−0.13	−0.15	0.35	−0.07	−0.43	0.25
Ti	0.48	0.13	−0.84	−0.60	0.15	0.39	0.48	−0.02	−0.21
Sr	0.14	0.35	−0.10	0.27	−0.36	0.14	0.07	0.41	0.09

Мерло и Каберне Совиньон оказались менее выраженными по сравнению с Мускатом Оттонель, а по количеству умеренных взаимосвязей Каберне Совиньон значительно уступил Мерло. Для Муската Оттонель сильные связи получили только по Ti; они были умеренными для Li, Al, Mn, Fe, Pb и Na, для Каберне Совиньон умеренные корреляции наблюдали по Li, K, Ca, Na, Ti, V, Ni, Zn, Ba и Pb, а для Мерло умеренные корреляции – по Ca, Mn, Ni, Rb, Na и Pb. Для остальных элементов имелись слабые взаимосвязи. В сортах винограда и в сортовых винах наблюдали положительную умеренную взаимосвязь между концентрациями Li и Na, что означает, что с повышением содержания в винограде их становится больше и в вине.

Установление сортовой принадлежности винограда. Межгрупповое отличие средних значений показателей, характеризующих объекты, является предпосылкой однородности объектов внутри групп и неоднородности между группами, т.е. наличием кластерной структуры. Для визуализации кластерной структуры осуществляли перенос объектов в пространство меньшей размерности с сохранением порядка расстояний

между ними. Такая визуализация в многомерном статистическом анализе предусмотрена в методе главных компонент, многомерном шкалировании, дискриминантном анализе. Если количество объектов в группах более нескольких десятков, то наилучшее представление кластерной структуры дает дискриминантный анализ. На рис. 1 приведена диаграмма рассеяния канонических значений, построенная по концентрациям элементов для ягод винограда различных сортов, в системе координат канонических корней Корень 1, Корень 2. На графике четко прослеживается кластерная структура сортов винограда относительно содержания в них элементов. Из диаграммы видно, что каждый сорт винограда локализован в определенной части плоскости, образуя группы однородных (схожих) объектов, т.е. сортовые кластеры.

Для выделения полезной информации и визуализации кластерной структуры из массивов данных исследователи часто используют также метод главных компонент (PCA) [56–58]. В PCA принцип снижения размерности пространства представления объектов достигается выделением факторов и вычислением координат каждого

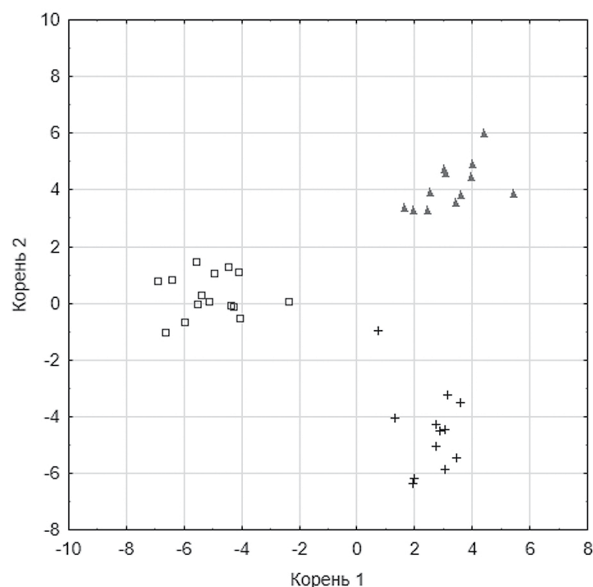


Рис. 1. Диаграмма рассеяния канонических значений, построенная по концентрациям элементов в ягодах различных сортов винограда. (+) – Мускат Оттонель, (□) – Каберне Совиньон, (▲) – Мерло.

объекта на факторной плоскости (Фактор 1, Фактор 2). В пакете STATISTICA для PCA наименование классов указывается для каждого объекта непосредственно на факторной плоскости и поэтому для сохранения наглядности изображения вносили сокращение наименования сортов винограда (рис. 2). Из рисунка видно, что в целом дискриминация методом PCA возможна, но три образца винограда сорта Мерло ошибочно отнесены к Каберне Совиньон, а три образца Каберне Совиньон – к Мускату Оттонель.

В табл. 7 приведены итоги дискриминантного анализа по концентрациям элементов в ягоде винограда. Параметр Уилкса Лямбда принял значение, близкое к 0, что свидетельствует о высокой адекватности модели дискриминации, которая является дополнительным к диаграмме рассеяния аргументом наличия кластерной структуры проб ягод относительно сортов винограда. По первым четырем столбцам таблицы можно судить о роли или важности элементов в модели дискриминации, а значит и распределении ягод винограда по группам однородности.

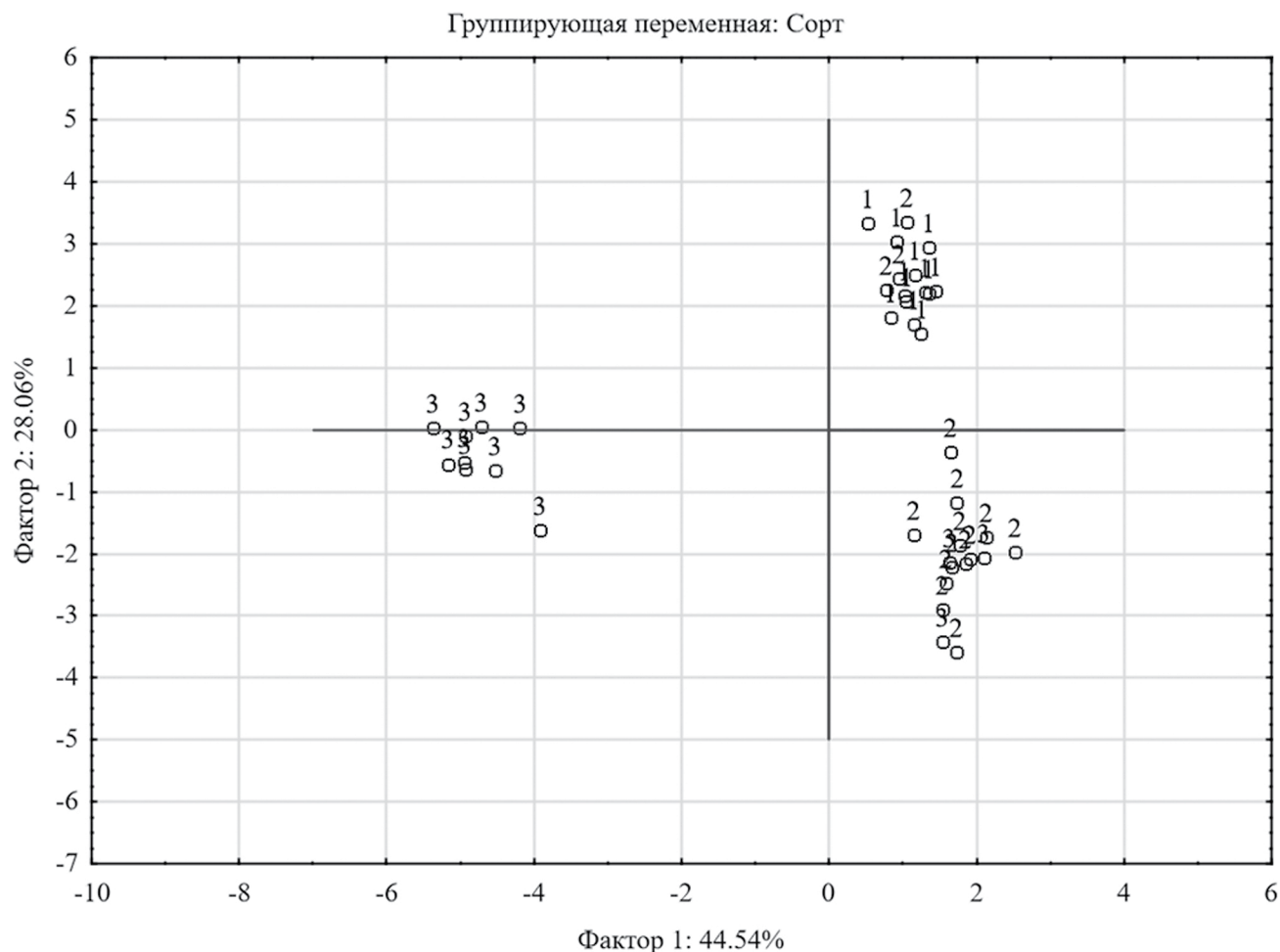


Рис. 2. Проекция наблюдений на факторную плоскость в системе координат Фактор 1 и Фактор 2 для сортов винограда, где 1 – Мускат Оттонель, 2 – Каберне Совиньон, 3 – Мерло.

Таблица 7. Результаты дискриминантного анализа образцов различных сортов винограда

N = 39	Группирующая: Сорт (3 группы); Лямбда Уилкса: 0.0045 при бл. $F(40.134) = 46.583, p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	Частная Лямбда	F -исключ. (2.67)	p -уров.	толер.	1-толер.
Mo	0.0187	0.2399	106.1407	0.0000	0.3157	0.6842
Cu	0.0101	0.4443	41.8858	0.0000	0.1175	0.8824
K	0.0091	0.4913	34.6863	0.0000	0.1507	0.8492
Ni	0.0081	0.5569	26.6468	0.0000	0.4861	0.5138
Ba	0.0072	0.6245	20.1427	0.0000	0.1664	0.8335
Ca	0.0057	0.7806	9.4147	0.0002	0.1381	0.8618
Pb	0.0054	0.8265	7.0295	0.0016	0.2079	0.7920
Li	0.0054	0.8274	6.9868	0.0017	0.4459	0.5540
Mg	0.0054	0.8298	6.8674	0.0019	0.0950	0.9049
Fe	0.0053	0.8504	5.8918	0.0043	0.1103	0.8896
Ti	0.0052	0.8524	5.8006	0.0047	0.0495	0.9504
Zn	0.0052	0.8617	5.3731	0.0068	0.2839	0.7160
Rb	0.0051	0.8709	4.9622	0.0097	0.2731	0.7268
Al	0.0051	0.8737	4.8425	0.0108	0.2346	0.7653
V	0.0049	0.9069	3.4354	0.0379	0.2213	0.7786

Чем больше значение параметров в столбцах Уилкса Лямбда, F -исключ. и меньше в столбцах Частная Лямбда, p -уров., тем роль элемента в модели дискриминации становится выше. Перечислим первые пять наиболее важных элементов (доминантов) в распределении ягод винограда по сортам, это – Mo, Cu, K, Ni и Ba.

Проведенный дискриминантный анализ образцов винограда различных сортов подтвердил кластерную структуру объединенных в группы сортов винограда, что является предпосылкой для решения задачи классификации по концентрациям в них элементов.

Установление региональной принадлежности винограда. Для установления региональной принадлежности анализировали образцы винограда сорта Каберне Совиньон, выращенные на различных типах почв и отобранные с территории шести виноградников со схожими подвоями. Близкое расположение виноградников к Черному морю позволяет избегать резких отрицательных температур зимой и делает климат более спокойным и “мягким” в остальное время. Отметим, что исследуемый сорт винограда возделывается на территории одного административного района. Исследуемые образцы почв относятся к известковым типам, но средние значения валового содержания и подвижных форм элементов в группах почв оказались разными.

Для установления регионального различия/сходства образцов винограда по совокупности содержаний элементов применили

дискриминантный анализ. Предикторами (независимыми переменными) модели дискриминации выбрали концентрации элементов в винограде (по 15 образцов для каждого района). Группирующая (зависимая) переменная – наименование района произрастания винограда. Для осуществления процесса дискриминации выбрали пошаговый с исключением метод, который предполагает автоматическое исключение программой избыточных предикторов. Ввиду низкого содержания в исследуемых объектах в дискриминационную модель не включили кадмий. Далее программа последовательно за 10 шагов исключила 10 элементов (Mg, Ba, Mn, Ti, Cr, Li, Cu, V, Zn и Fe), в итоговой табл. 8 остались девять элементов. Малое значение Уилкса Лямбды (0.0000) в верхней информационной части таблицы свидетельствует об успешной дискриминации. Наибольший вклад в дискриминацию внес Rb, наименьший – Ni. При этом все элементы в модели дискриминации остались статистически значимыми – уровни значимости p -уров. критерия Фишера (F -исключ.) составили <0.05 .

По диаграмме рассеяния канонических значений судили об однородности групп и степени сходства/различия между ними посредством расстояний по принципу – чем меньше расстояние, тем больше сходство (рис. 3). Результаты дискриминантного анализа образцов винограда показали, что образцы винограда с каждой территории возделывания в основном локализованы

Таблица 8. Результаты дискриминантного анализа образцов винограда

N = 90	Группирующая: Регион (6 групп); Лямбда Уилкса: 0.00000 прибл. $F(45.343) = 446.55, p < 0.0000$					
	Уилкса Лямбда	частная Лямбда	F -исключ. (5.76)	p -уров.	толер.	1-толер.
Rb	1.837×10^{-7}	0.062	228.136	0.000	0.897	0.103
Al	4.613×10^{-8}	0.249	45.900	1.339×10^{-21}	0.821	0.179
K	4.268×10^{-8}	0.269	41.339	2.455×10^{-20}	0.822	0.178
Sr	3.245×10^{-8}	0.354	27.789	6.828×10^{-16}	0.667	0.333
Co	3.197×10^{-8}	0.359	27.154	1.188×10^{-15}	0.756	0.244
Na	2.682×10^{-8}	0.428	20.324	8.054×10^{-13}	0.738	0.262
Pb	2.018×10^{-8}	0.569	11.527	2.675×10^{-8}	0.852	0.148
Ca	2.004×10^{-8}	0.573	11.341	3.441×10^{-8}	0.754	0.246
Ni	1.969×10^{-8}	0.583	10.877	6.503×10^{-8}	0.894	0.106

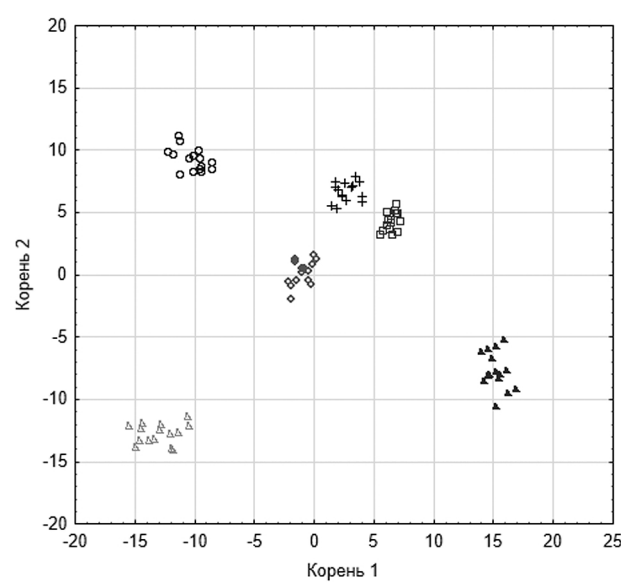


Рис. 3. Диаграмма рассеяния канонических значений, построенная по концентрациям элементов в винограде сорта Каберне Совиньон. (о) – Юровка, (□) – Гостагаевская, (◇) – Анапа, (Δ) – Раевская, (+) – Гай-Кодзор, (▲) – Виноградный.

в “своей” определенной части плоскости, образуя группы схожих объектов – территориальные кластеры.

Построенная методом РСА проекция образцов винограда на факторную плоскость в системе координат Фактор 1 и Фактор 2 приведена на рис. 4. Видно, что из-за большого количества образцов кластеры 1 (Юровка) и 3 (Анапа) сливаются, и это обусловлено плохим качеством факторизации пространства. Объективные показатели этого вывода – объясненные факторами дисперсии. Чем ближе сумма объясненных факторами дисперсий к 100%, тем выше качество факторизации. В случае с сортами винограда сумма составляет $44.54 + 28.06 = 72.6\%$, а для регионов произрастания винограда данный параметр равен $27.24 + 20.87 = 48.11\%$.

Как показали проведенный дискриминантный и РСА анализы, образцы винограда сорта Каберне Совиньон образуют кластеры по региональной принадлежности. Также отметим, что виноград по элементному образу внутри одной территории однороден, а на разных территориях разнороден. Последовательность девяти элементов упорядочена по степени убывания вклада в модель дискриминации, а значит,

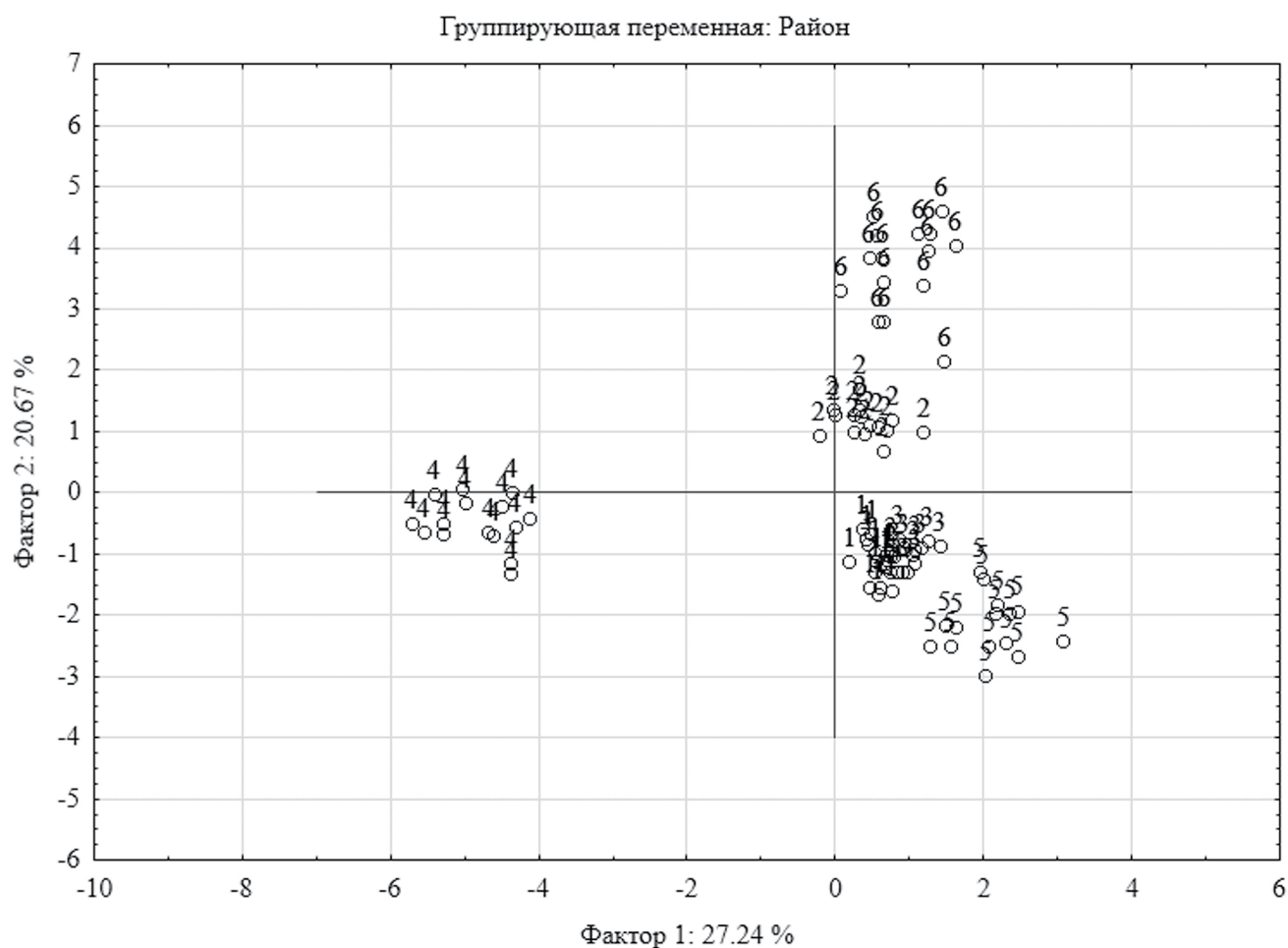


Рис. 4. Проекция наблюдений на факторную плоскость в системе координат Фактор 1 и Фактор 2 для образцов винограда сорта Каберне Совиньон, где 1 – Юровка, 2 – Гостагаевская, 3 – Анапа, 4 – Раевская, 5 – Гай-Кодзор, 6 – Виноградный.

и формирование региональной кластерной структуры винограда выглядит следующим образом: Rb, Al, K, Sr, Co, Na, Pb, Ca и Ni. Наличие региональной кластерной структуры означает, что по концентрациям элементов в ягодах винограда сорта Каберне Совиньон и образцах вина можно воспроизвести элементный “образ” регионов.

* * *

Методами ИСП-спектromетрии изучили формирование элементного “образа” вина для установления взаимосвязи вещественных форм элементов в цепочке почва–виноград–вино. Характер поступления элементов в цепочке почва–виноград и степень усвоения подвижных форм элементов почв ягодами винограда оценивали также по показателю “биологический коэффициент поглощения”. Каждый сорт винограда формировал свой элементный “образ” за счет индивидуального характера усвоения изучаемых

элементов. Общее содержание K, Rb, и Ti во всех образцах винограда оказалось больше, чем концентрации подвижных форм этих элементов в почве вне зависимости от сорта.

Методами многомерного статистического анализа установили, что образцы винограда образуют кластеры по региональной принадлежности, обладают сходством, а виноград с различных территорий разнороден по содержаниям элементов. Полученные результаты могут быть использованы при установлении маркеров, определяющих их сортовую и региональную принадлежность вин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-13-00056) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resolution OIV/VITI 333/2010. Definition of vitivinicultural "terroir".
<https://www.oiv.int/public/medias/379/viti-2010-1-en.pdf> (дата обращения 02.06.2024).
2. Resolution OIV CST 1/2007. Traceability Guidelines in the Vitivinicultural Sector.
<https://www.oiv.int/public/medias/2084/cst-1-2007-en.pdf> (дата обращения 02.06.2024).
3. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments. Handbook of Enology. 2nd Ed. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd., 2006. 450 p.
4. Hao X., Gao F., Wu H., Song Y., Zhang L., Li H., Wang H. From soil to grape and wine: Geographical variations in elemental profiles in different Chinese regions // *Foods*. 2021. V. 10. Article 3108.
<https://doi.org/10.3390/foods10123108>
5. Maltman A. Minerality in wine: A geological perspective // *J. Wine Res.* 2013. V. 24. P. 169.
<https://doi.org/10.1080/09571264.2013.793176>
6. Marschner P. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. 3rd Ed. London, UK: Elsevier, 2012. 643 p.
7. Jiménez-Ballesta R., Bravo S., Amorós J.A., Pérez-de-los-Reyes C., García-Pradas J., Sanchez M., García-Navarro F.J. Soil and leaf mineral element contents in mediterranean vineyards: Bioaccumulation and potential soil pollution // *Water, Air, Soil Pollut.* 2022. V. 233. Article 20.
<https://doi.org/10.1007/s11270-021-05485-6>
8. Blotvogel S., Schreck E., Audry S., Saldi G.D., Viers J., Courjal-Rade P., et al. Contribution of soil elemental contents and Cu and Sr isotope ratios to the understanding of pedogenetic processes and mechanisms involved in the soil-to-grape transfer (Soave vineyard, Italy) // *Geoderma*. 2019. V. 343. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.015>
9. Ramirez P.M., Ibanez J.D.I.H. Nutrient content of vineyard leaves after prolonged treated wastewater irrigation // *Agronomy*. 2023. V. 13. Article 620.
<https://doi.org/10.3390/agronomy13030620>
10. Parr W., Maltman A., Easton S., Ballester J. Minerality in wine: Towards the reality behind the myths // *Beverages*. 2018. V. 4. Article 77.
<https://doi.org/10.3390/beverages4040077>
11. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 4th Ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2010. 548 p.
<https://doi.org/10.1201/b10158>
12. Blotvogel S., Schreck E., Laplanche C., Besson P., Saurin N., Audry S., et al. Soil chemistry and meteorological conditions influence the elemental profiles of West European wines // *Food Chem.* 2019. V. 298. Article 125033.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125033>
13. Абакумов А.Г., Тумаренко В.О., Халафян А.А., Тимердашев З.А., Каунова А.А. Установление сортовой принадлежности винограда по выявленным элементам-маркерам в ягоде и различных ее составляющих частях // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23. С. 61.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.002>
14. Van Leeuwen C. Terroir: The effect of the physical environment on vine growth, grape ripening and wine sensory attributes / *Managing Wine Quality. Viticulture and Wine Quality*. Sawston, UK: Woodhead Publishing Ltd, 2010. 548 p.
<https://doi.org/10.1201/b10158>
15. Reynolds A.G., Taylor G., Savigny C. Defining Niagara terroir by chemical and sensory analysis of Chardonnay wines from various soil textures and vine sizes // *Am. J. Enol. Vitic.* 2013. V. 64. P. 180.
16. Tramontini S., Leeuwen C., Domec J.C., Destrac-Irvine A., Basteau C., Vitsli M., et al. Impact of soil texture and water availability on the hydraulic control of plant and grape-berry development // *Plant Soil*. 2013. V. 368. P. 215.
17. Wang R., Sun Q., Chang Q. Soil types effect on grape and wine composition in Helan mountain area of Ningxia // *PLoS One*. 2015. V. 10. Article e0116690.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0116690>
18. Fernández-Marín M.I., Guerrero R.F., García-Parilla M.C., Puertas B., Ramírez P., Cantos-Villar E. Terroir and variety: Two key factors for obtaining stilbene-enriched grapes // *J. Food Compos. Anal.* 2013. V. 31. P.191.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.05.009>
19. Jiang B., Xi Z., Luo M., Zhang Z. Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China // *Int. Food Res.* 2013. V. 51. P. 482.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.001>
20. Temerdashev Z.A., Abakumov A.G., Kaunova A.A., Shelud'ko O.N., Tsyupko T.G. Assessment of quality and region of origin of wines // *J. Anal. Chem.* 2023. V. 78. № 12. P. 1724.
<https://doi.org/10.1134/S1061934823120171>
21. Temerdashev Z., Khalafyan A., Abakumov A., Bolshov M., Akin'shina V., Kaunova A. Authentication of selected white wines by geographical origin using ICP spectrometric and chemometric analysis // *Helvion*. 2024. V. 10. Article e29607.
<https://doi.org/10.1016/j.helivon.2024.e29607>
22. Fabani M.P., Toro M.E., Vázquez F., Díaz M.P., Wunderlin D.A. Differential absorption of metals from soil to diverse vine varieties from the Valley of Tulum (Argentina): Consequences to evaluate wine provenance // *J. Agric. Food. Chem.* 2009. V. 57. P. 7409.
<https://doi.org/10.1021/jf901572k>

23. Martin A.E., Watling R.J., Lee G.S. The multi-element determination of Australian wines // *Food Chem.* 2012. V. 133. P. 1081.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.013>
24. Dutra S.V., Adami L., Marcon A.R., Carnieli G.J., Roani C.A., Spinelli F.R., et al. Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 401. P. 1571.
<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5181-2>
25. Gómez M.D. M.C., Feldmann I., Jakubowski N., Andersson J.T. Classification of German white wines and certified brand of origin by multielement quantitation and pattern recognition techniques // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. P. 2962.
<https://doi.org/10.1021/jf035120f>
26. D'Antone C., Punturo R., Vaccaro C. Rare earth elements distribution in grapevine varieties grown on volcanic soils: An example from Mount Etna (Sicily, Italy) // *Environ. Monit. Assess.* 2017. V. 189. Article 160.
<https://doi.org/10.1007/s10661-017-5878-6>
27. Cabrita M.J., Martins N., Barrulas P., Garcia R., Dias C.B., Pérez-Álvarez E.P., et al. Multi-element composition of red, white and palhete amphora wines from Alentejo by ICPMS // *Food Control.* 2018. V. 92. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.04.041>
28. Dinca O.R., Ionete R.E., Costinel D., Geana I.E., Popescu R., Stefanescu I., Radu G.L. Regional and vintage discrimination of Romanian wines based on elemental and isotopic fingerprinting // *Food Anal. Methods.* 2016. V. 9. P. 2406.
<https://doi.org/10.1007/s12161-016-0404-y>
29. Jurado J.M., Alcázar Á., Palacios-Morillo A., de Pablos F. Classification of Spanish DO white wines according to their elemental profile by means of support vector machines // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 898.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.06.017>
30. Hu X.-Z., Liu S.-Q., Li X.-H., Wang C.-X., Ni X.-L., Liu X., et al. Geographical origin traceability of Cabernet Sauvignon wines based on Infrared fingerprint technology combined with chemometrics // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. Article 8256.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44521-8>
31. Temerdashev Z., Abakumov A., Khalafyan A., Bolshov M., Lukyanov A., Vasilyev A., Gipich E. The influence of the soil profile on the formation of the elemental image of grapes and wine of the Cabernet Sauvignon variety // *Molecules.* 2024. V. 29. Article 2251.
<https://doi.org/10.3390/molecules29102251>
32. Bevin C.J., Damberg R.G., Fergusson A.J., Cozzolino D. Varietal discrimination of Australian wines by means of mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 621. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.10.042>
33. Pohl P. What do metals tell us about wine? // *Trends Anal. Chem.* 2007. V. 26. P. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
34. Catarino S., Madeira M., Monteiro F., Caldeira I., Bruno de Sousa R., Curvelo-Garcia A. Mineral composition through soil-wine system of Portuguese vineyards and its potential for wine traceability // *Beverages.* 2018. V. 4. Article 85.
<https://doi.org/10.3390/beverages4040085>
35. Temerdashev Z., Abakumov A., Bolshov M., Khalafyan A., Ageeva N., Vasilyev A., Ramazanov A. Instrumental assessment of the formation of the elemental composition of wines with various bentonite clays // *Microchem. J.* 2022. V. 175. Article 107145.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107145>
36. Temerdashev Z., Bolshov M., Abakumov A., Khalafyan A., Kaunova A., Vasilyev A., Sheludko O., Ramazanov A. Can rare earth elements be considered as markers of the varietal and geographical origin of wines? // *Molecules.* 2023. V. 28. Article 4319.
<https://doi.org/10.3390/molecules28114319>
37. Castiñeira M., Brandt R., Jakubowski N., Andersson J.T. Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma–mass spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. № 10. P. 2953.
<https://doi.org/10.1021/jf035119g>
38. Redan B.W. Processing aids in food and beverage manufacturing: potential source of elemental and trace metal contaminants // *J. Agric. Food Chem.* 2020. V. 68. P. 13001.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b08066>
39. Catarino S., Madeira M., Monteiro F., Rocha F., Curvelo-Garcia A.S., de Sousa R.B. Effect of bentonite characteristics on the elemental composition of wine // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56. № 1. P. 158.
<https://doi.org/10.1021/jf0720180>
40. Mihucz V.G., Done C.J., Tatár E., Virág I., Záray G., Baiulescu E.G. Influence of different bentonites on the rare earth element concentrations of clarified Romanian wines // *Talanta.* 2006. V. 70. P. 984.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.080>
41. Zhao H., Tang J., Yang Q. Effects of geographical origin, variety, harvest season, and their interactions on multi-elements in cereal, tuber, and legume crops for authenticity // *J. Food Compos. Anal.* 2021. V. 100. Article 103900.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103900>
42. Bronzi B., Brilli C., Beone G., Fontanella M., Balabio D., Todeschini R., et al. Geographical identification of Chianti red wine based on ICP-MS element composition // *Food Chem.* 2020. Article 126248.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126248>
43. Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa R. Contaminant elements in wines // *Ciência Téc. Vitiv.* 2008. V. 23. P. 3.
44. Wucherpfennig K. Wines. Production of Table Wines / *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition.* Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 6195.
45. Yang L., Ren Q., Zheng K., Jiao Z., Ruan X., Wang Y. Migration of heavy metals in the soil-grape system

- and potential health risk assessment // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 806. Article 150646.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150646>
46. Bertin C., Yang X., Weston L.A. The role of root exudates and allelochemicals in the rhizosphere // *Plant Soil.* 2003. V. 256. P. 67.
<https://doi.org/10.1023/A:1026290508166>
 47. Тимердашев З.А., Абакумов А.Г., Халафян А.А., Агеева Н.М. Взаимосвязи между элементным составом винограда, почвы с места его произрастания и вина // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.* 2021. Т. 87. № 11. С. 11.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-11-11-18>
 48. Grindlay G., Mora J., Gras L., de Loos-Vollebregt M.T. C. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 691. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.050>
 49. Hopfer H., Nelson J., Collins T.S., Heymann H., Ebeler S.E. The combined impact of vineyard origin and processing winery on the elemental profile of red wines // *Food Chem.* 2015. V. 172. P. 486.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.113>
 50. Hill T., Lewicki P. *Statistics Methods and Applications.* Tulsa, OK USA: StatSoft, 2007. 719 p.
 51. Zinicovscaia I., Sturza R., Gurmeza I., Vergel K., Gundorina S., Duca G. Metal bioaccumulation in the soil–leaf–fruit system determined by neutron activation analysis // *J. Food Meas. Charact.* 2018. V. 13. P. 592.
<https://doi.org/10.1007/s11694-018-9972-4>
 52. Amorós J.A., Pérez-de-los Reyes C., García Navarro F.J., Bravo S., Chacón J.L., Martínez J., Jiménez Ballesta R. Bioaccumulation of mineral elements in grapevine varieties cultivated in “La Mancha” // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2013. V. 176. P. 843.
<https://doi.org/10.1002/jpln.201300015>
 53. Nicolini G., Larcher R., Pangrazzi P., Bontempo L. Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments // *Vitis – J. Grapevine Res.* 2004. V. 43. P. 41.
<https://doi.org/10.5073/vitis.2004.43.41-45>
 54. Da Silva J.M., da Silva G.H.T.G., Parente D.C., Leite F.C.B., Silva C.S., Valente P., et al. Biological diversity of carbon assimilation among isolates of the yeast *Dekkera bruxellensis* from wine and fuel-ethanol industrial processes // *FEMS Yeast Res.* 2019. V. 19. Article foz022.
<https://doi.org/10.1093/femsyr/foz022>
 55. Ren M., Liu S., Li R., You Y., Huang W., Zhan J. Clarifying effect of different fining agents on mulberry wine // *Int. J. Food Sci. Technol.* 2020. V. 55. P. 1578.
<https://doi.org/10.1111/ijfs.14433>
 56. Geana E.I., Marinescu A., Iordache A.M., Sandru C., Ionete R.E., Bala C. Differentiation of Romanian wines on geographical origin and wine variety by elemental composition and phenolic components // *Food Anal. Methods.* 2014. V. 7. P. 2064.
<https://doi.org/10.1007/s12161-014-9846-2>
 57. Temerdashev Z., Abakumov A., Bolshov M., Khalafyan A., Ageeva N., Vasilyev A. Data on the influence of clarification and stabilization with bentonite clays on the elemental composition of red wines determining their varietal affiliation // *Data Brief.* 2022. V. 42. Article 108163.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108163>
 58. Arozarena I., Casp A., Marin R., Navarro M. Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition // *Eur. Food Res. Technol.* 2000. V. 212. P. 108.
<https://doi.org/10.1007/s002170000212>

FEATURES OF THE FORMATION OF AN ELEMENTAL “IMAGE” IN THE CHAIN OF SOIL–GRAPES–WINE AND THE STUDY OF THE RELATIONSHIP OF THE MATERIAL FORMS OF ELEMENTS

Z. A. Temerdashev^{a,*}, A. G. Abakumov^a, A. A. Khalafyan^a, O. N. Sheludko^b

^a*Kuban State University, Faculty of Chemistry and High-Tech Solutions,
Krasnodar, Russia*

^b*North-Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture and Wine Making,
Krasnodar, Russia*

**E-mail: temza@kubsu.ru*

Abstract. The possibility of establishing the relationship between the distribution of gross content and mobile forms of soil elements of vineyards has been studied by methods of ICP spectrometric and chemometric analysis. The authenticity of wines by varietal and geographical characteristics was studied by the relationship between the elemental composition of wine, grapes and soil from the place of grape growth. The nature of the intake of elements in the soil–grape chain and the degree of assimilation of mobile forms of soil elements by grape berries were also assessed by the indicator “biological absorption coefficient”. Each grape variety formed an elemental image due to the individual nature of the assimilation of the studied elements. The content of K, Rb, and Ti in the grape samples turned out to be higher than the concentration of mobile forms of these elements in the soil, regardless of the variety. The scattering diagrams of canonical values and projections of observations on the factor plane, constructed by methods of multidimensional statistical analysis of element concentrations, showed that each grape variety is localized in a certain part of the plane, forming groups of homogeneous objects (clusters). The contribution of elements to the grape discrimination model decreases by varietal basis in the sequence: Mo, Cu, K, Ni, Ba, Ca, Pb, Li, Mg, Fe, Ti, Zn, Rb, Al, V; and by regional basis – Rb, Al, K, Sr, Co, Na, Pb, Ca and Ni. The results obtained can be used to establish markers that determine the grape variety and regional identity of wines.

Keywords: soil, grapes, wine, mobile form of elements, elemental image, discriminant analysis, principal component method, grape variety and regional identity.

УДК:543.427.4:546[32:42:226:657]

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ, НЕОДИМА И СТРОНЦИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В СИСТЕМЕ $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. Н. Н. Бушуев^{а, *}, Д. С. Зинин^а, Г. К. Татосян^а, Н. В. Свириденкова^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Миусская площадь, 9, Москва, 125047, Россия

*E-mail: bushuev.n.n@muctr.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 13.06.2024 г.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа исследован состав твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, синтезированных из водных растворов KCl , NdCl_3 , SrCl_2 и H_2SO_4 . Методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты градуировочных зависимостей интенсивности от концентрации определяемых элементов Nd, Sr, K. При определении калия применена линейная функция аппроксимации, при определении неодима и стронция рекомендована параболическая функция аппроксимации. Полученные зависимости характеризуются низкой (<1%) относительной погрешностью аппроксимации. В диапазоне определяемых концентраций (мас. %) K 0.863–8.892, Sr 8.41–38.03 и Nd 5.296–29.30 стандартное отклонение составило 0.012–0.028, 0.008–0.098 и 0.05–0.27 соответственно.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенографический анализ, твердые растворы, калий, стронций, неодим, сульфаты.

DOI: 10.31857/S0044450224110077, EDN: swqfyv

Взаимодействие сульфатов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов в процессе их осаждения из водного раствора является достаточно перспективным способом извлечения, концентрирования и очистки данных химических соединений. В работах [1, 2] установлено, что эффективность соосаждения лантаноидов с сульфатами щелочноземельных элементов многократно возрастает в присутствии ионов щелочных металлов в соответствии с их диагональным расположением в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева: $2\text{Ca}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+$, $2\text{Sr}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{K}^+$ и $2\text{Ba}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{Rb}^+$. Представленные в работах [1, 2] результаты основаны на фотометрическом определении остаточной концентрации лантаноида в жидкой фазе с реагентом арсеназо III, однако рентгенографический и химический анализы полученных осадков не проводили.

Работы [3–7] посвящены изучению взаимного влияния элементов при соосаждении. Ключевое направление этих исследований — соосаждение ионов редкоземельных элементов с сульфатом стронция в присутствии

и в отсутствии катионов калия. В данных работах химический состав осадков не исследовали, но полученные фильтраты подвергали радиометрическому анализу. В работе [6] сделано предположение о существовании полугидрата сульфата стронция $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, стабилизированного катионом натрия. Высказана гипотеза, что данная кристаллогидратная форма обладает низкой способностью к захвату катионов редкоземельных элементов из водного раствора в твердую фазу по схеме $2\text{Sr}^{2+} / \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+$. В работе [7] отмечено, что растворимость сульфатов лантаноидов в присутствии HNO_3 или HCl влияет на соосаждение редкоземельных элементов с сульфатом стронция.

Стабилизация структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ возможна в результате изовалентного замещения $\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$. Методом рентгенографического анализа в работе [8] исследована система $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ и установлены пределы существования твердых растворов на основе тригональной структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Количественный анализ образцов, содержащих сульфаты Ca и Sr, осуществляли по изменению

параметров элементарных ячеек твердых растворов в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – SrSO_4 . В представленной методике точность определения химического состава составила 1–2 мол. % SrSO_4 и CaSO_4 при соответствующей погрешности определения параметров ячеек $\pm 0.003 \text{ \AA}$. Дифрактограмма $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ JCPDS 24-1068 впервые представлена в работе [9], где отмечена неустойчивость индивидуального соединения $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, время жизни которого составляет 10 мин, а время полного разложения – 120 мин с образованием стабильного безводного соединения SrSO_4 . Установлено, что относительная стабилизация структуры полугидрата сульфата стронция достигается при образовании твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, где $0 \leq x \leq 1$. Время жизни твердого раствора, где $x = 0.4$, составляет 6 ч.

Альтернативный механизм стабилизации структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ предложен в работах [10–13]. Он основан на гетеровалентном замещении $2\text{Sr}^{2+} / \text{La}^{3+} + \text{K}^+$. В данных работах методом прецизионного рентгенофазового анализа исследована система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и определены пределы существования двух типов твердых растворов: 10–70 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ для тригональной структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и 85–100 мол. % SrSO_4 для ромбической структуры SrSO_4 . Полученные твердые растворы могут существовать неограниченное время при комнатной температуре.

Рентгеноспектральный анализ систем $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ описан в работах [14, 15]. Точность рентгеноспектрального определения кальция и церия составила ± 1.4 и $\pm 2.2\%$ соответственно. С целью разрешения наложений характеристических линий La, Ce, Pr, Nd, Sm в работе [16] предложено использовать линейный регрессионный анализ спектров рентгеновской флуоресценции промышленных осадков $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащих примеси редкоземельных элементов и выделенных из экстракционной фосфорной кислоты, и образцов соответствующих чистых соединений $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; в диапазоне определяемых концентраций (мас. %) La 0.082–0.812, Ce 0.11–2.14, Pr 0.018–0.263, Nd 0.053–0.954 и Sm 0.0045–0.1517 относительное стандартное отклонение составило 0.18–0.27, 0.094–0.184, 0.20–0.31, 0.17–0.26 и 0.19–0.31% соответственно.

В работе [17] исследована система $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и установлена широкая область существования твердых растворов в интервале 0–80 мол. % $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на основе изоструктурных тригональных модификаций $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Однофазность образцов твердых растворов различного состава в указанном интервале подтверждена индентированием дифракционных линий. Установлено

закономерное изменение параметров элементарных ячеек в зависимости от предполагаемого состава образцов. В работе [18] определен примерный предварительный состав образцов твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Результаты данной работы указывают на необходимость построения градуировочных зависимостей для определения каждого элемента и расчета соответствующих метрологических характеристик.

Цель настоящей работы – рентгенофлуоресцентное определение неодима, стронция и калия в твердых растворах системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, полученных в результате соосаждения из хлоридных растворов и серной кислоты. В отличие от аналитических работ [1–7], в настоящей работе впервые исследован химический и фазовый состав осадков твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Определение точного химического состава осадков позволило охарактеризовать структуру и свойства полученных твердых растворов, а также исследовать процессы кристаллизации в системе KCl – NdCl_3 – SrCl_2 – H_2SO_4 – H_2O .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры рентгеновской флуоресценции исследованных образцов регистрировали с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDX-7000 (Shimadzu, Япония), оборудованного полупроводниковым дрейфовым детектором и специальными фильтрами, которые позволяют увеличивать соотношение сигнал/шум для некоторых элементов и, соответственно, улучшать их пределы обнаружения. Технические характеристики данного спектрометра и условия экспозиции образцов представлены в табл. 1. Выбор аналитических линий неодима NdL_α и NdL_β обусловлен их обособленностью в рентгеновском спектре $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с линиями NdL_β и NdL_γ , представляющими собой суперпозицию нескольких линий. Определяемые элементы идентифицировали с помощью программы автоматического анализа PCEDX-Pro, номер версии Ver.2.00. Встроенные фильтры позволили автоматически удалить фон от непрерывного рентгеновского излучения и характеристического излучения рентгеновской трубки (линии RhL и RhK).

Рентгенографический анализ образцов выполняли с помощью фокусирующей камеры Гинье G670 (HUBER Diffractionstechnik GmbH & Co., Германия), обладающей следующими характеристиками: рентгеновское излучение $\text{CuK}\alpha_1$ с длиной волны $\lambda = 1.5405981 \text{ \AA}$, монохроматор германий $\text{Ge}(111)$, система регистрации рентгеновского излучения (детектор) Image

Таблица 1. Установленные характеристики рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000, использованного для определения калия, стронция и неодима

Характеристика	Значение
Перечень определяемых элементов	Na—U
Максимальное количество образцов в режиме непрерывного анализа	12 образцов
Диапазон энергий каналов, кэВ	0–40
Материал анода рентгеновской трубки	Rh
Напряжение на аноде, кВ	50
Диаметр сканируемой области (коллиматор), мм	10
Детектор характеристического излучения	SDD
Время экспозиции, с	100
Температура измерений, °C	20–25
Атмосфера в спектрометре	Воздух, 1 атм
Выбранные аналитические линии и их энергии, кэВ:	
калий: $K\alpha$ и $K\beta$	3.32 и 3.60
неодим: NdL_1 и NdL_2	4.64 и 5.24
стронций: $SrK\alpha$ и $SrK\beta$	14.16 и 15.84

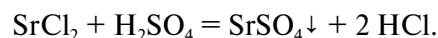
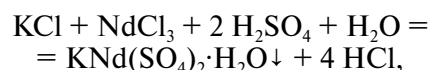
Plate, диапазон углов рассеивания 2θ 0–100°, размер шага угла рассеивания 0.005°. Данные о межплоскостных расстояниях обрабатывали с помощью программного пакета STOE WinXPOW, version 2.20 (STOE & Cie GmbH, Германия).

Дополнительную математическую обработку рентгеновских спектров, рентгенографических данных и данных о химическом составе исследованных образцов осуществляли в программном пакете LibreOffice 7.3 Calc (The Document Foundation, Германия). На базе этого программного пакета выполняли метрологическую обработку полученных результатов.

В качестве исходных реагентов для синтеза образцов использовали химически чистые вещества: хлорид калия KCl (ГОСТ 4234-69), гексагидрат хлорида стронция $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (ТУ 6-09-01-299-85), гексагидрат хлорида неодима $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (ТУ 6-09-4773-79), серная кислота H_2SO_4 93.6–95.6 мас. % (ГОСТ 4204-77) и соляная кислота 35–38 мас. % HCl (ГОСТ 3118-77). Дистиллированную воду с удельной электрической проводимостью 0.35 мСм/м использовали

для приготовления базовых растворов KCl, $NdCl_3$, $SrCl_2$, H_2SO_4 с концентрацией 2 М. Раствор хлорида неодима подкисляли конц. HCl с целью предотвращения гидролиза соли. Стандартизацию базовых растворов проводили различными титриметрическими методами: KCl – argentометрическим в присутствии хромата калия в качестве индикатора в нейтральной среде; $SrCl_2$ – комплексонометрическим с метилтимоловым синим в щелочной среде ($pH > 11$); $NdCl_3$ – комплексонометрическим с ксиленоловым оранжевым в присутствии уротропина; H_2SO_4 – кислотно-основным титрованием с метиловым оранжевым.

Синтез индивидуальных малорастворимых соединений: тригональной модификации моногидрата двойного сульфата калия-неодима $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и ромбической безводной модификации сульфата стронция $SrSO_4$ осуществляли смешиванием расчетных объемов базовых растворов с последующим перемешиванием гетерогенной системы в течение 3 ч при 20–25°C. Протекающие обменные реакции можно представить в виде:



Полученные осадки отделяли от жидкой фазы с помощью фильтров Шотта № 4 под вакуумом, промывали этиловым спиртом х. ч. (ТУ 6-09-1710-77) с целью удаления возможных примесей и сушили на воздухе. Однофазный состав синтезированных соединений подтверждали рентгенографическим анализом [17].

Для оценки зависимости интенсивности аналитических линий K, Nd, Sr от состава образцов готовили механические смеси чистых кристаллических соединений $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $SrSO_4$ в широком диапазоне изменения концентрации каждого компонента (от 0 до 100%). Требуемые навески сульфата стронция и моногидрата сульфата калия-неодима помещали в стеклянные бюксы и взвешивали на электронных аналитических весах со стандартным отклонением $\sigma(g) = 0.1$ мг. Взятые навески тщательно перемешивали в агатовой ступке со спиртом и высушивали на воздухе. В табл. 2 приведены опорные данные для расчета содержания стронция, калия и неодима в механических смесях и синтезированных образцах.

Стандартное отклонение массовой доли элементов в механических смесях зависит от следующих параметров: стандартного отклонения показаний использованных аналитических весов, стандартного отклонения значений атомных масс элементов и молярных масс компонентов, рекомендованных ИЮПАК в 2021 г. [19]. В табл. 3 приведены данные о химическом

Таблица 2. Опорные данные для расчета состава образцов

№	Навеска компонента, г		Атомные и молярные массы элементов и веществ и их стандартное отклонение, г/моль				
	SrSO ₄	KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	элемент или вещество	среднее значение	нижняя граница	верхняя граница	стандартное отклонение
1	0.5000	0.0000	H	1.00798	1.00784	1.00811	0.00008
2	0.4039	0.0961	O	15.9994	15.9990	15.9998	0.0002
3	0.3256	0.1744	S	32.068	32.059	32.077	0.005
4	0.2607	0.2393	K	39.0984	39.0982	39.0985	0.0001
5	0.2414	0.2586	Sr	87.63	87.61	87.64	0.01
6	0.2059	0.2941	Nd	144.243	144.239	144.246	0.002
7	0.1591	0.3409	H ₂ O	18.0154	18.0147	18.0163	0.0003
8	0.1187	0.3813	K ₂ SO ₄	174.26	174.25	174.27	0.01
9	0.0834	0.4166	SrSO ₄	183.69	183.66	183.72	0.01
10	0.0523	0.4477	SrSO ₄ ·0.5H ₂ O	192.69	192.67	192.72	0.01
11	0.0247	0.4753	Nd ₂ (SO ₄) ₃	576.68	576.64	576.72	0.02
12	0.0000	0.5000	KNd(SO ₄) ₂	375.47	375.45	375.54	0.01
			KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	393.49	393.46	393.51	0.01

Таблица 3. Химический состав механических смесей

№	Молярная доля компонента, %		Массовая доля элементов и ее стандартное отклонение, мас. %					
	SrSO ₄	KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	ω(Sr)	σ(ω(Sr))	ω(K)	σ(ω(K))	ω(Nd)	σ(ω(Nd))
1	100.00%	0.00%	47.7027	0.0110	0.0000	0.0020	0.0000	0.0073
2	90.00%	10.00%	38.5316	0.0090	1.9103	0.0017	7.0476	0.0061
3	80.00%	20.00%	31.0659	0.0079	3.4654	0.0015	12.7847	0.0054
4	70.00%	30.00%	24.8704	0.0073	4.7559	0.0014	17.5457	0.0052
5	66.67%	33.33%	23.0329	0.0072	5.1387	0.0014	18.9577	0.0052
6	60.00%	40.00%	19.6462	0.0072	5.8441	0.0014	21.5602	0.0053
7	50.00%	50.00%	15.1817	0.0074	6.7741	0.0015	24.9911	0.0056
8	40.00%	60.00%	11.3222	0.0077	7.5780	0.0016	27.9569	0.0059
9	30.00%	70.00%	7.9527	0.0082	8.2799	0.0017	30.5462	0.0063
10	20.00%	80.00%	4.9854	0.0086	8.8979	0.0018	32.8265	0.0067
11	10.00%	90.00%	2.3523	0.0091	9.4464	0.0019	34.8499	0.0071
12	0.00%	100.00%	0.0000	0.0095	9.9364	0.0020	36.6575	0.0074

составе механических смесей с указанием молярных долей SrSO₄ и KNd(SO₄)₂·H₂O, массовых долей Sr, K, Nd и величин их стандартного отклонения.

Подготовленные механические смеси прессовали в таблетки под давлением 4 т/см² на подложке из борной кислоты Н₃ВО₃ х. ч. (ГОСТ 9656-75). В табл. 4 приведены измеренные интенсивности аналитических линий стронция, калия и неодима в подготовленных образцах при заявленных условиях экспозиции.

Поскольку в условиях эксперимента интенсивность аналитических линий определяемых элементов не превышала 10⁴ имп/(с·мкА) (за исключением линии SrKα в образце чистого SrSO₄) и время съемки образцов составило менее 2 мин, стандартное отклонение интенсивности можно рассчитать в соответствии с распределением Пуассона [20, 21]:

$$\sigma(n) = \sqrt{\frac{n}{t \cdot I}},$$

где n — интенсивность аналитической линии элемента (скорость счета, имп/(с·мкА)), t — время съемки образца ($t = 100$ с для каждого образца), I — сила тока на аноде в процессе съемки образца. Встроенное программное обеспечение EDX-7000 в автоматическом режиме оптимизировало силу тока для каждого образца.

В работах [15, 22] гиперболические функции аппроксимации рентгеноспектральных данных изначально подобраны таким образом, что они точно проходят через начало координат ($n = 0$, $\omega = 0$). Следовательно, данная точка вводится искусственно в выборку данных и должна быть исключена из расчетов. В настоящей работе реализован схожий прием. Зависимость интенсивности n аналитических линий K, Nd, Sr от массовой доли этих элементов ω предложено аппроксимировать полиномами первой и второй степени, проходящими через начало координат. Коэффициенты функций аппроксимации и соответствующие метрологические

характеристики рассчитывали методом наименьших квадратов.

В табл. 5 представлены рассчитанные параметры линейной и параболической функций аппроксимации для аналитических линий калия, неодима и стронция. Полученные результаты позволили отобрать аналитические линии элементов и выбрать подходящую функцию аппроксимации экспериментальных данных в качестве градуировочной зависимости. Массовая доля калия в образцах сравнительно низкая (<10 мас. %), поэтому рентгенофлуоресцентное определение калия осуществляли по аналитической линии $KK\alpha$ с использованием линейной градуировочной зависимости $n = k \cdot \omega$. Содержание неодима и стронция в образцах достаточно велико и достигает 30–40 мас. %, поэтому концентрацию Nd и Sr в образцах определяли по аналитическим линиям $NdL\alpha$ и $SrK\alpha$, применяя параболическую градуировочную зависимость $n = a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega$. Выбранные функции

Таблица 4. Результаты измерения интенсивности аналитических линий Sr, K, Nd в искусственных образцах

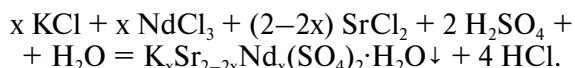
№	Сила тока на аноде I , мкА	Интенсивность аналитических линий и ее стандартное отклонение, имп/(с·мкА)											
		$KK\alpha$		$KK\beta$		$NdL\iota$		$NdL\alpha$		$SrK\alpha$		$SrK\beta$	
		n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$	n	$\sigma(n)$
1	7	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	12000.1	4.1	2144.2	1.8
2	7	14.91	0.15	2.306	0.057	4.014	0.076	129.18	0.43	9168.1	3.6	1659.6	1.5
3	7	27.94	0.20	4.324	0.079	6.921	0.099	225.86	0.57	7080.9	3.2	1285.8	1.4
4	8	38.54	0.22	5.952	0.086	9.506	0.109	302.15	0.61	5464.8	2.6	992.4	1.1
5	8	40.40	0.22	6.208	0.088	10.084	0.112	318.32	0.63	4918.9	2.5	894.8	1.1
6	9	46.98	0.23	7.269	0.090	10.816	0.110	359.97	0.63	4214.9	2.2	766.76	0.92
7	11	54.43	0.22	8.273	0.087	12.801	0.108	408.76	0.61	3188.3	1.7	580.05	0.73
8	14	60.03	0.21	9.289	0.082	13.857	0.100	442.32	0.56	2252.2	1.3	409.80	0.54
9	17	66.98	0.2	10.267	0.078	15.421	0.095	483.41	0.53	1585.05	0.97	288.56	0.41
10	20	71.67	0.19	10.886	0.074	16.260	0.090	509.93	0.50	987.05	0.70	179.94	0.30
11	24	75.85	0.18	11.442	0.069	16.915	0.084	535.16	0.47	443.08	0.43	80.86	0.18
12	32	79.98	0.16	12.111	0.062	17.694	0.074	554.84	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00

Таблица 5. Результаты аппроксимации экспериментальных данных

Линия	Линейная функция $n = k \cdot \omega$			Параболическая функция $n = a \cdot \omega^2 + b \cdot \omega$				
	k	$\sigma(k)$	$\bar{A}$, %	a	$\sigma(a)$	b	$\sigma(b)$	$\bar{A}$, %
$KK\alpha$	8.0279	0.0084	0.844	0.0111	0.0048	7.938	0.041	0.840
$KK\beta$	1.2249	0.0033	1.061	-0.0032	0.0019	1.251	0.016	0.998
$NdL\iota$	0.4997	0.0011	4.163	-0.00246	0.00017	0.5728	0.0054	1.243
$NdL\alpha$	15.8424	0.0063	5.079	-0.10193	0.00098	18.872	0.031	0.499
$SrK\alpha$	233.913	0.049	11.364	1.3790	0.0043	185.324	0.135	0.959
$SrK\beta$	42.213	0.018	10.535	0.2237	0.0015	34.331	0.047	0.898

характеризуются низкой величиной относительной погрешности аппроксимации $\bar{A}$ ($<1\%$).

Образцы твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ получали смешиванием базовых растворов, объемы которых указаны в табл. 6. При перемешивания соответствующих гетерогенных систем в течение 30 мин получали осадки в результате протекания обменной реакции:



Синтезированные образцы твердых растворов $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 1$, подвергали аналогичной пробоподготовке перед проведением рентгенофлуоресцентного анализа. Ожидаемый состав приготовленных осадков представлен в табл. 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения точного химического состава синтезированных твердых растворов выполняли рентгенофлуоресцентный анализ образцов с применением градуировочных зависимостей, полученных в настоящей работе. На рис. 1 приведен спектр рентгеновской флуоресценции образца № 10, в котором видны характеристические линии S, K, Nd, Sr и линии некогерентного рассеянного рентгеновского излучения (пик Комптона). Массовые доли калия, неодима и стронция в синтезированных образцах, рассчитанные по интенсивностям соответствующих аналитических линий, представлены в табл. 7. Полученные данные о содержании элементов K, Nd, Sr пересчитывали в массовые доли простых безводных сульфатов SrSO_4 , K_2SO_4 , $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ согласно стехиометрии.

Содержание кристаллогидратной воды H_2O оценивали по разности. Результаты вычислений представлены в табл. 8.

Данные рис. 2 позволяют сравнить ожидаемый и установленный химический состав полученных осадков. Содержание сульфата стронция в синтезированных образцах отклоняется в большую сторону по сравнению с ожидаемым составом (на рис. 2а кривая имеет выпуклую форму относительно диагональной линии). Это обусловлено достаточно низкой растворимостью SrSO_4 в соляной кислоте, которая образуется в результате обменной реакции. В работе [23] установлено, что в 2 М HCl наблюдается максимальная растворимость SrSO_4 при 25°C , которая составляет 2.34 г/л. В полученных осадках массовая доля сульфатов калия и неодима оказалась меньше, чем ожидалось (на рис. 2б и в кривые вогнуты относительно диагональной линии). Соли K_2SO_4 и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в составе твердого раствора $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обладают более высокой растворимостью в жидкой фазе, содержащей около 2 моль/л HCl , по сравнению со SrSO_4 .

Стехиометрический состав полученных образцов незначительно отклоняется от химической формулы твердого раствора $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, отклонение мольного отношения от величины $\text{K} : \text{Nd} = 1 : 1$ обусловлено наличием вакансий в катионной подрешетке. Образцы № 1–7 содержат 0.5–4.7 мас. % избыточного $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, а образцы № 8–10 содержат 0.5–2.1 мас. % избыточного K_2SO_4 . Данные отклонения можно объяснить различием в растворимости K_2SO_4 и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в солянокислых растворах, которое наблюдается при частичном растворении осадков твердых растворов $\text{K}_x\text{Sr}_{2-2x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии HCl .

Методом рентгенографического анализа исследовали фазовый состав полученных осадков.

Таблица 6. Подготовительные расчеты для синтеза твердых растворов

№	Объемы базовых растворов с концентрацией 2 М, мл				Ожидаемые массовые доли компонентов в осадках (без учета растворимости), мас. %			
	$V(\text{KCl})$	$V(\text{NdCl}_3)$	$V(\text{SrCl}_2)$	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$\omega(\text{SrSO}_4)$	$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$\omega(\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3)$	$\omega(\text{H}_2\text{O})$
1	1.80	1.80	16.40	20.00	77.873	4.054	13.416	4.657
2	3.30	3.30	13.30	20.00	63.255	7.445	24.636	4.664
3	4.60	4.60	10.80	20.00	50.983	10.300	34.086	4.630
4	5.00	5.00	10.00	20.00	47.168	11.187	37.020	4.626
5	5.70	5.70	8.60	20.00	40.505	12.734	42.141	4.619
6	6.67	6.67	6.67	20.00	31.337	14.864	49.190	4.608
7	7.50	7.50	5.00	20.00	23.462	16.693	55.243	4.602
8	8.20	8.20	3.50	20.00	16.477	18.311	60.595	4.617
9	8.90	8.90	2.20	20.00	10.293	19.752	65.366	4.589
10	9.47	9.47	1.05	20.00	4.909	21.002	69.503	4.586

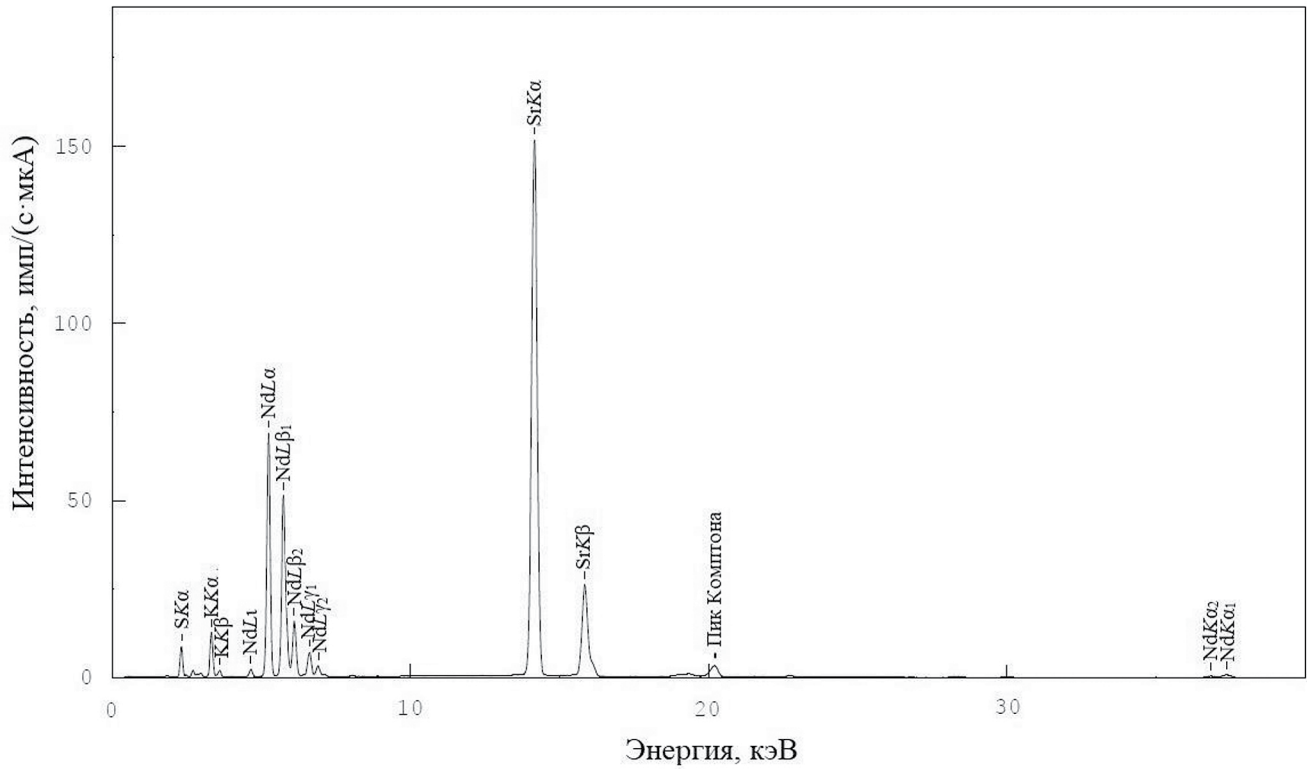


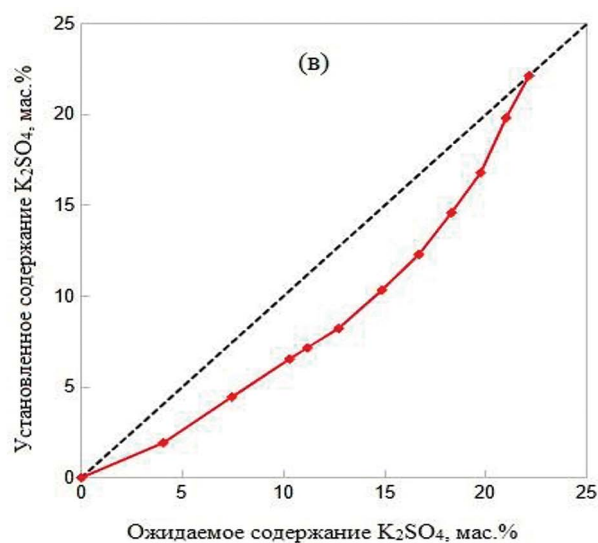
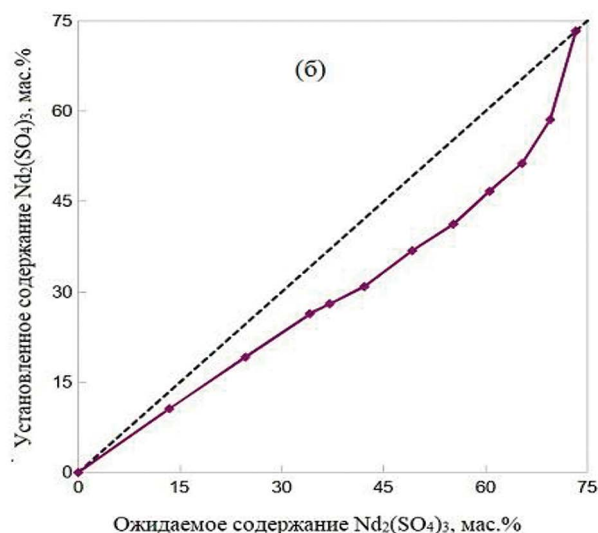
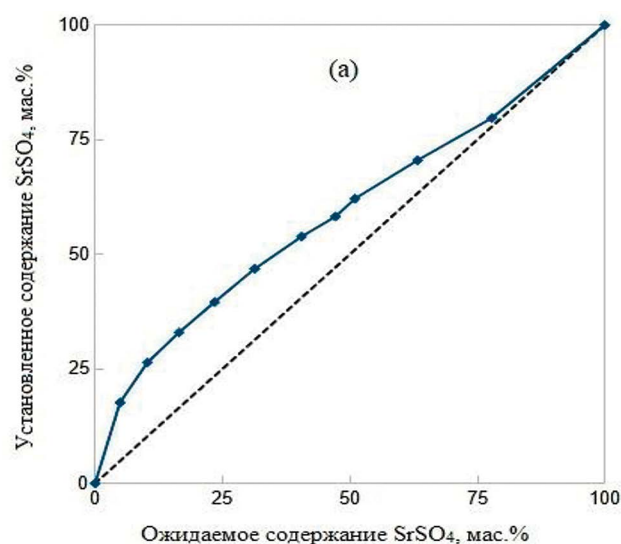
Рис. 1. Рентгеновский спектр твердого раствора $K_xSr_{2-2x}Nd_x(SO_4)_2 \cdot H_2O$, образец № 10.

Таблица 7. Результаты рентгенофлуоресцентного определения K, Nd, Sr в синтезированных твердых растворах

№	Сила тока на аноде I, мкА	Интенсивность аналитической линии, имп/(с·мкА)						Массовая доля элемента, мас. %					
		KKα		NdLα		SrKα		K		Nd		Sr	
		n	σ(n)	n	σ(n)	n	σ(n)	ω	σ(ω)	ω	σ(ω)	ω	σ(ω)
1	7	6.92	0.10	97.08	0.37	9042.2	3.6	0.863	0.012	5.296	0.050	38.030	0.098
2	7	16.00	0.15	171.48	0.49	7787.9	3.3	1.993	0.019	9.582	0.085	33.615	0.084
3	7	23.56	0.18	231.16	0.57	6700.8	3.1	2.935	0.023	13.19	0.12	29.627	0.072
4	7	25.75	0.19	244.44	0.59	6210.4	3.0	3.208	0.024	14.01	0.12	27.772	0.067
5	7	29.64	0.21	266.96	0.62	5668.8	2.8	3.692	0.026	15.43	0.14	25.681	0.060
6	8	37.24	0.22	313.09	0.63	4829.9	2.5	4.638	0.027	18.42	0.16	22.346	0.049
7	10	44.29	0.21	345.74	0.59	3988.6	2.0	5.516	0.027	20.62	0.18	18.872	0.038
8	11	52.59	0.22	385.11	0.59	3252.0	1.7	6.551	0.028	23.35	0.21	15.711	0.027
9	15	60.52	0.20	417.19	0.53	2552.6	1.3	7.538	0.026	25.66	0.23	12.594	0.016
10	16	71.38	0.21	465.49	0.54	1656.1	1.0	8.892	0.028	29.30	0.27	8.410	0.008

Таблица 8. Состав синтезированных осадков (мас. %)

№	$\omega(\text{SrSO}_4)$	$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$\omega(\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3)$	$\omega(\text{H}_2\text{O})$
1	79.723	1.922	10.586	7.769
2	70.468	4.441	19.155	5.936
3	62.107	6.541	26.363	4.989
4	58.220	7.148	28.012	6.621
5	53.836	8.228	30.849	7.087
6	46.845	10.337	36.828	5.990
7	39.562	12.293	41.210	6.935
8	32.935	14.600	46.679	5.786
9	26.400	16.799	51.301	5.500
10	17.630	19.816	58.577	3.977

Рис. 2. Сравнение ожидаемого и установленного содержания SrSO_4 (а), $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ (б), K_2SO_4 (в) в твердых растворах в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Установили что каждый синтезированный образец представляет собой однофазный твердый раствор в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Параметры элементарных ячеек полученных осадков представлены в табл. 9, где можно проследить их изменение в зависимости от состава образцов.

* * *

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен точный химический состав образцов твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, образующихся в присутствии соляной кислоты. Полученные результаты свидетельствуют о высокой абсорбционной активности матрицы $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по отношению к захвату неодима из хлоридных

растворов по схеме $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Nd}^{3+} + \text{K}^+$, что можно использовать при разработке методов выделения и концентрирования редкоземельных элементов.

Коэффициенты градуировочных зависимостей интенсивности от концентрации определяемых элементов Nd, Sr, K рассчитаны методом наименьших квадратов. При определении калия использована линейная функция аппроксимации, а при определении неодима и стронция – параболическая функция. Полученные зависимости характеризуются низкой (<1%) относительной погрешностью аппроксимации $\bar{A}$.

Вычислено стандартное отклонение концентраций неодима, стронция и калия: в диапазоне концентраций (мас. %) К 0.863–8.892, Sr 8.41–38.03 и Nd 5.296–29.30 оно составило

Таблица 9. Параметры элементарных ячеек образцов индивидуальных веществ и твердых растворов в системе $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Образец	Параметры элементарных ячеек				
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Пространственная группа
SrSO_4	8.362(1)	5.352(1)	6.872(1)	307.6(1)	Pnma
Твердый раствор № 1	8.363(1)	5.355(1)	6.866(1)	307.5(1)	Pnma
Твердый раствор № 2	7.180(2)	7.180(2)	6.594(1)	294.4(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 3	7.175(1)	7.175(1)	6.599(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 4	7.180(1)	7.180(1)	6.603(1)	294.8(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 5	7.173(1)	7.173(1)	6.599(1)	294.0(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 6	7.164(1)	7.164(1)	6.619(2)	294.1(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 7	7.165(1)	7.165(1)	6.618(1)	294.2(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 8	7.161(2)	7.161(2)	6.622(1)	294.1(1)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 9	7.160(2)	7.160(2)	6.626(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
Твердый раствор № 10	7.160(2)	7.160(2)	6.627(2)	294.2(2)	P3 ₁ 21
$\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.139(2)	7.139(2)	6.638(2)	293.0(2)	P3 ₁ 21

0.012–0.028, 0.008–0.098 и 0.05–0.27 соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобрин В.М. Соосаждение в системах трех гетеровалентных ионов // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 7. С. 1262.
2. Бобрин В.М. Соосаждение редкоземельных элементов в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов // Радиохимия. 1977. № 5. С. 606.
3. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Золотов Ю.А. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Соосаждение редкоземельных элементов с сульфатом стронция в присутствии калия // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 6. С. 1027.
4. Тобелко К.И., Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Золотов Ю.А., Урусов В.С. Твердые фазы, образующиеся при сокристаллизации церия(III) с сульфатом стронция // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. № 4. С. 889.
5. Цизин Г.И., Тобелко К.И., Малофеева Г.И., Золотов Ю.А., Урусов В.С. Влияние калия на кристаллизацию двойных сульфатов редкоземельных элементов и стронция, изоструктурных фосфату церия(III) // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. № 9. С. 2256.
6. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Урусов В.С., Калинин Н.Б., Маров И.Н., Золотов Ю.А. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Влияние щелочных металлов на сокристаллизацию редкоземельных элементов с сульфатами щелочноземельных металлов // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 389.
7. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И., Урусов В.С., Калинин Н.Б., Маров И.Н. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Сокристаллизация редкоземельных элементов в условиях образования двойных сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 11. С. 1962.
8. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. Пределы изоморфного замещения Ca и Sr в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 11. С. 2962. (Bushuev N.N., Nabiev A.G. Range of isomorphous replacement of Ca and Sr in the $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 11. P. 1708.)
9. Takahashi S., Seki M., Setoyama K. Formation of $\text{SrSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in an $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system and its solid solution in a $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system // Bull.

- Chem. Soc. Japan. 1993. V. 66. № 8. P. 2219.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
10. Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодный Ю.А., Егорова А.Н., Шаталова Т.Б. Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 382.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041> (Bushuev N.N., Tyul'bendzhyan G.S., Egorova A.N., Velikodnyi Y.A., Shatalova T.B. Investigation of the $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 405.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030049>)
 11. Бушуев Н.Н., Плотко И.И., Шаталова Т.Б. Исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 100–500°C // Хим. промышленность сегодня. 2021. № 3. С. 56. (Bushuev N.N., Plotko I.V., Shatalova T.B. Investigation of the $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 100–500°C // Chem. Ind. Dev. 2021. № 3. P. 56.)
 12. Бушуев Н.Н., Колесников В.А. Абсорбция ионов лантана кристаллической матрицей SrSO_4 // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 3. С. 498.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-3-98-104> (Bushuev N.N., Kolesnikov V.A. Absorption of lanthanum ions by the SrSO_4 crystal matrix // Theor. Found. Chem. Eng. 2023. V. 57. № 4. P. 597.
<https://doi.org/10.1134/S0040579523040061>)
 13. Бушуев Н.Н., Сысоев А.А., Великодный Ю.А. Синтез и стабилизация кристаллической структуры $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 4, С. 463.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601675> (Bushuev N.N., Sysoev A.A., Velikodny Yu. A. Synthesis and stabilization of crystal hydrate modification $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602628>)
 14. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структурах кристаллогидратов сульфатов кальция // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 10. С. 2153. (Bushuev N.N., Nabiev A.G., Petropavlovsky I.A., Smirnova I.S. Character of inclusion of rare earth elements of the cerium subgroup in the structure of calcium sulfate crystal hydrates // J. Appl. Chem. 1988. V. 61. № 10. P. 1973.)
 15. Смирнова И.С., Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. Рентгеноспектральный анализ при изучении системы $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Заводск. лаборатория. 1990. Т. 56. № 2. С. 39.
 16. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н., Кузнецов В.В. Рентгенофлуоресцентное определение La, Ce, Pr, Nd и Sm в промышленных осадках сульфата кальция с использованием линейного регрессионного анализа // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 226.
<https://doi.org/10.7868/S0044450217030203> (Zinin D.S., Bushuev N.N., Kuznetsov V.V. X-ray fluorescence determination of La, Ce, Pr, Nd, and Sm in industrial sediments of calcium sulfate using linear regression analysis // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 3. С. 279.
<https://doi.org/10.1134/S1061934817030157>)
 17. Бушуев Н.Н., Татосян Г.К. Исследование системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1478.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2360038X> (Bushuev N.N., Tatosyan G. K. Investigation of the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 10. P. 1475.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601824>)
 18. Татосян Г.К., Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Успехи в химии и хим. технологии. 2023. Т. 37. № 3 (265). С. 43.
 19. Van Der Veen A.M. H., Meija J., Possolo A., Hibbert D.B. Interpretation and use of standard atomic weights (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2021. V. 93. № 5. P. 629.
<https://doi.org/10.1515/pac-2017-1002>
 20. Laundy D., Collins S. Counting statistics of X-ray detectors at high counting rates // J. Synchr. Rad. 2003. V. 10. № 3. P. 214.
<https://doi.org/10.1107/S0909049503002668>
 21. Stanley R.C. Counting statistics in X-ray spectroscopy // Br. J. Appl. Phys. 1961. V. 12. № 9. P. 503.
<https://doi.org/10.1088/0508-3443/12/9/314>
 22. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Методика модифицированного способа-стандарт фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 24.
<https://doi.org/10.31857/S004445022001003X> (Bakhtiarov A.V., Savel'ev S.K. Procedure of a modified standard-background method in the X-ray fluorescence analysis of complex multicomponent samples // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 1. P. 18.
<https://doi.org/10.1134/S1061934820010037>)
 23. Lucchesi P.J., Whitney E.D. Solubility of strontium sulphate in water and aqueous solutions of hydrogen chloride, sodium chloride, sulfuric acid and sodium sulphate by the radiotracer method // J. Appl. Chem. 1962. V. 12. № 6. P. 277.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010120607>

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF POTASSIUM, NEODYMIUM AND STRONTIUM IN SOLID SOLUTIONS IN THE SYSTEM $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. N. N. Bushuev^{a,*}, D. S. Zinin^a, G. K. Tatosyan^a, N. V. Sviridenkova^a

^a*Mendeleev Russian University of Chemical Technologies,
Moscow, Russia*

**E-mail: bushuev.n.n@muctr.ru*

Abstract. The composition of solid solutions in the $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ system synthesized from aqueous solutions of KCl , NdCl_3 , SrCl_2 and H_2SO_4 was studied by X-ray fluorescence analysis. By the method of least squares, the coefficients of the calibration dependences of intensity on the concentration of the determined elements Nd, Sr, K. For the determination of potassium, a linear approximation function was used, for the determination of neodymium and strontium, a parabolic approximation function was recommended. The obtained dependences are characterized by a low ($<1\%$) relative approximation error. In the range of detectable concentrations (wt.%) K 0.863–8.892, Sr 8.41–38.03 and Nd 5.296–29.30 the standard deviation was 0.012–0.028, 0.008–0.098 and 0.05–0.27 respectively.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, X-ray analysis, solid solutions, potassium, strontium, neodymium, sulfates.

УДК 543.51

ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ДИТИЗОНОМ

© 2024 г. А. С. Бородков^а, Я. И. Симакина^а, А. А. Гречников^{а, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

*E-mail: grechnikov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 05.07.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Методом лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью нанокристаллического кремния, исследованы комплексные соединения Cu, Ag, Pd, Pt и Au с дитизоном (дифенилтиокарбазоном). Показано, что все исследованные комплексы эффективно ионизируются в режиме генерации отрицательных ионов с образованием молекулярных ионов и одного или нескольких видов фрагментных ионов. Определены пределы обнаружения дитизонатов металлов. Исследована возможность сочетания лазерной десорбции/ионизации с методом капельной микроэкстракции для определения металлов. Изучены факторы, определяющие коэффициент концентрирования, и найдены оптимальные условия проведения капельной микроэкстракции при определении золота. Предел обнаружения золота составил 5 пг/мл.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией, комплексные соединения металлов с дитизоном, определение золота.

DOI: 10.31857/S0044450224110081, EDN: swqctd

Дитизон (дифенилтиокарбазон, H_2Dz) — органический реагент, образующий окрашенные комплексы с катионами большинства переходных металлов [1, 2]. В аналитической химии дитизон широко используется для разделения, концентрирования и определения металлов [1, 3–6]. Фотохромизм, а также нелинейно-оптические свойства дитизонатов металлов привлекают значительное внимание к этим соединениям в таких областях, как сенсорика, хранение информации и оптические устройства [7–9]. Традиционный подход к определению комплексов металлов с дитизоном, основанный на использовании спектрофотометрии в УФ- и видимой областях, имеет ограничения по чувствительности. Кроме того, одновременное определение нескольких дитизонатов в смеси часто затруднено из-за перекрывания спектров различных комплексов. По этой причине актуальной остается задача разработки высокочувствительного и селективного метода определения дитизонатов металлов. Масс-спектрометрия органических соединений с ее высокой чувствительностью, селективностью и точностью определения массы

ионов представляет собой очевидную альтернативу традиционным подходам.

Перспективным методом для определения комплексных соединений металлов является лазерная десорбция/ионизация, активируемая поверхностью (SALDI). Метод основан на использовании наночастиц или нанокристаллических подложек, хорошо поглощающих лазерное излучение, в качестве средства для ионизации нанесенных на их поверхность химических соединений. Метод SALDI полностью совместим с серийными МАЛДИ-масс-спектрометрами и характеризуется высокой чувствительностью и низким фоновым сигналом в области малых масс, что делает его эффективным методом для определения аналитов с низкой молекулярной массой [10–13]. Общим свойством всех наноматериалов для SALDI является способность быстро преобразовывать лазерную энергию в тепловую энергию адсорбированных частиц [14, 15], однако механизм образования ионов соединений может быть различен. Наиболее часто ионизация основана на реакциях с переносом протона, приводящих к образованию протонированных или депротонированных молекул

аналитов. Ранее мы продемонстрировали [16, 17], что при использовании нанокристаллического кремния в качестве материала подложки для SALDI может быть реализован и другой механизм ионизации, приводящий к образованию молекулярных ионов (катион-радикалов или анион-радикалов). Такой вариант метода SALDI позволяет эффективно ионизовать некоторые комплексные соединения металлов в режимах регистрации положительных или отрицательных ионов.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности применения метода лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью нанокристаллического кремния, для высокочувствительного определения дитизонатов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Схема экспериментальной установки детально описана ранее [18]. Установка включает в себя времяпролетный масс-спектрометр и импульсный Nd:YAG лазер с генерацией гармоник (РЛ-02.355, ЭЛС-94, Москва). Времяпролетный масс-спектрометр собран по линейной схеме с длиной свободного пролета 70 см и ускоряющим промежутком 1.4 см. Ускоряющее напряжение составляло 16 кВ. В качестве детектора ионов использована сборка двух микроканальных пластин F9892-12 (Hamamatsu, Япония). Для лазерной десорбции/ионизации использовали излучение третьей гармоники (длина волны 355 нм) основного излучения лазера с частотой повторения 300 Гц при длительности импульса 0.37 нс и максимальной средней энергией в импульсе 35 мкДж. Излучение фокусировали на поверхность эмиттера ионов в пятно площадью примерно 10^{-4} см². Плотность энергии лазерного излучения на поверхности регулировали с помощью аттенюатора. Для увеличения площади облучаемой поверхности использовали двузеркальное электромеханическое устройство сканирования лазерного луча УСЛ-03 (ИМКЭС СО РАН, Россия), разворачивающее луч в кадр размером 2×0.5 мм².

Содержание металлов в растворах контролировали с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (Thermo Electron, США) и атомно-абсорбционного спектрометра с пламенной и электротермической атомизацией AA-6300 (Shimadzu Corp., Япония).

Устройство для капельной микроэкстракции аналогично описанному ранее в работе [19]. Анализируемую водную пробу помещали в стеклянную пробирку объемом 10 мл, установленную на магнитной мешалке. Скорость перемешивания составляла 300 об/мин. В пробу вводили

микрошприц, содержащий раствор дитизона в органическом растворителе, и аккуратно выдвигали раствор из шприца, создавая каплю на его кончике. Через определенное время каплю втягивали обратно в микрошприц и сразу же наносили на кремниевую подложку для проведения масс-спектрометрического анализа методом SALDI.

Материалы и реагенты. В качестве материала подложек в методе SALDI использовали кремний с нанокристаллическим поверхностным слоем, полученным по методике, описанной в работе [20]. Формирование поверхностного слоя осуществляли путем двухэтапного воздействия лазерным излучением на пластины монокристаллического кремния (ELMA, Россия), расположенные в ионном источнике масс-спектрометра. На первой стадии на подложку воздействовали излучением с интенсивностью, большей порога плавления кремния. Затем обработанный материал подвергали повторному воздействию излучения с интенсивностью ниже порога плавления кремния. В результате такой обработки формируется поверхностный нанокристаллический слой. Процедуру можно повторять многократно с высокой воспроизводимостью.

Использовали стандартные образцы растворов ионов Cu, Ag, Pd, Pt и Au производства Inorganic Ventures (США). Рабочие растворы Cu, Ag, Pd, Pt и Au готовили разбавлением соответствующих стандартных растворов дистиллированной водой. Необходимую кислотность создавали добавлением 0.1 М HCl или 0.1 М H₂SO₄.

Дитизон, тетрахлорметан, толуол, хлороформ, соляную и серную кислоты приобретали у компании "Баум-Люкс" (Россия). Комплексные соединения металлов с дитизоном готовили путем взаимодействия водных растворов металлов с растворами дитизона в хлороформе или тетрахлорметане согласно методикам [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования показали, что эффективность образования отрицательных ионов дитизонатов металлов в процессе SALDI много выше (более чем на порядок величины), чем положительных ионов, поэтому все дальнейшие эксперименты проводили в режиме регистрации отрицательных ионов.

На рис. 1 приведен масс-спектр комплекса платины с дитизоном. Масс-спектр содержит два Pt-содержащих изотопных кластера, которые соответствуют молекулярным ионам комплекса $[Pt(HDz)_2]^-$ и фрагментным ионам состава $[Pt(HDz)SCN]^-$. Пики с m/z 255.1 и 58.0 на рис. 1 регистрировались также в масс-спектрах всех других исследованных дитизонатов металлов.

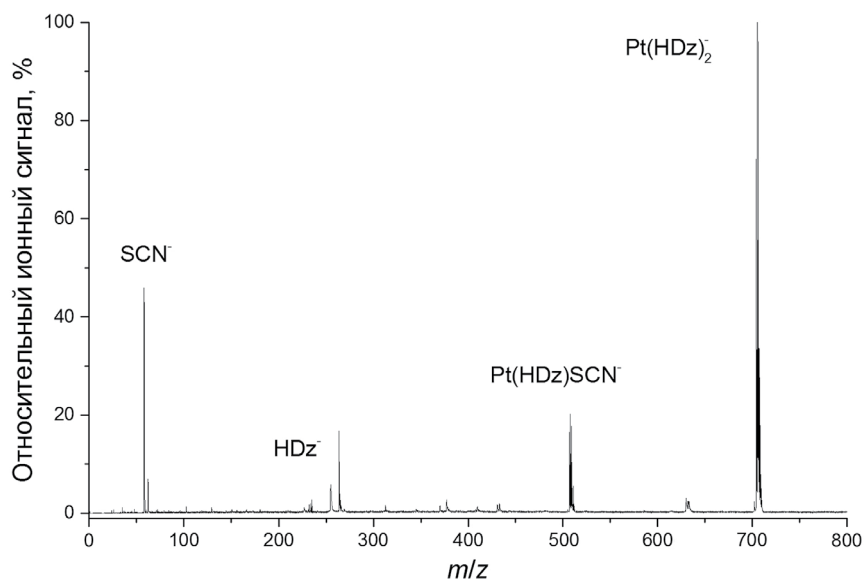


Рис. 1. Масс-спектр комплекса платины с дитизоном.

Эти же пики получены и при анализе чистого раствора дитизона, что позволяет их идентифицировать как пики депротонированных молекул дитизона $[\text{HDz}]^-$ и фрагментных ионов $[\text{SCN}]^-$.

На рис. 2 показаны масс-спектры комплексов дитизона с медью (рис. 2а) и серебром (рис. 2б). Каждый масс-спектр содержит три металлсодержащих изотопных кластера. Первый из них соответствует молекулярным ионам $[\text{Cu}(\text{HDz})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$, второй — фрагментным ионам $[\text{Cu}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$, третий — фрагментным ионам $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

Комплекс палладия с дитизоном ионизируется с образованием четырех палладийсодержащих изотопных кластеров: молекулярного иона $[\text{Pd}(\text{HDz})_2]^-$ и фрагментных ионов $[\text{Pd}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$, $[\text{Pd}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Pd}(\text{HDz})\text{S}]^-$ (рис. 3).

На рис. 4 приведен масс-спектр комплексов дитизонатов золота. В соответствии с полученными данными, золото образует два комплексных соединения с дитизоном $\text{Au}(\text{HDz})_2$ и $\text{Au}_2(\text{HDz})_3$, которые регистрируются в виде молекулярных ионов. Масс-спектр также содержит три пика фрагментных ионов $[\text{Au}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{HDz})\text{SC}_7\text{N}_2\text{H}_5]^-$.

Степень фрагментации ионов дитизонатов металлов возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения. Рис. 5 на примере комплекса серебра с дитизоном иллюстрирует зависимость доли молекулярных ионов $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$ и фрагментных ионов ($[\text{Ag}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$) в общем ионном сигнале этого соединения от плотности лазерной энергии. Видно, что при относительно низких значениях плотности энергии в масс-спектре доминирует пик молекулярных ионов. Например,

при 8 мДж/см^2 отношение ионных сигналов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$ составляет 0.25. С увеличением интенсивности излучения доля фрагментного иона растет. При плотности лазерной энергии 36 мДж/см^2 , что близко к порогу разрушения нанокристаллического поверхностного слоя кремния, отношение ионных сигналов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$ составляет уже примерно 5.4.

Характерное изотопное распределение, наличие молекулярного пика и одного или нескольких пиков фрагментных ионов увеличивает достоверность идентификации дитизонатов металлов даже при использовании масс-спектрометров низкого разрешения.

Для оценки аналитических параметров метода SALDI исследовали комплексы металлов с дитизоном, полученные из растворов Cu, Ag, Pd, Pt и Au с концентрациями в диапазоне 5–500 нг/мл. Эксперименты включали формирование поверхностного нанокристаллического слоя кремния, комплексообразование ионов металлов с дитизоном, экстракцию образующихся комплексов тетрахлорметаном CCl_4 , нанесение 3 мкл раствора комплекса на поверхность кремния и ионизацию методом SALDI. Концентрацию полученного комплекса в CCl_4 и, соответственно, массу металла, нанесенного на поверхность кремния, контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. В качестве аналитического сигнала использовали площадь наиболее интенсивного пика ионов, содержащих в своем составе металл. Полученные зависимости ионного сигнала от массы нанесенного комплекса имеют линейный характер с коэффициентом детерминации $R^2 > 0.98$. Оценки,

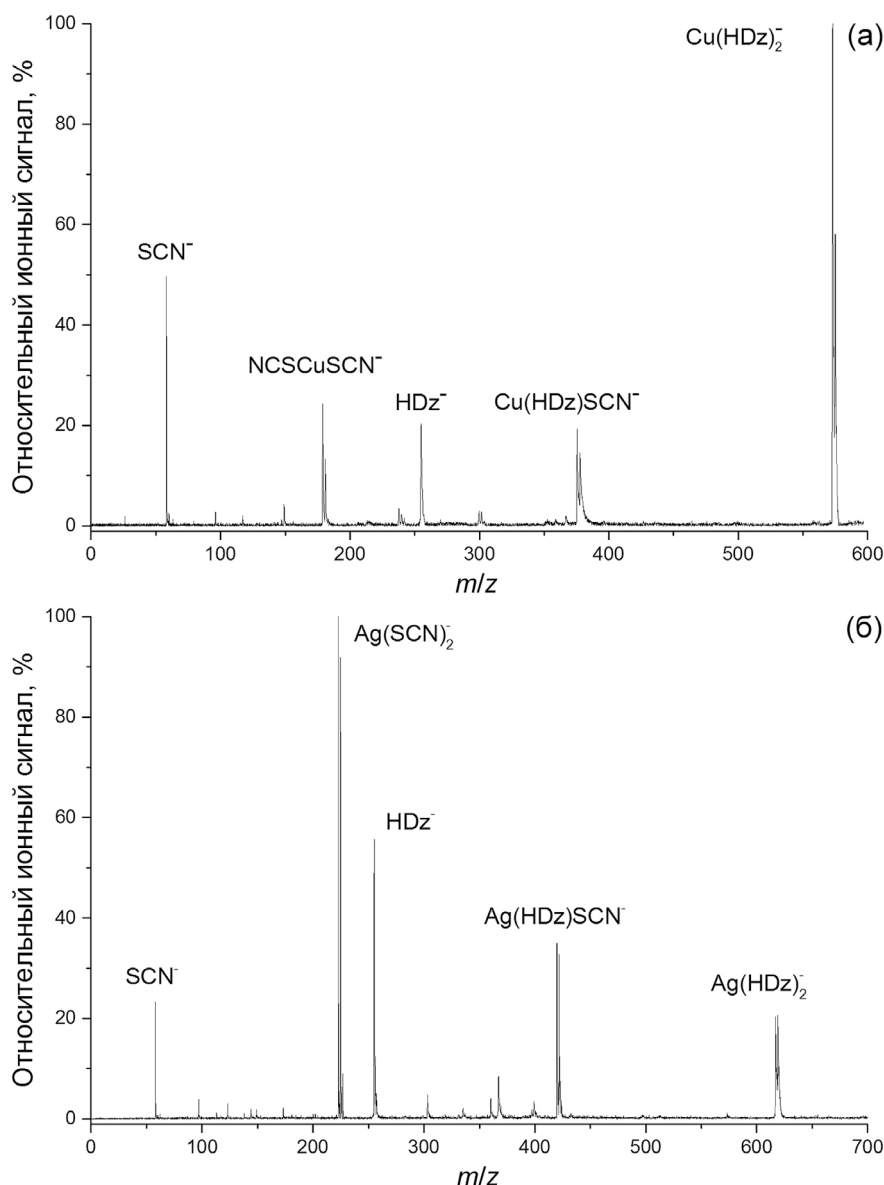


Рис. 2. Масс-спектры комплексов меди (а) и серебра (б) с дитизоном.

сделанные на основе 3σ -критерия, показали, что пределы обнаружения различны для комплексов различных металлов (табл. 1). В пересчете на массу металла, нанесенного на подложку, минимальным пределом обнаружения, равным 0.3 пг, характеризуется комплекс серебра. Пределы обнаружения дитизонатов других исследованных металлов лежат в диапазоне 10–25 пг.

В методе SALDI для анализа можно использовать малый объем пробы, нанесенной на поверхность нанокристаллической подложки, что создает условия для сочетания SALDI с методом жидкофазного микроэкстракционного концентрирования аналитов. Один из наиболее простых, быстрых и недорогих вариантов такого концентрирования — это капельная микроэкстракция [19, 21, 22]. Способ основан на концентрировании аналита в капле экстрагента

объемом обычно несколько микролитров, находящейся на кончике иглы микрошприца, погруженного в анализируемый раствор. Обычно способ применяется для определения органических соединений в пробах воды. В данной работе изучена возможность сочетания капельной микроэкстракции с методом SALDI для определения металлов на примере золота. Исследованы растворы золота объемом 10 мл с концентрациями в диапазоне 0.05–5 нг/мл.

С целью выбора оптимальных условий капельной микроэкстракции изучали факторы, определяющие коэффициент концентрирования: природу растворителя, объем капли, концентрацию дитизона в экстрагенте и длительность процесса микроэкстракции. В качестве экстрагента исследовали три растворителя, которые наиболее часто применяют в стандартных

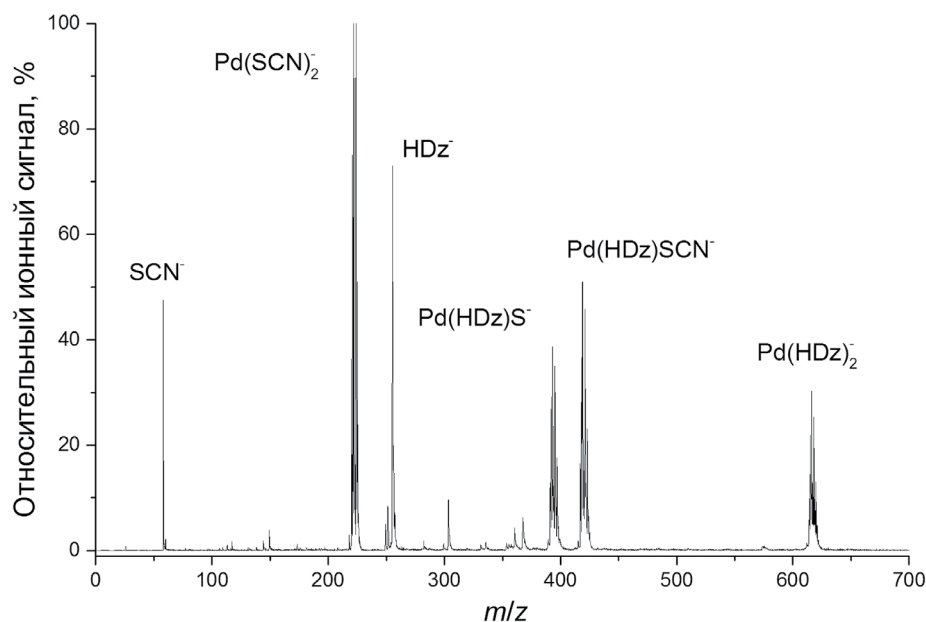


Рис. 3. Масс-спектр комплекса палладия с дитизином.

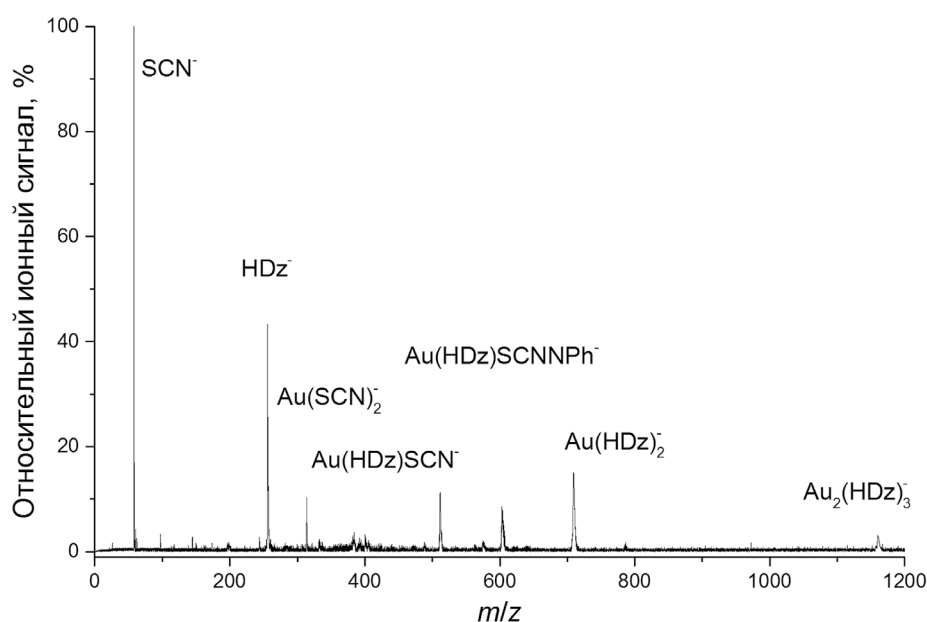


Рис. 4. Масс-спектр комплексов золота с дитизином.

методиках жидкостно-жидкостной экстракции дитизонатов металлов: хлороформ, тетрахлорметан и толуол. На основе проведенных экспериментов выбрали тетрахлорметан, обеспечивающий наибольшую стабильность процесса микроэкстракции и высокий коэффициент концентрирования.

Для увеличения степени извлечения металла необходимо увеличивать объем капли. Однако, как показали эксперименты, при объеме 4 мкл и выше капли на конце иглы становятся неустойчивыми, поэтому для проведения

микроэкстракции использовали капли объемом 3 мкл.

Влияние концентрации дитизона в капле на аналитические характеристики SALDI исследовали в диапазоне концентраций 5–200 мкг/мл. Найдено, что максимальное значение отношения сигнал/шум достигается при концентрации дитизона ~60 мкг/мл. При меньших концентрациях снижается чувствительность анализа, при больших концентрациях чувствительность практически не меняется, однако увеличивается величина шума.

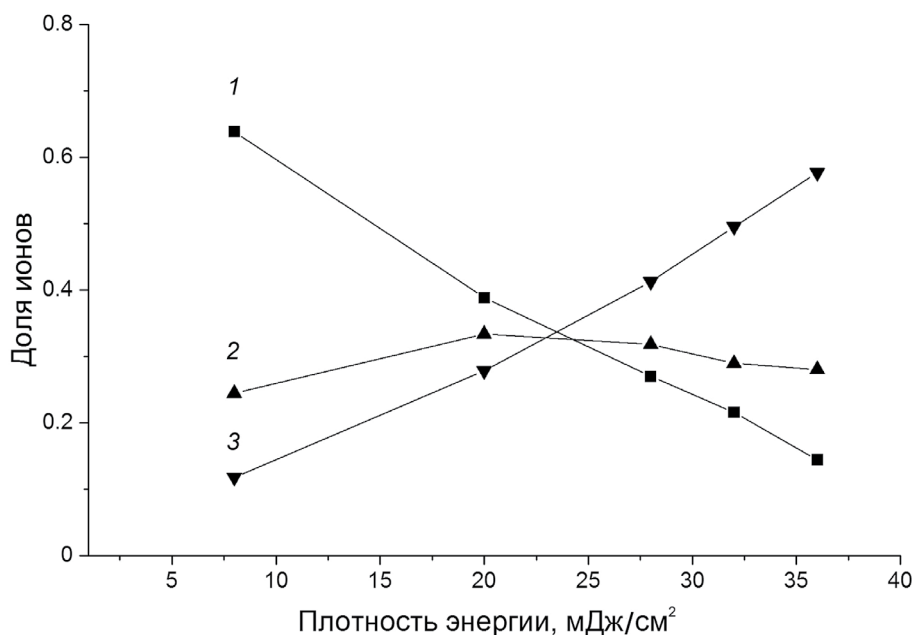


Рис. 5. Зависимость степени фрагментации комплекса серебра с дитизоном от плотности энергии лазерного излучения: излучения: 1 — доля молекулярных ионов $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$; 2 — доля фрагментных ионов $[\text{Ag}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$; 3 — доля фрагментных ионов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

Таблица 1. Пределы обнаружения дитизонатов металлов методом SALDI (в пересчете на массу металла, нанесенного на подложку)

Металл-комплекс-образователь	Характеристический ион, m/z	Предел обнаружения, пг
Ag	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ m/z 222.8	0.3
Cu	$[\text{Cu}(\text{HDz})_2]^-$ m/z 573.0	25
Pt	$[\text{Pt}(\text{HDz})_2]^-$ m/z 705.1	12
Pd	$[\text{Pd}(\text{SCN})_2]^-$ m/z 221.8	10
Au	$[\text{Au}(\text{HDz})_2]^-$ m/z 707.1	22

Степень извлечения металла зависит также от длительности процесса микроэкстракции. Как показали эксперименты, при выбранных условиях концентрирования степень извлечения быстро растет с увеличением времени экстракции в течение первых нескольких минут, однако затем рост замедляется. При длительности более 10 мин негативное влияние на процесс микроэкстракции начинают оказывать эффекты, связанные с нестабильностью капель. Для проведения анализа выбрали время экстракции, равное 10 мин. При такой длительности процесса

степень извлечения золота составляет примерно 0.8, а коэффициент концентрирования, равный отношению концентраций металла в экстракте и анализируемом растворе, составляет 2.6×10^3 .

Градуировочные зависимости для анализа растворов золота методом SALDI в сочетании с капельной микроэкстракцией линейны в исследованном диапазоне концентраций 0.05–5 нг/мл. Значения относительного стандартного отклонения ионного сигнала лежали в диапазоне 25–35% ($n = 3$). Рассчитанный предел обнаружения золота составил 0.005 нг/мл.

Приведенные данные получены при анализе модельных растворов. Следует однако отметить, что дитизон нашел широкое применение для селективной экстракции катионов различных металлов при анализе проб сложного состава. Большинство известных методик предполагает использование на конечной стадии анализа спектрофотометрического детектирования дитизонатов. Лазерная десорбция/ионизация, активируемая поверхностью нанокристаллического кремния, может служить альтернативным методом, который позволит значительно увеличить чувствительность и селективность анализа таких проб.

Изучены аналитические характеристики метода лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью нанокристаллического кремния, при определении комплексных

соединений Cu, Ag, Pd, Pt и Au с дитизоном. Показано, что все исследованные комплексы эффективно ионизируются в режиме генерации отрицательных ионов. Пределы обнаружения дитизонатов различны для комплексов различных металлов и лежат в диапазоне 0.3–25 пг. Предложен способ определения золота и других металлов, основанный на сочетании лазерной десорбции/ионизации с методом капельной микроэкстракции. Разработанный способ отличается простотой, экспрессностью анализа, требует минимального количества растворителей и может найти применение для определения следовых количеств металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 450 с.
2. *Irving H.M.N.H.* Dithizone (Analytical Science Monographs). London: The Chemical Society, 1977. 112 p.
3. *Irving H.M.N.H., Iwantschew G.* The analytical applications of dithizone // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1980. V. 8. № 4. P. 321.
4. *Саввин С.Б., Джераян Т.Г., Петрова Т.В., Михайлова А.В.* Чувствительные оптические элементы на уран (VI), ртуть (II) и свинец // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 2. С. 154. (*Savvin S.B., Dzherayan T.G., Petrova T.V. Mikhailova A.V.* Sensitive optical sensors for uranium (VI), mercury (II), and lead // *J. Anal. Chem.* 1997. V. 52. № 2. P. 136.)
5. *Birsan D.Ö., Hayati F., Esma T., Reşat A.* Simultaneous derivative spectrophotometric determination of cobalt(II) and nickel(II) by dithizone without extraction // *Talanta.* 2000. V. 53. № 1. P. 263.
6. *Gumus G., Filik H., Demirata B.* Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV–Visible spectrophotometry // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 547. P. 138.
7. *Armela L., Bandoli G., Barreca D., Bottaro G., Tonello E., Venzo A., Vittadini A.* Molecular photochromic systems: a theoretical and experimental investigation on zinc (II) dithizonate // *Appl. Organomet. Chem.* 2007. V. 21. № 4. P. 246.

8. *Ntoi L.L.A., Buitendach B.E., von Eschwege K.G.* Seven chromisms associated with dithizone // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 48. P. 9243.
9. *Shengwen Q., Xiuqin Y., Rui L., Kuan C., Chunping Z., Jianguo T., et al.* Nonlinear optical properties of mercury dithizonate in a polymer film // *J. Mod. Opt.* 2004 V. 51. № 11. P. 1671.
10. *Гречников А.А.* Аналитические возможности метода лазерной десорбции-ионизации, активируемой поверхностью, при определении низкомолекулярных летучих соединений // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 9. С. 916. (*Grechnikov A.A.* Analytical capabilities of surface-assisted laser desorption/ionization in the determination of low-molecular-weight volatile compounds // *J. Anal. Chem.* 2015. V. 70. № 9. P. 1047.)
11. *Law K.P., Larkin J.R.* Recent advances in SALDI-MS techniques and their chemical and bioanalytical applications // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 399. № 8. P. 2597.
12. *Abdelhamid H.N.* Nanoparticle-based surface assisted laser desorption ionization mass spectrometry: A review // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. P. 682.
13. *Bergman N., Shevchenko D., Bergquist J.* Approaches for the analysis of low molecular weight compounds with laser desorption/ionization techniques and mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. P. 49.
14. *Гречников А.А., Бородков А.С., Жабин С.Н., Алимпиев С.С.* О механизме десорбции ионов в условиях лазерной десорбции/ионизации с кремниевых поверхностей // *Масс-спектрометрия.* 2014. Т. 11. № 2. С. 71. (*Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Zhabin S.N., Alimpiev S.S.* On the mechanism of ion desorption in the process of laser desorption/ionization from silicon surfaces // *J. Anal. Chem.* 2014. V. 69. № 14. P. 1361.)
15. *Arakawa R., Kawasaki H.* Functionalized nanoparticles and nanostructured surfaces for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Anal. Sci.* 2010. V. 26. P. 1229.
16. *Борисова Л.В., Бородков А.С., Гречников А.А., Уголькова Е.А., Минин В.В.* Состав и строение комплексов Re(VI) по данным ЭПР и лазерной масс-спектрометрии // *Журн. неорг. химии.* 2013. Т. 58. № 8. С. 1056. (*Borisova L.V., Borodkov A.S., Grechnikov A.A., Ugolkova E.A., Minin V.V.* Composition and structure of Rhenium(VI) complexes as found by EPR and laser mass spectrometry // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 8. P. 940.)
17. *Grechnikov A., Nikiforov S., Strupat K., Makarov A.* Determination of rhenium and osmium complexes by SALDI coupled to Orbitrap mass analyzer // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. № 13. P. 3019.
18. *Гречников А.А., Бородков А.С., Алимпиев С.С., Никифоров С.М., Симановский Я.О., Караванский В.А.* Определение соединений группы фенилалкиламинов методом поверхностно

- активированной лазерной десорбции-ионизации с аморфного кремния // Масс-спектрометрия. 2010. Т. 7. № 1. С. 53. (Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Alimpiev S.S., Nikiforov S.M., Simanovskii Ya. O., Karavanskii V.A. Determination of phenylalkylamine compounds using surface-assisted desorption/ionization from amorphous silicon // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 14. P. 1504.)
19. Jeannot M.A., Cantwell F.F. Solvent microextraction into a single drop // Anal. Chem. 1996. V. 68. № 13. P. 2236.
 20. Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Simanovsky Ya.O., Nikiforov S.M. Silicon surface assisted laser desorption ionization mass spectrometry for quantitative analysis // Eur. J. Mass Spectrom. 2021. V. 27. № 2–4. P. 84.
 21. Psillakis E., Kalogerakis N. Developments in liquid-phase microextraction // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. P. 565.
 22. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Жидкостная экстракция органических соединений в каплю экстрагента. Обзор обзоров // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 8. С. 675. (Dmitrienko S.G., Anyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. Liquid–liquid extraction of organic compounds into a single drop of the extractant: overview of reviews // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 8. P. 907.)

LASER DESORPTION/IONIZATION OF COMPLEX METAL COMPOUNDS WITH DITIZONE

A. S. Borodkov^a, Ya. I. Simakina^a, A. A. Grechnikov^{a, *}

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

*E-mail: grechnikov@geokhi.ru

Abstract. Complex compounds of Cu, Ag, Pd, Pt and Au with ditizone (diphenylthiocarbazone) have been studied by laser desorption/ionization activated by the surface of nanocrystalline silicon. All the studied complexes have been shown to be effectively ionized in the negative ion generation mode with the formation of molecular ions and one or more types of fragment ions. The limits of detection of metal ditizonates have been determined. The possibility of combining laser desorption/ionization with the droplet microextraction method for the determination of metals is investigated. The factors determining the concentration coefficient have been studied and optimal conditions for drip microextraction in the determination of gold have been found. The limit of gold detection was 5 pg/ml.

Keywords: mass spectrometry with laser desorption/ionization, complex compounds of metals with ditizone, determination of gold.

УДК: 543.635:543.544.123

РАЗДЕЛЕНИЕ ХЛОРОГЕНОВЫХ КИСЛОТ И КОФЕИНА НА СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЕ ДИАСФЕР-110-C10CN

© 2024 г. В. И. Дейнека^{а, *}, Е. Ю. Олейниц^а, Х. М. Культид Кабрера^а, Л. А. Дейнека^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Институт фармации, химии и биологии
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия
*E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 17.06.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

Показано, что переход от традиционных C18 (I) стационарных фаз с неполярным эндкеппингом к фазе C10CN (II), содержащей концевую полярную группу, приводит к изменению селективности, сопоставимой с ростом активности остаточных силанольных групп в фазах I. Эффект обнаружен при разделении изомерных монокофеоилхинных кислот. Предложены два варианта градиентных режимов с использованием колонки Диасфер-110-C10CN и водно-ацетонитрильных, подкисленных H₃PO₄ компонентов подвижной фазы для разделения хлорогеновых кислот и кофеина экстрактов зеленого кофе различных производителей. Показано, что предложенный хроматографический способ также может быть использован и для определения тригонелина, удержание которого заметно увеличилось при замене фазы I на фазу II. Предложенный способ использован для дифференциации плодов двух видов кофе — арабика и робуста. Установлено, что в экстрактах кофе робуста выше содержание суммы хлорогеновых кислот и кофеина.

Ключевые слова: обращенно-фазовая ВЭЖХ, C18-фаза; C10CN-фаза, селективность, хлорогеновые кислоты, кофеин, тригонеллин, кофе арабик, кофе робуста.

DOI: 10.31857/S0044450224110092, EDN: swolam

В работе [1] показано, что изменение порядка элюирования монокофеоилхинных кислот в условиях обращенно-фазовой хроматографии определяется активностью остаточных силанольных групп. По этой причине экспериментально обнаруживаются различия в селективности разделения пары 4-кофеоилхинной (4CQA) и 5-кофеоилхинной (5CQA) кислот: наиболее часто наблюдаемый порядок элюирования $t_R(3CQA) \ll t_R(5CQA) < t_R(4CQA)$ [2–5] через соэлюирование [6] может измениться на другой $t_R(3CQA) \ll t_R(4CQA) < t_R(5CQA)$ [7, 8] с ростом активности остаточных силанольных групп [1]. Однако в таком случае интерес представляет исследование селективности разделения хлорогеновых кислот на стационарной фазе Диасфер C10CN, гидрофильные свойства цианидной группы которой могут дополнить липофильные свойства основы из десяти метиленовых групп стационарной фазы. К настоящему времени число публикаций по изучению хроматографического поведения веществ

на стационарной фазе такого типа весьма ограничено [9–12].

Цель настоящей работы — сопоставление селективности разделения тригонеллина, кофеина и хлорогеновых кислот, к которым в широком понимании относятся три изомерные монокофеоилхинные, три изомерные дикофеоилхинные и 5-ферулоилхинная кислота, и использование разработанного способа для определения состава экстрактов зеленого кофе и дифференциации видов кофе арабика (*Coffea arabica*) и более дешевого вида — робуста (*Coffea canephora* var. *robusta*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экстракции ингредиентов зеленого кофе зерна размалывали в бытовой кофемолке и отсеивали для анализа фракцию, проходившую через сито 0.125 мм. Навеску размолотого кофе массой около 0.050 г заливали 20 мл смеси этанола с водой (1 : 1, по объему) и выдерживали на перемешивающем устройстве

LSS 220 в течение 40 мин. Затем смесь центрифугировали, сливали экстракт, а твердый остаток повторно экстрагировали. Экспериментально установили, что за две последовательные экстракции извлекается более 97% активных ингредиентов.

Для градуировки отклика детектора использовали в качестве стандартов: хлорогеновую кислоту (5CQA·0.5H₂O) (Aldrich, Индия) для определения всех монокофеоилхинных, дикофеоилхинных кислот и 5-ферулоилхинной кислоты (при пересчете на моль площадь пиков дикофеоилхинных кислот делили на два) и кофеин (Китай).

Использовали хроматографическую систему Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором. Для разделения компонентов экстрактов зеленого кофе применяли различные варианты подвижных фаз системы этанол–0.2 об. % ортофосфорной кислоты–вода в изократическом режиме для сопоставления селективности разделения, в градиентных режимах – для определения концентрации активных ингредиентов экстракта. При сопоставлении селективности разделения использовали колонку 150 × 4.0 Диасфер-110-C10CN, 5 мкм, и колонку 100 × 4.6 Kromasil 100-5C18. При определении активных ингредиентов использовали только первую колонку в двух вариантах градиентного элюирования с двумя компонентами подвижной фазы: А – 10 об. % этанола, 0.2 об. % ортофосфорной кислоты в воде, Б – 40 об. % этанола, 0.2 об. % ортофосфорной кислоты в воде в режимах градиента: 1) 0 мин – 0% Б; 3 мин – 0% Б; 25 мин – 100% Б; 26 мин – 0% Б; 35 мин – 0% Б; 2) 0 мин – 20% Б; 3 мин – 20% Б; 25 мин – 100% Б; 26 мин – 20% Б; 35 мин – 20% Б.

Экстракты зеленого кофе нельзя вводить в хроматограф из-за образования артефактов – уширения и искажения формы пиков монокофеоилхинных кислот вследствие превышения элюирующей способности растворителя образцов по сравнению со стартовым элюентом. Экспериментально определили, что достаточно уже двукратного разбавления дистиллированной водой для исключения их образования, хотя при определении активных ингредиентов использовали четырехкратное разбавление. После разбавления растворы проб фильтровали через нейлоновый насадочный фильтр с порами 0.45 мкм (Millipore Millex HP, Китай) без дополнительной очистки.

Скорость подачи подвижной фазы – 0.8 мл/мин при температуре термостата колонки 30°C. Для детектирования всех хлорогеновых кислот использовали длину волны 325 нм, а для определения кофеина – вторую длину волны 273 нм. Установили, что градиентные

графики для хлорогеновых кислот и кофеина линейны без статистически значимых интерсептов (указывающих на систематические погрешности) в диапазонах концентраций от 0.01 до 0.06 мг/мл для хлорогеновой кислоты и от 0.005 до 0.06 мг/мл для кофеина в хроматографируемой пробе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе в качестве безвредных для человека и окружающей среды подвижных фаз использовали различные составы системы этанол–0.2 об. % Н₃РО₄–вода. Для стабилизации зарядового состояния хлорогеновых кислот в подвижные фазы вносили добавки 0.2 об. % ортофосфорной кислоты. При этом достигалось значение рН подвижной фазы немного выше 2. Это приводило, во-первых, к переводу всех кислот в почти полностью неионизированное состояние [13]. Во-вторых, такой состав подвижной фазы не выходит за пределы рекомендуемого для обычных “мономерных” стационарных фаз диапазона рН 2–8 [14].

Стационарную фазу Kromasil 100-5C18 использовали в качестве фазы сравнения. Хроматографическое поведение основных компонентов зеленого кофе, включающих три изомерные монокофеоилхинные кислоты – 5-кофеоилхинную (5CQA), 4-кофеоилхинную (4CQA) и 3-кофеоилхинную (3CQA) и кофеин, представлено на карте разделения второго типа [15] (рис. 1).

Из представленных данных следует, что во всем рассмотренном диапазоне концентрации этанола в подвижной фазе (от 10 до 16 об. %) порядок элюирования на стационарной фазе марки Kromasil не изменяется:

$$t_R(3CQA) < t_R(\text{кофеин}) < t_R(5CQA) < t_R(4CQA). \quad (1)$$

На рис. 1 отсутствует тригонеллин, поскольку его удерживание (вероятно, вследствие ионной эксклюзии) оказалось меньше удерживания щавелевой кислоты, использованной в качестве метчика “мертвого” времени колонки.

Переход к стационарной фазе Диасфер C10CN привел к существенным изменениям в удерживании основных компонентов (рис. 2), что, по всей видимости, связано именно с наличием гидрофильной CN-группы на конце привитого алкильного радикала. Как и предполагалось, изменилась селективность разделения пары изомерных хлорогеновых кислот – удерживание 5CQA во всех составах подвижных фаз оказалось выше, чем 4CQA:

$$t_R(3CQA) < t_R(4CQA) < t_R(5CQA). \quad (2)$$

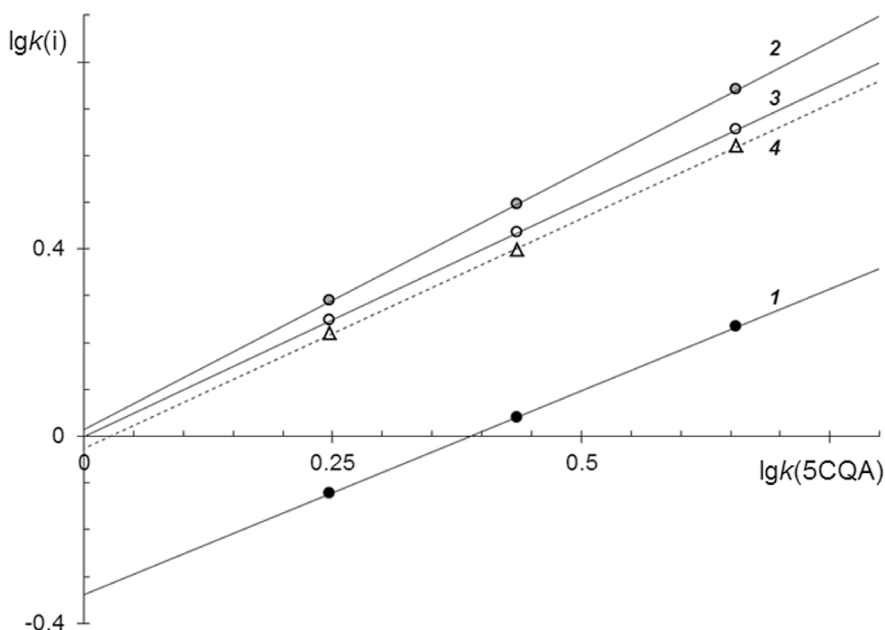


Рис. 1. Карта разделения второго типа 3CQA (1), 4CQA (2), 5CQA (3) и кофеина (4) на стационарной фазе Kromasil 100-5C18 в подвижных фазах системы этанол–0.2 об. % ортофосфорной кислоты–вода при 30°C.

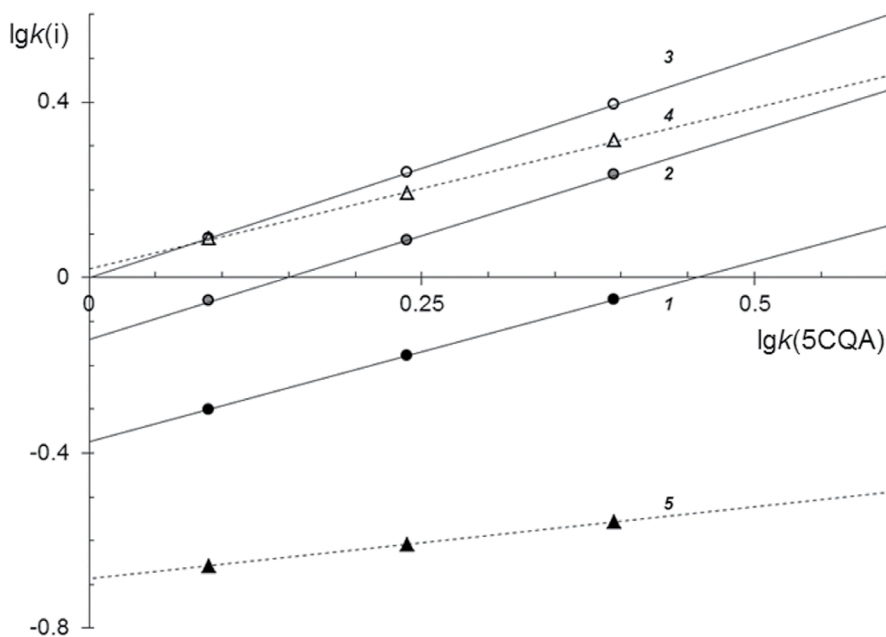


Рис. 2. Карта разделения второго типа 3CQA (1), 4CQA (2), 5CQA (3), кофеина (4) и тригонеллина (5) на стационарной фазе Диасфер 110-С10СН в подвижных фазах системы этанол–0.2 об. % ортофосфорной кислоты–вода при 30°C.

Кроме того, наклон линии тренда для кофеина был меньше такого параметра для 4CQA и 5CQA:

$$\lg k(4\text{CQA}) = 0.947 \cdot \lg k(5\text{CQA}) - 0.140, \quad (3)$$

$$\lg k(\text{кофеин}) = 0.737 \cdot \lg k(5\text{CQA}) + 0.020, \quad (4)$$

поэтому место элюирования кофеина изменяется при изменении содержания этанола в подвижной фазе от приведенного ниже порядка при содержании этанола более 16 об. %:

$$t_R(3\text{CQA}) < t_R(4\text{CQA}) < t_R(5\text{CQA}) < t_R(\text{кофеин}), \quad (5)$$

до ряда с одной инверсией при содержании этанола менее 16 об. %:

$$t_R(3CQA) < t_R(4CQA) < t_R(\text{кофеин}) < t_R(5CQA). \quad (6)$$

Кроме того, для стационарной фазы Диасфер С10СН тригонеллин имеет время удерживания больше “мертвого” времени, определенного по удерживанию щавелевой кислоты.

Сравнение пиков на хроматограммах (рис. 3), записанных при двух длинах волн (273 и 325 нм), показывает, что колонка Kromasil 100-5C18 обладает большей эффективностью, несмотря на меньшую длину: более 47 000 т.т./м для фазы Kromasil 100-5C18 против около 28 000 т.т./м для фазы Диасфер С10СН. Несмотря на это, при использовании последней стационарной фазы достигается полное (на уровне базовой линии с $R_s > 1$) разделение пиков всех последовательно элюируемых соединений.

По данным [5] среди основных компонентов экстракта зеленого кофе должен обнаруживаться пик 5-ферулоилхинной кислоты (5FQA) и трех изомеров дикофеоилхинных кислот: 3,4-дикофеоилхинной кислоты (3,4diCQA), 3,5diCQA и 4,5diCQA [5]. Однако три изомера дикофеоилхинных кислот более липофильны по сравнению с монокофеоилхинными кислотами (рис. 4).

Вертикальный разрез *a* на рис. 4, определяющий удерживание всех веществ, показывает, что при значении фактора удерживания $5CQA < 1$ фактор удерживания 4,5diCQA равен 16: т.е. время, необходимое для записи хроматограммы, превышает 30 мин. В связи с этим для одновременного определения всех хлорогеновых (моно- и дикофеоилхинных) кислот и кофеина удобнее использовать градиентное элюирование. В настоящей работе предложено два варианта градиентных режимов с различной локализацией кофеина в ряду хлорогеновых кислот (рис. 5).

В обоих случаях, однако, добиться полного разделения 3,4diCQA и 3,5diCQA не удалось, но это не принципиально: для записи хроматограмм требуется не более 20 мин в случае первого типа градиента и 12 мин – для второго типа градиента. Это позволило определить концентрацию активных ингредиентов в первых экстрактах зеленого кофе, результаты которого для первой экстракции представлены в табл. 1.

Судя по результатам, представленным в табл. 1, во всех образцах экстрактов обнаруживается по три изомера монокофеоилхинных кислот, основным из которых является 5CQA. В образцах экстрактов кофе робуста содержание этой кислоты несколько больше, чем в сортах кофе арабика, но это различие не столь велико. Существенно более заметным различием

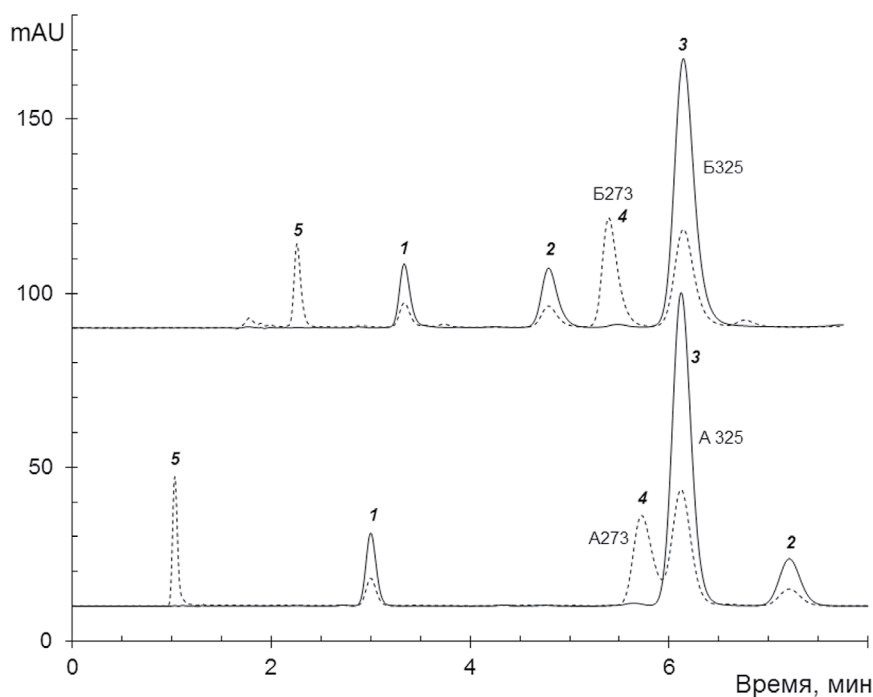


Рис. 3. Разделение 3CQA (1), 4CQA (2), 5CQA (3), кофеина (4) и тригонеллина (5) на стационарной фазе Kromasil 100-5C18: A325 и A273, записанных при длинах волн 325 нм и 273 нм соответственно, и на стационарной фазе Диасфер-110-С10СН: B325 и B273; подвижная фаза 10 об. % этанола и 0.2 об. % ортофосфорной кислоты в воде, 0.8 мл/мин, 30°C.

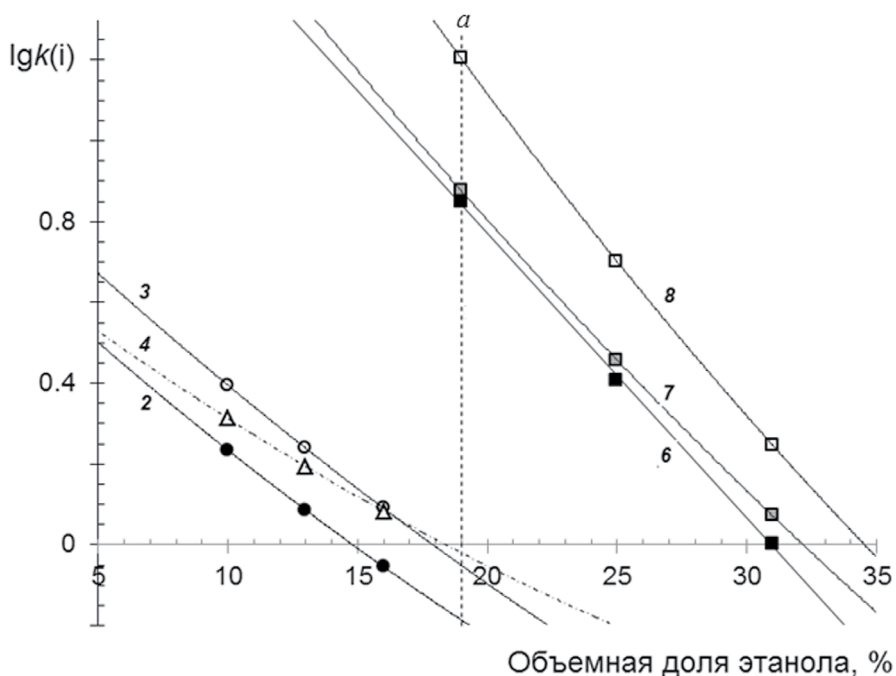


Рис. 4. Карта разделения первого типа 4CQA (2), 5CQA (3), кофеина (4), 3,4diCQA (6), 3,5diCQA (7) и 4,5diCQA (8) на стационарной фазе Диасфер 110-С10CN в подвижных фазах системы этанол–0.2 об. % ортофосфорной кислоты–вода при 30°C.

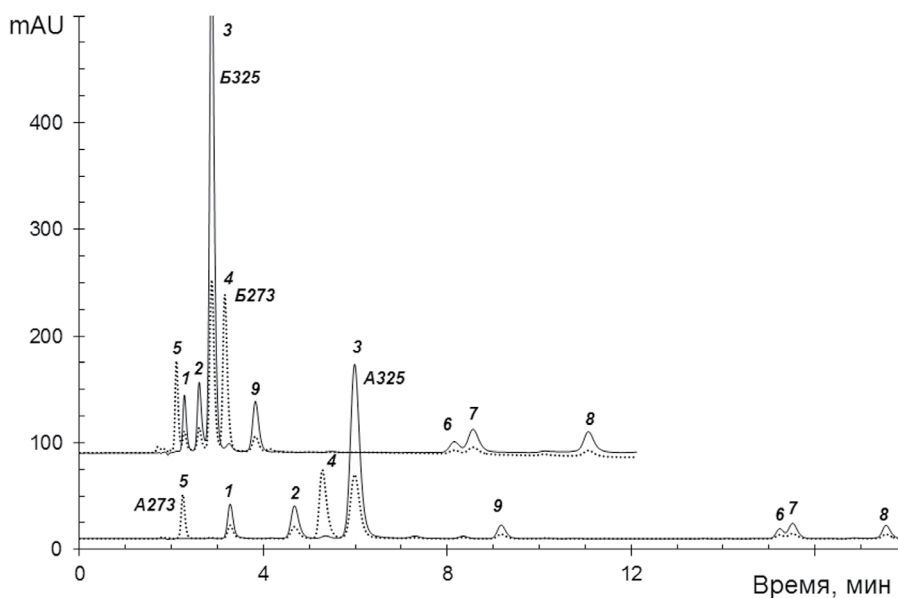


Рис. 5. Разделение основных компонентов экстракта зеленого кофе: 3CQA (1), 4CQA (2), 5CQA (3), кофеин (4), тригонеллин (5), 5FQA (9), 3,4diCQA (6), 3,5diCQA (7) и 4,5diCQA (8) на стационарной фазе Диасфер 110-С10CN при градиентном элюировании в режимах 1 (A273 и A325) и 2 (B273 и B325); регистрация хроматограмм при 273 и 325 нм при 30°C.

экстрактов является концентрация 5-ферулоил-хинной кислоты — почти в два раза выше для кофе робуста (табл. 1, 2). Наконец, сумма концентраций всех хлорогеновых кислот для кофе

робуста оказывается заметно больше, чем для кофе арабика. Еще одним показателем отличия экстрактов двух видов кофе является более высокая концентрация кофеина в кофе робуста.

Таблица 1. Концентрация (мг/100 мл) хлорогеновых кислот в первом экстракте зеленого кофе (± 6.5 отн. %, $n = 2$)

Производитель, сорт	3CQA	4CQA	5CQA	5FQA	3,4diCQA	3,5diCQA	4,5diCQA
Бразилия, Фернандо	1.04	1.36	8.44	0.84	0.23	0.42	0.34
Колумбия	0.82	1.14	9.31	0.88	0.22	0.54	0.38
Кения	0.70	1.00	9.47	0.97	0.15	0.46	0.37
Эфиопия	0.53	0.74	8.51	0.74	0.19	0.62	0.47
Гватемала	0.56	0.78	7.03	0.75	0.01	0.03	0.02
Уганда	1.52	2.11	9.94	2.27	0.73	0.69	1.01
Перу	0.81	1.12	8.71	1.11	0.26	0.63	0.54
Эфиопия, Ранчо	0.59	0.87	11.39	0.90	0.11	0.54	0.55
Вьетнам, Копи лювак	0.95	1.41	10.09	1.03	0.36	0.58	0.63
(арабика + робуста) Verde	1.40	2.02	10.74	1.89	0.81	0.94	1.15
Робуста, Пачмент	0.97	1.43	10.32	1.85	0.72	0.85	0.98
Сальвадор, Пакамара	1.12	1.51	8.77	0.70	0.42	1.12	0.69

Таблица 2. Суммарная концентрация (мг/100 мл) монокофеоилхинных, дикофеоилхинных и ферулоилхинной кислот и кофеина в первом экстракте зеленого кофе (± 6.5 отн. %, $n = 2$)

Производитель, сорт	Сумма моно	5FQA	Сумма ди	Сумма	Кофеин
Эфиопия	9.78	0.74	1.28	11.81	2.16
Гватемала	8.37	0.75	0.06	9.18	2.41
Кения	11.17	0.97	0.98	13.12	2.54
Перу	10.64	1.11	1.43	13.17	2.55
Колумбия	11.28	0.88	1.14	13.29	2.64
Эфиопия, Ранчо	12.85	0.90	1.20	14.95	2.66
Бразилия, Фернандо	10.84	0.84	0.99	12.66	2.81
Вьетнам, Копи лювак	12.44	1.03	1.56	15.04	2.89
Сальвадор, Пакамара	11.40	0.70	2.23	14.33	3.12
(арабика + робуста) Verde	14.16	1.89	2.90	18.96	5.25
Уганда	13.57	2.27	2.43	18.28	5.25
Робуста, Пачмент	12.72	1.85	2.55	17.12	5.89

Отметим, что относительно большое расхождение между концентрациями активных компонентов между параллельными наблюдениями (более 6 отн. %) может быть следствием неравномерности степени измельчения и неоднородности растительного материала в пробах, отобранных для анализа. Но это не мешает дифференциации кофе по виду (арабика или робуста) по предложенным выше критериям.

При этом стационарная фаза Диасфер C10CN вновь показала уникальность сорбционных свойств, благодаря чему возможно изменение

селективности (по сравнению с традиционными C18-фазами) разделения веществ, чувствительных к полярным взаимодействиям.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Белгородского государственного национального исследовательского университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дейнека В.И., Олейниц Е.Ю., Блинова И.П., Дейнека Л.А. Селективность разделения изомерных хлорогеновых кислот в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. С. 588. (Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Blinova I.P., Deineka L.A. Selectivity of the separation of isomeric chlorogenic acids under the conditions of reversed-phase HPLC // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. P. 778.)
2. Ncube E.N., Mhlongo M.I., Piater L.A., Steenkamp P.A., Dubery I.A., Madala N.E. Analyses of chlorogenic acids and related cinnamic acid derivatives from *Nicotiana tabacum* tissues with the aid of UPLC-QTOF-MS/MS based on the in-source collision-induced dissociation method // Chem. Central J. 2014. V. 8. P. 66.
3. Zheng W., Clifford M.N. Profiling the chlorogenic acids of sweet potato (*Ipomoea batatas*) from China // Food Chem. 2008. V. 106. P. 147.
4. Clifford M.N., Johnston K.L., Knight S., Kuhnert N. Hierarchical scheme for LC-MSⁿ identification of chlorogenic acids // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. P. 2900.
5. Craig A.P., Fields C., Liang N., Kitts D., Erickson A. Performance review of a fast HPLC-UV method for the quantification of chlorogenic acids in green coffee bean extracts // Talanta. 2016. V. 154. P. 481.
6. Bennat C., Engelhardt U.H., Kiehne A., Wirries F.-M., Maier H.G. HPLC Analysis of chlorogenic acid lactones in roasted coffee // Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1994. V. 199. P. 17.
7. Stalmach A., Mullen W., Nagai C., Crozier F. On-line HPLC analysis of the antioxidant activity of phenolic compounds in brewed, paper-filtered coffee // Braz. J. Plant Physiol. 2006. V. 18. P. 253.
8. Trugo L.C., Macrae R. Chlorogenic acid composition of instant coffees // Analyst. 1984. V. 109. P. 263.
9. Milligan P.A. Determination of piroxicam and its major metabolites in the plasma, urine and bile of humans by high performance liquid chromatography // J. Chromatogr. 1992. V. 516. P. 121.
10. Осипов А.С., Нечаева Е.Б. Применение капроновой и циклогексанкарбоновой для анализа бензойной и сорбиновой кислот // Хим.-фарм. журн. 2013. Т. 47. № 47. С. 51. (Osipov A.S., Nechaeva E.B. Use of caproic and cyclohexanecarboxylic acids for determining benzoic and sorbic acids // Pharm. Chem. J. 2013. V. 47. P. 118.)
11. Ноздрин К.В., Великородный А.А., Осипов А.С., Родионова Г.М. Оптимизация условий хроматографирования бутилгидроксианизола и бутилгидрокситолуола при совместном присутствии // Фармация. 2017. № 5. С. 7.
12. Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Дейнека В.И. Хроматографическое поведение антоцианов на стационарной фазе C10CN // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. С. 1093. (Deineka V.I., Kul'chenko Ya.Yu., Deineka L.A. Chromatographic Behavior of Anthocyanins on a C10CN Stationary Phase // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. P. 1233.)
13. Блинова И.П., Олейниц Е.Ю., Саласина Я.Ю., Дейнека В.И., Ву Тхи Нгок Ань, Нгуен Ван Ань. Одновременное определение хлорогеновых кислот и кофеина в кофе методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. № 2. С. 45.
14. McNeff C., Zigan L., Johnson K., Carr P.W., Wang A., Weber-Main A.M. Analytical advantages of highly stable stationary phases for reversed-phase LC // LC GC North America. 2000. V. 18. № 5. P. 514.
15. Дейнека В.И., Олейниц Е.Ю., Блинова И.П., Дейнека Л.А. Сопоставление двух вариантов карт разделения в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1195. (Deineka V.I., Oleinits E.Yu., Blinova I.P., Deineka L.A. Comparing two versions of a separation map in reversed phase liquid chromatography // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1768.)

ISOLATION OF CHLOROGENIC ACIDS AND CAFFEINE IN THE STATIONARY PHASE OF DIASPHER-110-C10CN

V. I. Deyneka^{a, *}, E. Yu. Oleynits^a, H. M. Cultid Cabrera^a, L. A. Deyneka^a

^a *Belgorod State National Research University, Institute of Pharmacy, Chemistry and Biology,
Belgorod, Russia*

**E-mail: deineka@bsu.edu.ru*

Abstract. The transition from the traditional C18(I) stationary phases with nonpolar endcapping to the C10CN(II) phase has been shown to contain the terminal polar group leading to a change in selectivity comparable to an increase in the activity of residual silanol groups in phases I. The effect was found in the separation of isomeric monocopheoylquinic acids. Two variants of gradient modes have been proposed using a column of Diaspher-110-C10CN and aqueous acetonitrile, acidified H₃PO₄ components of the mobile phase for the separation of chlorogenic acids and caffeine from green coffee extracts from various manufacturers. The proposed chromatographic method has been shown as the method that can be used to determine trigonellin, the retention of which increased markedly when phase I was replaced by phase II. The proposed method is used to differentiate the fruits of two types of coffee – Arabica and robusta. It was found that robusta coffee extracts contain a higher amount of chlorogenic acids and caffeine.

Keywords: reversed-phase HPLC, C18-phase, C10CN-phase, selectivity, chlorogenic acids, caffeine, trigonellin, Arabica coffee, robusta coffee.

УДК 543.64

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРСУЛЬФИДА ГЛУТАТИОНА

© 2024 г. Р. А. Ишкаева^{a, b, *}, Л. В. Лопухов^a, И. С. Низамов^c, Т. И. Абдуллин^{a, b}

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет, Институт фундаментальной медицины и биологии
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, Научно-образовательный центр фармацевтики
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия

^cКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия

*E-mail: r.a.ishkaeva@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 03.07.2024 г.

Принята к публикации 03.07.2024 г.

Персульфид глутатиона (**GSSH**) является важным метаболитом клетки, участвующим в редокс-регуляции, и потенциальным терапевтическим агентом. Вследствие нестабильности и отсутствия коммерческих стандартов **GSSH**, актуальной задачей является разработка методик его генерации *in situ* и количественного определения в различных тест-системах. В работе оптимизированы условия получения **GSSH** в реакции окисленного глутатиона с сульфидом натрия при флуоресцентном мониторинге высвобождающегося сероводорода. Для дериватизации генерируемых **GSSH** и восстановленного глутатиона (**GSH**) с образованием близких по величине количеств обоих производных реакцию проводили в присутствии избытка N-этилmaleимид. Описана методика определения **GSSH** по уровню **GSH** в модельной реакции методом ВЭЖХ-масс-спектрометрии в режиме мониторинга множественных реакций. Установлен вклад примеси **GSH** в растворе окисленного глутатиона в определяемое количество **GSSH** и предел обнаружения **GSSH** в реакционной смеси. Результаты представляют интерес для получения и масс-спектрометрического анализа биологически значимых персульфидов с использованием различных дериватизирующих агентов.

Ключевые слова: персульфид глутатиона, глутатион, сероводород, N-этилmaleимид, ВЭЖХ-масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0044450224110101, EDN: swobts

Глутатион (**GSH**) является преобладающим антиоксидантом и низкомолекулярным тиолом в клетках животных, который выполняет жизненно важные функции, связанные с защитой от окислительного стресса и токсикантов, а также редокс-регуляцией метаболических процессов [1]. **GSH**-опосредованная регуляция осуществляется во взаимосвязи с другими редокс-активными метаболитами, и она проявляется, в частности, в изменении соотношения пула тиольных и дисульфидных групп цистеинсодержащих биомолекул и в модификации цистеиновых остатков различных функциональных белков, что сопровождается изменением их структуры и активности [2]. К настоящему времени накопилось множество свидетельств о том, что наряду с производными цистеина в форме

тиолов и дисульфидов важную физиологическую роль выполняют персульфиды и полисульфиды, включая персульфид глутатиона (**GSSH**) [3]. Одним из основных путей образования подобных лабильных метаболитов в клетках являются обратимые реакции с участием газотрансмиттера сероводорода (H_2S), выполняющего важные сигнальные функции [4].

Известно, что благодаря повышенной нуклеофильности, персульфидная группа по сравнению с тиольной сильнее ионизирована при физиологических значениях pH, быстрее реагирует с активными формами кислорода (**АФК**) и при этом менее подвержена необратимому окислению в эндогенных условиях [3, 5]. С другой стороны, вследствие выраженной двойственной природы персульфидная группа способна реагировать

с тиольной группой с образованием дисульфидов/полисульфидов и высвобождением H_2S . Вследствие реакционной способности и относительно высокой внутриклеточной концентрации (до 100 мкМ [6]) GSSH является важным показателем редокс-гомеостаза клеток в норме и при патологии [5, 7], поэтому его определение представляет собой актуальную биоаналитическую задачу.

Нестабильность GSSH и отсутствие коммерчески доступных доноров затрудняют разработку способов определения этого метаболита [8]. Учитывая это, важной проблемой остается создание эффективной методики получения стандарта для определения GSSH в химических и биологических системах. В современных метаболомных исследованиях незаменимым аналитическим инструментом является тандемная ВЭЖХ-масс-спектрометрия с электрораспылительной ионизацией (ВЭЖХ-МС/МС), характеризующаяся широким спектром определяемых аналитов, высокой селективностью и чувствительностью [9]. Детектирование GSSH с помощью ВЭЖХ-МС/МС требует предварительной дериватизации SH-группы подходящим агентом [10–12]. Описаны способы получения дериватизированных стандартов персульфидов и полисульфидов, выделенных с использованием препаративной хроматографии [10], однако они являются трудоемкими для рутинных задач. Для нецелевого анализа подобные стандарты могут применяться в сложной смеси без разделения, однако они не обеспечивают возможность количественного определения метаболитов.

В настоящей работе описана методика *in situ* генерации GSSH с сопутствующей дериватизацией N-этилмалеимидом (NEM), образующим стабильные аддукты с тиольной [12] и персульфидной [13] группами, и оптимизацией ВЭЖХ-МС/МС-определения этих аддуктов. Полученные результаты могут быть распространены на получение и ВЭЖХ-МС/МС-анализ образцов сравнения других биологически значимых персульфидов и в сочетании с другими дериватизирующими агентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. Использовали восстановленный и окисленный L-глутатион (98%, Acros Organics, США), безводный сульфид натрия (98%, Sigma-Aldrich, США), N-этилмалеимид (99%, BLDpharm, Китай), sulfidefluor-7 AM (TargetMol, США), трис-HCl (Suzhou Yacoo Science, Китай), диметилсульфоксид х. ч. (Татхим-продукт, Россия). Для ВЭЖХ-МС/МС использовали растворители чистоты категории “для ВЭЖХ-МС” (Biosolve, Франция).

Аппаратура. Детектирование сероводорода в растворе сульфида натрия (Na_2S) проводили с помощью флуоресцентного зонда sulfidefluor-7 AM (SF7-AM) на микропланшетном анализаторе Infinite M200 PRO (Tecan, Швейцария). Графики строили в программе GraphPad Prism 5.0.

Детектирование GSH и GSSH проводили методом ВЭЖХ-МС/МС в режиме мониторинга множественных реакций (MRM) с использованием ВЭЖХ-системы Infinity 1290 (Agilent, США) в сочетании с гибридным масс-спектрометром QTRAP 6500 с ионизацией электрораспылением (AB Sciex, США), используемым в режимах тройного квадрупольа и квадрупольа – линейной ионной ловушки. Для управления анализатором и обработки данных использовали программу Analyst 1.6.2. Хроматографическое разделение проводили на ВЭЖХ-колонке Discovery C18 (5 мкм, 5 см $\times$ 2.1 мм, Supelco, США) с подвижными фазами, состоящими из А (99.7% вода, 0.3% муравьиная кислота) и Б (100% ацетонитрил), при скорости потока 0.4 мл/мин и объеме вводимого образца 10 мкл. Аналиты в образцах определяли с использованием программы MultiQuant 3.0.2 (ABSciex, США) по площади пиков специфичных MRM-переходов.

Навески исследуемых соединений взвешивали на весах Pioneer PX84 (OHAUS Corporation, США) с точностью 0.0001 г. Реакционные смеси инкубировали в термостате TDB-120 (Biosan, Латвия).

Приготовление растворов. Для оценки зависимости сигнала SF7-AM от концентрации Na_2S готовили стоковый 2 мМ раствор SF7-AM в диметилсульфоксиде (ДМСО) и 0.1 М раствор Na_2S в ультрачистой воде Milli-Q (Milli-Q® Advantage A10, Merck Millipore, США). Готовили растворы Na_2S в серии разведений в диапазоне концентраций от 20.0 до 0.4 мМ в 0.1 М трис-HCl буферном растворе (pH 7.4). Полученные растворы Na_2S смешивали с 0.01 мМ раствором SF7-AM в соотношении 1 : 1 (по объему) и инкубировали смесь в течение 15 мин при 37°C. Флуоресцентный сигнал SF7-AM регистрировали при $\lambda_{\text{ex}} = 490$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 530$ нм (фактор усиления 87%, время интеграции 20 мкс, количество вспышек 25). Анализ проводили в 384-луночном полистироловом планшете для культивирования клеток (Wuxi NEST Biotechnology, Китай) в трех повторностях.

Для масс-спектрометрического анализа готовили свежеприготовленные 0.1 М растворы GSH, окисленного глутатиона, NEM и Na_2S в воде Milli-Q. Смесь инкубировали 30 мин при 37°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Генерация H_2S , персульфида глутатиона и аддуктов N-этилмалеимида. Для генерации H_2S различные количества сульфида натрия (Na_2S)

растворяли в 0.1 М трис-НСl буферном растворе (pH 7.4). Высвобождение H_2S в растворенной форме оценивали в начальный период времени с помощью флуоресцентного индикатора SF7-AM [14]. Установили, что интенсивность флуоресценции 5 мкМ SF7-AM линейно зависит от концентрации Na_2S в диапазоне 0.2–5 мМ, где верхняя граница концентрации близка к насыщающей (рис. 1). Полученные результаты демонстрируют дозозависимую генерацию H_2S в растворе Na_2S в условиях эксперимента. Несмотря на частичное превращение сульфид-иона в H_2S и улетучивание последнего [15], концентрация генерируемого в реакции H_2S , по-видимому, находится в некотором избытке по отношению к индикатору SF7-AM.

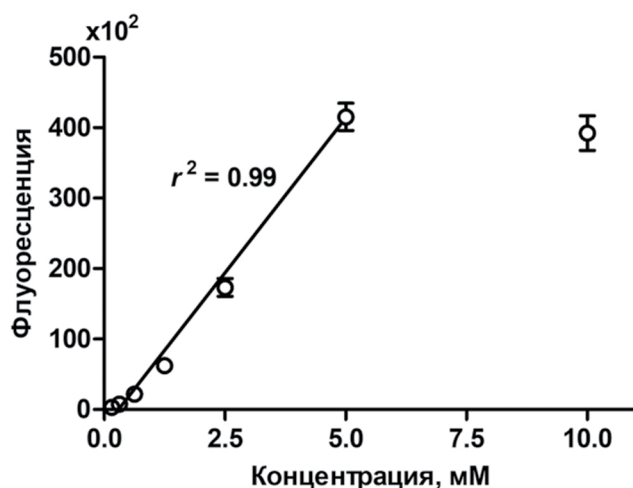


Рис. 1. Зависимость флуоресцентного сигнала SF7-AM ($\lambda_{ex} = 490$ нм) от концентрации Na_2S . Условия: трис-НСl буферный раствор (pH 7.4), 5 мкМ SF7-AM, инкубация 15 мин при 37°C.

В дальнейшем в подобных условиях генерировали GSSH посредством соинкубации окисленного глутатиона (GSSG) с 5 мМ раствором Na_2S . Поскольку восстановление GSSG сероводородом сопровождается образованием GSH и GSSH исходно в эквимольных количествах [16–18], в присутствии избытка NEM следует ожидать образования соответствующих аддуктов GS–NEM и GSS–NEM (схема 1) в соотношении, близком к 1 : 1.

Согласно данным [17] в отсутствие дериватизирующего агента в равновесных условиях в системе GSSG + H_2S обнаруживаемая концентрация генерируемого GSSH заметно ниже по сравнению с GSH, что объясняется побочной реакцией GSSH с GSSG с образованием GSSH и GSH. При изначальном присутствии в системе эффективного дериватизирующего агента вклад побочной реакции ожидаемо уменьшается, так что содержания аддуктов GSSH и GSH становятся близкими [16, 18].

Для получения GSS–NEM в трис-НСl буферном растворе при 37°C смешивали GSSG и Na_2S (здесь и далее конечная концентрация 1 и 5 мМ соответственно), инкубировали раствор 15 мин с последующим добавлением NEM (4 мМ) и дополнительной инкубацией смеси 30 мин. Таким образом получали реакционную смесь, содержащую GS–NEM и GSS–NEM в неизвестных концентрациях. В аналогичных условиях получали образец сравнения GS–NEM посредством реакции GSH в известной концентрации с избытком NEM [19].

Детектирование GS–NEM и GSS–NEM.

Реакционную смесь с генерированным GSSH (GSS–NEM) и GS–NEM развели в 10 и 100 раз соответственно, анализировали

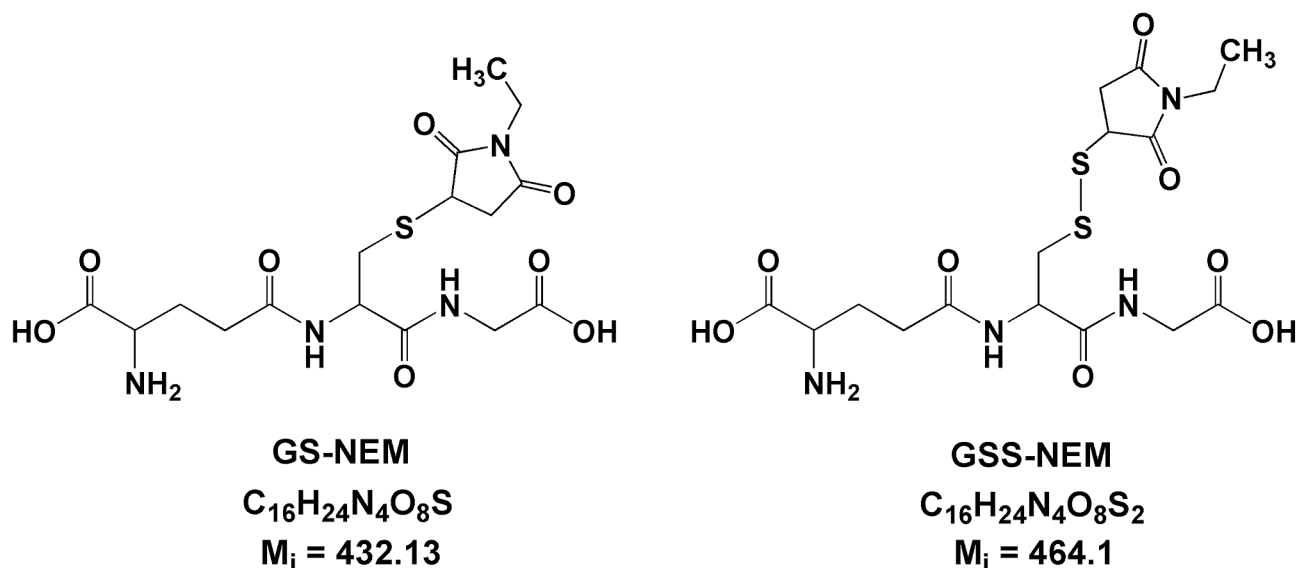


Схема 1. Структуры аддуктов N-этилмалеимида с восстановленным глутатионом (GS–NEM) и его перисульфидом (GSS–NEM) (M_i – моноизотопная молекулярная масса).

масс-спектрометрически в однократном (МС), tandemном (МС/МС) и трехкратном (МС/МС/МС) режимах при прямом вводе образца в источник ионизации (7 мкл/мин). Детектировали отрицательно заряженные ионы, полученные с помощью электрораспылительной ионизации в источнике Turbo Spray IonDrive при следующих параметрах: напряжение на капилляре – 4500 В, давление газа завесы 2.41×10^5 Па, давление газа-распылителя и вспомогательного газа 1.03×10^5 Па, без нагревания.

Масс-спектр GS–NEM содержал сигнал с m/z 431.01, соответствующий основному иону [GS–NEM][–] (рис. 2а). В режиме МС/МС он фрагментировался с образованием иона с m/z 306.01, соответствующего фрагменту [GS][–] (рис. 2б), а также ионов, характерных

для спектра фрагментации [GS][–] в режиме отрицательной ионизации [20].

В масс-спектре реакционной смеси, содержащей GS–NEM и GSS–NEM, наряду с сигналами [GS–NEM][–] дополнительно детектировали сигнал с m/z 463.07, соответствующий основному иону [GSS–NEM][–] (рис. 3а). В режиме МС/МС он фрагментировался с образованием иона с m/z 306.07, соответствующего фрагменту [GS][–], а также ионов, характерных для спектра фрагментации [GS][–] (рис. 3б). Дополнительно провели измерение в режиме МС/МС/МС для ионов с m/z 463.07–306.07, которое показало совпадение спектра фрагментации [GS][–] (рис. 3в). Это подтверждает, что фрагмент с m/z 306.07 в спектре МС/МС (рис. 3б) относится к иону [GS][–], образуемому после отрыва фрагмента NEM

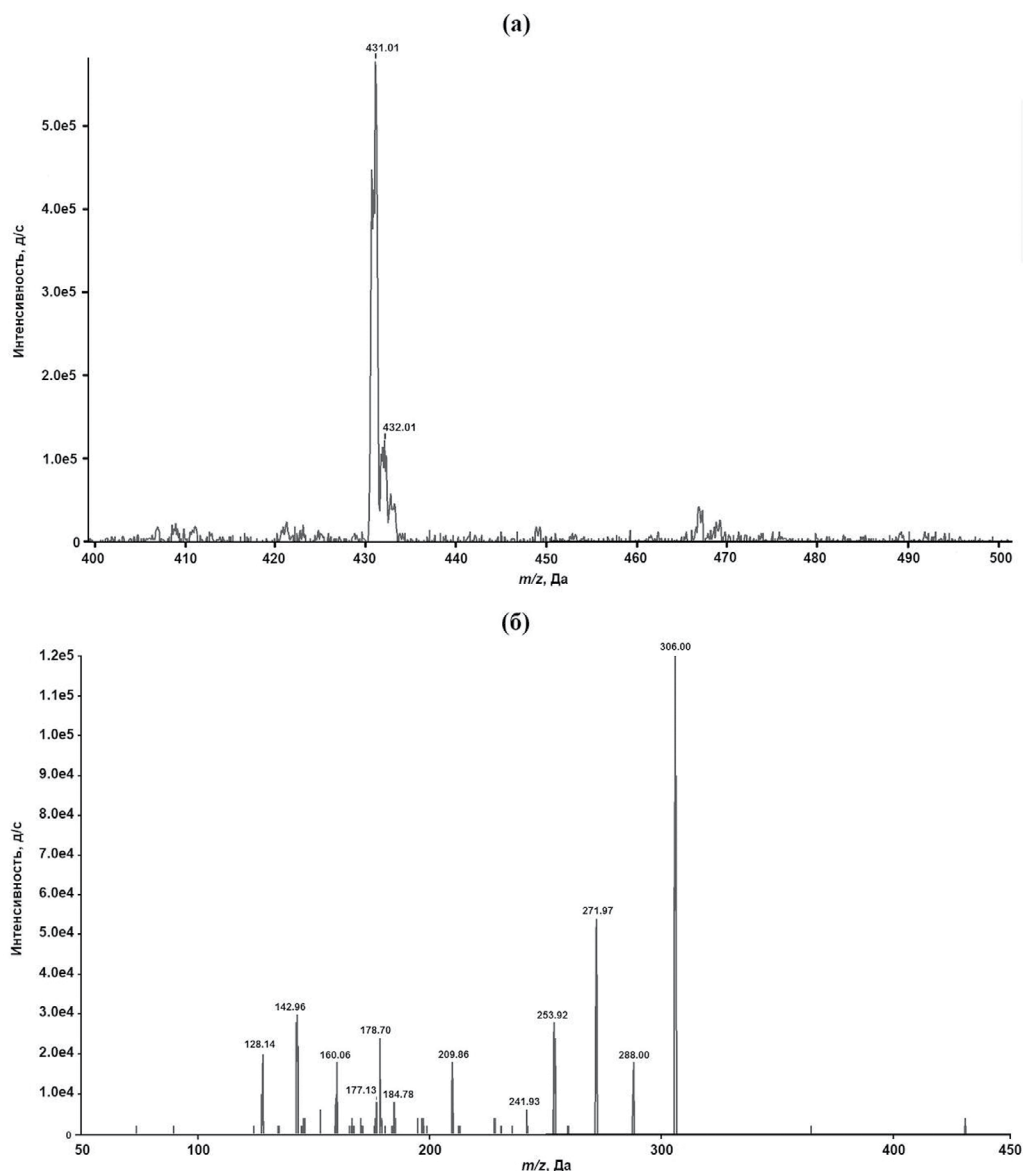


Рис. 2. МС- (а) и МС/МС-спектры (б) отрицательных ионов в растворе GS–NEM (д/с – количество детектированных ионов в секунду). (а) Масса основного пика совпадает с расчетной. (б) Фрагментация иона с m/z 431.01.

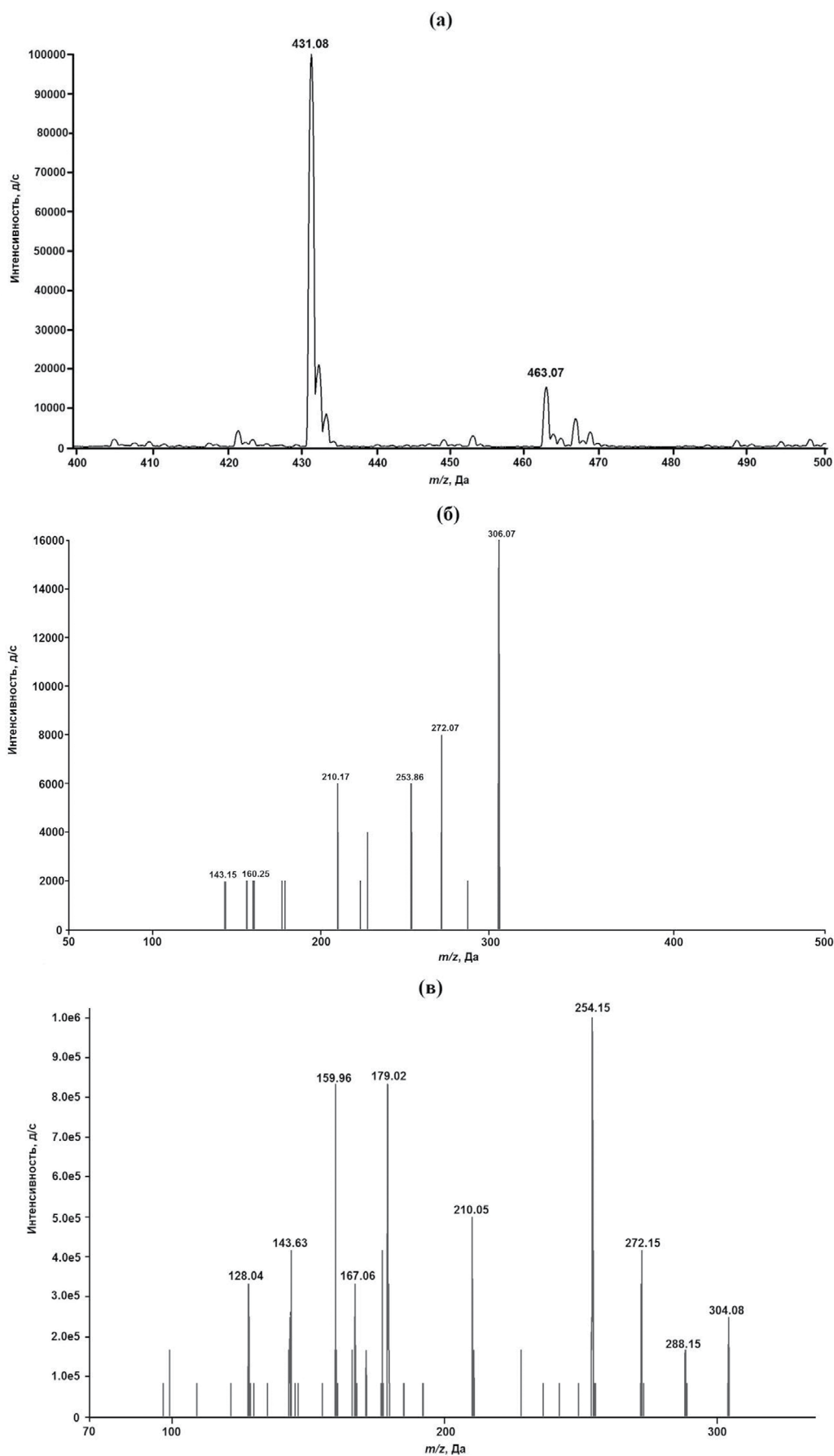


Рис. 3. МС- (а), МС/МС-спектры для иона с m/z 463.07 (б); МС/МС/МС-спектр для ионов m/z 463.07–306.07 (в) продуктов реакционной смеси GSSG + H₂S + NEM при отрицательной полярности ионизации.

и одного атома серы от основного иона [GSS–NEM][–].

С помощью программы Analyst 1.6.2 провели автоматическую оптимизацию MRM-переходов при отрицательной ионизации для аддуктов GS–NEM и GSS–NEM; результаты обобщены в табл. 1.

С использованием выбранных MRM-переходов разработали ВЭЖХ-МС/МС-методику. Использовали подвижную фазу, состоящую из 0.3% муравьиной кислоты в воде (А) и ацетонитрила (Б). Оптимизировали градиентный режим элюирования (фаза Б): 0–2.0 мин – 5%, 2.0–4.0 мин – 5–90%; 4.0–4.5 мин – 90%; 4.5–4.6 мин – 90–5%, 4.6–6.5 мин – 95% со скоростью потока 0.4 мл/мин и температурой термостата колонок 40°C. Определили параметры ионизации: напряжение на капилляре – 4500 В, давление газа завесы 2.41×10^5 Па, давление

газа-распылителя и вспомогательного газа 3.1×10^5 Па, температура 450°C. Установленное время накопления для регистрации всех MRM-переходов составило 40 мс.

Результаты хроматографического разделения образца сравнения GS–NEM и реакционной смеси, содержащей GS–NEM и GSS–NEM, при детектировании в режиме MRM представлены на рис. 4. В случае GS–NEM обнаружили два пика с временами удерживания 1.37 и 1.57 мин (рис. 4а), соответствующие образующейся смеси диастереомеров аддукта GS–NEM [19]. В случае реакционной смеси наблюдались как указанные пики GS–NEM, так и два пика с временами удерживания 2.30 и 2.48 мин с характерными для GSS–NEM переходами, что также указывает на образование диастереомеров (рис. 4б). Большее время удерживания GSS–NEM по сравнению с GS–NEM объясняется некоторым

Таблица 1. Параметры переходов в режиме мониторинга множественных реакций (MRM) для соединений GS–NEM и GSS–NEM

Аддукт	Обозначение перехода MRM	Переход (m/z)	Энергия столкновений, В
GS–NEM	GS–NEM 1	431.13 → 306.08	–18.0
GS–NEM	GS–NEM 2	431.13 → 272.00	–24.0
GS–NEM	GS–NEM 3	431.13 → 142.96	–30.0
GSS–NEM	GSS–NEM 1	463.10 → 306.08	–16.0
GSS–NEM	GSS–NEM 2	463.10 → 272.00	–26.0
GSS–NEM	GSS–NEM 3	463.10 → 142.96	–40.0

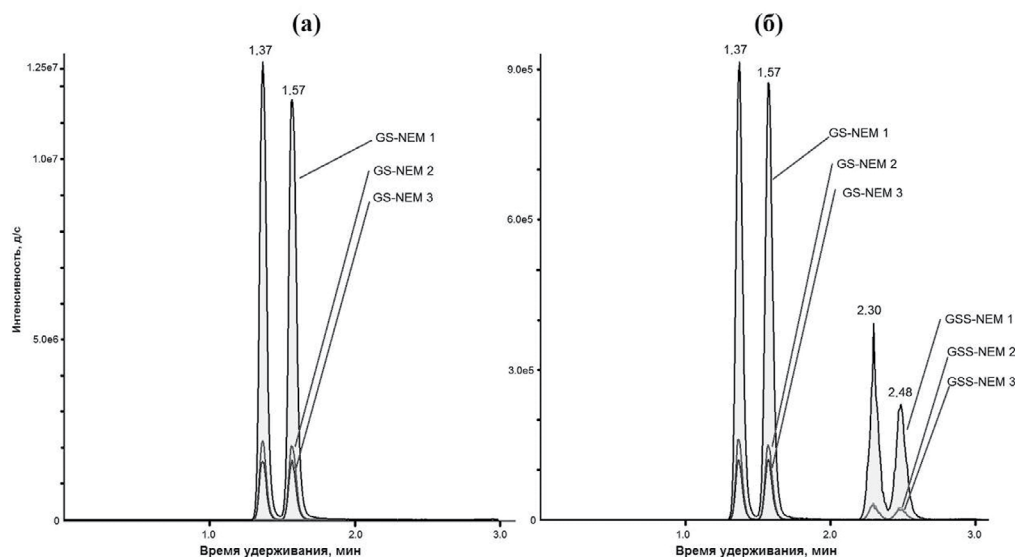


Рис. 4. Хроматограммы по выбранным MRM-переходам образца сравнения GS–NEM (10 мкМ) (а) и реакционной смеси GSSG + H₂S + NEM (фактор разведения 1 : 100) (б).

повышением гидрофобности аддукта вследствие присутствия дополнительного атома серы.

Разработанную методику применили для определения содержания в реакционной смеси GSSH (аддукта GSS–NEM) по содержанию GSH (аддукта GS–NEM). Для количественной оценки использовали MRM-переходы $431.13 \rightarrow 306.08$ и $463.10 \rightarrow 306.08$ соответственно, тогда как остальные переходы (табл. 1) служили для дополнительной идентификации пиков. Для этого получали градуировочный график аддукта GS–NEM посредством разведения 1 мМ стандарта в диапазоне концентраций от 0.1 до 100 мкМ, т.е. в пределах ожидаемых концентраций аналитов в реакционной смеси. Градуировочный график линейен ($y = 8988.2x + 4619.4$; $r^2 = 0.9999$) в указанных условиях. По данным дериватизации исходного раствора GSSG обнаружено наличие в GSSG небольшой примеси GSH (0.13 мас. %).

Установили, что в условиях проводимой реакции GSSG (1 мМ) с Na_2S (5 мМ) концентрация образующегося в реакции GS–NEM с поправкой на уровень примеси GSH и, следовательно, концентрация GSS–NEM составляет 66.93 ± 2.75 мкМ. Это значение, по-видимому, сопоставимо с концентрацией генерируемого в жидкой фазе H_2S , который в присутствии избытка GSSG превращается в GSSH. Несмотря на относительно низкое фоновое содержание GSH (GS–NEM) в GSSG (не более 3.5% от общего обнаруженного GS–NEM после проведения реакции), это содержание необходимо учитывать при получении стандартов вследствие его возможной вариабельности в различных препаратах и растворах.

Для оценки диапазонов линейности и постоянства соотношения MRM-сигналов GS–NEM и GSS–NEM проанализировали серию разведений реакционной смеси. В исследуемом диапазоне разведений от 1/10 до 1/20 000 зависимость MRM-сигнала от разведения линейна как для GS–NEM ($r^2 = 0.9988$), так и для GSS–NEM ($r^2 = 0.9979$), а соотношение MRM-сигналов GSS–NEM/GS–NEM постоянно и составило 0.4, что свидетельствует о возможности опосредованного определения GSS–NEM в исследованном диапазоне разведений реакционной смеси. С учетом установленной концентрации GSS–NEM предел количественного определения этого аналита (по выполнению условия сигнал/шум > 10) и, следовательно, GSSH в тестируемом растворе составил 6.69 нМ.

Согласно данным дополнительного ВЭЖХ-анализа с УФ-детектированием при 280 нм продукты реакционной смеси GSSG + H_2S + NEM, соответствующие GS–NEM и GSS–NEM, имеют близкое соотношение площадей пиков (~ 1.2 , данные не показаны), что подтверждает незначительное преобладание относительно

стабильного GSH по сравнению с лабильным GSSH в условиях моделируемой реакции, что согласуется с результатами работы [16]. Возможное по этой причине некоторое завышение содержания генерируемого *in situ* образца сравнения GSS–NEM, определяемого по уровню GS–NEM, по мнению авторов, не должно ограничивать возможности масс-спектрометрического определения GSSH в биологических образцах, в вариабельность которого повышенный вклад вносят иные факторы. Более того, подобным завышением можно полностью пренебречь при применении описанной методики для выявления относительных изменений содержания GSSH в сложных матрицах, что может быть достаточным для решения многих биологических и фармакологических задач.

Предложены методики контролируемой генерации персульфида глутатиона (GSSH) в реакции окисленного глутатиона с сульфидом натрия и его дериватизации с NEM, а также ВЭЖХ-масс-спектрометрического определения GSSH в режиме мониторинга множественных реакций по уровню образующегося восстановленного глутатиона. Полученные результаты могут быть использованы для определения содержания GSSH в различных химических и биологических тест-системах, в том числе для изучения новых соединений-доноров H_2S и GSSH, рассматриваемых в настоящее время в качестве перспективных терапевтических агентов [21]. Результаты представляют интерес для получения и определения других биологически значимых персульфидов, в том числе в сочетании с другими дериватизирующими агентами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-75-01143 (<https://rscf.ru/project/23-75-01143/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинина Е.В., Гаврилюк Л.А. Синтез глутатиона в опухолевых клетках // Биохимия. 2020. Т. 85. № 8. С. 1051. <https://doi.org/10.31857/S0320972520080059> (Kalinina E.V., Gavriluk L.A. Glutathione synthesis in cancer cells // Biochemistry (Moscow). 2020. V. 85. № 8. P. 895. <https://doi.org/10.1134/S0006297920080052>)

2. *Kalinina E., Novichkova M.* Glutathione in protein redox modulation through S-glutathionylation and S-nitrosylation // *Molecules*. 2021. V. 26. № 2. Article 435.
<https://doi.org/10.3390/molecules26020435>
3. *Noguchi N., Saito Y., Niki E.* Actions of thiols, persulfides, and polysulfides as free radical scavenging antioxidants // *Antioxid. Redox Signal*. 2023. V. 39. № 10–12. P. 728.
<https://doi.org/10.1089/ars.2022.0191>
4. *Benchoam D., Cuevasanta E., Möller M.N., Alvarez B.* Hydrogen sulfide and persulfides oxidation by biologically relevant oxidizing species // *Antioxidants*. 2019. V. 8. № 2. Article 48.
<https://doi.org/10.3390/antiox8020048>
5. *Iciek M., Bilska-Wilkosz A., Kozdrowicki M., Górny M.* Reactive sulfur species and their significance in health and disease // *Biosci. Rep.* 2022. V. 42. № 9. Article BSR20221006.
<https://doi.org/10.1042/BSR20221006>
6. *Vašková J., Kočan L., Vaško L., Perjési P.* Glutathione-related enzymes and proteins: A review // *Molecules*. 2023. V. 28. № 3. Article 1447.
<https://doi.org/10.3390/molecules28031447>
7. *Fukuto J.M., Hobbs A.J.* A comparison of the chemical biology of hydropersulfides (RSSH) with other protective biological antioxidants and nucleophiles // *Nitric Oxide*. 2021. V. 107. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.niox.2020.11.004>
8. *Takata T., Jung M., Matsunaga T., Ida T., Morita M., Motohashi H., et al.* Methods in sulfide and persulfide research // *Nitric Oxide*. 2021. V. 116. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.niox.2021.09.002>
9. *Zhou B., Xiao J.F., Tuli L., Resson H.W.* LC-MS-based metabolomics // *Mol. BioSyst.* 2012. V. 8. № 2. P. 470.
<https://doi.org/10.1039/C1MB05350G>
10. *Ida T., Sawa T., Ihara H., Tsuchiya Y., Watanabe Y., Kumagai Y., et al.* Reactive cysteine persulfides and S-polythiolation regulate oxidative stress and redox signaling // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.A.* 2014. V. 111. № 21. P. 7606.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1321232111>
11. *Kasamatsu S., Owaki T., Komae S., Kinno A., Ida T., Akaike T., Ihara H.* Untargeted polysulfide omics analysis of alternations in polysulfide production during the germination of broccoli sprouts // *Redox Biol.* 2023. V. 67. Article 102875.
<https://doi.org/10.1016/j.redox.2023.102875>
12. *Sutton T.R., Minnion M., Barbarino F., Koster G., Fernandez B.O., Cumpste A.F., et al.* A robust and versatile mass spectrometry platform for comprehensive assessment of the thiol redox metabolome // *Redox Biol.* 2018. V. 16. P. 359.
<https://doi.org/10.1016/j.redox.2018.02.012>
13. *Bailey T.S., Zakharov L.N., Pluth M.D.* Understanding hydrogen sulfide storage: Probing conditions for sulfide release from hydrodisulfides // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 30. P. 10573.
<https://doi.org/10.1021/ja505371z>
14. *Lin V.S., Lippert A.R., Chang C.J.* Cell-trappable fluorescent probes for endogenous hydrogen sulfide signaling and imaging H₂O₂-dependent H₂S production // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.A.* 2013. V. 110. № 18. P. 7131.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1302193110>
15. *Sitdikova G.F., Fuchs R., Kainz V., Weiger T.M., Hermann A.* Phosphorylation of BK channels modulates the sensitivity to hydrogen sulfide (H₂S) // *Front. Physiol.* 2014. V. 5. Article 431.
<https://doi.org/10.3389/fphys.2014.00431>
16. *Pan J., Carroll K.S.* Persulfide reactivity in the detection of protein S-sulfhydration // *ACS Chem. Biol.* 2013. V. 8. № 6. P. 1110.
<https://doi.org/10.1021/cb4001052>
17. *Benchoam D., Semelak J.A., Cuevasanta E., Mastrogiorganni M., Grassano J.S., Ferrer-Sueta G., et al.* Acidity and nucleophilic reactivity of glutathione persulfide // *J. Biol. Chem.* 2020. V. 295. № 46. P. 15466.
<https://doi.org/10.1074/jbc.RA120.014728>
18. *Francoleon N., Carrington S., Fukuto J.* The reaction of H₂S with oxidized thiols: Generation of persulfides and implications to H₂S biology // *Arch. Biochem. Biophys.* 2011. V. 516. № 2. P. 146.
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2011.09.015>
19. *Sun X., Berger R.S., Heinrich P., Marchiq I., Pouyssegur J., Renner K., et al.* Optimized protocol for the in situ derivatization of glutathione with N-ethylmaleimide in cultured cells and the simultaneous determination of glutathione/glutathione disulfide ratio by HPLC-UV-QTOF-MS // *Metabolites*. 2020. V. 10. № 7. Article 292.
<https://doi.org/10.3390/metabo10070292>
20. *Thakur S.S., Balaram P.* Fragmentation of peptide disulfides under conditions of negative ion mass spectrometry: Studies of oxidized glutathione and contryphan // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2008. V. 19. № 3. P. 358.
<https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.12.005>
21. *Yu B., Yang X., Yuan Z., Wang B.* Prodrugs of sulfide and persulfide species: Implications in their different pharmacological activities // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2023. V. 75. Article 102329.
<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2023.102329>

OBTAINING AND OPTIMIZING THE MASS SPECTROMETRIC DETERMINATION OF GLUTATHIONE PERSULFIDE

R. A. Ishkaeva^{a, b, *}, L. V. Lopukhov^a, I. S. Nizamov^c, T. I. Abdullin^{a, b}

^a*Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan Federal University,
Kazan, Russia*

^b*Scientific and Educational Center of Pharmaceuticals, Kazan Federal University,
Kazan, Russia*

^c*Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University,
Kazan, Russia*

*E-mail: r.a.ishkaeva@gmail.com

Abstract. Glutathione persulfide (GSSH) is an important cell metabolite involved in redox regulation and a potential therapeutic agent. Due to the instability and lack of commercial GSSH standards, an urgent task is to develop methods for its in situ generation and quantification in various test systems. The paper optimizes the conditions for obtaining GSSH in the reaction of oxidized glutathione with sodium sulfide with the aid of fluorescent monitoring of released hydrogen sulfide. The reaction was performed in the presence of an excess of N-ethylmaleimide to derivatize the generated GSSH and reduced glutathione (GSH) in similar amounts of both derivatives. A technique for determining GSSH by the level of GSH in a model reaction by HPLC-mass spectrometry in the multiple reactions monitoring mode is described. The contribution of the GSH impurity in the oxidized glutathione solution to the determined amount of GSSH as well as the detection limit of GSSH in the reaction mixture have been established. The results are of interest for the preparation and mass spectrometric analysis of biologically significant persulfides using various derivatizing agents.

Keywords: glutathione persulfide, glutathione, hydrogen sulfide, N-ethylmaleimide, HPLC mass spectrometry.

УДК 543.68:663.916

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ФОРМИРОВАНИЯ АРОМАТА ШОКОЛАДНОЙ ГЛАЗУРИ

© 2024 г. Т. А. Кучменко^{a,*}, Р. П. Лисицкая^b

^aВоронежский государственный университет инженерных технологий
просп. Революции, 19, Воронеж, 394000, Россия

^bВоенно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина
ул. Старых Большевиков, 54а, Воронеж, 394064, Россия

*E-mail: tak1907@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 25.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Показана возможность контроля динамики формирования аромата шоколадной глазури при коншировании с применением системы искусственного обоняния на основе “электронного носа” с модифицированными полимерами газовыми пьезосенсорами. Образцы отбирали на реальном производстве и осуществляли их обязательный контроль по стандартным свойствам по ходу технологического процесса конширования шоколадной глазури. Оцифровку и объективный контроль процесса развития и созревания аромата шоколадной глазури проводили по матрице данных (регистрируемым и расчетным сигналам) массива пьезосенсоров. Предварительно оптимизирован массив сенсоров, отклики которых коррелируют с отдельными физико-химическими показателями качества полуфабрикатов и готовых изделий. Проведена корреляция результатов сенсорометрического анализа и физико-химических показателей качества кондитерской глазури. Выбраны информативные сенсоры, отклики которых позволяют выполнять экспресс-оценку стандартных характеристик — влажности (по сигналу сенсора на основе краун-эфира со степенью корреляции Пирсона $R = 0.91$), кислотности (по сигналам сенсора на основе Твин-40 со степенью корреляции Пирсона $R = 0.90–0.91$). Наиболее ценную информацию дает контроль уменьшения содержания нелетучих соединений — общего содержания сахаров при коншировании по сигналам сенсора на основе Тритона X-100 (со степенью корреляции Пирсона $R = 0.89$). В качестве критерия воспроизводимости качественного и количественного состава предложена новая цифровая характеристика аромата — набор параметров бинарной чувствительности сенсоров “электронного носа”, а также разработан новый способ хеометрической обработки наборов данных для объектов анализа. Показана возможность внедрения в производство “электронного носа” для технологического контроля соблюдения и оптимизации рецептур, процесса конширования шоколадной глазури по физико-химическим показателям и цифровой характеристики наиболее нестабильного свойства — аромата, объективной и воспроизводимой оценки качества кондитерских изделий.

Ключевые слова: анализ, контроль производства, “электронный нос”, химические пьезосенсоры, оцифровка аромата, конширование глазури, кондитерские изделия.

DOI: 10.31857/S0044450224110118, EDN: swjwbk

Объективизацию и повышение качества изделий на современном этапе развития промышленных производств связывают с возможностью замены сенсорных систем человека машинными (имитационными). Среди всех пищевых продуктов наиболее ароматозависимыми являются кондитерские изделия, которые должны быть стабильно узнаваемыми,

гармоничными и мягко воздействующими на сенсорные ощущения человека с возбуждением положительных эмоций. Аромат кондитерских шоколадных изделий формируется множеством индивидуальных химических соединений, которые создают органолептический образ продукта, узнаваемый потребителями. При этом одни ароматические вещества образуются

непосредственно в технологическом процессе (на стадиях термической обработки, конширования), другие вносятся в изделие с основными сырьевыми компонентами (какао-порошок, какао-масло, молоко, сахар, орехи и др.). Среди летучих веществ, составляющих аромат шоколада, нет компонентов с отчетливым аутентичным ему запахом, так как аромат этого продукта формируется из большого числа веществ, относящихся к разным классам органических соединений [1, 2]. Специфические для шоколада вкус и аромат зависят от природных особенностей различных сортов какао-бобов, степени их ферментации и от технологии их переработки, которая в большей или меньшей степени способствует образованию ароматических веществ, улучшению вкуса готового изделия. Какао содержит в своем составе более 600 ароматических соединений, из которых 46 являются специфическими для аромата какао и не входят в состав других пищевых продуктов. Основные соединения, взаимодействие которых приводит к образованию аромата шоколада, названы предшественниками аромата. Это восстанавливающие (редуцирующие) сахара, аминокислоты, фенольные соединения. Наиболее важными веществами, влияющими на вкусовые и ароматические свойства какао-бобов и шоколада, являются эфирное масло, полифенольные соединения, теобромин и кофеин, а также некоторые продукты распада белковых веществ; дополняют основной аромат диацетил, уксусный альдегид, этиловый спирт, уксусная, пропионовая и масляная кислоты. Фенольные соединения, в том числе и катехины, играют значительную роль в создании вкусовых и ароматических свойств шоколада. Важную роль в формировании аромата шоколада играют три стадии переработки какао-бобов [3]: ферментация, термическая обработка какао-бобов на предприятиях и конширование — конечный процесс обработки шоколадной массы, в результате которого окончательно формируется специфический вкус и аромат.

Актуальным направлением развития методов и средств технологического контроля кондитерского производства является разработка новых средств и способов, которые способствуют оптимизации особенно длительных процессов, предотвращению брака, повышению качества выпускаемой продукции, малозатратных и применяемых в режиме “на месте”, “в точке”. Одним из таких решений на современных производствах может быть внедрение универсального алгоритма оцифровки состава смесей летучих соединений — интегрального, наиболее динамично изменяющегося показателя состояния готового изделия и прибора для его измерения.

Для объективной качественно-количественной оценки летучей фракции аромата

шоколадных изделий и кондитерских масс в процессе производства по методологии искусственного обоняния на основе приборов “электронный нос” предложено применение массива химических пьезосенсоров с разновеликими избирательностью и чувствительностью к отдельным летучим веществам аромата.

Химические сенсоры и их массивы (мультисенсорные или полисенсорные) после предварительного обучения по набору тест-соединений — маркеров, отражающих изменения изделия в процессе конкретного цикла, — широко применяют для оценки качества пищевых продуктов [4–6], в том числе кондитерских изделий [7, 8], пищевого сырья [9–11], контроля технологических процессов кондитерского производства [11, 12].

Цель настоящего исследования — оценка возможности применения системы искусственного обоняния на основе “пьезоэлектронного носа” для контроля формирования аромата шоколадной глазури при коншировании и разработки нового подхода к определению основных физико-химических показателей полуфабрикатов на производстве по цифровой характеристике летучей фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная часть работы является продолжением исследования [12].

Объекты исследования — пробы шоколадной глазури, в состав которой входят сахарная пудра, какао-порошок, заменитель какао-масла (кокосовое или пальмоядровое масло), ароматизатор “Ванилин”, соевый фосфатидный концентрат (лецитин) [1, 13, 14].

Методы стандартного исследования. Для определения показателей качества глазури в контрольных точках конширования применяли химические и физико-химические методы анализа: рефрактометрию (массовая доля влаги и сухих веществ (%) по ГОСТ 5900-2014 [15]), феррицианидный и поляриметрический методы (содержание редуцирующих веществ и общее содержание сахара (%) по ГОСТ 5903-89 [16]), протолитометрию (титруемая кислотность (K , град) и кислотное число (K , %) по ГОСТ 5898-87 [17]), микрометрический метод (оценка дисперсности массы d , мкм) [18].

Схема технологического процесса. Смешивание рецептурных компонентов происходит в универсальных турбоконшмашинах Macintyre фирмы Ladco (Великобритания), которые служат одновременно смесителем, измельчителем рецептурных компонентов и коншем. В них температура массы достигает 60°C. Общая продолжительность процесса 10–12 ч. Через 7–8 ч конширования, когда дисперсность массы достигает

35 мкм, добавляют лецитин. За 30 мин до завершения процесса в полученную массу добавляют ванилин и другие ароматизаторы.

Процесс конширования разделили на временные промежутки, в каждом из которых отбирали пробы массой 10–15 г. Контрольные точки при коншировании (время, ч) для проведения сенсорометрического и физико-химического анализа выбрали произвольно для объективной оценки динамики изменения физико-химических показателей и формирования аромата кондитерской глазури: через 2.0, 3.5, 5.0, 6.5, 8.0, 9.5 ч от начала процесса.

Сенсорный анализ аромата. Из средней пробы навеску шоколадной глазури массой 3.0–4.0 г помещали в стеклянный маркированный бюкс с притертой полиуретановой крышкой. После насыщения газовой фазы парами продукта отбирали индивидуальным шприцем постоянный объем равновесной газовой фазы (РГФ) 3 см³, пробу инжестировали в закрытую ячейку детектирования. Отклик массива сенсоров регистрировали с шагом 5 с в течение 120 с и обрабатывали с применением программного обеспечения на анализаторе газов МАГ-8 (ООО “Сенсорика – Новые Технологии”, Россия).

Основой детектирующего устройства “электронный нос” является массив химических сенсоров, сформированный из шести пьезокварцевых резонаторов с собственной частотой колебаний $F_0 = 10.0$ МГц, на серебряные электроды которых нанесены тонкие пленки сорбентов: полиэтиленгликоль адипината (ПЭГА), триоктилфосфиноксида (ТОФО), Тритона X-100 (ТХ-100), пчелиного клея (ПчК), дициклогексан-18-краун-6 (18К6) и полиоксиэтилен-(21)-сорбитолмоноолеата, Твин-40 (Tween) массой 10–15 мкг.

Массив химических сенсоров адаптирован к аромату кондитерских полуфабрикатов (шоколадной глазури, кондитерских начинок) [12]. Модификаторы подбирали с учетом природы основных летучих соединений, изменяющихся в ходе определенной технологической стадии (кислоты, спирты, альдегиды, ароматические соединения).

Суммарный сигнал массива получали по интегральному алгоритму обработки сигналов шести сенсоров в виде “визуальных отпечатков” – зависимости изменения частоты колебания сенсора в каждый момент времени относительно базовой частоты от времени измерения: $\Delta F_i = f(\tau, c)$. “Визуальные отпечатки” максимумов строили по максимальным изменениям частот сенсоров в РГФ образцов за время измерения. Они позволяют установить схожесть состава аромата над анализируемыми образцами. Алгоритм считывания сигналов и формирования “визуальных отпечатков”, а также количество

сенсоров в массиве оптимизировали для достижения максимального различия “визуальных отпечатков” для проб-стандартов сырья кондитерского производства (выбраны технологами).

В качестве критериев оценки различия в аромате анализируемых проб выбирали качественные и количественные характеристики откликов массива сенсоров [10]. Качественная характеристика – форма “визуального отпечатка” сигналов сенсоров с характерными распределениями по радиальным осям откликов каждого сенсора в определенный момент времени измерения. Количественная характеристика сигналов пьезокварцевого “электронного носа” – суммарная площадь построенного по сигналам всех сенсоров за полное время измерения “визуального отпечатка” (S , Гц·с), являющаяся оценкой общей интенсивности аромата, пропорциональной концентрации летучих веществ. Все применяемые параметры и аналитические сигналы оценивали на статическую надежность ($n = 4–5$, $P = 0.95$).

Для восстановления свойств химические сенсоры регенерировали в сушильном шкафу при рабочей температуре $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2–5 мин или продували ячейку детектирования в течение 5–7 мин осушенным воздухом. Модифицированные полимерами сенсоры отличаются высокой устойчивостью пленок без обновления и ухудшения их сорбционных характеристик (возможно проведение 100–150 циклов сорбции/десорбции), потеря пленки по массе после 100 циклов сорбции не превышает 0.5%.

Эксперимент проводили на кондитерской фабрике “Богатырь” (Зеленоград) в производственной лаборатории под контролем технологов. При этом не ставили задачу усложнения алгоритма анализа современными хеометрическими методами обработки данных, учитывали важность обеспечения простоты и экспрессности анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изготовлении шоколада конширование является самым длительным процессом, в результате которого завершаются все химические реакции между сырьевыми компонентами шоколадной массы и достигаются оптимальные вязкость, дисперсность, формируются специфический вкус, аромат и цвет шоколадного изделия [14, 18].

Основная задача исследования – обеспечить достоверные и воспроизводимые результаты оценки качественного и количественного состава аромата шоколадной массы, детектируемого массивом химических сенсоров, с целью объективной оценки стабильности и длительности процесса конширования, а также

воспроизводимости органолептических свойств готовых кондитерских изделий.

Экспериментально изучили влияние продолжительности конширования на формирование аромата кондитерской глазури и изменение физико-химических показателей. Установили, что в процессе конширования изменяется качественный и количественный состав РГФ образцов глазури, что свидетельствует о протекании различных физико-химических процессов. В табл. 1 приведены результаты сенсорометрического анализа РГФ глазури в отдельных контрольных точках.

Суммарное содержание летучих соединений в РГФ над пробами шоколадной массы увеличивается в течение первых 6–7 ч, происходит окисление фенольных соединений, накопление кислот, альдегидов, азотсодержащих соединений и влаги. Далее (после 8 ч конширования) происходит разложение ряда соединений (рис. 1), меняются свойства полуфабриката; на этом этапе вводится ароматизатор. При этом резко изменяется состав именно РГФ, которая обогащается компонентами ароматизатора ванилина. В РГФ уменьшается содержание нативных летучих соединений. И так как сенсоры в массиве подобраны для контроля именно этих соединений, после введения в массу ароматизатора сигналы

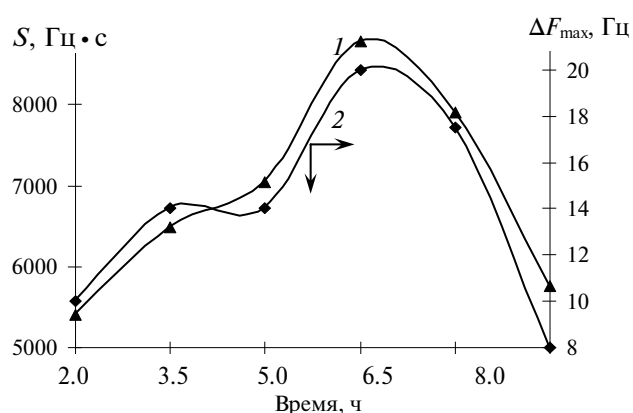


Рис. 1. Скорость изменения полного аромата кондитерской глазури: площади “визуального отпечатка” сигналов массива сенсоров (1), максимальных откликов сенсора на основе пчелиного клея (2).

сенсоров резко уменьшаются и, как следствие, уменьшаются площади интегрального аналитического сигнала массива – “визуального отпечатка” сигналов сенсоров. По сигналам отдельных сенсоров можно более подробно проследить изменение содержания отдельных соединений или их близких по свойствам групп. Так, содержание влаги и спиртов, контролируемое сенсором с пленкой 18К6, повышается в интервале времени 3.5–6.5 ч, что обусловлено интенсивной механической обработкой и физико-химическими процессами, а затем их содержание снижается (рис. 2). Это вызвано конструктивными особенностями турбоконшмашины, вентилирование в которой удаляет влагу из смеси вместе с летучими веществами. Отклики сенсора коррелируют с содержанием влаги в кондитерской глазури, оцениваемой рефрактометрически, с величиной параметра корреляции Пирсона 0.910.

Таблица 1. Интегральное взвешивание аромата кондитерской глазури при коншировании ($n = 3$, $P = 0.95$)

Время конширования, ч	Сенсорометрические характеристики	
	“визуальный отпечаток” максимальных откликов массива сенсоров	площадь “визуального отпечатка”, S , Гц·с
2.0		5406 ± 30
6.5		8780 ± 50
9.5		5760 ± 25

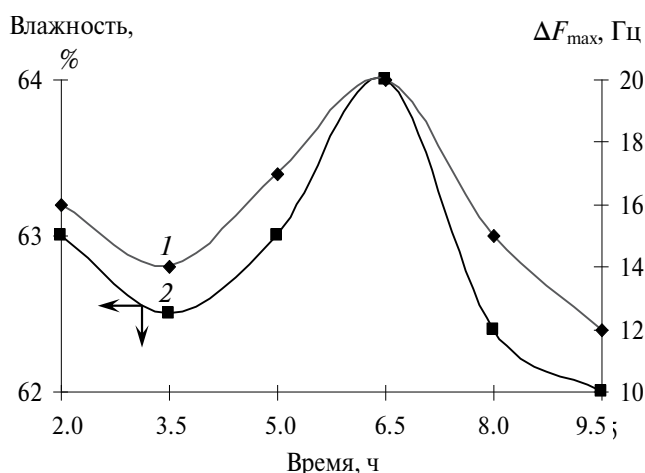


Рис. 2. Изменение аналитических сигналов сенсора на основе дициклогексан-18-краун-6 (1) и влажности кондитерской глазури (2) при коншировании.

Феррицианидным и поляриметрическим методами анализа установили, что количество редуцирующих веществ и общего сахара интенсивно снижается после 5 ч конширования вследствие протекания реакции меланоидинообразования. Скорость и глубина меланоидинообразования зависят от состава взаимодействующих продуктов, соотношения отдельных компонентов, pH среды, температуры, влажности. Образующиеся в реакции термической деградации сахаров и аминокислот и далее при формировании меланоидинов карбонилсодержащие соединения (фурфурол, оксиметилфурфурол, ацетальдегид, изовалериановый альдегид, диацетил и др.) принимают участие в формировании аромата и вкуса готовых изделий [19–21]. Суммарное количество карбонильных соединений фиксируется сенсором с пленкой сорбента ТХ-100 (рис. 3), отклики которого коррелируют с показателями содержания общего сахара в глазури (поляриметрический метод) с коэффициентом Пирсона $R = 0.890$.

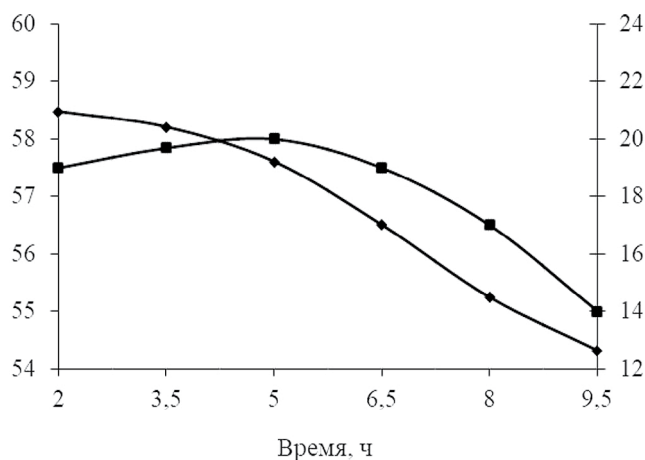


Рис. 3. Изменение общего содержания сахаров (CX, %) (1) и максимальных откликов сенсора на основе Тритона X-100 (2) в процессе конширования кондитерской глазури.

Сахара при коншировании влияют на скорость и полноту полифенольного окисления в ряду превращений [22, 23] (схема 1):

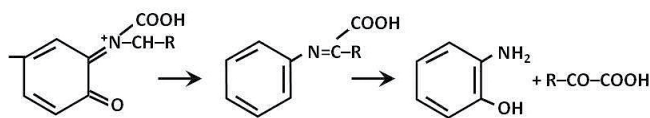


Схема 1. Полифенольное окисление с образованием кетокислот.

В результате перегруппировки и диссоциации из аминокислот образуются так называемые вкусовые вещества — кетокислоты, которые регистрируются преимущественно сенсором на основе Tween. Изменение и абсолютные отклики данного сенсора коррелирует с титруемой кислотностью кондитерской глазури (K , град), значения которой увеличиваются до 6.5 ч, что вызвано процессом перехода связанной уксусной кислоты в шоколадной массе в свободную, а затем снижаются (рис. 4). Параметр корреляции Пирсона R для прогноза кислотности по отклику сенсора на основе Tween равен 0.914.

Так как все сенсоры в массиве “электронного носа” характеризуются перекрестной избирательностью к разным летучим соединениям в РГФ, нельзя говорить об оценке абсолютной корреляции между сигналами отдельных сенсоров и стандартными показателями качества. Однако, учитывая приоритетную реакцию сенсоров на отдельные группы веществ и невысокую селективность отдельных физико-химических методов (рефрактометрия, волюмометрия), оценка линейной связи между двумя переменными является корректной и высокие значения параметров Пирсона подтверждают правильность применяемых подходов, интерпретации результатов и вызывающих их процессов.

В соответствии с полным банком данных “электронного носа” и результатами физико-химического эксперимента установили набор химических сенсоров, отклики которых отражают изменение основных физико-химических показателей качества шоколадной глазури: содержание сухих веществ (влажность) — отклики сенсора на основе 18К6, общее содержание сахара и редуцирующих сахаров — отклики сенсора на основе ТХ-100, титруемая кислотность — отклики сенсора на основе Tween. В то же время на сенсорах выбранного массива сорбируются

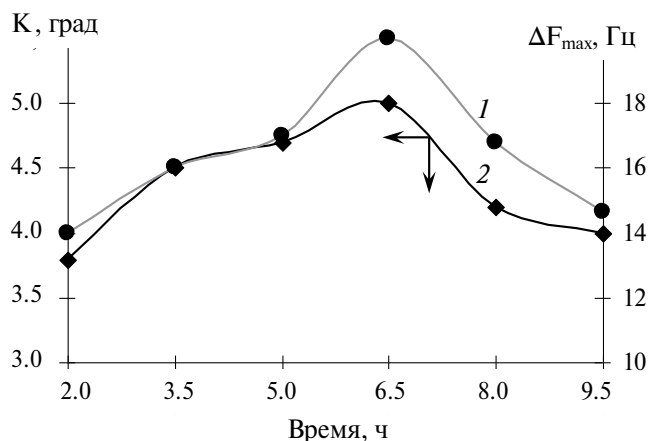


Рис. 4. Изменение аналитических сигналов сенсора на основе Твин-40 (1) и кислотности кондитерской глазури (2) при коншировании.

и другие ароматические соединения над шоколадной массой, поэтому результаты определения физико-химических показателей качества кондитерской глазури, оценки содержания летучих соединений “электронным носом” позволяют сделать вывод о том, что накопление всех нативных ароматических веществ глазури происходит в течение 6.5 ч обработки. Однако рекомендовать это время для конширования в качестве достаточного и сократить данную технологическую стадию нельзя. Все рассмотренные характеристики не отражают еще один важный показатель — дисперсность массы.

Степень дисперсности шоколадных полуфабрикатов является важным показателем качества готовых изделий. От гранулометрического состава зависят реологические характеристики кондитерских масс (эффективная вязкость, пластическая вязкость, текучесть), вкусовые свойства шоколада, а также расход наиболее дорогостоящего рецептурного компонента — какао-масла и добавок поверхностно-активных веществ для снижения вязкости шоколадной массы при сохранении ее качества [24].

Микроскопическим методом контролировали динамику степени дисперсности глазури (d , мкм). Ниже представлено изменение дисперсности кондитерской глазури при коншировании ($n = 3$, $P = 0.95$):

Время, ч	2.0	3.5	5.0	6.5	8.0	9.5
d , мкм	55.0 ± 0.3	48.0 ± 0.3	40.0 ± 0.3	35.3 ± 0.2	31.5 ± 0.2	30.0 ± 0.2

Полученные результаты дают оперативную информацию, которая необходима для регулирования технологического процесса. Оптимальное значение дисперсности шоколадной глазури 30 мкм [1, 18] достигается за 9.5 ч конширования. Это время может быть рекомендовано для завершения процесса приготовления полуфабриката, что позволяет сократить производственный процесс на 1.5 ч и получить шоколадную глазурь хорошего качества.

Сочетание двух быстрых и простых методов анализа — оценки протекания конширования по откликам “электронного носа” и микроскопического метода контроля дисперсности массы позволяет получить полную информацию о правильности направления процесса и существенно сократить временные и другие затраты на внутренний контроль. При этом гарантировано завершение формирования важнейшего потребительского свойства шоколадной глазури — аромата.

Дополнительно по сигналам массива сенсоров можно оценить постоянство интегрального свойства качественно-количественного состава

смеси летучих соединений полуфабрикатов, сырья как на входе в конш, так и на выходе из него. Для оценки постоянства состава смеси летучих соединений готовой шоколадной массы предлагается набор расчетных показателей “электронного носа” как интегральный цифровой показатель (характеристика) аромата (по аналогии с подходом “отпечатков пальцев”). По физико-химическому смыслу расчетные показатели $A(i/j)$ являются характеристиками бинарной чувствительности сенсоров к смеси соединений и рассчитываются как отношение аналитических сигналов двух сенсоров: $A(i/j) = \Delta F_{\max}(i) / \Delta F_{\max}(j)$, где i и j — номера сенсоров в массиве. Ранее [25, 26] неоднократно показано, что минимальные значения этих параметров являются качественными характеристиками отдельных соединений или классов в газовых смесях в методе пьезокварцевого микровзвешивания. Весь набор расчетных параметров идентичен любой двумерной аналитической характеристике смеси соединений (спектры, хроматограммы). Для рассматриваемого массива сенсоров таких параметров 6. Они рассчитаны по максимальным сигналам сенсоров с покрытиями соответственно: 1 — ПчК/18К6; 2 — ПчК/ТХ100; 3 — ПчК/Tween; 4 — 18К6/ТХ-100; 5 — 18К6/Tween; 6 — ТХ-100/Tween.

Спектры бинарной чувствительности сенсоров к компонентам РФГ над шоколадной массой различаются существенно, статистически значимо и отражают изменение состава проб от времени конширования. Значимое изменение параметров и уменьшение идентичности их наборов отражает изменение состава РФГ над пробой (рис. 5, 6).

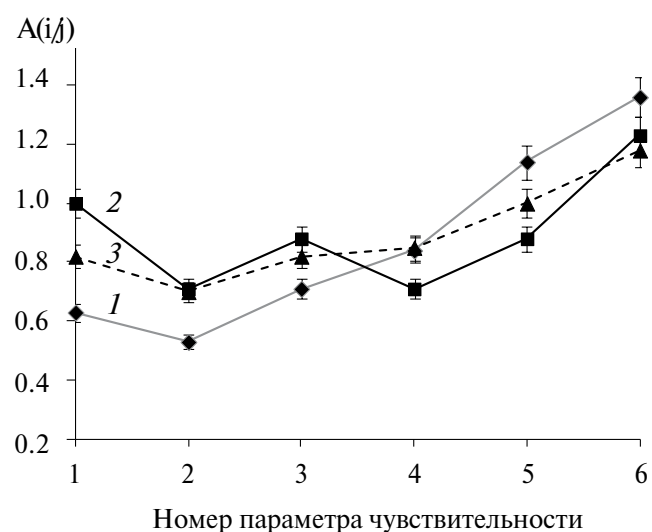


Рис. 5. Спектры бинарной чувствительности массива сенсоров к летучим соединениям шоколадной массы через 2 (1), 3.5 (2) и 5 ч (3) конширования.

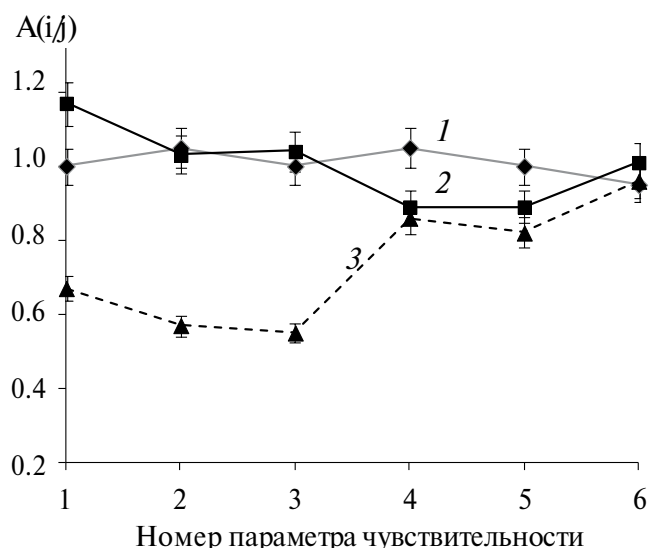


Рис. 6. Спектры бинарной чувствительности массива сенсоров к летучим соединениям шоколадной массы через 6.5 (1), 8.0 (2) и 9.5 ч (3) конширования.

Наиболее резкие изменения состава РГФ над шоколадной массой при коншировании происходят в первые 3–4 ч (рис. 5, линии 1, 2), но не в первые 6–7 ч, как принято считать по стандартным физико-химическим свойствам. Так, за первые 3 ч состав РГФ качественно и количественно изменяется на 80%, далее изменения происходят стабильно на 40–50%. Однако эти изменения в большей степени количественные, чем качественные. В интервале 6–8 ч конширования изменения аромата минимальны (рис. 6, линии 1, 2). Следующее резкое изменение аромата происходит после добавления ароматизаторов, что принципиально меняет спектр (рис. 6, линия 3).

Для оценки качества и постоянства аромата готовой после конширования массы предложено оценивать идентичность круговой диаграммы параметров $A(i/j)$ в основных точках контроля. Можно выделить несколько опорных показателей бинарной чувствительности, которые в готовом изделии отражают содержание в смеси нативных компонентов и ароматизаторов (рис. 7). Параметры 1, 2, 3 отражают вклад и изменения в аромат готовой массы добавок (ванилина). Их численные значения с допуском ± 0.02 ед. определяют изменения в аромате конкретными добавками. При этом параметры 4, 5, 6 отражают смесь формирующих аромат компонентов, образующуюся при коншировании. Именно эти показатели изменяются существенно в течение 2–6.5 ч конширования, а далее остаются постоянными в пределах допустимой вариации.

Фигуры спектров бинарной чувствительности для полуфабриката на заключительной

стадии конширования можно считать цифровыми “отпечатками пальцев” летучих соединений аромата, они могут служить для оценки его воспроизводимости от партии к партии, при замене сырья и добавок. Недостатком предлагаемого подхода является определенная субъективность в оценке идентичности и близости как параметров, так и их наборов.

Предложен новый способ многомерной обработки данных Coloristic для сопоставления набора различных данных, полученных по результатам пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над любым образцом. Основы способа изложены в работе [27]. Кратко сущность нового способа хеометрики заключается в том, что внутри выборки сравниваемых образцов и для определенного набора сенсоров расчетным параметрам $A(i/j)$ в зависимости от их численных значений присваивают определенный цвет со стандартными координатами в системе RGB или другими (например, HEX). Для этого применяли ранее обоснованные границы цветового кода [27], которые зависят от метрологических характеристик параметров бинарной чувствительности $A(i/j)$, определяемых природой модификатора на сенсорах и величиной параметра. Далее суммировали цветовые метки всех параметров набора для каждого образца в любом открытом ресурсе визуальной колеровки (например, <https://get-color.ru/>), получали цветовой суммарный код и соответствующую ему цветовую метку координат, характеризующие именно объект и выделяемую им смесь летучих соединений. Для применяемого в данном исследовании набора сенсоров с полимерными хроматографическими фазами и проб, отобранных при коншировании, таблица цветового кодирования составлена для различающих пробы и статистически надежных параметров $A(i/j)$ (табл. 2), которые несколько отличаются от выбранных ранее. Установлено, что даже с учетом

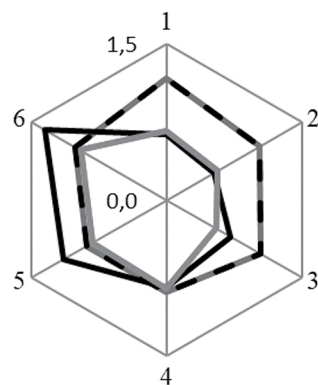


Рис. 7. Диаграмма параметров бинарной чувствительности через 2 (1), 8 (2) и 9.5 ч (3) конширования. По кругу – параметры чувствительности $A(i/j)$.

Таблица 2. Результат цветового кодирования набора параметров бинарной чувствительности массива сенсоров для образцов шоколадной глазури в разное время конширования

Время, ч	Параметр $A(i/j)$						Суммарный цвет	HEX	R	G	B
	ПчК/ 18K6	ПчК/ TX100	ПчК/ ПЭГА	ПчК/ Tween	18K6/ Tween	TX100/ ПЭГА					
2								#A57062	165	112	98
3.5								#BE554E	190	85	78
5								#AB644E	171	100	78
6.5								#C8424E	200	66	78
8								#B11F4E	177	31	78
9.5								#838462	131	132	98

неравномерно изменяющихся границ численных значений параметров суммарный цветовой код проб значительно изменяется для точек 8 и 9.5 ч, при этом для последнего контролируемого времени изменения максимальные, цветовые координаты существенно отличаются от других точек. Такое ранжирование набора расчетных параметров для сенсоров в РФ над пробами в полной мере соответствует достигаемым технологическим критериям шоколадной глазури. Предлагаемый новый способ ранжирования набора данных позволил с достаточной точностью классифицировать образцы сложного химического состава и может характеризоваться признаками универсальности в дополнение к изложенным ранее примерам для других проб и массивов.

* * *

С применением системы искусственного обоняния на основе анализатора газов с модифицированными полимерами пьезосенсорами изучена динамика формирования аромата шоколадной глазури при коншировании. Установлена возможность сокращения производственного процесса конширования шоколадной глазури с 11 до 9.5 ч с сохранением хороших показателей качества шоколадных изделий (глазури). Выбраны химические сенсоры, сигналы которых тесно связаны с конкретными физико-химическими показателями качества полуфабриката.

Предложена новая цифровая характеристика аромата — набор параметров бинарной чувствительности сенсоров “электронного носа” — для оценки воспроизводимости качественного и количественного состава глазури. Идентичность цифровых характеристик проб для разного времени технологического цикла можно считать количественным критерием для оценки степени завершения процесса.

На сложном многокомпонентном объекте анализа, тестируемом ограниченным набором сенсоров в массиве, показана возможность быстрого и простого авторского способа хеометрики для матриц данных “электронного носа” — Coloristic.

Показана возможность внедрения анализатора газов “электронный нос” для аналитического контроля физико-химических показателей кондитерской глазури по аромату, соблюдения и оптимизации рецептур, объективной оценки качества кондитерских изделий. Анализ системами искусственного обоняния осуществляется в режиме реального времени, что расширяет возможности и сокращает время, необходимое для принятия технологического решения. Предлагаемый подход позволяет не только заменить дегустатора при оценке наиболее привлекательного для потребителя свойства — аромата, но и оцифровать его, что повышает воспроизводимость этого показателя от партии к партии, обеспечивает единство измерений, а значит, и конкурентоспособность кондитерских изделий конкретных производителей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Воронежского государственного университета инженерных технологий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубченко А.В. Технология кондитерского производства. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 1999. 432 с.

2. Борисенко А.В., Алексеева Ю.И., Климова С.А. Шоколад – гармония вкуса и аромата // Кондитерское производство. 2003. № 3. С. 20.
3. Маркитанов И.Б. Эффективность и качество шоколадного производства. СПб: Агентство “РДК-принт”, 2002. 176 с.
4. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легина А.В., Рудницкая А.М., Колодников В.В. Химические сенсоры и их системы // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 900. (Vlasov Y.G., Ermolenko Y.E., Legin A.V., Rudnitskaya A.M., Kolodnikov V.V. Chemical sensors and their systems // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 9. P. 890.)
5. Minunni M., Tombelli S., Mariotti E., Mascini M. Biosensors as new analytical tool for detection of Genetically Modified Organisms (GMOs) // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 369. № 7/8. P. 589.
6. Wongchoosuk C., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Kerdcharoen T. Portable electronic nose based on carbon nanotube SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys // Sens. Actuators B. 2010. V. 147. № 2. P. 392.
7. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Боброва О.С. Применение мультисенсорного анализатора газов для изучения изменения аромата агаровой матрицы с натуральными ингредиентами // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 198. (Kuchmenko T.A., Lisitskaya R.P., Bobrova O.S. Using a multi-sensor gas analyzer for investigation the change in the aroma of an agar matrix with natural ingredients // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 2. P. 195.)
8. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Хоперская М.А., Стрельникова Ю.И., Коблякова О.С. Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 399.
9. Кучменко Т.А., Босикова Ю.Н., Кульнева Н.Г., Бираро Г.Э., Астапова Е.Н.. Способ экспертизы сахара. Патент РФ № 2678770. Заявка № 2017139269 от 13.11.2017, опубли. 01.02.2019.
10. Кучменко Т.А. Объективная оценка запаха: химические пьезосенсоры в анализе пищевых объектов // Контроль качества продукции. 2019. № 2. С. 53.
11. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Хоперская М.А., Стрельникова Ю.И. Новый способ контроля аромата при оптимизации рецептур шоколадных кондитерских изделий // Кондитерское производство. 2011. № 4. С. 18.
12. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Применение химических сенсоров в технологическом контроле: формирование аромата кондитерских масс // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 7. С. 648. (Kuchmenko T. A., Lisitskaya R. P. Using chemical sensors in process control: Formation of confectionery mass aroma // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 7. P. 881.)
13. Магомедов Г.О., Олейникова А.Я., Плотникова И.В., Лобосова Л.А. Функциональные пищевые ингредиенты и добавки в производстве кондитерских изделий. СПб: ГИОРД, 2015. 440 с.
14. О’Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение: Пер. с англ. СПб: Профессия, 2007. 752 с.
15. ГОСТ 5900-2014. Изделия кондитерские. Методы определения влаги и сухих веществ: Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2019. 10 с.
16. ГОСТ 5903-89. Изделия кондитерские. Методы определения сахара: Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2012. 24 с.
17. ГОСТ 5898-87. Изделия кондитерские. Методы определения кислотности и щелочности: Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2012. 9 с.
18. Олейникова А.Я., Магомедов Г.О., Мирошникова Т.Н. Практикум по технологии кондитерских изделий. СПб: ГИОРД, 2005. 480 с.
19. Хачатурян Э.Е., Гвасалия Т.С., Якименко Т.П. Двести составляющих реакции меланоидинообразования // Современная наука и инновации. 2014. № 4. С. 22.
20. van Boekel M.A.J.S. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction // Biotechnol. Adv. 2006. V. 24. № 2. P. 230.
21. Ikan R. The Maillard Reaction. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1996. 228 p.
22. Солуянова А.А., Ямашев Т.А., Решетник О.А. Условия образования меланоидинов при производстве сиропов // Вестник технологического университета. 2014. Т. 17. С. 273.
23. Lund M.N., Ray C.A. Control of Maillard reactions in foods: Strategies and chemical mechanisms // J. Agric. Food Chem. 2017. V. 65. № 23. P. 4537.
24. Черных И.А., Красина И.Б., Калманович С.А., Красин П.С. Регулирование реологических свойств шоколадных полуфабрикатов // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. Ч. 17. С. 3738.
25. Лисицкая Р.П., Кучменко Т.А. Способ определения искусственных ароматизаторов в спиртосодержащих растворах. Патент РФ № 2706438 С1. Заявка № 2018140148 от 14.11.2018, опубли. 19.11.2019.
26. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Шуба А.А. Информативность анализатора газов “электронный нос” для оценки качества вина // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 373.
27. Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Звягина О.В. Разработка множественных аналитических меток для летучих органических соединений по результатам сорбции на квантовых точках CdS в хитозане без и с модификацией родамином 6Ж // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27. № 37. С. 129.

USE OF CHEMICAL SENSORS IN TECHNOLOGICAL CONTROL OF THE FORMATION OF THE FLAVOR OF CHOCOLATE GLAZE

T. A. Kuchmenko^{a,*}, R. P. Lisitskaya^b

^a *Voronezh State University of Engineering Technologies,
Voronezh, Russia*

^b *Zhukovsky and Gagarin Air Force Academy,
Voronezh, Russia*

*E-mail: tak1907@mail.ru

Abstract. The possibility of controlling the dynamics of the formation of the aroma of chocolate glaze during concoction using an artificial sense of smell system based on an “electronic nose” with modified polymers with gas piezosensors is shown. Samples were taken in real production and their mandatory control was carried out according to standard properties during the technological process of concocting chocolate glaze. Digitization and objective control of the process of development and maturation of the chocolate glaze flavor was carried out using a data matrix (recorded and calculated signals) of an array of piezosensors. An array of sensors has been pre-optimized, the responses of which correlate with individual physico-chemical indicators of the quality of semi-finished products and finished products. The correlation of the results of sensorometric analysis and physico-chemical indicators of the quality of confectionery glaze was carried out. Informative sensors have been selected, the responses of which allow rapid assessment of standard characteristics – humidity (based on the signal of a sensor based on crown ether with a Pearson correlation degree of $R = 0.91$), acidity (based on the signals of a sensor based on Twin-40 with a Pearson correlation degree of $R = 0.90–0.91$). The most valuable information is provided by monitoring the decrease in the content of non-volatile compounds – the total sugar content when conching using signals from a Triton X-100 sensor (with a Pearson correlation degree of $R = 0.89$). As a criterion for reproducibility of qualitative and quantitative composition, a new digital characteristic of the fragrance is proposed – a set of parameters of the binary sensitivity of the sensors of the “electronic nose”, and a new method of chemometric processing of data sets for objects of analysis has been developed. The possibility of introducing an “electronic nose” into production for technological control of compliance and optimization of formulations, the process of concocting chocolate glaze according to physico-chemical parameters and digital characteristics of the most unstable property – flavor, objective and reproducible assessment of the quality of confectionery products is shown.

Keywords: analysis, production control, “electronic nose”, chemical piezosensors, flavor digitization, glaze concoction, confectionery.

УДК 543.3; 543.08

НЕЙРО-НЕЧЕТКИЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ РЕЧНОГО ПОТОКА

© 2024 г. О. М. Розенталь^{а,*}, В. Х. Федотов^б

^аИнститут водных проблем Российской академии наук

ул. Губкина, 36, Москва, 119333, Россия

^бЧувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

Московский просп., 15, Чебоксары, Чувашская Республика, 428015, Россия

*E-mail: omro3@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 30.05.2024 г.

Принята к публикации 09.06.2024 г.

Производственные и социально-экологические требования, предъявляемые к качеству вод суши, определили необходимость создания сети гидрохимических постов наблюдения, а вариабельность контролируемых показателей – потребность выполнения режимных химико-аналитических исследований. Распространенные в аналитической химии стандартные (жесткие) статистические методы обработки результатов измерений, как правило, недоучитывают специфику исследования зашумленных (нечетких) экспериментальных данных, каковыми являются ряды значений концентрации примеси речного потока в пространстве и во времени. Показано, что в этом случае целесообразны альтернативные средства мягких вычислений, предназначенные для обработки именно таких данных, на основе нейро-нечетких гибридных алгоритмических структур, относящихся к архитектуре ANFIS. Проанализированные таким способом массивы химико-аналитических данных по меди и цинку на р. Волга в зависимости от расхода воды на разных удалениях от берега и глубинах позволили идентифицировать сложно-колебательный характер поведения концентраций обоих веществ в водном потоке. Сделан вывод о том, что нейро-нечеткая схема обработки результатов мониторинга обеспечивает возможность углубленного исследования малоизученных процессов гидрохимической динамики в далеких от термодинамического равновесия системах, к числу которых относятся природные водотоки.

Ключевые слова: результаты химико-аналитических исследований, распределение микропримесей в створе реки, нелинейная динамическая система, нейро-нечеткий метод анализа гидрохимических данных.

DOI: 10.31857/S0044450224110126, EDN: swiwfu

Аналитическая служба как система определения химического состава и свойств веществ исключительно важна при изучении природных объектов [1], в которых на поведение контролируемых показателей влияет окружающая среда [2–4]. В частности, не вызывает сомнений значение аналитического контроля речной воды для принятия водохозяйственных решений, управления водоснабжением промышленности и населения, орошения и рыболовства [5–7]. Впрочем, здесь своевременная и полная расшифровка химико-аналитической информации затрудняется из-за непрерывного пространственно-временного перераспределения химических веществ, предположительно обусловленного

нелинейными русловыми процессами в водных потоках [8, 9]. Свою роль играют и внешние факторы (климат, погода, процессы выветривания и выщелачивания и пр.), однако даже на створах (поверхностях условного поперечного сечения водотока, используемых для оценок качества воды) так называемого полного смешения [10] вариабельность состава и свойств воды обычно не снижается [11, 12]. Несмотря на это, формируются более и менее загрязненные слои (струи), занимающие определенные части сечения водного потока [13] – в его центре, у берегов или на разных глубинах (официальные термины – вертикали и горизонты на каждую вертикаль в створе пункта наблюдений [14]).

Контроль такого распределение микропримесей в створе реки в зависимости от морфометрических (глубина, ширина) и гидрометрических (расход воды) показателей позволяет правильно локализовать области повышенного загрязнения и регулирования техногенной нагрузки на водный объект. В связи с этим гидрохимические посты Росгидромета периодически определяют качество воды, по возможности одновременно в нескольких точках поперечного профиля реки. Водохозяйственное использование получаемой информации недостаточно полное, поскольку расшифровка пространственно-временных массивов результатов измерений затруднительна. В этом нетрудно убедиться на примере данных Астраханского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды на р. Волге, приведенных на рис. 1. Как видно, повышенная вариабельность контролируемых показателей не позволяет различить их распределение в струях воды. Можно лишь сделать вывод о полном отсутствии здесь седиментационно-диффузионного равновесия, но не о повышенном содержании одного из веществ в поверхностной или донной частях речного потока. Даже тренды изменения концентрации в разные моменты времени на поверхности и в глубине потока могут быть однотипными (цинк на рис. 1) или различающимися (там же, медь). Между тем для управления водными ресурсами и водопользованием необходимо знание профиля концентрации загрязняющих веществ в зависимости от таких факторов стратификации, как концентрация контролируемых показателей в вертикальном и горизонтальном разрезе речного русла реки при разном количестве (расходе) воды, протекающей через живое сечение потока за единицу времени.

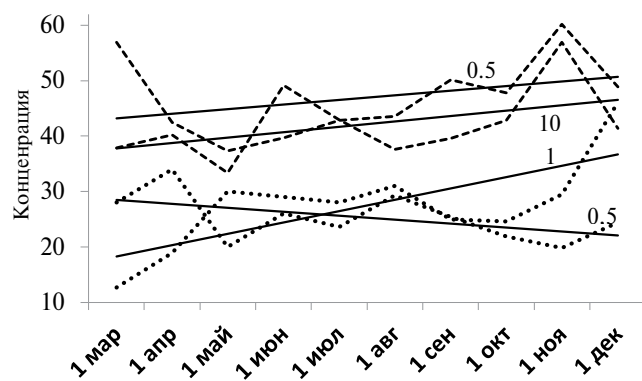


Рис. 1. Концентрации в 2021 г. (за исключением двух первых месяцев) меди (увеличенные в 10 раз, пунктирные линии) и цинка (штриховые линии), а также их линейные тренды (здесь и далее мкг/л, точечные линии) на глубинах, указанных на рисунке в метрах.

Цель настоящей работы — апробация нейро-нечеткого (гибридного) метода определения и прогноза пространственно-временных (панельных) закономерностей распределения микропримесей воды в каждой точке поперечного профиля речного потока на основе данных гидромониторинга, полученных на заданных глубинах и расстояниях от берега.

НЕЙРО-НЕЧЕТКИЙ МЕТОД МНОГОМЕРНОГО ГИДРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Решение сформулированной химико-аналитической задачи требует выбора из многочисленных возможных вариантов заключений о составе и свойствах воды наиболее достоверного в условиях высокой вариабельности каждого контролируемого показателя и погрешности измерений, приписанные характеристики которой для упомянутых выше цинка и меди в воде составляют (на уровне норматива качества) ± 20 и $\pm 25\%$ соответственно [15]. Поскольку с приведенными значениями погрешностей соизмерима также и ошибка репрезентативности (расхождения между значениями концентраций, полученными по ежемесячной выборке, и соответствующими параметрами генеральной совокупности) [16], зависимости на рис. 1 уже не будут столь определенными (рис. 2), что еще больше затруднит задачу интерпретации результатов химико-аналитических измерений.

Решение задач, аналогичных поставленной, обычно осуществляется распространенными в аналитической химии стандартными (жесткими) многомерными статистическими методами обработки результатов измерений, которые не учитывают в достаточной мере специфику исследования зашумленных (нечетких) экспериментальных данных. Как следствие, полученные выводы могут оказаться недостаточно достоверными. В связи

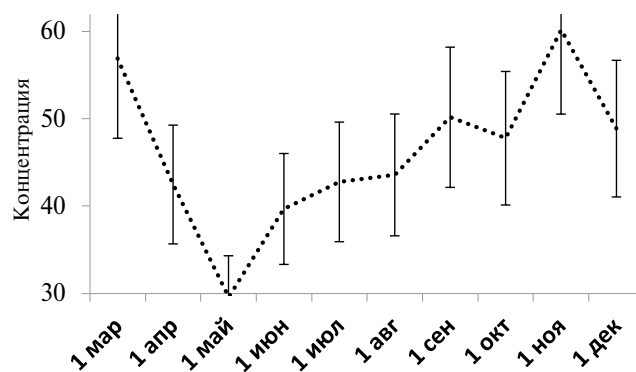


Рис. 2. Найденная концентрация и погрешность измерения (вертикальные отрезки) цинка на глубине 0.5 м в 2021 г.

с этим представляет интерес использование альтернативных средств мягких вычислений на основе нейросетевых и нечетких моделей, построенных на нестандартных эвристических алгоритмах, аналогичных процессам живой природы. Комбинации этих моделей позволяют конструировать гибридные сетевые структуры, связывающие (достаточно точно для аналитической практики) входные и выходные показатели [17–21], количество которых определяется экспертно на основе объема и качества данных гидромониторинга. Математическим обоснованием этих структур является так называемая теорема FAT (Fuzzy Approximation Theorem), в которой доказано, что такие нейро-нечеткие гибридные алгоритмические структуры могут с хорошей точностью аппроксимировать различные природные закономерности и делать достоверные выводы [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе нами использовалась нейро-нечеткая система, относящаяся к архитектуре ANFIS (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System), входящая в состав комплекса программ нечеткой логики Matlab Fuzzy Logic Toolbox [20, 21] и уже показавшая свою эффективность при поиске скрытых зависимостей между исследуемыми наборами гидрологических данных [8–11]. Сформирована адаптивная экспертная система построения нечетких выводов, основанная на нейро-нечетком (гибридном) методе обучения моделей типа Сугэно [19]. Результатом обучения является алгоритмическая структура, которая не описывается формальными математическими уравнениями, но может быть представлена в графической или табличной форме практически с любой необходимой точностью.

Общая схема построения гибридной водно-экологической модели:

- выбор числа и типа функций принадлежности для описания значений входных переменных (точек отбора проб, расхода воды), влияющих на найденную концентрацию загрязняющих воду веществ;
- выбор числа и типа функций принадлежности для описания значений выходных переменных, соответствующих значениям входных переменных;
- обучение модели на экспериментальных данных (определение параметров функций принадлежности);
- построение нейро-нечетких логических выводов с помощью обученной модели (прогнозирование);
- приведение нечетких выводов к четкой форме (дефаззификация методом взвешенного среднего (центроидным) [20, 21]).

Использовали результаты химико-аналитических измерений, выполненных в 2021 г. общим

объемом 114 данных по каждому контролируемому показателю (рис. 1). В качестве входных переменных принимали следующие: удаление от берега точки пробоотбора (“Ширина”), глубина (“Глубина”) и текущий расход воды (“Расход”). Свойства каждой входной переменной описывали с помощью экспертно-задаваемого числа нечетких аналогов нормальных функций распределения вероятности (принадлежности):

$$f(x) = \exp(-(x - \mu_x)^2 / 2\sigma_x^2) / (\sigma_x \sqrt{2\pi}), \quad (1)$$

где $f = (f_1, f_2, \dots)$ – вектор функций принадлежности входных переменных; $x = (x_1, x_2, \dots)$ – вектор значений входных переменных; σ_x – вектор стандартных отклонений входных переменных; μ_x – вектор средних значений входных переменных (математических ожиданий). Свойства выходных переменных (меди и цинка) описывались нечеткими аналогами линейных функций принадлежности:

$$g(y) = \sum \alpha x + \beta, \quad (2)$$

где $g = (g_1, g_2, \dots)$ – вектор функций принадлежности выходных переменных; $y = (y_1, y_2, \dots)$ – вектор значений выходных переменных; α, β – вектора коэффициентов нейро-нечеткой линейной регрессии.

Параметры приведенных функций определялись по алгоритму гибридного (hybrid) обучения модели в соответствии с набором нечетких продукционных правил вывода Сугэно [19] и некоторым количеством условий (комбинаций значений входных переменных x и нечетких операций, результат которых в дальнейшем подвергался дефаззификации – приведению к четкости), после чего устанавливались значения выходной переменной y .

В данной работе по данным гидрохимических измерений определяли структуру обучающей выборки, выполняли выбор числа и вида функций распределения для входных и выходных переменных, осуществляли обучение модели и тестирование ее качества (точности воспроизведения учебных данных). Это обеспечивало достаточно достоверное прогнозирование значений выходной переменной для промежуточных данных, отсутствующих в экспериментальной выборке (нечеткая интерполяция).

Объем данных для обоих веществ, загрязняющих воду, образовывал 113 наблюдений, которые делили на группы: обучающие (1–0), тестовые (101–0) и остальные проверочные. При этом в соответствии с химико-аналитическими данными Росгидромета входной переменной “Ширина” являлась точка пробоотбора, удаленная от правого берега (линии уреза) на расстояние, отнесенное к ширине реки на величину 0.2, 0.5 и 0.8, переменной “Глубина” – точка на глубинах 0.5, 5 и 10 м, а точка “Расход” принимала множество

дискретных значений в интервале 2080–7300 м³/с. Число и вид функций принадлежности для входных переменных принимали равными 3, 3, 8. Параметры функций принадлежности входных переменных (1), найденные в результате гибридного обучения, приведены ниже:

$$f(A) = \exp(-(A - \mu_A)^2 / 2\sigma_A^2) / (\sigma_A \sqrt{2\pi}), \quad (3)$$

$$f(B) = \exp(-(B - \mu_B)^2 / 2\sigma_B^2) / (\sigma_B \sqrt{2\pi}), \quad (4)$$

$$f(C) = \exp(-(C - \mu_C)^2 / 2\sigma_C^2) / (\sigma_C \sqrt{2\pi}), \quad (5)$$

где A – “Ширина”, B – “Глубина”, C – “Расход”; $\sigma_A = [0.1034, 0.0681, 0.1033]$, $\mu_A = [0.1909, 0.4828, 0.8091]$ – вектора стандартных отклонений и математических ожиданий трех функций принадлежности переменной A ; $\sigma_B = [2.0086, 1.8388, 2.0369]$, $\mu_B = [0.5076, 5.3349, 9.9916]$ – вектора стандартных отклонений и математических ожиданий трех функций принадлежности B ; $\sigma_C = [316.7060, 316.7060, 316.6750, 316.7017, 316.6765, 316.6748, 316.6757, 316.6769]$, $\mu_C = [2080.0325, 2825.7075, 3571.4090, 4317.1320, 5062.8599, 5808.5711, 6554.2855, 7299.9995]$ – векторы стандартных отклонений и математических ожиданий восьми функций принадлежности C . В результате гибридного обучения построили $3 \times 3 \times 8 = 72$ функции принадлежности вида (2) для выходных переменных “Cu” и “Zn”, изменяющихся в диапазонах [1.27–5.00] и [19.4–86.8], параметры следующие (для краткости приведены только первые пять): $\alpha(\text{Cu}) = 0$, $\beta(\text{Cu}) = [1.6466, 2.3948, 2.2357, 2.6254, 2.0990, \dots]$, $\alpha(\text{Zn}) = 0$, $\beta(\text{Zn}) = [96.0779, 60.7890, 60.6234, 49.7463, 1.4608, \dots]$.

Тестирование синтезированной нейро-нечеткой сети показало, что исходные данные и результаты, полученные для гибридной модели при использовании каждого выходного показателя, хорошо коррелируют (среднеквадратическая погрешность обучения составила ~ %), так что качество обучения – приемлемое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трехмерные поверхности отклика гибридной модели для меди, в зависимости от сочетания двух выбранных влияющих факторов из их общего числа три, приведены на рис. 3 при указанных в подписи к рисунку значениях третьего фактора. Как видно из рис. 3а, концентрация загрязняющего вещества максимальна в центральной части потока реки и снижается с глубиной при приближении к берегам реки, где также снижается и расход воды согласно рис. 3б. В соответствии же с рис. 3в концентрация меди повышена при расходе ~ 00 м³/с. Таковы частные заключения, свидетельствующие

о сложно-колебательном характере содержания данного загрязняющего воду вещества. При необходимости получить полное представление о влиянии любых сочетаний значений расхода воды, удаленности от берега и глубины водного потока на содержание меди в воде использованная модель расчета позволяет сформировать атлас графиков приведенного вида. Частную же информацию о роли каждого влияющего показателя можно получить, рассматривая двумерные сечения этих графиков при фиксированных значениях двух других влияющих показателей. Таковы примеры, приведенные на рис. 4. Видно, что здесь распределение концентрации меди по ширине близко к нормальному (рис. 4а), по глубине – к линейно убывающему (рис. 4б), а по расходу – к колебательно-затухающему (рис. 4в).

Для цинка зависимость отклика от сочетаний пар входных факторов также носит колебательный характер (рис. 5). Частные выводы снова нетрудно сделать по двумерным сечениям. Например, из рис. 6 следует, что при указанных в подписи

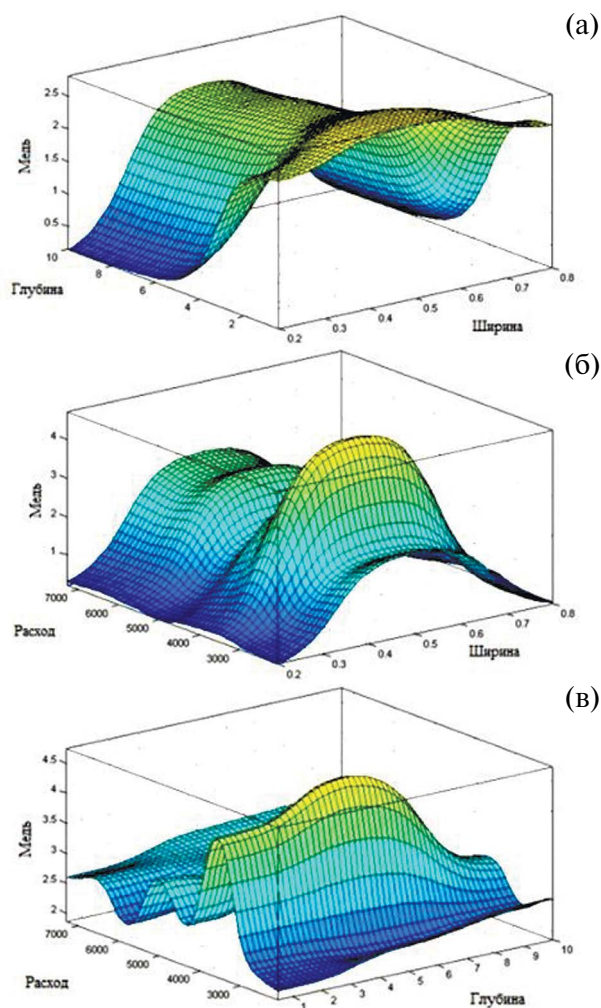


Рис. 3. Концентрация меди в зависимости от влияющих факторов: (а) – расход 4690 м³/с; (б) – глубина 6.80 м; (в) – ширина 0.5 (доля ширины).

значениях сечений распределение концентрации вещества по ширине близко к нормальному (рис. 6а), по глубине — к линейному убывающему (рис. 6б), а по расходу — к колебательно-затухающему (рис. 6в). В целом изменение концентрации загрязняющих воду веществ не является стохастическим, а обладает отдельными свойствами нормального распределения и колебательного поведения.

В табл. 1 в рамках разработанной гибридной модели нейро-нечеткого вывода приведены прогнозные (апостериорные) значения концентраций. Табл. 1 позволяет оценить ожидаемую, а при необходимости также априорную концентрацию загрязняющих воду веществ в различных слоях речного потока и с учетом этого

Таблица 1. Прогноз концентраций Cu и Zn в зависимости от влияющих факторов

Номер прогноза	Ширина	Глубина	Расход	Cu	Zn
1	0.2	0.5	5000	2.1	42.5
2	0.2	0.5	4000	2.34	4.53
3	0.2	0.5	3000	2.55	52.7
4	0.2	0.5	2080	1.33	89
5	0.2	5	5000	0.277	7.04
6	0.2	5	4000	0.425	0.72
7	0.2	5	3000	0.354	8.38
8	0.2	5	2080	0.25	14.3
9	0.2	10	5000	0.131	1.5
10	0.2	10	4000	0.192	0.15
11	0.2	10	3000	0.161	1.16
12	0.2	10	2080	0.175	2.74
13	0.5	0.5	5000	3.11	40.3
14	0.5	0.5	4000	3.19	26.8
15	0.5	0.5	3000	2.57	24.1
16	0.5	0.5	2080	2.02	15.3
17	0.5	5	5000	1.95	45.6
18	0.5	5	3000	2.52	42.7
19	0.5	5	4000	3.84	6.91
20	0.5	5	2080	2.31	71.8
21	0.5	10	4000	2.78	3.96
22	0.5	10	5000	1.89	40.20
23	0.5	10	3000	2.33	29.00
24	0.5	10	2080	2.54	71.80
25	0.8	0.5	5000	2.17	47.30
26	0.8	0.5	4500	2.5	41.30
27	0.8	0.5	3000	2.8	27.00
28	0.8	0.5	2080	1.97	57.50
29	0.8	5	5000	0.282	7.61
30	0.8	5	4000	0.463	6.74
31	0.8	5	3000	0.371	4.87
32	0.8	5	2080	0.296	9.92
33	0.8	10	5000	0.129	1.44
34	0.8	10	4000	0.19	2.94
35	0.8	10	3000	0.159	1.02
36	0.8	10	2080	0.174	2.49

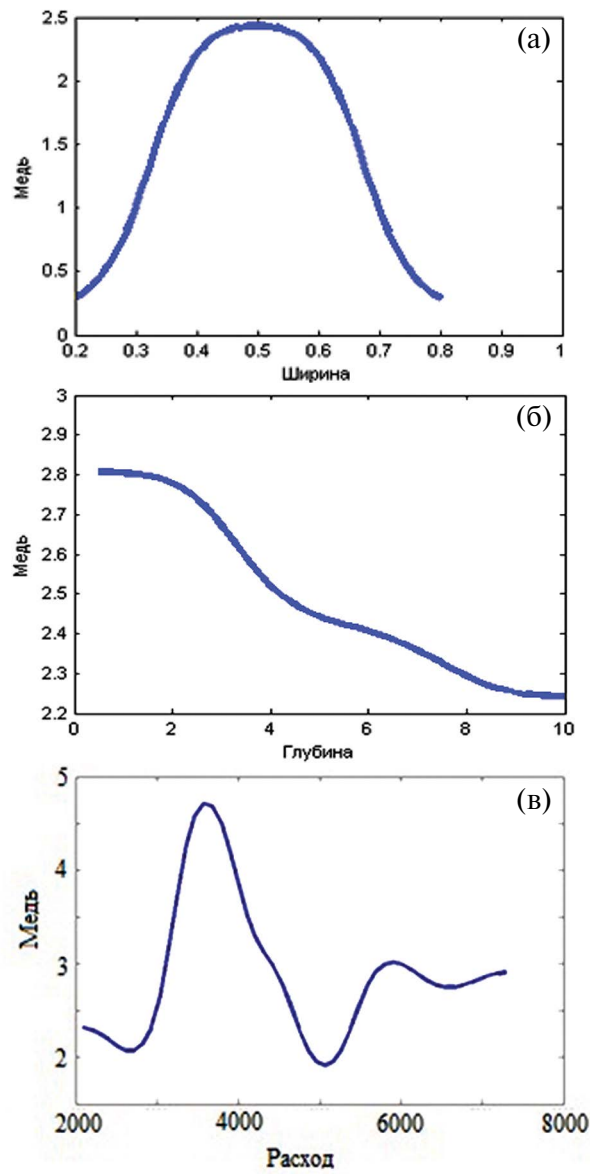


Рис. 4. Концентрация меди в зависимости от влияющих факторов: (а) – глубина 5.25 м, расход 4690 м³/с; (б) – ширина 0.5 (доля ширины), расход 4690 м³/с; (в) – ширина 0.5 (доля ширины), глубина 5.25 м.

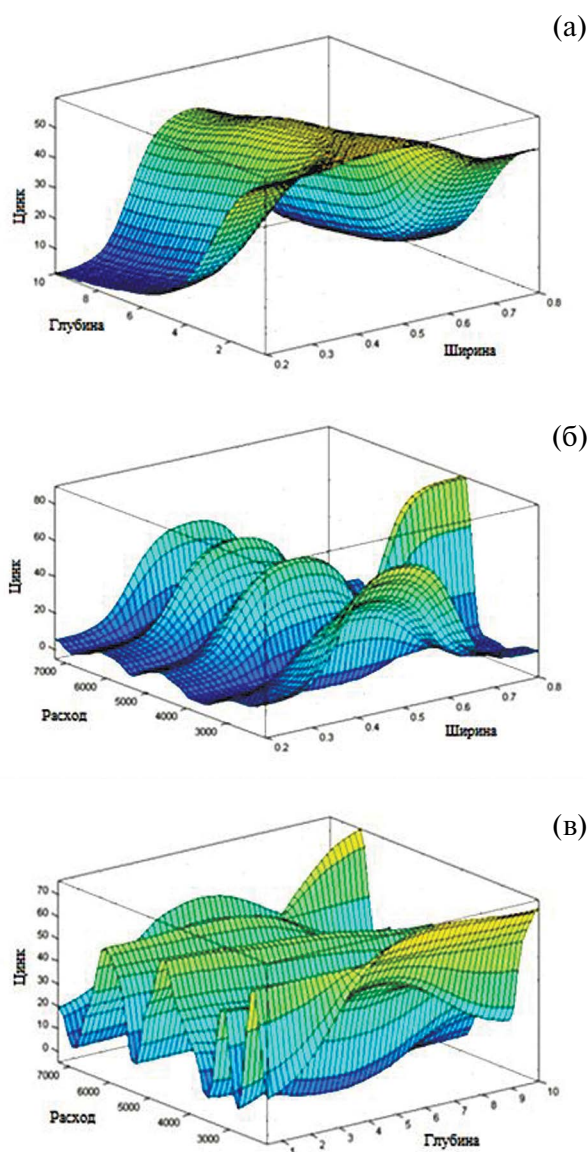


Рис. 5. Концентрация цинка в зависимости от влияющих факторов: (а) – расход 4690 м³/с; (б) – глубина 6.80 м; (в) – ширина 0.5 (доля ширины).

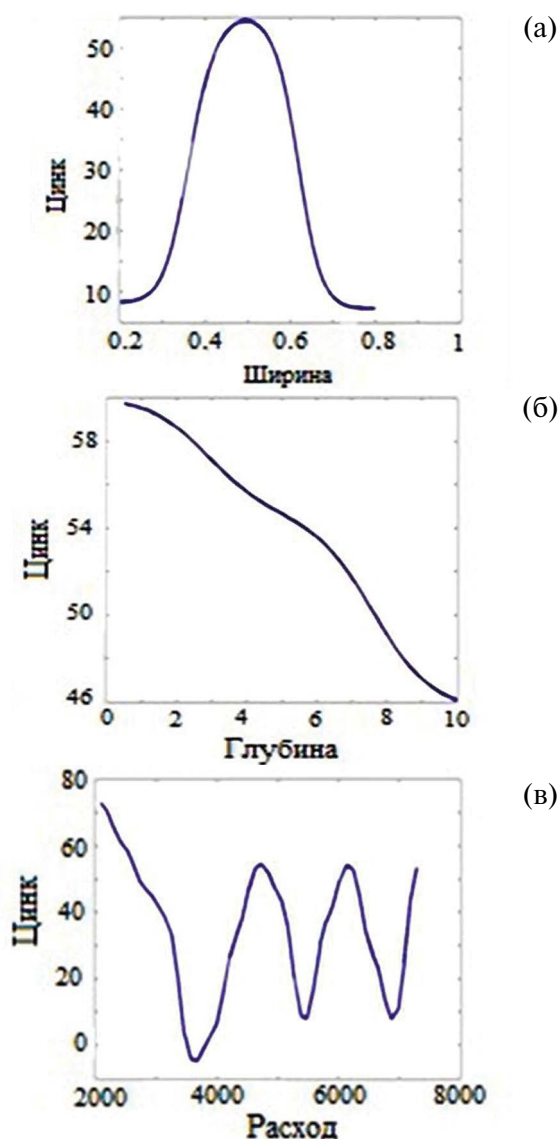


Рис. 6. Концентрация цинка в зависимости от влияющих факторов: (а) – глубина 5.25 м, расход 4690 м³/с; (б) – ширина 0.5 (доля ширины), расход 4690 м³/с; (в) – ширина 0.5 (доля ширины), глубина 5.25 м.

принимать водно-экологические решения. Кроме того, полученные химико-аналитические результаты дают возможность делать заключения о степени согласованности вариабельности контролируемых показателей. Так, например, результаты выполненного нейро-нечеткого исследования показывают, что в течение всего 2021 г. коэффициенты парной корреляции меди и цинка составили не менее 0.9 вблизи левого берега на максимальной глубине и при наименьшем учетном расходе воды (рис. 7, данные за год).

С учетом приведенных в табл. 1 результатов нейро-нечеткого анализа прослеживается связь концентрации меди с расходом, впрочем, несколько ослабевающая на наибольшей глубине (рис. 8), а также снижение концентрации обоих

веществ к концу года при приближении значения оси абсцисс к 12, 24 и 36 у берегов (рис. 9).

Полученные результаты показывают, что нейро-нечеткие методы обработки гидрохимических данных для речного потока могут быть полезны для решения практических задач водоохраны и водопользования. Природа же обнаруженных взаимосвязей между относительными движениями двух загрязняющих воду веществ, а также между концентрацией примеси и расходом воды или расстоянием до берега речного потока в настоящее время изучена недостаточно и не входит в задачу данного исследования. Можно лишь предположить, что таков результат распространения в реках нелинейных русловых колебательных процессов [7, 8]. Во всяком случае, в работах [12,

22, 23] отмечено, что прохождение вихрей разных размеров в струях создает многомасштабные связи фаза—амплитуда, которые могут приводить к разбросу примесей, обеспечивающих обнаруженные корреляции и распределение микропримесей воды в составе речных потоков.

Химико-аналитические исследования природной воды, распределения ее состава и свойств в вертикальном и горизонтальном разрезе речного русла представляют значительный хозяйственный интерес. При этом затруднительно непосредственное использование полученной по данным измерений информации для суждения о контролируемых показателях, поскольку каждое единичное измерение является случайной величиной, сформированной под влиянием неопределенного числа влияющих факторов, а совокупность измерений, менее подверженная такому влиянию, не может быть исследована иначе, чем средствами многомерного статистического анализа. В работе показано, что на практике для получения статистически значимого результата в этом случае

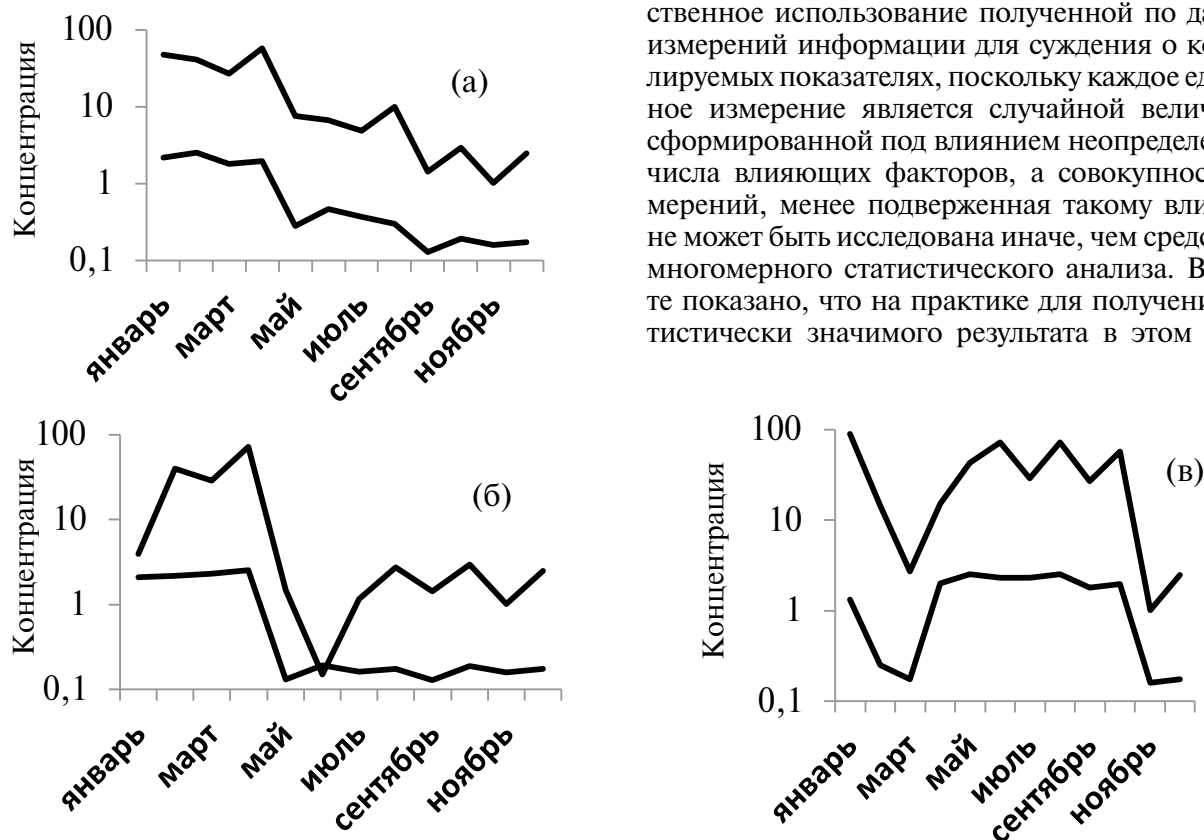


Рис. 7. Полученная по результатам прогноза концентрация меди (нижняя линия) и цинка (верхняя линия) при удалении от берега точки пробоотбора на расстояние 0.8 (доля ширины) по отношению к ширине потока (а), на глубине 10 м (б) и при расходе воды 2080 м³/с (в). Ось ординат дана в логарифмическом масштабе.

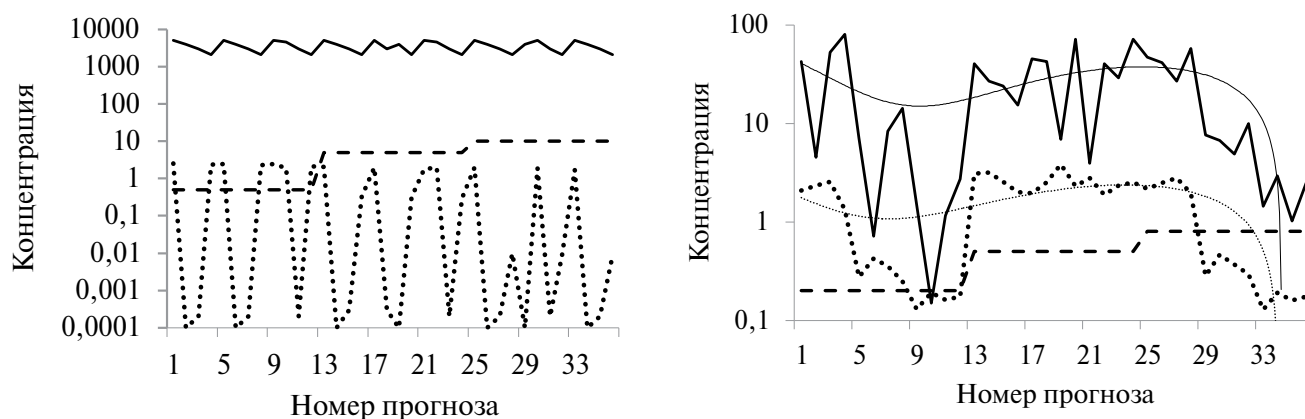


Рис. 8. Зависимость концентрации меди (точечная линия) от расхода воды (сплошная) на разных глубинах (пунктирная): 0.5 м при измерениях № 1–12, 5 м при 13–25, 10 м при 25–36. Масштаб оси ординат логарифмический.

Рис. 9. Концентрации и тренды третьей степени меди (точечные линии) и цинка (сплошные линии) в зависимости от расстояния (в долях ширины) до берега (пунктирная): 0.2 при измерениях № 1–12, 0.5 при 13–25, 0.8 при 25–36. Масштаб оси ординат логарифмический.

целесообразна гибридная нейро-нечеткая схема обработки результатов гидромониторинга, при которой выполняется цепочка действий, учитывающих неопределенность (размытость) измерительной информации, и формируется обоснованный прогноз, применимый на практике в современных системах гидромониторинга.

В результате исследования массивов химико-аналитических данных для р. Волги в зависимости от расхода воды на разных удалениях от берега и глубинах с использованием гибридной нейро-нечеткой системы архитектуры ANFIS показано, что:

— концентрация выбранных загрязняющих веществ, меди и цинка изменяется в вертикальном и горизонтальном разрезе речного русла нередко в десятки или даже сотни раз, в разных случаях повышаясь или понижаясь по мере приближения к берегу;

— трехмерные поверхности отклика гибридной модели в зависимости от сочетания двух выбранных влияющих факторов (из их общего числа три) указывают на сложно-колебательный характер поведения обоих веществ в водном потоке;

— при определенных сочетаниях факторов, влияющих на разброс примеси, обнаружена связь между относительными изменениями контролируемых показателей, характеризующаяся коэффициентом корреляции не менее 0.9;

— для получения полного представления о контролируемых показателях при разных сочетаниях расхода воды, удаленности от берега и глубины водного потока необходимо сформировать атлас графиков, примеры которых приведены в данной работе.

Научная значимость нейро-нечеткой схемы обработки результатов гидромониторинга заключается в возможности углубленного исследования малоизученных в настоящее время нелинейных процессов гидрохимической динамики, протекающих в далеких от термодинамического равновесия системах, к числу которых относятся природные водотоки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института водных проблем Российской академии наук Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Кн. 1. Общие вопросы. М.: Высшая школа, 2002. 351 с.
2. Tsakovski S.L., Venelinov T. Environmental analytical chemistry // *Molecules*. 2024. V. 29. № 2. P. 450. <https://doi.org/10.3390/molecules29020450>.
3. Конференции “Экоаналитика” // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 9. С. 855. <https://doi.org/10.31857/S0044450220090200>.
4. Wilkinson K.J., Lead J.R. Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation. San Francisco: John Wiley & Sons, 2007. 702 p.
5. Шевцов М.Н. Водно-экологические проблемы и использование водных ресурсов. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. 197 с.
6. Kailash B.G., Bisht P.S. The role of water resources in socio-economic development // *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2017. V. 5. № 12. P. 1669.
7. Malov A.I., Sidkina E.S., Ershova D.D., Cherkasova E.V., Druzhinin S.V. Time regularities of strontium concentration in drinking groundwater distant from the sea coast // *Environ. Geochem. Health*. 2023. V. 45. № 11. P. 8097. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01710-9>
8. Wilcox B.P., Seyfried M.S., Matison T.H. Searching for chaotic dynamics in Snowmelt runoff // *Water Resour.* 1991. V. 27. № 6. P. 1005. <https://doi.org/10.1029/91WR00225>.
9. Швейкина В.И., Кожевникова И.А. Нелинейная модель колебаний речного стока с хаотическими режимами // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2012. № 6. С. 4.
10. РД 52.24.634-2002. Руководящий документ. Методические указания. Уточнение местоположения створов (пунктов) наблюдений и режимов отбора проб на основе использования трассерных методов изучения гидродинамических характеристик водных объектов (утв. и введен в действие Росгидрометом 16.05.2002). 20 с.
11. Розенталь О.М., Александровская Л.Н. Оценка степени соответствия воды нормативным требованиям // Водные ресурсы. 2018. Т. 45. № 3. С. 289. <https://doi.org/10.7868/S0321059618030070> (Rosental O.M., Aleksandrovskaia L.N. Assessment of the degree of compliance of water to regulatory requirements // *Water Resour.* 2018. V. 45. № 3. P. 379. <https://doi.org/10.1134/S0097807818030132>).
12. Thomas L., Ferrari R. Friction, frontogenesis, and the stratification of the surface mixed layer // *J. Phys. Oceanogr.* 2008. V. 38. № 38. P. 2501.
13. Чашечкин Ю.Д., Розенталь О.М. Структура речного потока и ее влияние на распределение загрязняющего воду вещества // Водные ресурсы. 2019. Т. 46. № 6. С. 582. <https://doi.org/10.31857/S0321-0596466582-591> (Chashechkin Yu.D., Rozental O.M. River flow

- structure and its effect on pollutant distribution // *Water Resour.* 2019. V. 46. № 6. P. 910. <https://doi.org/10.1134/S0097807819060022>).
14. РД 52.24.309-2011. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши. Ростов-на-Дону, 2011. 109 с.
 15. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ, 2010.
 16. Розенталь О.М., Авербух А.И. Введение в квалитметрию воды // *Водные ресурсы.* 2013. Т. 40. № 4. С. 418. <https://doi.org/10.7868/S0321059613040111> (Rozental O.M., Averbukh A.I. Introduction to water qualimetry // *Water Resour.* 2013. V. 40. P. 447. <https://doi.org/10.1134/S0097807813040118>)
 17. Кудинов Ю.И., Келина А.Ю., Кудинов И.Ю., Пащенко А.Ф., Пащенко Ф.Ф. Нечеткие модели и системы управления. М.: ЛЕНАНД, 2017. 328 с.
 18. Федотов В.Х. Мягкое описание фундаментальных законов природы и общества для экспертных систем // *European Researcher* (Европейский исследователь). 2012. № 2 (17). С. 110. EDN: OUINYP.
 19. Терано Т., Асаи К., Сугэно М. Прикладные нечеткие системы. М.: Мир, 1993. 368 р.
 20. Штовба С.Д. Проектирование нечетких систем средствами MATLAB. М.: Горячая линия-Телеком, 2007. 288 с.
 21. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические алгоритмы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком, 2015. 336 с.
 22. Kuhn K.M., Neubauer E., Hofmann T., von der Kammer F., Aiken G.R., Maurice P.A. Concentrations and distributions of metals associated with dissolved organic matter from the Suwannee River // *Environ. Eng. Sci.* 2015. V. 32. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0298>
 23. Danilov-Danilyan V.I., Rosenthal O.M. Dynamic model of water quality evolution // *J. Water Chem. Technol.* 2022. V. 44. № 2. P. 132. <https://doi.org/10.3103/S1063455X22020035>

NEURO-FUZZY METHOD OF PROCESSING HYDROCHEMICAL DATA FOR RIVER FLOW

O. M. Rosenthal^{a,*}, V. Kh. Fedotov^b

^a*Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

^b*Chuvash State University named after I.N. Ulyanov,
Cheboksary, Russia*

*E-mail: omro3@yandex.ru

Abstract. Production and socio-environmental requirements for the quality of land waters have determined the need to create a network of hydrochemical observation posts, and the variability of controlled indicators – the need to perform routine chemical analytical studies. The standard (rigid) statistical methods of processing measurement results common in analytical chemistry, as a rule, underestimate the specifics of studying noisy (fuzzy) experimental data, which are the series of values of the impurity concentration of a river stream in space and time. It is shown that in this case, alternative soft computing tools designed to process exactly such data based on neuro-fuzzy hybrid algorithmic structures related to the ANFIS architecture are appropriate. The arrays of chemical analytical data on copper and zinc analyzed in this way on the Volga River, depending on water flow at different distances from the shore and depths, made it possible to identify the complex oscillatory behavior of concentrations of both substances in the water stream. It is concluded that the neuro-fuzzy scheme for processing monitoring results provides an opportunity for in-depth study of poorly understood processes of hydrochemical dynamics in systems far from thermodynamic equilibrium, which include natural watercourses.

Keywords: results of chemical and analytical studies, distribution of micro-impurities in the riverbed, nonlinear dynamic system, neuro-fuzzy method of hydrochemical data analysis.

НОВЫЕ КНИГИ
ИЗДАТЕЛЬСТВА JOHN WILEY & SONS, LTD

1. *Ham B.M., MaHam A.* Analytical Chemistry: A Toolkit for Scientists and Laboratory Technicians, 2nd Ed. Wiley, 2024. 688 p.
2. *Feinberg M., Rudaz S.* Quantification, Validation and Uncertainty in Analytical Sciences: An Analyst's Companion. Wiley, 2024. 336 p.
3. *Patty's Toxicology*, 6 Volume Set, 7th Ed. Eds. Farland W.H., Greim H., Paustenbach D.J., Klaunig J., Levy L. Wiley, 2024. 7168 p.
4. *Auer M.* Introduction to Biological Imaging. Wiley, 2024. 352 p.
5. *Zhang C.* Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, 2nd Ed. Wiley, 2024. 576 p.
6. *Uchiyama S.* Intracellular Thermometry with Fluorescent Molecular Thermometers. Wiley, 2024. 352 p.
7. *Potma E.O.* Foundations of Nonlinear Optical Microscopy. Wiley, 2024. 448 p.
8. *Light Sheet Fluorescence Microscopy*. Eds. Reynaud E.G., Tomancak P. Wiley, 2024. 416 p.
9. *Schwedt G.* Einführung in die Chromatographie. Wiley, 2024. 256 p.
10. *Guo G.-C., Jiang X.-M.* Electronic Structure Crystallography and Functional Motifs of Materials. Wiley, 2024. 256 p.
11. *Portable and Wearable Sensing Systems: Techniques, Fabrication, and Biochemical Detection*. Ed. Liu Q. Wiley, 2024. 256 p.
12. *Applied Metallomics: From Life Sciences to Environmental Sciences*. Eds. Li Y.-F., Sun H. Wiley, 2024. 436 p.
13. *Hoy J.* Forensic Radio Survey Techniques for Cell Site Analysis, 2nd Ed. Wiley, 2023. 416 p.
14. *Moffat K., Lattman E.E.* Dynamics and Kinetics in Structural Biology: Unravelling Function Through Time-Resolved Structural Analysis. Wiley, 2023. 288 p.
15. *Otto M.* Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, 4th Ed. Wiley, 2023. 432 p.
16. *Super Resolution Optical Imaging and Microscopy: Methods, Algorithms, and Applications*. Eds. Yang Z., Qu J. Wiley, 2023. 256 p.
17. *Solving Problems with Microscopy: Real-life Examples in Forensic, Life and Chemical Sciences*. Eds. Kammrath B.W., Reffner J.A. Wiley, 2023. 320 p.
18. *Monitoring Forest Damage with Mass Spectrometry-Based Metabolomics Methods*. Eds. Desiderio D.M., Loo J.A., Antonio C. Wiley, 2023. 464 p.
19. *Liao Q., Song Y.* Characterization of Condensed Matter: An Introduction to Composition, Microstructure, and Surface Methods. Wiley, 2023. 368 p.
20. *Nanodiamonds in Analytical and Biological Sciences: Principles and Applications*. Eds. Le T.-N., Hsiao W.-W. Wiley, 2023. 288 p.
21. *Percival P.W., McKenzie I., Fleming D.G.* Muon Spin Spectroscopy: Methods and Applications in Chemistry and Materials Science. Wiley, 2023. 256 p.
22. *Portable and Wearable Sensing Systems: Techniques, Fabrication, and Biochemical Detection*. Ed. Liu Q. Wiley, 2023. 256 p.

Н.Б. Зоров
Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова

ПЕТЕРБУРГСКИЙ СЕМИНАР ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В условиях постоянно возрастающего числа задач химического анализа аналитическая химия как наука меняет свой образ: все большее внимание уделяется выполнению междисциплинарных исследований, а для их эффективного решения необходимо взаимодействие специалистов, работающих на стыке наук. Именно это обстоятельство было побудительной причиной организации Петербургского семинара по аналитической химии. В Санкт-Петербурге, как известно, работает немало хорошо известных специалистов в области аналитической химии, их взаимодействие также оказалось весьма желательным. Семинар организован сотрудниками Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, председатель оргкомитета семинара – д.х.н., профессор А.А. Карцова, сопредседатели – д.х.н., профессор А.В. Булатов и к.х.н., профессор И.И. Тимофеева. Семинары проводятся на площадке СПбГУ в Менделеев холле (Санкт-Петербург, Невский пр., 1) в третий понедельник каждого месяца.

В 2023–2024 гг. проведено 8 семинаров, в которых приняли участие в очном и дистанционном форматах более 100 человек из более чем 30 организаций. Первый семинар (16 октября 2023 г.) открылся вступительным словом академика Ю.А. Золотова, сделавшего небольшой обзор научно-исследовательских достижений петербургских аналитиков. С докладами выступили д.х.н., профессор Д.О. Кирсанов (Институт химии СПбГУ) на тему “Разработка подходов к определению состава растворов цикла переработки облученного ядерного топлива в режиме реального времени” и к.х.н., профессор А.Ю. Шишов (Институт химии СПбГУ) на тему “Новые подходы к микроэкстракционному выделению и концентрированию веществ из объектов со сложной матрицей с применением эвтектических растворителей”. Заседание второго семинара (20 ноября 2023 г.) организаторы посвятили памяти выдающегося ученого профессора Лидии Николаевны Галль. С обзором ее работ по масс-спектрометрии выступили д.ф.-м.н., профессор Н.Р. Галль (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) (доклад “Л.Н. Галль – 65 лет в масс-спектрометрии”) и д.ф.-м.н. В.В. Панчук (Институт

химии СПбГУ) – “Применение методов хеометрики для обработки данных рентгенофлуоресцентного анализа”.

В рамках третьего семинара с докладом “Контроль качества лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов – “узкое место” как повод для фальсификации” выступила д.фарм.н, профессор И.И. Тернинко (Центр контроля качества лекарственных средств, СПХФУ). Сообщение вызвало интересную дискуссию. Второй доклад, сделанный д.ф.-м.н. профессором А.А. Ганевым (ООО “Люмэкс”), был посвящен времяпролетной масс-спектрометрии (“Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом – универсальный инструмент современной аналитической химии: от элементного и изотопного анализа твердотельных проб до определения ЛОС и неорганических соединений в окружающем воздухе”).

19 февраля 2024 г. состоялся семинар, посвященный юбилею Санкт-Петербургского университета. С приветствием к участникам семинара обратился проректор СПбГУ С.В. Микушев. Предварительно специально к этому заседанию был объявлен конкурс среди студентов и аспирантов Института химии СПбГУ, и победителям предоставлено право выступить на семинаре, посвященном этой дате. Результаты исследований представили В.М. Керестень – “Ионоселективные электроды с мембранами на основе ионофоров в режиме ненулевого тока”; М.А. Кочеткова – “Тест-системы для определения пищевых добавок в продуктах для детского питания”; Д.А. Карпицкий – “Smart materials при анализе объектов природного происхождения со сложной матрицей”; Е.А. Юськина – “Бесконтактный химический сенсор на основе высокочастотной катушки индуктивности”. Семинар 18 марта 2024 г. был посвящен женщинам в науке (фото 1). Выступили д.х.н., профессор А.В. Пенькова (Институт химии СПбГУ) с докладом “Мембранные методы разделения” и к.х.н., доцент О.М. Осмоловская (Институт химии СПбГУ), представившая результаты своих исследований по теме: “Неорганические наносорбенты для твердофазной микроэкстракции: получение, важнейшие параметры и примеры использования”.



Фото 1. На семинаре, посвященном женщинам в науке. Слева направо: А.В. Булатов, И.И. Тимофеева, А.А. Карцова, А.В. Пенькова, О.М. Осмоловская.

На следующем семинаре (15 апреля 2024 г.) внимание было уделено методам разделения и концентрирования. Доклады сделали д.х.н., профессор О.В. Родинков (Институт химии СПбГУ) “Жидкостно-газовая и жидкостно-газоадсорбционная хроматография и их практическое применение” и к.х.н., ассистент А.С. Почивалов (Институт химии СПбГУ) “Жидкостная экстракция в супрамолекулярные растворители: особенности проведения и применение в аналитической химии”. 20 мая 2024 г. состоялся семинар, посвященный 300-летию Российской академии наук. Семинар открылся вступительным словом академика Ю.А. Золотова, в котором были упомянуты достижения членов академии наук в области аналитической химии. Большой интерес вызвали доклады академика В.Ю. Кукушкина (Институт химии СПбГУ) “Сигма-дырочные взаимодействия в химии” и вице-президента РАН, академика

С.Н. Калмыкова (химический факультет МГУ) “Энергетика/экономика/экология ядерная”. Заключительный семинар был посвящен 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. Основное внимание в докладах д.ф.-м.н. А.В. Карпова “Сверхтяжелые элементы” (Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, Дубна) и д.х.н. И.С. Дмитриева “Несистемный Менделеев” было акцентировано на истории создания Периодического закона, его эволюции, синтезе новых химических элементов.

Участники семинара отметили высокий уровень докладов и выразили благодарность СПбГУ за организационную и финансовую поддержку мероприятия, оргкомитету и сотрудникам Управления по организации публичных мероприятий и сотрудничеству с партнерами СПбГУ.

А.В. Булатов, И.И. Тимофеева, А.А. Карцова