

ISSN 2073-1442 (print)

ISSN 2073-1450 (online)



2024 ТОМ 28 №1

Аналитика и контроль

научный журнал по аналитической химии и аналитическому контролю

Analitika i kontrol'
Analytics and Control

Журнал основан в сентябре 1997 г. и выходит 4 раза в год. Учредитель и издатель журнала – Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Издание зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-56172 от 15 ноября 2013 г.

Журнал принимает рукописи на русском и английском языках по специальностям 1.4.2 (ранее – 02.00.02) – Аналитическая химия (химические, физико-математические и технические науки) и 2.2.8 (ранее – 05.11.13) – Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды (технические науки).

Журнал включен в **Scopus**, Russian Science Citation Index (**RSCI**), Российский индекс научного цитирования (**РИНЦ**) – <http://elibrary.ru>, в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук (**Перечень ВАК**).

Журнал присутствует в следующих базах данных: **eLIBRARY.ru**, **Академия Google**, **ВИНИТИ** (Всероссийский институт научной и технической информации), **Ulrich's Periodicals Directory**, **WorldCat**.

Полнотекстовый бесплатный доступ ко всем статьям журнала, опубликованным в 1997-2022 гг., открыт через Научную электронную библиотеку (**НЭБ**) <http://elibrary.ru>, портал научных журналов **УрФУ** <http://journals.urfu.ru/index.php/analitika>, архив журнала <https://aik-journal.urfu.ru/ru/contents/> и электронный научный архив **УрФУ** <http://elar.urfu.ru/handle/10995/40416/browse?type=relation>

Подписной индекс 10213 (Объединенный каталог «Пресса России»). Интернет-подписка: <http://www.akc.ru/itm/analitika-i-kontrol/> . подписной индекс E10213.

Адрес редакции: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 21, УрФУ, Физико-технологический институт, к. ФТ-311.
Тел. (343) 375-45-05, +79617668572.
E-mail: aik.red@gmail.com
Интернет: <http://journals.urfu.ru/index.php/analitika>

Главный редактор: доц., к.х.н. Лисиенко Дмитрий Георгиевич.
Тел.: (343) 375-45-05, +79617668572. E-mail: aik.red@gmail.com, d.g.lisienko@urfu.ru.
Ответственный секретарь редакции: доц., к.х.н. Васильева Наталья Леонидовна.
Тел.: (343) 375-45-05, +79122810701. E-mail: aik.red@gmail.com, n.l.vasilyeva@urfu.ru.

Редакционная коллегия:

- | | |
|-------------------------|--|
| Алемасова А.С., | д.х.н., проф. (Донецкий национальный университет, Донецк, Россия) |
| Большаков А.А., | Ph.D (“Applied Spectra, Inc.”, Fremont, USA) |
| Ганеев А.А., | д.ф.-м.н., проф. (Санкт-Петербургский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия) |
| Зенкевич И.Г., | д.х.н., проф. (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия) |
| Карцова Л.А., | д.х.н., проф. (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия) |
| Кацков Д.А., | д.техн.н., проф. (Tshwane University of Technology, Pretoria, South Africa) |
| Kawai Jun, | Ph.D, проф. (Engineering Department of Material Science and Engineering Kyoto University, Kyoto, Japan) |
| Кучменко Т.А., | д.х.н., проф. (Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия) |
| Ревенко А.Г., | д.т.н., с.н.с. (Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия) |
| Стожко Н.Ю., | д.х.н., проф. (Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, Россия) |
| Темердашев З.А., | д.х.н., проф. (Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия) |
| Шабанова Е.В., | д.ф.-м.н., с.н.с. (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия) |
| Штыков С.Н., | д.х.н., проф. (Саратовский государственный университет, Саратов, Россия) |
| Zuzaan Purev, | Ph.D, DSc., проф. (Nuclear Research Center University, Ulaanbaatar, Mongolia) |

Analytics and Control (Analitika i kontrol') is a scientific journal covering theoretical and applied aspects of analytical chemistry and analytical control, published since autumn 1997. Founder and publisher of the journal is the Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin (UrFU, Yekaterinburg). The journal is published four times annually. Journal has been registered in the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media, certificate ПИ № ФС77-56172, 15 November 2013.

The journal is indexed in the **Scopus**, **eLIBRARY.ru**, **Scholar.google.ru**, **VINITI** (the All-Russian Institute for Scientific and Technical Information), **Ulrich's Periodicals Directory database**, **WorldCat** database and the Russian Science Citation Index (**RSCI**).

Full-text open access is provided on the website

<http://elibrary.ru>,

<http://journals.urfu.ru/index.php/analitika>,

<https://aik-journal.urfu.ru/contents/>, <http://elar.urfu.ru/handle/10995/40416/browse?type=relation> .

Address of the editorial office: 620002, Russia, Yekaterinburg, ul. Mira, 21, UrFU, Physics and Technology Institute, of. 311. Phone: +7(343) 375-45-05, +79617668572.

E-mail: aik.red@gmail.com

Internet: <http://journals.urfu.ru/index.php/analitika>

Editor in chief: Dmitrii G. Lisienko, Docent, Cand. Chem. Sc.

Phone: +73433754505, +79617668572. E-mail: aik.red@gmail.com, d.g.lisienko@urfu.ru.

Editorial's Office Secretary: Natalia L. Vasil'eva.

Phone: (343) 375-45-05, +79122810701. E-mail: aik.red@gmail.com, n.l.vasilyeva@urfu.ru.

Editorial Board

Antonina S. Alemasova,	D.Sc., Prof., Donetsk National University (Donetsk, Russian Federation)
Alexander A. Bol'shakov,	Ph.D, "Applied Spectra, Inc." (Fremont, USA)
Alexander A. Ganeev,	D.Sc., Prof., ITMO University (Saint-Petersburg, Russian Federation)
Liudmila A. Kartsova,	D.Sc., Prof., St. Petersburg State University (Saint-Petersburg, Russian Federation)
Dmitri A. Katskov,	D.Sc., Prof., Tshwane University of Technology, Department of Chemistry (Pretoria, South Africa)
Kawai Jun,	D.Sc., Engineering Department of Material Science and Engineering Kyoto University (Kyoto, Japan)
Tat'iana A. Kuchmenko,	D.Sc., Prof., Voronezh State University of Engineering Technology (Voronezh, Russian Federation)
Anatolii G. Revenko,	D.Sc., Institute of Earth Crust SB RAS (Irkutsk, Russian Federation)
Zaual' A. Temerdashev,	D.Sc., Prof., Kuban State University (Krasnodar, Russian Federation)
Elena V. Shabanova,	D.Sc., Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk, Russian Federation)
Sergei N. Shtykov,	D.Sc., Prof., Saratov State University (Saratov, Russian Federation)
Natalia Yu. Stozhko,	D.Sc., Prof., Ural State University of Economics (Yekaterinburg, Russian Federation)
Igor G. Zenkevich,	D.Sc., Prof., St. Petersburg State University (Saint-Petersburg, Russian Federation)
Zuzaan Purev,	D.Sc., Prof., Nuclear Research Center University (Ulaanbaatar, Mongolia)

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

ОБЗОРЫ

Новое в локальном электрохимическом анализе с прижимной ячейкой-датчиком
(обзор)

*Б.М. Стифатов, *Е.Ю. Мощенская, Ю.В. Рублинецкая* 7

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Интервальные оценки суммарного содержания антиоксидантов при разных способах
проведения анализа

В.И. Вершинин 16

Логистическая регрессия для аппроксимации результатов газохроматографического
анализа термически нестабильных соединений

**И.Г. Зенкевич, D.S. Morocho Zambrano* 27

Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее метаболита в почвах
методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии после предварительного
концентрирования с применением магнитного угля на основе рисовой шелухи

*К.С. Сыпко, *А.С. Губин, П.Т. Суханов, А.А. Кушнир, И.Н. Пугачева* 38

Определение тетрациклина в мёде методом проточно-инжекционной амперометрии
на электроде, модифицированном частицами золота, палладия и восстановленным
оксидом графена

**Л.Г. Шайдарова, А.А. Поздняк, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова, М.А. Зиганшин, Г.К. Будников* 46

Interactions in Al₂O₃ - graphene oxide composite: XPS study

**A.I. Kukharensko, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev, I.S. Zhidkov* 54

ИНФОРМАЦИЯ

Информация о книге Joseph Dubrovkin «Data Compression in Spectroscopy», Cambridge
Scholars Publishing. 2022, 355 pp. ISBN (10): 1-5275-8620-0 ISBN (13): 978-1-5275-8620-8

**Е.Ю. Мощенская, А.Ю. Богомолов* 57

CONTENT

p.

REVIEW

A novelty in local electrochemical analysis with a pressing sensor cell (a review) <i>B.M. Stifatov,* E.Y. Moshchenskaya, Yu.V. Rublinetskaya</i>	7
--	---

METHODS AND DEVICES OF ANALYTICAL CHEMISTRY AND ANALYTICAL CONTROL

Interval estimates of total content of antioxidants for different analytical assays <i>V.I. Vershinin</i>	16
--	----

Logistic regression in approximation of the results of gas chromatographic analysis of thermally unstable compounds <i>*I.G. Zenkevich, Daniela Sellenne Morocho Zambrano</i>	27
--	----

Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its metabolite in soils by gas chromatography-mass spectrometry after pre-concentration using magnetic charcoal based on rice husk <i>K.S. Sypko, *A.S. Gubin, P.T. Sukhanov, A.A. Kushnir, I.N. Pugacheva</i>	38
---	----

Determination of tetracycline in honey by flow-injection amperometry on an electrode modified with gold and palladium particles, and reduced graphene oxide <i>*L.G. Shaidarova, A.A. Pozdnyak, A.V. Gedmina, I.A. Chelnokova, M.A. Ziganshin, H.K. Budnikov.</i>	46
--	----

Interactions in Al ₂ O ₃ - graphene oxide composite: XPS study <i>*A.I. Kukharensko, S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev, I.S. Zhidkov.</i>	54
---	----

INFORMATION

Information about the book by Joseph Dubrovkin "Data Compression IN Spectroscopy", Cambridge Scholars Publishing. 2022, 355 PP. ISBN (10): 1-5275-8620-0 ISBN (13): 978-1-5275-8620-8 <i>*E.Y. Moshchenskaya, A.Yu. Bogomolov.</i>	57
---	----

Новое в локальном электрохимическом анализе с прижимной ячейкой-датчиком (обзор)

Б.М. Стифатов, *Е.Ю. Мощенская, Ю.В. Рублинецкая

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»,
Российская Федерация, 443100, г. Самара, Молодогвардейская ул., 244

*Адрес для переписки: *Елена Юрьевна Мощенская, e-mail: Imos@rambler.ru

Поступила в редакцию 18 декабря 2023 г., после доработки – 16 февраля 2024 г.

Локальный электрохимический анализ (ЛЭА) с прижимной ячейкой-датчиком (ПЯД) основан на электродекристаллизации исследуемого материала (металла, сплава, порошковой композиции, полупроводниковых структур и др.) на участке, ограниченном размером отверстия графитовой ПЯД, заполненной соответствующим электролитом, и регистрации силы тока растворения. Выделенная поверхность анализируемого материала или изделия является рабочим электродом, а графитовый корпус ячейки или специальный электрод, введенный в инертный корпус ячейки, – противозлектродом. Выбором электролита и режима растворения определяется возможность исследования с помощью ЛЭА с ПЯД толщины слоя, поверхностного состава или распределения состава по толщине слоя материала на контролируемом участке, диаметром 1-2 мм.

Конструкция ПЯД и способы ее применения были разработаны в 60-х годах прошлого века коллективом авторов из Куйбышевского политехнического института (сейчас ФГБОУ ВО «СамГТУ») для кулонометрического контроля монослойных металлических покрытий на корпусах ручных часов, что выдвигало соответствующие требования к размеру корпуса ячейки и её контактного отверстия. Последующие исследования показали возможность контроля с помощью ЛЭА с ПЯД толщины многослойных металлических покрытий индивидуальными металлами различных изделий, состава покрытий бинарными сплавами за счет селективного растворения их компонентов в потенциодинамическом режиме, а также порошков и порошковых композиций, спрессованных в таблеточный электрод, контроля профиля распределения легирующей примеси в кремниевых эпитаксиальных структурах, толщины оксидных пленок, фазового состава образцов металлических сплавов и ряда других параметров применений.

В данной работе представлен обзор достижений в разработке теории, методологии, инструментария и практического применения локального электрохимического анализа за последнее десятилетие.

Ключевые слова: локальный электрохимический анализ, контроль коррозии, прижимные ячейки, толщиномеры, фазовые анализаторы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 7-15

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.1.001

A novelty in local electrochemical analysis with a pressing sensor cell (a review)

B.M. Stifatov, *E.Y. Moshchenskaya, Yu.V. Rublinetskaya

Samara State Technical University
244 Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russian Federation

*Corresponding author: [Elena Y. Moshchenskaya](mailto:Elena.Y.Moshchenskaya), E-mail: Imos@rambler.ru

Submitted 18 December 2023, received in revised form 16 February 2024

Local electrochemical analysis (LEA) with a pressure cell-sensor (PCS) is based on electrodecrySTALLIZATION of the material studied (metal, alloy, powder composition, semiconductor structures, etc.) in an area limited by the size of the hole in the graphite CSC filled with the appropriate electrolyte, and recording the dissolution current strength. The selected surface of the analyzed material or product is the working electrode, and the graphite body of the cell or a special electrode inserted into the inert body of the cell is the counter electrode.

Choice of the electrolyte and dissolution mode determines the possibility of using LEA with PCS for studying thickness of the layer, surface composition or the distribution of the composition over the thickness of the material layer in the controlled area, with a diameter of 1–2 mm.

Design of the CSC and methods of its application were developed in the 60s of the last century by a team of authors from Kuibyshev Polytechnical Institute (now SamSTU) for coulometric control of monolayer metal coatings on watch cases, which resulted in the corresponding requirements to the size of the cell body and its contact hole. Subsequent studies showed possibility of using LEA with CSC for controlling thickness of multilayer metal coatings with individual metals on various products, composition of binary alloy coatings by selective dissolution of their components in a potentiodynamic mode, as well as powders and powder compositions pressed into a pellet electrode, control of the distribution profile of the alloying impurity in silicon epitaxial structures, thickness of oxide films, phase composition of metal alloy samples and a number of other application parameters.

The present work provides an overview of advances in the development of theory, methodology, tools and practical applications of local electrochemical analysis over the last decade.

Keywords: local electrochemical analysis, corrosion control, pressure cells, thickness gauges, phase analyzers.

ВВЕДЕНИЕ

55 лет исполнилось со времени разработки, использования и первой публикации о результатах применения в локальном электрохимическом анализе (ЛЭА) прижимной ячейки-датчика (ПЯД) [1]. Суть метода заключается в анодном или катодном растворении локального участка поверхности металлического гальванопокрытия, цельнометаллического образца или таблетки, полученной прессованием порошка, с одновременной регистрацией силы тока растворения в потенциодинамическом, потенциостатическом или гальваностатическом режимах. Площадь участка растворения определяется диаметром канала ПЯД (меньше 1 мм²), заполненной подобранным электролитом, и плотно прижатой к поверхности контролируемого образца. Регистрируемая сила тока анодного или катодного растворения позволяет кулонометрически измерить толщину гальванопокрытия, а в условиях селективного растворения компонентов покрытия сплавом или литого (спрессованного таблеточного) образца определить его состав по регистрируемым парциальным токам растворения компонентов. Также установлена возможность контроля ЛЭА с ПЯД концентрационного профиля распределения легирующей примеси в кремниевых эпитаксиальных структурах и другие возможные применения метода [2].

Результаты исследований методами ЛЭА с ПЯД различных материалов и тенденции развития метода были ранее представлены в монографии [2] и обзорах [3–5]. Со времени последнего подобного исследования [6–8] прошло более 10 лет. В настоящем обзоре авторы ставили своей целью оценить современное состояние ЛЭА и отразить новое в его теории, практике, методологии и инструментарии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Основные пути развития ЛЭА с ПЯД

Анализ работ, проводимых ЛЭА в последнее десятилетие, показывает, что центрами исследований с помощью ЛЭА по-прежнему являются Самарский

государственный технический университет (СамГТУ), Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Воткинский филиал ИГТУ им. М.Т. Калашникова и Институт прикладной механики УрО РАН (г. Ижевск). Основными направлениями исследований являются:

- совершенствование конструкции прижимной электрохимической ячейки-датчика (ПЯД);
- описание процессов электродекристаллизации различных материалов в условиях ПЯД;
- разработка способов и областей применения ПЯД для контроля различных материалов.

Совершенствование конструкции ПЯД

Усовершенствованный вариант ПЯД, позволяющий упростить пробоподготовку и сократить время подготовки датчика к повторным измерениям, описан в [9]. Предлагаемую авторами конструкцию ПЯД можно использовать для реализации ЛЭА в ювелирном деле, цветной металлургии, функциональной гальванотехнике.

Несмотря на достаточно малые размеры участка деструкции исследуемых материалов при ЛЭА с ПЯД продолжают исследования вариантов ПЯД с восстановлением разрушенного участка материала после измерений, что позволило бы сделать ЛЭА с ПЯД недеструктивным. Например, в [10] предлагается устройство для интегрального кулонометрического контроля толщины металлических гальванопокрытий с их последующим электрохимическим восстановлением после перфорации в процессе измерения. Для этого в контактном капилляре ПЯД монтируется вспомогательная электрохимическая ячейка с противоэлектродом из электрохимически активного материала, обеспечивающего восстановление поврежденного микроучастка.

Использование ПЯД в качестве основного конструктивного элемента аппаратного оформления различных вариантов ЛЭА позволило проводить исследования на поверхностях малой площади, в том числе изучать процессы локального осаждения гальванопокрытий [11]. Построение моделей электрических полей в электролитах при нанесении

гальванических покрытий на выделенные прижимной электрохимической ячейкой катоды рассмотрено в работе [11], авторы которой основное внимание сосредоточили на оценке влияния характера поверхности электродов и наличия на них анодных солевых пленок на распределение тока и потенциала.

Теоретическое обоснование ряда специфических эффектов ЛЭА с ПЯД (особенности первичного распределения тока вблизи края электрода, характер распределения тока и металла в электролите вблизи предельного режима), проявляющихся при реализации кулонометрического контроля толщины покрытий с восстановлением, дано в [12].

Условия получения медных поверхностных слоев при реализации восстанавливающего кулонометрического контроля ЛЭА с ПЯД металлических покрытий представлены в работе [13], в которой рассмотрено влияние параметров электроосаждения, состава электролитов, температурного режима и характера поверхности подложки на качество осаждаемых покрытий. Полученные результаты могут быть использованы для аналогичного контроля гальванопокрытий и другими металлами.

Влияние геометрии областей локализации при ЛЭА с ПЯД на протекание процессов анодного растворения и катодного осаждения металлических покрытий рассмотрено в [14]. Представленные модели могут быть использованы при выборе параметров аналогичных датчиков ПЯД в других электрохимических системах.

Выбору аппаратного обеспечения ЛЭА с ПЯД посвящена работа [15], в которой указывается, что для поддержания гальваностатического режима можно применить блок стабилизатора тока, реализующий принцип действия электрохимического гальваностата, использующего схему стабилизации тока на одном операционном усилителе.

В [16] ряд причин, приводящих к нарушению постоянства диаметра канала растворения при электрохимическом контроле толщины металлических гальванопокрытий в условиях ЛЭА с ПЯД. Анодное растворение металлопокрытий в ПЯД при электрохимическом контроле их параметров сопровождается образованием солевой пленки на поверхности электрода. Поэтому неустойчивость свойств прианодной части раствора электролита, включая изменение свойств солевого слоя, и концентрационные изменения у стенок канала могут привести к эффектам сужения или расширения канала.

Возможность приближенной оценки активного сопротивления ПЯД с учетом ее геометрических параметров, некоторые вопросы теории моделирования прижимных электрохимических датчиков рассмотрены в [17]. Также проведен анализ основных расчетных соотношений, связывающих активное сопротивление электролита с геометрическими параметрами датчика, и дано сравнение полученных результатов с имеющимися в литературе данными.

Методики и объекты исследования в условиях ЛЭА с ПЯД

Метод ЛЭА с ПЯД измерения толщины однослойных и многослойных металлических покрытий в технологическом процессе с помощью электронного кулонометрического толщиномера применяется для контроля толщины этих покрытий. Функциональная схема устройства, реализующего метод, варианты внедрения устройства в технологический процесс изготовления тонкопленочных микрополосковых плат, результаты экспериментальной оценки достоверности способа измерения толщины металлических покрытий методом ЛЭА, представлены в [18].

Способ оперативной регистрации ЛЭА с ПЯД сквозных пор в металлопокрытиях на основе метода интегрального электрохимического контроля (ИЭК) предложен в [19]. Приведенный способ позволяет значительно повысить производительность и информативность существующих подходов, расширить их функциональные возможности. Приведена схема устройства для регистрации сквозных пор в гальванопокрытиях.

В задачи работы [20] входило изучение ЛЭА с ПЯД структуры оксидных пленок, сформированных на внутренней поверхности нагрева в теплопроводных системах. В результате было показано, что диагностику защитной способности пассивирующих пленок необходимо проводить по результатам ЛЭА в системном сочетании с вольтамперметрической оценкой доли свободной поверхности (ДСП), импедансной спектроскопией, рентгенофазовым анализом.

Исследование методики прогнозирования скорости пароводяной коррозии и прочности оксидных пленок поверхностей нагрева проведено в [21] сочетанием методов ультразвукового контроля (УЗК) и ЛЭА с ПЯД. Показано, что ЛЭА с ПЯД как дополнение к результатам УЗК дает возможность выдвинуть предположения о причинах изменения защитных свойств пленок.

Установление связи между окраской покрытия, получаемого из щелочных медьсодержащих растворов, и их количественным и качественным фазовым составом проводили в [22], используя ЛЭА с ПЯД в гальваноимпульсном режиме для катодного восстановления оксидных фаз покрытий. Анодом являлась медь, катодом служила покрываемая стальная деталь. В полученных импульсных хронопотенциограммах рассматривали значения потенциала в момент паузы и сопоставляли эти значения со стандартными редокс-потенциалами пар оксидов и гидроксидов меди, что позволило установить фазовый состав получаемых покрытий.

Разработка методики ЛЭА с ПЯД руд, содержащих серебро в металлической форме, рассмотрена в [23-25]. Исследования показали невозможность определения серебра непосредственно на образце. Это связано с наличием в них веществ в окисленной форме, способных к восстановлению, что приводит

к появлению ложных пиков на вольткулонограмме. Исключить влияние побочных процессов на анализируемом рабочем электроде позволяет прием его замены, который заключается в переносе датчика на индифферентный рабочий электрод. Замена рабочего электрода, которым является серебро в анализируемом образце руды, на индифферентный из стеклоглериода позволила исключить влияние веществ, способных к восстановлению, что определило возможность количественной оценки содержания серебра в руде при помощи калибровочного графика.

В [25] сообщается о применении аналогичной методики к определению палладия в руде с помощью подобранного электролита.

Сравнение электролитов для анализа палладия методами ЛЭА с ПЯД проведено в работе [26], в которой исследовано электрохимическое поведение палладия в трех видах созданных авторами водного, безводного протонного и апротонного электролитов. Обнаружена склонность палладия к пассивации при анодном растворении в электролитах на основе протонных растворителей. Установлено, что образование растворимого комплекса палладия с ацетонитрилом значительно улучшает анодный выход по току и снижает склонность к пассивации.

В статье [27] рассматриваются возможности ЛЭА с ПЯД в исследовании гальванической коррозии насосно-компрессорных труб. Теоретические основы и экспериментальная методика ЛЭА поверхности твердофазных материалов с использованием специально разработанной ПЯД позволяют определить характер коррозионного поведения.

Гибридные методы ЛЭА с ПЯД

В [28] показана возможность использования гибридного метода ЛЭА с ПЯД, сочетающего циклическую локальную вольтамперометрию и абразивную вольтамперометрию, для исследования кинетики роста оксидных слоев, определения их толщины, фазового состава и удельного сопротивления при исследовании анодных свойств и прогнозировании коррозионного поведения металлов. Анализ одной поляризационной кривой позволяет отслеживать процесс образования оксидной пленки на поверхности металла (анодная часть) и оценивать ее фазовый состав и удельное сопротивление (катодная часть).

Способ циклической локальной вольтамперометрии (ЦЛВА) на основе ЛЭА с ПЯД предложен в [29] для контроля фазового состава и толщины оксидных слоев, образующихся на поверхности цинка и его сплавов в щелочной среде. Полученные аналитические выражения для зависимостей $h = f(t)$ корректно описывают кинетику роста оксидных слоев. Указывается также на возможный способ расчета удельного сопротивления оксидной пленки на металле путем соответствующей обработки катодной кривой восстановления цинка в ЛЭА.

Моделирование диаграмм «состав-свойство»

Серия работ [30-54] сотрудников СамГТУ продолжила исследования методом ЛЭА с ПЯД анодного поведения бинарных сплавов различной структуры, построению диаграмм «состав сплава – ток растворения», а также математическому моделированию кривых на этих диаграммах и сопоставлению этих диаграмм с диаграммами состояния соответствующих сплавов.

Безэталонный способ ЛЭА с ПЯД гетерогенных сплавов, проверенный на примере эвтектических и перитектических металлических систем, сплавов с интерметаллическими и промежуточными фазами был предложен в [30]. Возможность ЛЭА без использования образцов сравнения в случае гетерогенных систем сплавов с ограниченными твердыми растворами и промежуточными фазами была подтверждена на примере термических сплавов Sn-Sb в широком диапазоне составов с использованием простой и экспрессной методики [31]. Закономерности процесса анодного растворения перитектической системы сплавов Sn-Sb установлены в [32], что позволило получить аналитические выражения для зависимости парциальных токов растворения сосуществующих фаз от состава сплава. Особенности безэталонного способа ЛЭА термических сплавов Cd-Pb были изучены в [33]. Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии термических сплавов Pb-Sb был рассмотрен в [34], когда проведенные исследования позволили получить уравнение градуировочной кривой зависимости количества электричества от состава сплава, которое использовано для разработки безэталонного способа анализа гетерогенных сплавов Pb-Sb. На примере гетерогенных сплавов Zn-Cd и Pb-Sb представлена перспектива использования локальной хронопотенциометрии в исследовании анодных и коррозионных свойств гетерогенных сплавов [35].

Безэталонный способ ЛЭА с ПЯД гомогенных сплавов был рассмотрен на примере неограниченных твердых растворов (Au - Ag, Cu - Ni), ограниченных твердых растворов и промежуточных фаз с широкой областью гомогенности (In - Pb) [36]. Полученные поляризационные кривые этих сплавов и чистых компонентов, или фаз на границе с областью гомогенности, позволяют установить состав гомогенного сплава, не используя градуировочный график.

Возможность изучения электронной структуры сплавов Cu-Ni с помощью ЛЭА с ПЯД показана в [37]. Кулонометрический вариант ЛЭА с ПЯД сплавов Zn-Cd был представлен в [38].

Созданию теоретических основ ЛЭА с ПЯД оксидных слоев, образующихся на металлических поверхностях в процессе анодной поляризации олова, свинца и их сплавов были посвящены исследования, описанные в [39].

Представленное в [2] подобие диаграмм состояния «состав – температура», полученным ЛЭА с ПЯД диаграммам «состав – парциальный ток» для бинарных сплавов различного строения, показало возможность использования последних для исследования фазового состава сплавов, установления границ фазовых переходов, координат точки эвтектики, путем контроля потенциалов и парциальных токов растворения образцов с различным содержанием их компонентов. Это придало бы ЛЭА с ПЯД свойство научного прогноза и утвердило метод, как один из возможных методов фазового анализа металлических систем.

Для более точного прогнозирования поведения сплавов при различных условиях и оптимизации их свойств использовались методы математического моделирования диаграмм «состав – ток растворения» и диаграмм «состав – температура кристаллизации» сплавов, что отражено в совокупности работ [40-54]. В частности, были использованы различные методы для достижения наиболее точного математического описания кривых на диаграммах состояния сплавов [40-44] и градуировочных графиков на диаграммах «состав – ток» [45-48], а также сопоставления этих диаграмм [50-54].

Совпадение модельных и экспериментально полученных кривых достигалось введением в расчетные формулы для температур кристаллизации и парциальных токов растворения компонентов сплава так называемых коэффициентов активности, отражающих активность кристаллизации и анодного растворения, а также коэффициентов, найденных методом математического моделирования. Коэффициент активности в формулах для расчета температур кристаллизации компонентов сплава [45] учитывает температуру ликвидуса, температуру плавления чистого компонента, температуру эвтектики, содержание компонентов в сплаве (% мол.), состав эвтектики (% мол.), распределение твердой фазы *i*-го компонента в жидкой фазе в процессе кристаллизации сплава, а также эмпирические постоянные, вычисленные методом математического моделирования [49]. Для расчета коэффициентов активности растворяющейся фазы эвтектического сплава в условиях локальной вольтамперометрии [46-48] используют содержание компонента в сплаве (% масс.), молярную долю компонента в сплаве, максимальный ток растворения чистого компонента, а также эмпирические постоянные, вычисленные методом математического моделирования [49]. На примере эвтектических сплавов Cd–Bi, Sn–Bi, Zn – Sn, Al–Si установлено хорошее соответствие расчетных данных экспериментальным [50-54].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ работ в области ЛЭА с ПЯД за последние 10 лет показывает сохранение интереса как к отдельным составляющим метода (конструкция прижимной электрохимической ячей-

ки-датчика (ПЭХЯД), режимы, методики проведения и теоретическое обоснование методов ЛЭА), так и применению метода для контроля различных материалов. В последние годы акцент в исследованиях методами ЛЭА с ПЯД практически полностью сместился от кулонометрических измерений толщины покрытий в область теоретического описания процессов, происходящих в ПЯД, а также физико-химических исследований металлов и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмина Н.Н., Рунтов В.И., Сонгина О.А. Анодно-полярографический метод определения толщины и состава биметаллического покрытия // Завод. лаб.. 1969. Т. 35, №9. С. 274-276.
2. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физико-математическая литература, 2010. 312 с.
3. Слепушкин В.В. Электрохимический анализ с прижимными ячейками // Ж. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 4. С. 606-616.
4. Слепушкин В.В., Стифатов Б.М., Нейман Е.Я. Локальный электрохимический анализ // Ж. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 9. С. 911-919.
5. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В., Стифатов Б.М. Локальный электрохимический анализ поверхности // Ж. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 2. С. 120-123.
6. Слепушкин В.В., Стифатов Б.М., Рублинецкая Ю.В., Ильиных Е.О. Приборы для локального электрохимического анализа (обзор) // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 6. С. 3-8.
7. Slepushkin V.V., Stifatov B.M., Rublinskaya Y.V., Il'nykh E.O. Devices For Local Electrochemical Analysis (Review) // J. Inorg. Mater.. 2011. V. 47, № 14. P. 1551-1556.
8. Слепушкин В.В., Стифатов Б.М., Рублинецкая Ю.В. Прижимные ячейки и методы локального электрохимического анализа (обзор) // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 7. С. 3-9.
9. Пат. на полезную модель 74713 РФ, МПК G01N 27/00. Электрохимический датчик для устройства локального электрохимического экспресс-анализа / Липкин С.М. [и др.] (РФ). № 2008104530/22; заявл. 06.02.2008; опубл. 10.07.2008.
10. Пат. №2357237 РФ МПК7 G01N 27/12. Устройство для интегрального контроля толщины металлических гальванопокрытий с последующим электрохимическим восстановлением / Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубачев А.В. (РФ). № 15, опубл. 27.05.2009.
11. Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубачев А.В. Об особенностях моделирования электрических полей в электролитах для решения задач нанесения гальванопокрытий на микрокатоды в прижимных ячейках // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12, № 3. С. 395-399.
12. Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубачев А.В. Выбор модели для описания распределения металла по поверхности катодов малых размеров при электроосаждении гальванопокрытий в прижимных электрохимических ячейках // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12, № 4. С. 543-547.
13. Влияние внешних факторов на электрокристаллизацию медных покрытий в условиях восстанавливающего кулонометрического контроля поверхности / И.С. Черепанов [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 1. С. 91-95.

14. Черепанов И.С., Тарасов В.В. Геометрия области локализации электродного процесса в системах локального электрохимического анализа // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 3. С. 436-439.
15. Евстигнеева Т.А. Выбор аппаратного обеспечения локального электрохимического анализа // Инновационные процессы в научной среде: сб. статей: международная научно-практическая конф. Пермь, 2017. С. 99-102.
16. Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубочев А.В. К вопросу о постоянстве диаметра канала растворения при электродекристаллизации металлических гальванопокрытий в прижимных ячейках // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12, № 2. С. 248-254.
17. Черепанов И.С., Тарасов В.В., Трубочев А.В. О возможности теоретической оценки активного сопротивления электролита прижимных ячеек // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 1. С. 95-98.
18. Устройство измерения толщины металлических слоев в процессе изготовления тонкопленочных микроплат / Ю.В. Мощенский [и др.] // Промышленные АСУ и контроллеры. 2012. № 7. С. 67-70.
19. Черепанов И.С., Тарасов В.В. Электрохимический способ регистрации сквозных пор в металлических гальванопокрытиях // Вестник ИЖГТУ им. М.Т. Калашникова. 2012. № 3. С. 18-21.
20. Исследования продуктов коррозии низкоуглеродистых сталей электрохимическими методами / Т.В. Козлова [и др.] // Труды Академэнерго. 2017. № 3. С. 108-125.
21. Диагностика защитных свойств оксидных пленок на внутренних поверхностях паропроводных труб на основе электрохимических методов исследования / Т.В. Липкина [и др.] // Контроль. Диагностика. 2015. № 12. С. 34-40.
22. Нанесение окрашенных декоративных покрытий на поверхность конструкционных сталей / С.М. Липкин [и др.] // Вестник Донского гос. техн. ун-та. 2017. Т. 17, № 4(91). С. 83-88.
23. Определение серебра в минералах методами локального электрохимического анализа с заменой рабочего электрода / М.С. Липкин [и др.] // Изв. Вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1 (209). С. 63-68.
24. Сманова З.А., Тухтамуродова М.Б. Определение серебра в горных породах золотосеребряного месторождения «высоковольтное» локальным электрохимическим анализом // Интернаука. 2022. № 12-4 (235). С. 25-27.
25. Липлявка М.В. Перспективы развития методов локального электрохимического анализа // Студенческая научная весна – 2021: материалы региональной научн.-технич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области. Новочеркасск, 2021. С. 153.
26. Сравнение электролитов для анализа палладия методами локального электрохимического анализа с заменой рабочего электрода / М.С. Липкин [и др.] // Актуальные вопросы современной науки и практики: сб. науч. статей: VII Международная научно-практическая конференция. Уфа, 2022. С. 6-14.
27. Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Г.А., Гукин А.Е. Возможности локального электрохимического анализа в исследовании гальванической коррозии насосно-компрессорных труб // Современные научные гипотезы и прогнозы: от теории к практике: сб. науч. тр.: международная научно-практическая конференция. Санкт-Петербург, 2021. С. 135-138.
28. Gukin A.E., Rublinskaya Y.V., Rasshchepkina N.A., Slepshkin V.V. Study of oxide layers on metals and alloys by cyclic local voltammetry // E3S Web of Conferences. International Conference "Corrosion in the Oil and Gas Industry". [Электронный ресурс]: <https://doi.org/10.1051/e3s-conf/201912101005> (дата обращения: 14.10.2019)
29. Контроль оксидных слоев на цинке и его сплавах методом циклической локальной вольтамперометрии. / Ю.В. Рублинецкая [и др.] // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докл. Санкт-Петербург, 2019. С. 209.
30. Рублинецкая Ю.В., Ильиных Е.О., Слепушкин В.В. Безэталонный способ локального электрохимического анализа гетерогенных сплавов // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 5. С. 525-528.
31. Локальный электрохимический анализ термических сплавов олово - сурьма / Ю.В. Рублинецкая [и др.] // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 8. С. 7-9.
32. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Ильиных Е.О. Особенности анодного поведения перитектической системы сплавов олово-сурьма в условиях локального электрохимического анализа // Изв. Вузов. Серия: Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, № 5. С. 64-66.
33. Ильиных Е.О., Рублинецкая Ю.В., Гаркушин И.К. Особенности локальной вольтамперометрии сплавов кадмий - свинец // Изв. Вузов. Серия: Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, № 2. С. 113.
34. Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов свинец-сурьма / О.А. Мажаева [и др.] // Изв. Вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 11. С. 41-44.
35. Мажаева О.А., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В. Локальная хронопотенциометрия гетерогенных сплавов // Ж. прикл. химии. 2013. Т. 86, № 7. С. 1074-1077.
36. Рублинецкая Ю.В., Ильиных Е.О., Слепушкин В.В. Безэталонный способ локального электрохимического анализа гомогенных сплавов // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 1. С. 88-91.
37. Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Ильиных Е.О. Об электронной структуре сплавов медь - никель // Изв. Вузов. Серия: Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, № 3. С. 155-156.
38. Рублинецкая Ю.В., Мажаева О.А., Слепушкин В.В. Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов // Изв. Вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 9. С. 20-22.
39. Исследование кинетики образования и растворения оксидных слоев на олове, свинце и их сплавах в процессе их поляризации в щелочных растворах методом локального электрохимического анализа / Ю.В. Рублинецкая [и др.] // Изв. Вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 3. С. 29-34.
40. Мощенская Е.Ю., Слепушкин В.В. Способ построения кривых ликвидуса двойных эвтектических систем // Ж. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 1. С. 1-7.
41. Способ моделирования диаграмм состояния двухкомпонентных эвтектических систем сплавов. / Е.Ю. Мощенская [и др.] // Изв. Вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, № 3. С. 38-42.
42. Мощенская Е.Ю., Слепушкин В.В. Построение ретроградных кривых ликвидуса двойных эвтектических систем // Ж. неорг. хим. 2016. Т. 61, № 3. С. 1-5.
43. Активность и коэффициенты активности растворяющейся фазы гетерогенного сплава в условиях локальной вольтамперометрии / В.В. Слепушкин [и др.] // Изв. Вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, № 2. С. 22 - 25.
44. Мощенская Е.Ю., Стифатов Б.М. Исследование возможности применения методов теоретического модели-

рования для определения эвтектического состава бинарных сплавов // Вестник Тверского гос. ун-та. Серия: Химия. 2021. № 3 (45). С. 105-122.

45. Рублинецкая Ю.В., Мощенская Е.Ю., Ростова М.Ю. Способ расчета коэффициента активности и активности компонентов эвтектических сплавов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2019. С. 310.

46. Ростова М.Ю., Мощенская Е.Ю., Рублинецкая Ю.В. Расчет коэффициента активности и активности растворяющейся фазы эвтектических сплавов / XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2019. С. 376.

47. Активность и коэффициенты активности растворяющейся фазы гетерогенного сплава в условиях локальной вольтамперометрии / В.В. Слепушкин [и др.] // Изв. Вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, № 2. С. 22-25.

48. Уравнение градуировочной кривой в локальной вольтамперометрии эвтектических сплавов с аномальной и разъединенной эвтектикой / Б.И. Кашкаров [и др.] // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 1. С. 89-90.

49. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU Прикладная программа расчета парциальных токов растворения и параметров распределения фазовых диаграмм «состав-ток» двухкомпонентных эвтектических систем сплавов в локальном электрохимическом анализе / Мощенская Е.Ю., Слепушкин В.В. (РФ) 2016610149 11.01.2016. Заявка № 2015660561 от 05.11.2015.

50. Уравнение градуировочной кривой в локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов / Е.Ю. Мощенская [и др.] // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 2. С. 167-169.

51. Ростова М.Ю., Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Н.А., Мощенская Е.Ю. Уравнение градуировочной кривой в локальной хронопотенциометрии эвтектических сплавов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 2019. С. 375.

52. Мощенская Е.Ю., Ростова М.Ю., Рублинецкая Ю.В. Моделирование диаграмм «состав-температура» и «состав-ток» для системы «алюминий-кремний» // IV Всероссийской конф. «Химия и химическая технология: достижения и перспективы»: тез. докл. Кемерово: КузГТУ, 2018. С. 130.1-130.5.

53. Мощенская Е.Ю., Стифатов Б.М. Моделирование диаграмм «состав-температура» и «состав-активность, коэффициент активности» для системы «алюминий-кремний» // Математическое моделирование в естественных науках. 2021. Т. 1. С. 12-14.

54. Мощенская Е.Ю., Стифатов Б.М. Моделирование диаграмм «состав-свойство» для диаграмм «алюминий-кремний» // Ж. Сиб. фед. ун-та. Серия: Химия. 2023. Т. 16, № 1. С. 107-115.

REFERENCES

1. Kuz'mina N.N., Runtov V.I., Songina O.A. [Anodic-polarographic method for determining the thickness and composition of a bimetallic coating] *Zavodskaja laboratorija* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1969, vol. 35, no. 9, pp. 274-276 (in Russian).

2. Slepushman V.V., Rublinetskaya Y.V. *Lokal'nyj jelektrohimicheskiy analiz* [Local electrochemical analysis]. M.: Physical and Mathematical Literature, 2010. 312 p. (in Russian).

3. Slepushman V.V. [Electrochemical analysis with clamping cells] *Zh. Anal. Him. [J. Anal. Chem.]*, 1987, vol. 42, no. 4, pp. 606-616 (in Russian).

4. Slepushman V.V., Stifatov B.M., Nejman E.Ja. [Local electrochemical analysis] *Zh. Anal. Him. [J. Anal. Chem.]*, 1994, vol. 49, no. 9, pp. 911-919 (in Russian).

5. Slepushman V.V., Rublinetskaya Y.V., Stifatov B.M. [Local electrochemical surface analysis]. *Zh. Anal. Him. [J. Anal. Chem.]*, 2005, vol. 60, no. 2, pp. 120-123 (in Russian).

6. Slepushman V.V., Stifatov B.M., Rublinetskaya Y.V., Il'nykh E.O. [Devices for local electrochemical analysis (review)]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2010, vol. 76, no. 6, pp. 3-8 (in Russian).

7. Slepushman V.V., Stifatov B.M., Rublinetskaya Y.V., Il'nykh E.O. Devices for Local Electrochemical Analysis (Review). *J. Inorg. Mater.*, 2011. vol. 47. no. 14. pp. 1551-1556 doi: 10.1134/S0020168511140214

8. Slepushman V.V., Stifatov B.M., Rublinetskaya Y.V. [Pressure cells and methods of local electrochemical analysis (review)]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]. 2010. vol. 76. no. 7. pp. 3-9 (in Russian).

9. Lipkin S.M., Lipkina T.V., Shishka V.G., Pozhidaeva S.A., Bolovinov E.V. *Jelektrohimicheskiy datchik dlja ustrojstva lokal'nogo jelektrohimicheskogo jekspress-analiza* [Electrochemical sensor for local electrochemical express analysis device]. Patent RF no. 74713. IPC G01N 27/00. Application no 2008104530/22; 06.02.2008; publ. 10.07.2008 (in Russian).

10. Cherepanov I.S., Tarasov V.V., Trubachev A.V. *Ustrojstvo dlja integral'nogo kontrolja tolshhiny metallicheskih gal'vanopokrytij s posledujushhim jelektrohimicheskim vostanovleniem* [A device for integral control of the thickness of metal electroplating with subsequent electrochemical restoration]. Patent RF №2357237 IPC 7 G01N 27/12 № 15, publ. 27.05.2009 (in Russian).

11. Cherepanov I.S., Tarasov V.V., Trubachev A.V. [On the features of modeling electric fields in electrolytes to solve problems of electroplating on microcathodes in clamping cells]. *Himicheskaja Fizika I Mezoskopija* [Chemical physics and mesoscopy], 2010, vol. 12, no. 3, pp. 395-399 (in Russian).

12. Cherepanov I.S., Tarasov V.V., Trubachev A.V. [Selection of a model to describe the distribution of metal over the surface of small cathodes during electrodeposition of electroplating in pressure electrochemical cells]. *Himicheskaja Fizika I Mezoskopija* [Chemical physics and mesoscopy], 2010, vol. 12, no. 4, pp. 543-547 (in Russian).

13. Cherepanov I.S., Tarasov V.V., Trubachev A.V., Churkin A.V. [The influence of external factors on the electrocrystallization of copper coatings under conditions of restorative coulometric surface control]. *Himicheskaja Fizika I Mezoskopija* [Chemical physics and mesoscopy], 2008, vol. 10, no. 1, pp. 91-95 (in Russian).

14. Cherepanov I.S., Tarasov V.V. [Geometry of the region of localization of the electrode process in systems of local electrochemical analysis]. *Himicheskaja Fizika I Mezoskopija* [Chemical physics and mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 3, pp. 436-439 (in Russian).

15. Evstigneeva T.A. [Selecting hardware for local electrochemical analysis]. *Innovatsionnye protsessy v nauchnoi srede: sb. statei: mezhdunarodnaia nauchno-prakticheskaja konf. [Innovative processes in the scientific environment: collection. articles: international scientific and practical conference]*. Permian, 2017, pp. 99-102 (in Russian).

16. Cherepanov I.S., Tarasov V.V., Trubachev A.V. [On the issue of the constancy of the diameter of the dissolution channel during the electrocrystallization of metal electroplating in clamping cells]. *Himicheskaja Fizika I Mezoskopija*

[*Chemical physics and mesoscopy*], 2010, vol. 12, no. 2, pp. 248-254 (in Russian).

17. Cherepanov I.S., Tarasov V.V., Trubachev A.V. [On the possibility of theoretical assessment of the active resistance of the electrolyte of clamping cells]. *Himicheskaja Fizika I Mezoskopija [Chemical physics and mesoscopy]*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 95-98 (in Russian).
18. Moshchenskiy Yu.V., Moshchenskaya E.Y., Grohovskoj A.V., Zotov E.V., Fedotov S.V. [Device for measuring the thickness of metal layers in the manufacturing process of thin-film microstrip circuit boards]. *Promyshlennye ASU i kontrolyery [Industrial ACS and controllers]*, 2012, no. 7, pp. 67-70 (in Russian).
19. Cherepanov I.S., Tarasov V.V. [Electrochemical method for recording through pores in metal electroplatings]. *Vestnik IZhGTU im. M.T. Kalashnikova [Bulletin of IZhSTU im. M.T. Kalashnikov]*, 2012, no. 3, pp.18-21 (in Russian).
20. Kozlova T.V., Lipkin S.M., Lipkin M.S., Lipkina T.V., Lipkin V.M., Postnikov A.A., Kagan E.Sh., Fesenko L.N. [Research of corrosion products of low-carbon steels using electrochemical methods]. *Trudy Akademjenergo [Proceedings of Academenergo]*, 2017, no. 3, pp. 108-125 (in Russian).
21. Lipkina T. V., Lipkin S. M., Kozlova T.V., Volkov V.N., Suslov V.V., Derevjanchuk A.G. [Diagnostics of the protective properties of oxide films on the internal surfaces of steam pipes based on electrochemical research methods]. *Kontrol'. Diagnostika [Control. Diagnostics]*, 2015, no. 12, pp. 34-40. doi: 10.14489/td.2015.12.pp.034-040 (in Russian).
22. Lipkin S. M., Kucherenko S.V., Zhukova I.Ju., Kolchina S.V. [Application of colored decorative coatings to the surface of structural steels]. *Vestnik Donskogo gos. tehn. un-ta [Bulletin of the Don State. Tech. University]*, 2017, vol. 17, no. 4(91), pp. 83-88. doi: 10.23947/1992-5980-2017-17-4-83-88 (in Russian).
23. Lipkin M.S., Lipjavka M.V., Bogush I.A., Burcev A.A., Velichko A.V., Lukovkin M.V. [Determination of silver in minerals using local electrochemical analysis methods with replacement of the working electrode]. *Izv. Vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki [Proceedings of Universities. North Caucasus region. Technical Sciences]*, 2021, no. 1 (209), pp. 63-68. doi: 10.17213/1560-3644-2021-1-63-68 (in Russian).
24. Smanova Z.A., Tuhtamurodova M.B. [Determination of silver in rocks of the "high-voltage" gold-silver deposit by local electrochemical analysis]. *Internauka [Interscience]*, 2022, no. 12-4 (235), pp. 25-27 (in Russian).
25. Lipjavka M.V. [Prospects for the development of methods of local electrochemical analysis]. *Studencheskaia nauchnaia vesna – 2021: materialy regional'noi nauchn. -tehnich. konf. studentov, aspirantov i molodykh uchenykh vuzov Rostovskoi oblasti [Student scientific spring - 2021: materials of the regional scientific and technical. conf. students, graduate students and young scientists of universities in the Rostov region]*. Novocherkassk, 2021, p. 153 (in Russian).
26. Lipkin M.S., Lipjavka M.V., Voloshin V.A., Moskalev Ju.G. [Comparison of electrolytes for palladium analysis using local electrochemical analysis methods with replacement of the working electrode]. *Aktual'nye voprosy sovremennoi nauki i praktiki: sb. nauch. ctatei: VII Mezhdunarodnaia nauchno-prakticheskaja konferentsiia [Current issues of modern science and practice: coll. scientific articles: VII International Scientific and Practical Conference]*. Ufa, 2022, pp. 6-14 (in Russian).
27. Rublinetskaya Y.V., Rasshchepkina N.A., Gukin A.E. [Possibilities of local electrochemical analysis in the study of galvanic corrosion of pump and compressor pipes]. *Sovremennye nauchnye gipotezy i prognozy: ot teorii k praktike: sb. nauch. tr.: mezhdunarodnaia nauchno-prakticheskaja konferentsiia [Modern scientific hypotheses and forecasts: from theory to practice: collection. scientific tr.: international scientific and practical conference]*. Saint Petersburg, 2021, pp. 135-138 (in Russian).
28. Gukin A.E., Rublinetskaya Y.V., Rasshchepkina N.A., Slepushkin V.V. Study of oxide layers on metals and alloys by cyclic local voltammetry. *E3S Web of Conferences. I International Conference "Corrosion in the Oil and Gas Industry"*. Available at: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912101005> (Accessed 14.10.2019).
29. Rublinetskaya Y.V., Gukin A.E., Rasshchepkina N.A., Il'inykh E.O. [Monitoring of oxide layers on zinc and its alloys using cyclic local voltammetry]. *XXI Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii: tezisy dokl. [XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts of reports]*. Saint Petersburg, 2019, p. 209 (in Russian).
30. Rublinetskaya Y.V., Il'inykh E.O., Slepushkin V.V. [A Standard-Free Method For The Local Electrochemical Analysis Of Heterogeneous Alloys]. *Zh. analit. khimii. [J. Anal. Chem.]*, 2009. vol. 64. no. 5. pp. 525-528 (in Russian).
31. Rublinetskaya Y.V., Il'inykh E.O., Slepushkin V.V., Kovriga Ju.P. [Local electrochemical analysis of thermal alloys tin – antimony]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2010, vol. 76, no. 8, pp. 7-9 (in Russian).
32. Rublinetskaya Y.V., Slepushkin V.V., Il'inykh E.O. [Features of the anodic behavior of the peritectic system of tin-antimony alloys under conditions of local electrochemical analysis]. *Izv. Vuzov. Serija: Himija i him. tehnologija [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2010, vol. 53, no. 5, pp. 64-66 (in Russian).
33. Il'inykh E.O., Rublinetskaya Y.V., Garkushin I.K. [Features of local voltammetry of cadmium - lead alloys]. *Izv. Vuzov. Serija: Himija i him. tehnologija [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2010, vol. 53, no. 2, p. 113 (in Russian).
34. Mazhaeva O.A., Rublinetskaya Y.V., Slepushkin V.V., Kovriga Y.P. [Coulometric version of local voltammetry of lead-antimony alloys]. *Izv. Vuzov. Serija: Himija i him. tehnologija [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2013, vol. 56, no. 11, pp. 41-44 (in Russian).
35. Mazhaeva O.A., Rublinetskaya Y.V., Slepushkin V.V. [Local Chronopotentiometry Of Heterogeneous Alloys]. *Zh. prikl. khimii. [J. App. Chem.]*, 2013. vol. 86. no. 7. pp. 1074-1077. (in Russian).
36. Rublinetskaya Y.V., Il'inykh E.O., Slepushkin V.V. A Standardless [Method for The Local Electrochemical Analysis Of Homogeneous Alloys]. *Zh. analit. khimii [J. Anal. Chem.]*, 2011. vol. 66. no. 1. pp. 88-91 (in Russian).
37. Rublinetskaya Y.V., Slepushkin V.V., Il'inykh E.O. [About the electronic structure of copper - nickel alloys]. *Izv. Vuzov. Serija: Himija i him. tehnologija [News of Universities. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2010, vol. 53, no. 3, pp. 155-156 (in Russian).
38. Rublinetskaya Y.V., Mazhaeva O.A., Slepushkin V.V. [Coulometric variant of local voltammetry of alloys]. *Izv. Vuzov. Serija: Himija i him. tehnologija [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and chemical technology]*, 2012, vol. 55, no. 9, pp. 20-22 (in Russian).
39. Rublinetskaya Y.V., Gukin A.E., Slepushkin V.V., Il'inykh E.O. [Study of the kinetics of formation and dissolution of oxide layers on tin, lead and their alloys during their polarization in alkaline solutions using local electrochemical analysis]. *Izv. Vuzov. Serija: Himija i him. tehnologija [Proceedings of Uni-*

- versities. Series: Chemistry and chemical technology], 2014, vol. 57, no. 3, pp. 29-34 (in Russian).
40. Moshchenskaya E.Y., Slepushkin V.V. [Method for Constructing Liquidus Curves of Binary Eutectic Systems]. *Zh. neorg. khimii* [J. Inorg. Chem.], 2015. vol. 60. no. 1. pp. 1-7. doi: 10.7868/S0044457X15010080. (in Russian).
41. Moshchenskaya E.Y., Slepushkin V.V., Rublinetskaya Y.V., Kashkarov B.I. [Method for modeling phase diagrams of two-component eutectic alloy systems]. *Izv. Vuzov. Seriya: Himija i him. tehnologija* [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and chemical technology], 2015, vol. 58, no. 3, pp. 38-42 (in Russian).
42. Moshchenskaya E.Y., Slepushkin V.V. [Construction of Retrograde Liquidus Curves of Binary Eutectic Systems]. *Zh. neorg. khimii* [J. Inorg. Chem.], 2016. vol. 61. no 3. pp. 357-361. doi: 10.7868/S0044457X16030181 (in Russian).
43. Slepushkin V.V., Rublinetskaya Y.V., Moshchenskaya E.Y., Kashkarov B.I., [Activity and activity coefficients of the dissolving phase of a heterogeneous alloy under local voltammetry conditions]. *Izv. Vuzov. Seriya: Himija i him. tehnologija* [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and chemical technology], 2016, vol. 59, no 2, pp. 22-25 (in Russian).
44. Moshchenskaya E.Y., Stifatov B.M. [Study of The Possibility of Using Theoretical Modeling Methods To Determine The Eutectic Composition Of Binary Alloys]. *Vestnik Tverskogo gos. un-ta. Seriya: Himija* [Bulletin of Tver State Un-ty. Series: Chemistry], 2021, no 3 (45), pp. 105-122. doi: 10.26456/vtchem2021.3.12 (in Russian).
45. Rublinetskaya Y.V., Moshchenskaya E.Y., Rostova M.Yu. [Method for calculating the activity coefficient and activity of components of eutectic alloys]. *XXI Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii: tezisy dokl.* [XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts of reports]. Saint Petersburg, 2019, p. 310 (in Russian).
46. Rostova M.Yu., Moshchenskaya E.Y., Rublinetskaya Y.V. [Calculation of the activity coefficient and activity of the dissolving phase of eutectic alloys]. *XXI Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii: tezisy dokl.* [XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts of reports]. Saint Petersburg, 2019, p. 376 (in Russian).
47. Slepushkin V.V., Rublinetskaya Yu.V., Moshchenskaya E.Yu., Kashkarov B.I. [Activity and activity coefficients of dissolving phase of heterogeneous alloy under conditions of local voltamperometry]. *Izv. Vuzov. Seriya: Himija i him. tehnologija* [Proceedings of Universities. Series: Chemistry and chemical technology], 2016, vol. 59, no. 2, pp. 22-25 (in Russian).
48. Kashkarov B.I., Rublinetskaya Y.V., Moshchenskaya E.Y., Slepushkin V.V. [Calibration Curve Equation in the Local Voltammetry of Eutectic Alloys with Anomalous and Divorced Eutectics]. *Zh. analit. khimii*. [J. Anal. Chem], 2017. vol. 72. no. 1. pp. 89-90. doi: 10.7868/S0044450216110062 (in Russian).
49. Moshchenskaya E.Y., Slepushkin V.V. [Application program for calculating partial dissolution currents and distribution parameters of phase diagrams "composition-current" of two-component eutectic alloy systems in local electrochemical analysis]. Certificate of registration of a computer program RU 2016610149, 11.01.2016. Application No. 2015660561 Dated 05.11.2015. (in Russian).
50. Moshchenskaya E.Y., Slepushkin V.V., Rublinetskaya Y.V., Kashkarov B.I. [Calibration Curve Equation In Local Voltammetry Of Heterogeneous Alloys]. *Zh. analit. khimii*. [J. Anal. Chem], 2017. vol. 72. no 2. pp. 167-169. doi: 10.7868/S0044450216120082 (in Russian).
51. Rostova M.Y., Rublinetskaya Y.V., Rasshchepkina N.A., Moshchenskaya E.Y. [Equation of the calibration curve in local chronopotentiometry of eutectic alloys]. *XXI Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii: tezisy dokl.* [XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: abstracts of reports]. Saint Petersburg, 2019, p. 375 (in Russian).
52. Moshchenskaya E.Y., Rostova M.Y., Rublinetskaya Y.V. [Modeling of composition-temperature and composition-current diagrams for the aluminum-silicon system]. *IV Vserossiiskoi konf. "Khimiia i khimicheskaja tehnologija: dostizhenia i perspektivy": tez. dokl.* [IV All-Russian Conf. "Chemistry and chemical technology: achievements and prospects": abstract report]. 2018, pp. 130.1-130.5 (in Russian).
53. Moshchenskaya E.Y., Stifatov B.M. [Modeling of "composition-temperature" and "composition-activity, activity coefficient" diagrams for the "aluminum-silicon" system]. *Matematicheskoe modelirovanie v estestvennyh naukah* [Mathematical modeling in natural sciences]. 2021. vol. 1. pp. 12-14 (in Russian).
54. Moshchenskaya E.Y., Stifatov B.M. [Modeling composition-property diagrams for aluminum-silicon diagrams]. *Zhurn. Sib. fed. Un-ta. Seriya: Himija*. [J. Sib. Fed. University. Series: Chemistry], 2023, vol. 16, no. 1, pp. 107-115 (in Russian).

Интервальные оценки суммарного содержания антиоксидантов при разных способах проведения анализа

В.И. Вершинин

ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,
Российская Федерация, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

Адрес для переписки: Вершинин Вячеслав Исаакович. E-mail: vyvershinin@yandex.ru

Поступила в редакцию 06 декабря 2023 г., после доработки – 04 января 2024 г.

Определение суммарного содержания (c_z) однотипных аналитов, выраженного в пересчете на стандартное вещество X_{st} – широко применяемая, но метрологически некорректная измерительная процедура, ведущая к большим систематическим погрешностям (неопределенности типа В). Альтернативой является интервальная оценка c_z (В.И. Вершинин и соавт., 2016), не требующая пересчета на X_{st} и намного меньше, чем интегральные показатели, зависящая от природы и соотношения компонентов искомой группы, присутствующих в пробе. Такие оценки применяют для определения суммарного содержания антиоксидантов (АО) в пищевых продуктах. Однако не ясно, как зависят эти оценки от выбора группового реагента и методики измерений. Чтобы найти ответ на этот вопрос, готовили и анализировали смеси АО с известными значениями c_z порядка 10^{-5} – 10^{-4} моль/л. Обобщенные сигналы измеряли спектрофотометрическим методом по методикам Фолина-Чокальтеу (ФЧ) и FRAP, а затем вычисляли и сопоставляли традиционные и интервальные оценки c_z . Для всех модельных смесей действительные значения c_z оказались в границах вычисленных интервалов, причем в случае ФЧ интервалы были шире и сдвинуты в сторону больших значений c_z . Методику FRAP модифицировали (выражение концентрации АО в моль-экв/л, уменьшение времени экспозиции, замена вспомогательного реагента), что сблизило коэффициенты чувствительности индивидуальных АО и втрое уменьшило относительную ширину интервалов. Модифицированную методику FRAP использовали для группового анализа вин, чайных настоев и соков. Получены и сопоставлены интервальные оценки c_z . Обсуждаются нерешенные проблемы и актуальные направления исследований в области интервальных оценок.

Ключевые слова: групповой анализ, пищевые продукты, общее содержание антиоксидантов, методика FRAP, методика Фолина-Чокальтеу, интегральные показатели, интервальные оценки.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 16-26

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.1.002

Interval estimates of total content of antioxidants for different analytical assays

V. I. Vershinin

Dostoevsky Omsk State University, 55a Mira Ave., Omsk, 644077, Russian Federation

Corresponding author: Viacheslav I. Vershinin, E-mail: vyvershinin@yandex.ru

Submitted 16 December 2023, received in revised form 04 January 2024

Determination of total content (c_z) of similar analytes recalculated to the standard substance X_{st} is a commonly used but metrologically incorrect measuring procedure leading to significant systematic errors (B-type uncertainty). Interval estimate c_z is an alternative method (V.I. Vershinin et al., 2016) not requiring recalculation to X_{st} and, in difference from calculating total indices, slightly depending on the nature and ratio of the sought group components present in the sample. Such estimates are used for evaluating total content of antioxidants (AO) in foodstuffs. However, the dependence of these estimates on the choice of group reagent and signal measuring procedure is uncertain. To address this question, model mixtures of AO with known c_z values ranging from 10^{-5} to 10^{-4} mol/L were prepared and examined. Generalized signals were measured spectrophotometrically using Folin-Ciocalteu (F-C) and FRAP assays, and traditional and interval estimates

of c_{Σ} were calculated and compared. The true values of c_{Σ} were within the respective intervals for all model mixtures; in case of F-C assay the intervals were wider and shifted towards higher c_{Σ} values. The FRAP procedure was modified by using AO-concentrations in mol-eq/L, reducing the reaction time and substituting the auxiliary reagent. This modification successfully leveled the sensibility coefficients of individual AOs and made the relative width of intervals three times as narrower. Modified FRAP assay was used for group analysis of wines, black tea infusions and juices. Corresponding interval estimates of c_{Σ} were obtained and compared. Unresolved issues and future research directions related to interval estimates are discussed.

Key words: group analysis, foodstuffs, total content of antioxidants, FRAP assay, Folin-Ciocalteu assay, total indices, interval estimates.

ВВЕДЕНИЕ

Суммарные содержания (c_{Σ}) однотипных органических соединений обычно определяют, не разделяя аналиты. Для этого измеряют обобщенный сигнал этих соединений (A_{Σ}), например, оптическую плотность при выбранной длине волны; строят градуировку по растворам стандартного вещества $X_{\text{ст}}$ и по ней находят интегральный показатель группового состава (ИП), например общий белок или фенольный индекс. Значения ИП (c^*) выражают в единицах концентрации $X_{\text{ст}}$. При правильном выборе $X_{\text{ст}}$ $c^* \approx c_{\Sigma}$ [1]. Однако оценка c_{Σ} в единицах измерения другой физической величины метрологически некорректна и ведет к большим систематическим погрешностям (неопределенность типа В) [2]. Относительные погрешности (δc) нередко составляют десятки и даже сотни процентов

$$\delta c = 100 (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma} \quad (1)$$

Проблема правильности результатов группового анализа особенно актуальна при определении суммарного содержания ЕТ-антиоксидантов в пищевых продуктах. В отличие от НАТ-антиоксидантов, ЕТ-антиоксиданты (например, флавоноиды) являются сильными восстановителями и связывают активные формы кислорода не за счет переноса протонов, а за счет переноса электронов [3]. Для оценки суммарного содержания ЕТ-антиоксидантов раствор пробы обрабатывают групповым реагентом-окислителем, что приводит к образованию окрашенных продуктов и формированию обобщенного сигнала. Результатами анализа являются интегральные показатели антиоксидантной активности (емкости), выраженные в пересчете на аскорбиновую кислоту, галловую кислоту, тролокс и др. Примерами могут быть показатели FRAP, TEAC, F-C, CUPRAC и другие (см. обзор [4]). Для единичной пробы разные показатели антиоксидантной активности не равны друг другу, а для совокупности проб зачастую не коррелируют друг с другом [5]. Значение любого ИП зависит не только от c_{Σ} и выбора $X_{\text{ст}}$, но и от природы и соотношения компонентов искомой группы, присутствующих в пробе. При переходе к другой пробе эти характеристики меняются, что и порождает неопределенность типа В, которую следует оценивать нестатистическими методами [2]. Это не мешает сопоставлять по значениям ИП суммарные содержания АО в однотипных объектах, например в разных образцах черного чая, так как

набор индивидуальных АО в этих образцах приблизительно постоянен [6]. Однако сопоставлять таким образом разнотипные объекты опасно, так как они могут содержать разные наборы АО. Та же причина мешает сопоставлять найденные в лаборатории значения c^* с нормативными значениями c_{Σ} . Очевидно, экспрессные и прецизионные методики измерения антиоксидантной активности не позволяют надежно контролировать суммарное содержание АО в пищевых продуктах. Нужны альтернативные способы, не требующие выражения результата анализа в единицах концентрации $X_{\text{ст}}$.

Одним из таких способов является расчет интервалов возможных значений c_{Σ} [7]. В отличие от ИП, при фиксированном значении c_{Σ} результат анализа, выраженный в интервальной форме, почти не зависит от природы и соотношения компонентов искомой группы, присутствующих в единичной пробе. Это повышает надежность оценки суммарного содержания АО, поэтому интервальные оценки используют в анализе пищевых продуктов [8, 9]. Однако не ясно, в какой степени эти оценки зависят от выбора группового реагента и способа измерения обобщенного сигнала. Не ясно также, как уменьшить относительную ширину интервала возможных значений c_{Σ} . Цель данного исследования - получить ответы на эти вопросы.

В ходе эксперимента анализировали модельные смеси ЕТ-антиоксидантов и пищевые продукты. Аналитические сигналы измеряли по двум методикам, часто применяемым в анализе пищевых продуктов, - по методике Фолина-Чокальтеу (ФЧ, F-C) [10] и по методике FRAP (ferric reducing antioxidant power) [11, 12]. Для каждой пробы находили интервалы возможных значений c_{Σ} , сопоставляя их между собой и с величиной соответствующего ИП. Ранее подобные исследования не проводились, в отличие от многочисленных работ, посвященных сопоставлению разных ИП [5, 6] или разных пищевых продуктов [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методики. Использовали 7 индивидуальных антиоксидантов ЕТ-типа, в основном полифенолов; а именно, кверцетин (КВ), рутин (РТ), катехол (КТ), резорцин (РЗ), а также галловую (ГК), аскорбиновую (АК) и феруловую (ФК) кислоты. Исходные растворы готовили по точным навескам реактивов х.ч. Рабочие растворы готовили в день употребления, разбавляя исходные бидистиллиро-

Таблица 1

Состав (c_{Σ} , мкМ и мкЭ) некоторых модельных смесей

Table 1

Composition of some model mixtures (c_{Σ} , $\mu\text{mol/L}$ and $\mu\text{mol-eq/L}$)

Номер смеси	c_i , мкМ					c_{Σ} , мкМ	c_{Σ} , мкЭ
	АК	ГК	КВ	КТ	РЗ		
1	23	12	12	0	0	47	142
2	45	43	0	0	0	88	219
3	0	43	48	0	0	91	369
4	23	0	24	28	0	75	222
5	0	43	24	0	25	92	299
6	23	23	0	14	25	85	193
7	45	12	24	14	12	107	298

ванной водой. Реактив Фолина-Чокальтеу (PanReas, Испания) перед анализом разбавляли в 10 раз дистиллированной водой. В методике FRAP применяли окислительный раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и *o*-фенантролин [11]; в части опытов *o*-фенантролин заменяли на дипиридил, при этом длину волны, при которой измеряли сигналы антиоксидантов, не меняли. Реакции, в которых антиоксиданты восстанавливали реагент-окислитель до окрашенных продуктов, проводили в водных растворах при 20–25 °С при pH 10.5 (ФЧ) и pH 3.5 (FRAP). Окислитель всегда вводили в большом избытке относительно АО. Сигналы измеряли через 60 или 10 минут после смешивания реагентов. Оптические плотности окрашенных растворов (A_{ip} или $A_{\Sigma p}$) измеряли при 765 нм (ФЧ) или 520 нм (FRAP) с помощью спектрофотометра КФК-3-01. Все опыты повторяли трижды, оптические плотности усредняли, вносили поправку на холостой опыт и, в случае необходимости, пересчитывали на значения, отвечающие кювете с толщиной слоя 1.00 см. Аддитивность сигналов при выбранной длине волны проверяли с помощью 3S-критерия, как описано в работе [14]. Для каждого АО строили два градуировочных графика; используя методику [10] (один из вариантов ФЧ) и методику [12] (один из вариантов FRAP). Методом наименьших квадратов рассчитывали линейные регрессии вида $A_{ip} = a + K_i c_{ip}$, где c_{ip} – концентрация *i*-го АО в конечном разбавлении, выраженная в мкмоль/л (далее мкМ) или в мкмоль-экв/л (далее мкЭ). Коэффициент K_i характеризует чувствительность определения *i*-го АО по данной методике. Полученные градуировки охватывали область от 1 до 20 мкМ. Коэффициенты линейной корреляции (r) и пределы обнаружения (c_{min}) рассчитывали по общеизвестным формулам.

Объекты анализа. Модельные смеси АО готовили, смешивая в мерной колбе рассчитанные объемы исходных растворов и доводя до метки бидистиллированной водой. Смеси содержали от 2 до 5 индивидуальных АО, соотношение их молярных концентраций в любой смеси не превышало 10 : 1. Было приготовлено более 20 смесей с известными значениями c_{Σ} . Примером могут быть 7 смесей, составы которых показаны в табл. 1. Для выражения c_{Σ} в мкЭ молярные концентрации компонентов

смеси умножали на число электронов, отдаваемых молекулой этого компонента групповому реагенту. Так, при использовании FRAP молекула АК теряет два электрона, а молекула ГК – три электрона, поэтому суммарная молярная концентрация АО в смеси № 2 составляет: $c_{AK} + c_{ГК} = 88$ мкМ, а суммарная нормальная концентрация АО в той же смеси равна $2 c_{AK} + 3 c_{ГК} = 219$ мкЭ.

Анализируемую смесь смешивали с реагентами и растворителем так, чтобы суммарное содержание АО в конечном разбавлении ($c_{\Sigma p}$) не превышало 10 мкМ. В большинстве случаев $c_{\Sigma p} = c_{\Sigma} / 10$. Образцы пищевых продуктов (торговые марки заменены условными номерами) приобретали в торговой сети г. Омска, чайные настои готовили по ISO 3103-2019. Вина и соки перед анализом разбавляли дистиллированной водой в 10, 20 или 100 раз. Результаты анализа смесей и пищевых продуктов выражали как в традиционной форме (в пересчете на ГК или АК), так и в виде интервалов возможных значений c_{Σ} ; в обоих случаях учитывали предварительное разбавление растворов. Относительные погрешности анализа модельных смесей рассчитывали по формуле (1). Результаты анализа разбавленных пищевых продуктов проверяли методом «введено–найдено», используя добавки разных индивидуальных АО.

Расчет интервалов. Основным источником погрешностей группового анализа является внутригрупповая селективность сигналов, т. е. различная чувствительность определения компонентов искомой группы [1]. Примененный в данной работе алгоритм [7] учитывает именно этот источник. Для интервальной оценки c_{Σ} надо: 1) измерить обобщенный сигнал компонентов искомой группы, присутствующих в данной пробе; 2) выявить минимальный (K_1) и максимальный (K_m) коэффициенты чувствительности при определении соединений искомой группы (независимо от их присутствия в данной пробе). Границы интервалов можно рассчитать по значению ИП [7-9], но в данной работе этот способ не применяли, а использовали более простую формулу (2):

$$A_{\Sigma p} / K_m \leq c_{\Sigma p} \leq A_{\Sigma p} / K_1. \quad (2)$$

Условиями применимости формулы (2) являются: выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера,

ненулевые значения K_1 для всех компонентов искомой группы, аддитивность сигналов, отсутствие матричных эффектов, статистическая незначимость случайных погрешностей (неопределенности типа А), а также некоторые другие условия, обычные для спектрофотометрического анализа [7]. По значениям $c_{\Sigma p}$, найденным по формуле (2) для предельно разбавленных (окрашенных) растворов, находили значения c_{Σ} , характеризующие нижнюю и верхнюю границы искомого интервала применительно к исходной пробе, при этом учитывали разбавление пробы в ходе анализа. Найденные интервалы возможных значений c_{Σ} выражали и по-другому – с указанием середины и полуширины этого интервала ($c_{\Sigma sp} \pm \Delta c$), аналогично традиционной записи доверительных интервалов. Следует учесть, что значения c^* , выраженные в пересчете на стандартные вещества, входящие в искомую группу, должны находиться в границах интервала возможных значений, но не обязательно в его середине.

Качество интервальных оценок характеризовали с помощью параметра W – отношения полуширины интервала возможных значений (Δc) к значению c_{Σ} , отвечающему середине этого интервала [7, 8]. Абсолютную ширину полученных интервалов ($2\Delta c$) сопоставляли с шириной доверительных интервалов, рассчитанных по Стьюденту ($n = 3, P = 0.95$) с учетом сходимости повторных измерений c^* по выбранной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ однокомпонентных модельных растворов. Обе методики дают хорошо воспроизводимые аналитические сигналы ($S_r < 0.03$). Оптические плотности растворов индивидуальных АО, измеренные по методике FRAP, были приблизительно аддитивны (отклонения от аддитивности при большом избытке окислителя статистически незначимы). Для методики ФЧ отклонения от аддитивности сигналов в ряде случаев были значимы, но малы по модулю – меньше

15 % от среднего значения суммарного сигнала. Во всех случаях градуировочные графики в координатах $A_i - c_i$ были прямолинейны ($r > 0.98$) вплоть до 10 мкМ. В области 10 - 20 мкМ градуировки начинают искривляться. Все графики проходят через начало координат (значения a незначимы). Аналогичные графики строили, выражая концентрации АО в мкЭ. Пределы обнаружения индивидуальных АО не превышают 1 мкМ, причем для большинства АО методика FRAP чувствительнее, чем ФЧ. Если концентрации АО измерять в мкМ, то по обеим методикам с наибольшей чувствительностью определяется кверцетин, а с наименьшей феруловая кислота (рис. 1, табл. 2).

В каждой колонке табл. 2 выделены шрифтом значения K_1 и K_m , использовавшиеся для расчета интервальных оценок. Внутригрупповая селективность сигналов для каждой методики характеризуется безразмерным параметром $T = K_m/K_1$. Видно, что внутригрупповая селективность сильнее проявляется в методике ФЧ ($T = 4.5$). Методика FRAP и особенно ее модифицированные варианты FRAP-1 и FRAP-2 имеют гораздо меньшую селективность.

Анализ модельных смесей. Определяя традиционным способом суммарное содержание АО в модельных смесях известного состава, его выражали в пересчете на галловую кислоту (ФЧ) или на аскорбиновую кислоту (FRAP), что приводило к меньшим (по модулю) систематическим погрешностям, чем применение других стандартов. Результаты анализа некоторых модельных смесей (значения c^*) приведены в табл. 3. Нумерация смесей во всех таблицах совпадает. Погрешности анализа остальных модельных смесей были примерно такими же, как погрешности анализа смесей №№ 1 - 7. Суммарные содержания АО определялись с хорошей сходимостью ($S_r < 0.03$). Однако для обеих методик пересчет обобщенных сигналов на X_{Σ} приводил к неправильным результатам группового анализа, хотя по отдельности те же АО определялись

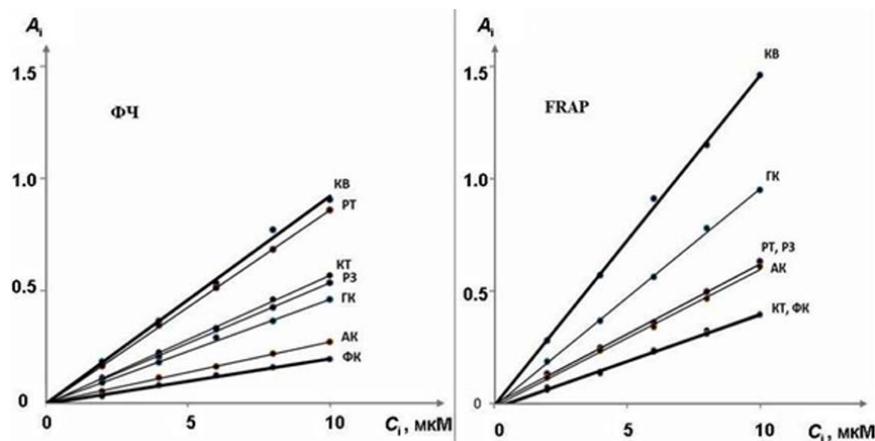


Рис. 1. Градуировочные графики для определения молярных концентраций индивидуальных АО (C_i , мкМ) по методикам ФЧ (слева) и FRAP (справа)

Fig. 1. Calibration dependences for determining molar concentrations of individual antioxidants (c_i , $\mu\text{mol/L}$) using F-C (left) and FRAP (right) assays

Таблица 2

Коэффициенты чувствительности для определения индивидуальных АО по разным методикам и при разных способах представления концентраций

Table 2

Sensitivity coefficients for determining individual antioxidants using different assays with various ways of expressing concentrations

АО	$10^3 K_i, \text{ мкМ}^{-1}$		$10^3 K_i, \text{ мкЭ}^{-1}$	
	ФЧ	FRAP	FRAP-1	FRAP-2
KB	90.5	146.3	29.3	17.1
PT	86.5	62.4	15.6	19.1
KT	56.4	40.8	20.4	17.6
PЗ	54.4	62.0	31.0	16.9
ГК	46.3	97.2	32.4	23.1
АК	27.2	60.4	30.2	20.4
ФК	20.1	40.0	40.0	24.2
<i>T</i>	4.5	3.7	2.6	1.4

правильно ($\pm 5\%$). Методика ФЧ обычно давала сильно завышенные результаты, а методика FRAP – завышенные или заниженные, смотря по составу смеси. Систематические погрешности группового анализа намного превышали уровень случайных

погрешностей и отклонений от аддитивности. Для отдельных смесей систематические погрешности по модулю достигали 60 % (ФЧ) и 35 % (FRAP). Меньшая точность методики ФЧ по сравнению с FRAP объясняется большей внутригрупповой селективностью аналитических сигналов.

Интервальные оценки суммарного содержания АО в модельных смесях. В табл. 4 приведены интервалы возможных значений c_{Σ} (в мкМ), рассчитанные по значениям K_i и K_m . Одновременно рассчитывали относительную ширину каждого интервала (W).

Как видно из табл. 4, интервалы, полученные по методике ФЧ, сдвинуты в сторону больших значений c_{Σ} . Относительная ширина интервалов зависит от выбора методики, но не зависит от состава пробы и суммарного содержания антиоксидантов. Несложные алгебраические преобразования формулы (2) позволили нам установить зависимость W от параметра T , характеризующего внутригрупповую селективность сигналов:

$$W = (T - 1) / (T + 1) \quad (3)$$

Полученные в эксперименте значения W приближительно равны значениям W , вычислен-

Таблица 3

Результаты и погрешности определения суммарного содержания АО в модельных смесях в пересчете на молярные концентрации стандартных веществ

Table 3

Results and the errors of determining total content of antioxidants in model mixtures recalculated to molar concentrations of standard substances

Номер смеси	$C_{\Sigma}, \text{ мкМ}$	ФЧ		FRAP	
		Найдено, мкМ	δс, % отн	Найдено, мкМ	δс, % отн
1	47	62.0 ± 1.8	32	45 ± 2	- 4
2	88	59.1 ± 0.8	- 33	66 ± 3	- 25
3	91	133 ± 3	46	112 ± 3	21
4	75	110 ± 6	47	73 ± 2	- 3
5	92	138 ± 3	50	106 ± 4	14
6	85	99 ± 2	16	89 ± 5	5
7	107	116 ± 3	21	95 ± 5	- 11

Таблица 4

Интервальные оценки суммарного содержания АО в модельных смесях, полученные по методикам ФЧ и FRAP с использованием молярных концентраций

Table 4

Interval estimates of total content of antioxidants in model mixtures obtained employing F-C and FRAP assays using molar concentrations

Номер смеси	$c_{\Sigma}, \text{ мкМ}$	A_{Σ}		Интервальные оценки $c_{\Sigma}, \text{ мкМ}$		W	
		ФЧ	FRAP	ФЧ	FRAP	ФЧ	FRAP
1	47	0.288	0.272	32 – 143	19 – 68	0.63	0.56
2	88	0.274	0.399	30 – 136	27 – 99	0.64	0.57
3	91	0.617	0.676	68 – 307	46 – 169	0.64	0.57
4	75	0.510	0.440	56 – 254	30 – 110	0.64	0.57
5	92	0.640	0.640	71 – 318	44 – 160	0.63	0.57
6	85	0.459	0.537	51 – 229	37 – 134	0.64	0.57
7	107	0.538	0.574	60 – 268	39 – 143	0.63	0.57

ным для той же методики по формуле (3). Судя по относительной ширине интервалов, методика FRAP дает несколько лучшие оценки суммарного содержания АО, чем методика ФЧ, это отмечали и другие авторы. Однако в обоих случаях абсолютная ширина интервала возможных значений c_{Σ} на порядок и более превышает ширину доверительных интервалов, рассчитанных по формуле Стьюдента и приведенных в табл. 3. Этого и следовало ожидать: в отличие от элементного и молекулярного анализа, систематические погрешности группового анализа обычно намного превышают уровень случайных погрешностей, особенно при использовании ИП [15]. Поэтому традиционное выражение суммарных содержаний АО в виде узких доверительных интервалов, не учитывающих систематические погрешности, ведет к переоценке реальной точности группового анализа. С другой стороны, интервальные оценки, полученные с применением FRAP и особенно ФЧ, представляются слишком широкими. Частичное перекрытие, а иногда и полное наложение интервалов, характеризующих разные объекты анализа, мешают сопоставлять эти объекты по суммарному содержанию АО. Очевидно, для широкого применения интервальных оценок следует оптимизировать соответствующие методики группового анализа. Способы оптимизации таких методик детально обсуждаются в монографии [16]. Параметром оптимизации может быть либо относительная ширина интервалов (W), либо параметр $T = K_m / K_1$.

Оптимизация методики FRAP. При прочих равных условиях чувствительность определения любого антиоксиданта-восстановителя зависит от числа электронов (m), отдаваемых молекулой АО групповому реагенту-окислителю. Применение нормальных концентраций снижает чувствительность определения многоэлектронных АО (например, КВ), не меняя чувствительности определения одноэлектронных АО, например, ФК (рис.2). Внутригрупповая селективность снижается, а точность оценки в виде

ИП повышается [12]. Этот прием довольно часто используют при определении суммы антиоксидантов [3, 4]. Мы применили его для расчета интервальных оценок. К сожалению, химизм взаимодействия антиоксидантов с реагентом Фолина-Чокальтеу недостаточно изучен, значения m точно не известны; поэтому применять нормальные концентрации для оптимизации этой методики мы не могли. Напротив, для методики FRAP значения m известны, их неоднократно определяли разными способами [11, 17 и др.]. Судя по литературным данным, для КВ m равно 5, для РТ – 4, для ГК – 3, для КТ, РЗ и АК – 2, а для ФК – 1. Используя эти значения m , мы выражали суммарные содержания АО в модельных смесях в виде нормальных концентраций (табл.1, последний столбец). Пример соответствующего расчета приведен в начале статьи.

Переход к новым градуировкам изменил как коэффициенты K_1 и K_m так и их соотношение (табл. 2). В новых координатах с наименьшей чувствительностью определяется рутин, с наибольшей – феруловая кислота. Методика, аналогичная методике FRAP, но нацеленная на расчет нормальных концентраций, далее обозначается как методика FRAP-1. Переход к FRAP-1 снизил параметр T с 3.7 до 2.6 единиц, что уменьшило относительную ширину интервалов с 0.57 до 0.44. Степень наложения интервалов для разных смесей также уменьшилась. При этом действительные значения c_{Σ} , выраженные в мкЭ, во всех случаях оставались внутри соответствующих интервалов (табл. 5).

Применение нормальных концентраций снизило, но не полностью устранило внутригрупповую селективность сигналов, поскольку ее формируют не только различия в стехиометрии взаимодействия АО с групповым реагентом, но и другие факторы. Известно, что при использовании методики FRAP индивидуальные АО реагируют с ионами Fe^{3+} с разной скоростью [18]. Кроме того, некоторые АО через 20 - 30 мин после начала реакции вступают

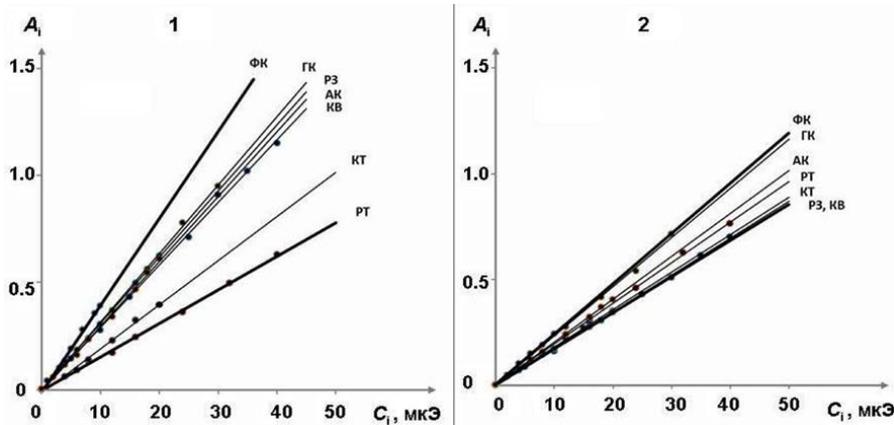


Рис. 2. Градуировочные графики для определения нормальных концентраций АО (c_i , мкЭ) в однокомпонентных растворах по методике FRAP до (1) и после (2) ее модификации

Fig. 2. Calibration dependences for determining normal concentrations of individual antioxidants (C_i , $\mu\text{mol-eq/L}$) in single-component solutions using FRAP assay before (1) and after (2) its modification

Таблица 5

Интервальные оценки содержания АО в модельных смесях, полученные с помощью нормальных концентраций по методике FRAP до (1) и после (2) ее модификации

Table 5

Interval estimates of total content of antioxidants in model mixtures obtained using normal concentrations according to FRAP assay before (1) and after (2) its modification

Номер смеси	c_{Σ} , мкЭ	A_{Σ}	Интервальные оценки c_{Σ} , мкЭ		W	
			1	2	1	2
1	142	0.272	68 – 174	112 – 161	0.44	0.18
2	219	0.399	100 – 256	165 – 236	0.44	0.19
3	369	0.676	169 – 433	279 – 400	0.44	0.18
4	222	0.440	110 – 282	182 – 260	0.44	0.18
5	299	0.640	160 – 410	264 – 378	0.44	0.18
6	193	0.537	134 – 344	222 – 318	0.44	0.18
7	298	0.574	143 – 368	239 – 340	0.44	0.17

во вторичные реакции, увеличивающие или уменьшающие их сигналы [19]. На формирование сигнала влияет и природа железосвязывающего реагента [20], и присутствие посторонних веществ [21]. В ходе настоящего исследования методику FRAP модифицировали, заменяя о-фенантролин дипиридиллом и сокращая время экспозиции до 10 мин. В новой методике (далее FRAP-2), как и в методике FRAP-1, использовали нормальные концентрации. Более подробно эта методика изложена в статье [8].

Переход к методике FRAP-2 привел к уменьшению параметра T до 1,4, а относительной ширины интервалов до $W = 0,18$. Следует отметить, что после модификации методики сходимость измерения сигналов несколько ухудшилась ($S_r \approx 0,05$), но на интервальные оценки c_{Σ} это не повлияло. Методику FRAP-2 в дальнейшем применяли для группового анализа пищевых продуктов.

Анализ пищевых продуктов. Анализ вин, чайных настоев и других пищевых продуктов проводили после их предварительного разбавления, но в табл.6 результаты анализа приведены в пересчете на исходный (неразбавленный) продукт. Соответствующие значения c^* входят в интервалы возможных значений c_{Σ} . Значения c^* по порядку

величины соответствуют данным других исследователей, применявшим разные варианты FRAP в анализе аналогичных продуктов [9, 12, 22 и др.]. Так, по данным [23] суммарное содержание АО в красных сухих винах в среднем составляет 12,3 миллимоль-экв/л (в пересчете на ГК). По нашим данным (5 образцов) суммарное содержание АО в красных сухих винах находится в пределах от 5 до 22 миллимоль-экв/л.

Судя по данным, приведенные в табл. 6, результаты группового анализа пищевых продуктов по методике FRAP-2, выраженные в пересчете на АК, лежат примерно посередине соответствующих интервалов. Это не случайно, чувствительность определения АК по этой методике примерно равна полусумме K_1 и K_m , поэтому выбор АК в качестве стандарта минимизирует систематические погрешности анализа [1].

Анализ тех же пищевых продуктов по методике ФЧ приводил к гораздо более высоким значениям c^* и сильному сдвигу интервалов в сторону больших c_{Σ} . Ту же закономерность наблюдали и в анализе модельных смесей (см. табл. 3), но в анализе пищевых продуктов она проявляется сильнее. Для вин метод ФЧ приводит к значениям c^* , которые превышают

Таблица 6

Результаты анализа некоторых пищевых продуктов по методике FRAP-2 в пересчете на АК и в виде интервальных оценок

Table 6

Results of analysis of some foodstuffs by FRAP-2 method recalculated on ascorbic acid and as corresponding interval estimates

Продукт	Суммарное содержание АО, 10 ³ мкЭ		
	c^*	Интервальные оценки c_{Σ}	
Вино красное сухое, тип 1	22 ± 1	19 – 27	23 ± 4
Вино красное сухое, тип 2	9.4 ± 0.6	7.9 – 11.3	9.6 ± 1.7
Вино красное сухое, тип 3	5.6 ± 0.2	4.7 – 6.8	5.8 ± 1.1
Настой чая черного (листового), тип 1	3.9 ± 0.3	2.9 – 4.7	3.8 ± 0.9
Настой чая черного (листового), тип 2	3.1 ± 0.4	2.6 – 3.7	3.2 ± 0.6
Настой низкосортного черного чая, тип 3	0.83 ± 0.29	0.70 – 1.0	0.85 ± 0.15
Сок яблочный	0.44 ± 0.01	0.37 – 0.53	0.45 ± 0.07
Пиво светлое	0.28 ± 0.02	0.23 – 0.33	0.28 ± 0.05

Таблица 7

Проверка результатов анализа некоторых пищевых продуктов по методике FRAP-2 (способ «введено-найдено»)

Table 7

Verification of results of analysis of certain foodstuffs by FRAP-2 assay ("added-found" procedure)

Пищевой продукт	Добавка АО, мкЭ	Найдено в пересчете на АК, мкЭ			$\delta C_{д}, \%$	Интервальные оценки, мкЭ		
		без добавки	с добавкой	в добавке		без добавки	с добавкой	в добавке
Вино красное сухое, тип 4 (1:20)	114 (ГК)	360	461	101	- 11	346 - 491	442 - 627	96 - 136
	106 (РЗ)		479	119	12		449 - 637	103 - 146
	100 (КТ)		454	94	- 6		438 - 622	92 - 131
Настой чая черного тип 6 (1:10)	114 (ГК)	154	249	95	-17	113 - 160	215 - 305	98 - 139
	106 (РЗ)		250	96	-9		202 - 287	89 - 127
	100 (КТ)		256	102	2		199 - 283	86 - 123

значения c^* , полученные по методике FRAP, в 2 - 3 раза, тогда как для большинства модельных смесей это соотношение составляло 1.3 – 1.5. Дело в том, что в методике ФЧ на сигналы фенольных АО накладываются сигналы некоторых углеводов, белков и других слабых восстановителей, присутствующих в пищевых продуктах [10]. По-видимому, именно это обстоятельство приводит к сильно завышенным результатам анализа пищевых продуктов. Кроме того, применение методики ФЧ приводит к более широким интервалам ($W > 0.6$). Использовать их для сравнения однотипных продуктов нельзя: соответствующие интервалы почти полностью налагаются друг на друга. Напротив, при использовании методики FRAP-2 интервалы возможных значений c_{Σ} для пищевых продуктов являются довольно узкими ($W \approx 0.18$). По этим интервалам вполне можно отличать высокосортные виды пищевых продуктов от низкосортных или фальсифицированных. Надежно различать продукты близкого качества не удастся из-за частичного перекрытия интервалов.

Используя интервальные оценки в групповом анализе пищевых продуктов, надо принимать во внимание наличие примесей, связывающих АО (альбумины и др. [23]) или замедляющих взаимодействие АО с окислителем [24]. В чайных настоях ингибирующих примесей почти нет, но в винах они имеются (тарtrato и другие комплексанты). В присутствии комплексантов коэффициенты чувствительности при определении АО достоверно снижаются [25]. Чтобы снизить или полностью исключить влияние этого фактора на результаты группового анализа, надо сильно разбавлять пробу перед выполнением анализа [22], либо заранее определять коэффициенты K_1 и K_m в присутствии компонентов матрицы. Проводя анализ по методике FRAP-2, мы предварительно разбавляли красные сухие вина в 20 или в 100 раз, что практически снимало влияние комплексантов [25]. Продукты с низким содержанием комплексантов (соки, пиво, чайные настои) разбавляли в 10 раз.

Для подтверждения правильности интервальных оценок использовали метод «введено – найдено» (табл. 7). Независимо от того, какие именно индивидуальные АО добавляли в пищевые продукты, интервальные оценки суммарного содержания АО

в предварительно разбавленном продукте сдвигались примерно на значение введенной добавки, что подтверждает правильность этих оценок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что интервальные оценки суммарного содержания однотипных антиоксидантов в пищевых продуктах, как и значения интегральных показателей антиоксидантной активности (емкости), зависят от способов формирования и измерения обобщенного аналитического сигнала. В частности, относительная ширина интервалов зависит от природы группового и вспомогательного реагентов, времени экспозиции и способа представления суммарной концентрации АО. Это открывает возможность целенаправленной оптимизации методик группового анализа. Модификация методики FRAP позволила снизить внутригрупповую селективность сигналов АО (снижение T с 3.7 до 1.4), что и привело к уменьшению относительной ширины интервалов с $W = 0.56$ до $W \approx 0.18$. Естественно, снижение внутригрупповой селективности сигналов повышает и точность оценки c_{Σ} в пересчете на стандартное вещество. Однако несомненными преимуществами интервальных оценок остаются слабая зависимость оценки от природы присутствующих в пробе компонентов искомой группы, исключение субъективного выбора стандартного вещества, наглядное представление неопределенности результатов группового анализа и метрологическая корректность соответствующих методик.

Существуют проблемы, затрудняющие в настоящее время широкое применение интервальных оценок, в частности, для определения суммы ЕТ-антиоксидантов в пищевых продуктах. Можно назвать несколько нерешенных проблем.

1. Алгоритм [7] учитывает лишь один из факторов, определяющих интервальные оценки суммарных содержаний. А именно, внутригрупповую селективность сигналов. При определении суммы АО это наиболее значимый фактор, однако для правильной оценки c_{Σ} надо учитывать и другие факторы, особенно отклонения от аддитивности сигналов и матричные эффекты. В противном

- случае действительные содержания АО могут оказаться вне вычисленных интервалов.
- Даже без учета дополнительных факторов интервалы возможных значений c_x слишком широки. Необходимо снизить внутригрупповую селективность сигналов хотя бы до уровня $T = 1.2$, что позволит находить суммарное содержание однотипных аналитов с погрешностями, не превышающими 10 % отн.
 - Разработчики методик группового анализа находят коэффициенты K_1 и K_m по небольшим выборкам модельных соединений, а следовало бы использовать все или хотя бы наиболее распространенные компоненты каждой группы, выделенные с учетом их относительного содержания в объектах анализа [7, 16]. Чем большая выборка модельных соединений используется для поиска K_1 и K_m , тем надежнее интервальные оценки. При этом искомые группы аналитов не должны быть слишком обширными и внутренне неоднородными [15]. Так, вместо суммы всех антиоксидантов или суммы ЕТ-антиоксидантов лучше определять суммарные содержания АО, входящих в несколько сравнительно узких групп. В каждую из них должны входить АО, родственные по структуре и сходные по реакционной способности, но отличающиеся по этим признакам от других групп АО. Примером могут быть группы тиолов или антоцианов. Проблема в том, чтобы найти групповые реагенты, специфические для каждой такой группы и обеспечивающие примерно одинаковую чувствительность определения всех компонентов этой группы.
 - Использование нормальных (а не массовых или молярных) концентраций для расчета интервальных оценок позволяет более точно определять суммарное содержание однотипных реакционноспособных соединений, в частности ЕТ-антиоксидантов. Но от аналитиков нередко требуют найти не концентрацию, а массовую долю антиоксидантов! Чтобы рассчитать массовую долю, придется выбрать некоторый АО в качестве стандартного вещества, что приведет к потере перечисленных выше преимуществ интервальных оценок. Кроме того, для расчета нормальных концентраций надо знать стехиометрию взаимодействия всех аналитов с групповым реагентом, а она для многих методик (например, для методики ФЧ) недостаточно изучена.

Очевидно, для решения перечисленных проблем и развития системы интервальных оценок необходимы новые исследования. Их актуальность и практическая значимость не вызывают сомнений.

БЛАГОДАРНОСТИ

В проведении эксперимента и/или подготовке материалов для публикации принимали участие к.х.н. Н.С. Бриленок и студенты ОмГУ Е.В. Белова, М.В. Бахарева, И.С. Петракова и Л.С. Баженова. В обсуждении результатов исследования участво-

вала д.х.н. И.В. Власова. Всем им автор приносит глубокую благодарность.

ACKNOWLEDGMENTS

Dr. N.S. Brilenok, and students E.V. Belova, M.V. Bakhareva, I.S. Petrakova and L.S. Bazhenova participated in the experimental work or data processing and Prof. I.V. Vlasova took part in the discussion of the results of investigation. The author deeply thanks them all.

ЛИТЕРАТУРА

- Vershinin V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes // *Talanta*. 2015. V. 131, № 1. P. 293-300.
- EURACHEM/CITAC Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" Third Edition. QUAM. 2012 P 1. 138 p.
- Karadag A., Ozcelik B., Saner S. Review of methods to determine antioxidant capacities // *Food Anal. Methods*. 2009. V. 2. P. 41-60.
- Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds / R. Apak [et al.] // *Molecules*. 2007. № 12. P. 1496-1547.
- Analysis of antioxidant activities of common vegetables employing Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) and Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) assays: a comparative study / B. Ou [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* 2002. V. 50, № 11. P. 3122-3128.
- Определение галловой кислоты, катехина, эпикатехина и кофеина в экстрактах черного чая / Мареева Д.О. [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19, № 4. С. 323-330.
- Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Бриленок Н.С. Методология анализа неразделенных смесей. Интервальные оценки суммарного содержания однотипных аналитов // *Ж. аналит. химии*. 2016. Т. 71, № 4. С. 369-376.
- Определение суммарного содержания фенольных антиоксидантов в чае с применением разных вариантов метода FRAP / Цюпко Т.Г. [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 19, № 1. С. 143-151.
- Применение интервальных оценок суммарного содержания антиоксидантов для анализа соковой продукции методом CUPRAC с использованием системы Cu(II) – NC – PMM / Дамзина А.А. [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2023. Т.27, № 2. С.90-100.
- Singleton V.L., Orthofer R, Lamuela-Raventos R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substances by means of Folin-Ciocalteu reagent // *Methods Enzymol*. 1999. V. 299. P. 152-178.
- Benzie I.F.F., Strain J.J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay // *Anal. Biochem*. 1996. V. 239, № 1. P. 70-76.
- Определение суммарного содержания антиоксидантов методом FRAP / Т.Г. Цюпко [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15, № 3. С. 287-298.
- The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide / M.H. Carlsen [et al.] // *Nutritional J*. 2010. V. 9, № 3.
- Вершинин В.И., Власова И.В., Цюпко Т.Г. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей // *Методы и объекты хим. анализа*. 2010. Т. 5, № 4. С. 225-233.
- Вершинин В.И. Методологические аспекты группового анализа органических веществ // *Ж. аналит. химии*. 2023. Т. 78, № 2. С.129-143.

16. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однопипных веществ (теория интегральных показателей). Омск: ОмГУ, 2016. 288 с.
17. Зиятдинова Г.К., Низамова А.М., Будников Г.К. Гальваностатическая кулонометрия в анализе природных полифенолов и ее применение в фармации // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 11. С. 1202-1206.
18. Pulido R., Bravo L., Saura-Calixto F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified FRAP assay // *J. Agric. and Food Chem.* 2000. V. 48, № 8. P. 3396-3402.
19. Параметры антиоксидантной активности соединений: относительная антиоксидантная активность чая / Анисимович И.П. [и др.]. // Научные ведомости. Серия "Естественные науки". 2010. Т. 80, № 9. С. 104-110.
20. Comparative evaluation of Fe(III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the presence of phenanthroline, batho-phenanthroline, tripyridyltriazine (FRAP), and ferricyanide reagents / Berker K. [et al.] // *Talanta*. 2007. V. 72, № 3. P. 1157-1165.
21. Тарасов А.В., Заворохина Н.В., Чугунова О.В. Исследование потенциально мешающих веществ при потенциометрическом определении антиоксидантной активности в пищевых системах // Техника и технология пищевых производств. 2023. № 3. С. 504-512.
22. Оценка антиоксидантной активности пищевых продуктов с применением индикаторной системы на основе фенантролиновых комплексов железа / Т.Г. Цюпко [и др.] // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2011. № 5-6. С. 84-87
23. Simonetti P., Pietta P., Testolin G. Polyphenol content and total antioxidant potential of selected Italian wines // *J. Agric. Food Chem.* 1997. V. 45, № 4. P. 1152-1155.
24. Ziyatdinova G., Nizamova A., Budnikov H. Novel coulometric approach to evaluation of total free polyphenols in tea and coffee beverages in presence of milk proteins // *Food Anal. Meth.* 2011. V. 4, № 3. P. 334-340.
25. Бриленок Н.С., Вершинин В.И., Бахарева М.В. Оценка антиоксидантной активности полифенолов по методу FRAP в присутствии комплексантов // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 3. С. 209-217.
7. Vershinin V.I., Isachenko N.A., Brilenok N.S. Methodology of analysis of unseparated mixtures: Interval estimates of the total concentrations of similar analytes. *J. Anal. Chem.*, 2016. vol. 71, no. 4, pp. 351-358. doi: 10.1134/S1061934816040080.
8. Tsytko T.G., Brilenok N.S., Guschaeva K.S., Vershinin V.I. [Determination of the total phenol antioxidants content in tea samples using different variations of FRAP assay]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 143-151. doi: 10.15826/analitika.2019.23.1.011. (in Russian).
9. Damzina A.A., Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. [Application of interval estimations of the total content of antioxidants for the analysis of juice products by the CUPRAC method using the Cu(II) – NC–PMM system]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2023, vol. 27, no 2, pp. 90-100. doi:10.15826/analitika.2023.27.2.002. (in Russian).
10. Singleton V.L., Orthofer R, Lamuela-Raventos R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substances by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.*, 1999, vol. 299, pp. 152-178.
11. Benzie I.F.F., Strain J.J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Anal. Biochem.*, 1996. vol. 239, no. 1, pp. 70-76.
12. Tsytko T.G., Petrakova I.S., Brilenok N.S. Nikolaeva N.A., Chuprinina D.A. [Determination of total content of antioxidants by frap assay]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2011, vol. 15, no 3, pp. 287-298. (in Russian).
13. Carlsen M.H., Halvorsen B.L., Holte K., Bohn S.K., Dragland S., Sampson L., Willey C., Senoo H., Umezono Y., Sanada C., Barikmo I., Berhe N., Willett W.C., Phillips K.M., Jacobs D.R., Blomhoff R. The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide. *Nutr J.*, 2010. vol. 9, no. 3. doi: 10.1186/1475-2891-9-3.
14. Vershinin V.I., Vlasova I.V., Tsytko T.G. [Detection of deviations from additivity in spectrophotometric analysis of unseparated mixtures]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza [Methods and objects of chemical analysis]*, 2010, vol. 5, no. 4, pp. 225-233. (in Russian).
15. Vershinin V.I. Methodological aspects of group analysis of organic substances. *J. Anal. Chem.*, 2023, vol. 78, no. 2, pp. 174-186. doi: 10.31857/S0044450223020147.
16. Vershinin V.I. *Opredelenie summarnogo sodержaniia odnotipnykh veshchestv (teoriia integral'nykh pokazatelei) [Determination of the total content of the similar substances (the theory of total indices)]*. Омск: Publishing house OmSU, 2016. 288 p. (in Russian).
17. Ziyatdinova G.K., Nizamova A.M., Budnikov G.K. Galvanostatic coulometry in the analysis of natural polyphenols and its use in pharmacy. *J. Anal. Chem.*, 2010. vol. 65, no. 11, pp. 1176-1180. doi: 10.1134/S1061934810110146.
18. Pulido R., Bravo L., Saura-Calixto F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified FRAP assay. *J. Agric. and Food Chem.*, 2000, vol. 48, no. 8, pp. 3396-3402. doi: 10.1021/jf9913458.
19. Anisimovich I.P., Deineka V.I., Deineka L.A., Frolov P.A., Mjasnikova P.A. [Antioxidant activity parameters of the substances: relative antioxidant activity of tea]. *Nauchnie ведомosti. Serija Estestvennie nauki [Scientific records. Natural sciences]*, 2010. vol. 80, no 9, pp. 104-110. (in Russian).
20. Berker K.I., Guclu K., Tor I., Apak R. Comparative evaluation of Fe(III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the presence of phenanthroline, batho-phenanthroline, tripyridyltriazine (FRAP), and ferricyanide reagents. *Talanta*, 2007. vol. 72, no. 3, pp. 1157-1165. doi:10.1016/j.talanta.2007.01.019.
21. Tarasov A.V., Zavorokhina N.V., Chugunova O.V. [Potential interfering substances and potentiometric antioxidant activity

REFERENCES

- Vershinin V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. *Talanta*, 2015. vol. 131, no. 1, pp. 293-300. doi: 10.1016/j.talanta.2014.07.102.
- EURACHEM/CITAC Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" Third Edition. QUAM. 2012P1. 138 p.
- Karadag A., Ozelcik B., Saner S. Review of methods to determine antioxidant capacities // *Food Anal. Methods*, 2009. V. 2. P. 41-60. doi: 10.1007/s12161-008-9067-7.
- Apak R., Guclu K., Demirata B., Ozyrek M., Celic S.E., Bektaolu B., Berker K.I., Ozyurt D. Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds. *Molecules*, 2007, vol. 12, no. 7, pp. 1496-1547.
- Ou B., Huang D., Hampsch-Woodill M., Flanagan J.A., Deemer E.K. Analysis of antioxidant activities of common vegetables employing Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) and Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) assays: a comparative study. *J. Agric. Food Chem.*, 2002. vol. 50, no. 11, pp. 3122-3128. doi: 10.1021/jf0116606.
- Mareeva D.O., Tsytko T.G., Milevskaia V.V., Temerdashev A.Z. [HPLC determination and estimation of gallic acid, catechin, caffeine and epicatechin content in black tea extracts]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2015, vol. 19, no. 4, pp. 323-330 doi: 10.15826/analitika.2015.19.4.011. (in Russian).

- tests in food systems]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv [Food Processing: Techniques and Technology]*, 2023, no. 3. pp. 504-512. doi: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-3-2452>. (in Russian).
22. Tsupko T.G., Chuprinina D.A., Nikolaeva N.A., Voronova O.B., Temerdashev Z.A. [Evaluation of antioxidant activity of foodstuffs using of indicator system based on phenanthroline complexes of iron]. *Izvestiya vuzov. Pishchevaia promyshlennost' [Proceedings of the universities. food processing industry]*, 2011, no. 5-6, pp. 84-87. (in Russian).
23. Simonetti P., Pietta P., Testolin G. Polyphenol content and total antioxidant potential of selected Italian wines. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45, no. 4, pp. 1152–1155. doi: <https://dx.doi.org/10.1021/jf960705d>
24. Ziyatdinova G., Nizamova A., Budnikov H. Novel coulometric approach to evaluation of total free polyphenols in tea and coffee beverages in presence of milk proteins. *Food Anal. Meth.*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 334-340. doi:10.1007/s12161-010-9174-0
25. Brilenok N.S., Vershinin V.I., Bakhareva M.V. [Evaluation of polyphenols antioxidant capacity in the presence of complexants by FRAP assay] *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2016, vol. 20, no. 3, pp. 209-217. doi: 10.15826/analitika.2016.20.3.004. (in Russian).
21. Tarasov A.V., Zavorokhina N.V., Chugunova O.V. Potential interfering substances and potentiometric antioxidant activity tests in food systems. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023. № 3. P. 504-512 (in Russian). doi: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-3-2452>
22. Tsupko T.G., Chuprinina D.A., Nikolaeva N.A., Voronova O.B., Temerdashev Z.A. Evaluation of antioxidant activity of foodstuffs using of indicator system based on phenanthroline complexes of iron / *Izvestiya vuzov. Pishchevaia promyshlennost' [Proceedings of the universities. food processing industry]*. 2011. no. 5-6, pp. 84-87 (in Russian).
23. Simonetti P., Pietta P., Testolin G. Polyphenol content and total antioxidant potential of selected Italian wines. *J. Agric. Food Chem.* 1997. vol. 45, no. 4, pp. 1152–1155.
24. Ziyatdinova G., Nizamova A., Budnikov H. Novel coulometric approach to evaluation of total free polyphenols in tea and coffee beverages in presence of milk proteins // *Food Anal. Meth.* 2011. vol. 4, no. 3, pp. 334-340.
25. Brilenok N.S., Vershinin V.I., Bakhareva M.V. Evaluation of polyphenols antioxidant capacity in the presence of complexants by FRAP assay // *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2016, vol. 20, no. 3, pp. 209-217 (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2016.20.3.004

Логистическая регрессия для аппроксимации результатов газохроматографического анализа термически нестабильных соединений

***И.Г. Зенкевич, D.S. Morocho Zambrano**

ФГАО ВО «Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии»
Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26

*Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 27 декабря 2023 г., после доработки 22 января 2024 г.

Закономерности и особенности газохроматографического анализа термически нестабильных соединений рассмотрены на примере реакционной смеси продуктов свободнорадикального хлорирования изопропилбензола (кумола). Главный ее компонент – (1-метил-1-хлорэтил)бензол оказывается наименее стабильным и при температурах испарителя хроматографа до 300 °С в результате дегидрохлорирования частично превращается в α -метилстирол – единственный продукт его термической деструкции. Тем не менее, результаты работы подтверждают, что газохроматографический анализ хлоралкиларенов, даже содержащих атомы хлора у третичных атомов углерода в «бензильных» относительно ароматической системы положениях, возможен практически без их разложения при температурах испарителя до 200 °С. Предлагаемый принцип контроля термической стабильности анализов может быть рекомендован для других образцов, содержащих потенциально нестабильные компоненты.

Показано, что разложение термически нестабильных компонентов образцов не может быть выявлено по результатам их газохроматографического анализа с использованием капиллярных колонок в результате рассмотрения вариаций абсолютных площадей их пиков. Это возможно лишь с использованием относительных площадей, вычисляемых по отношению к термически стабильным соединениям. Зависимости относительных площадей пиков нестабильных компонентов от температуры (убывающие), как и продуктов их деструкции (возрастающие), характеризуются наличием двух пределов. Нижние температурные пределы соответствуют истинным содержаниям нестабильных соединений или продуктов их разложения в образцах, а верхние – составу образцов при гипотетически полной деструкции подобных компонентов. Такие зависимости могут быть аппроксимированы уравнением логистической регрессии, но только при условии выполнения газохроматографического анализа при дозировании проб в капиллярные колонки с достаточно большим делением потока (ориентировочно, не менее 10 : 1). При меньших делениях потока температурные зависимости площадей пиков нестабильных компонентов и продуктов их превращений сильно искажены эффектами дискриминации состава проб, что делает невозможным аппроксимацию данных с использованием логистической регрессии.

Ключевые слова: Изопропилбензол, свободнорадикальное хлорирование, термическая нестабильность продуктов, газохроматографический анализ, логистическая регрессия, дискриминация состава проб.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 27-37

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.1.003

Logistic regression in approximation of the results of gas chromatographic analysis of thermally unstable compounds

***I.G. Zenkevich, Daniela Sellenne Morocho Zambrano**

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry,
26 Universitetski Ave., St. Petersburg, 198504, Russian Federation

*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Submitted 27 December 2023, received in revised form 22 January 2024

Regularities and peculiarities of gas chromatographic analysis of thermally unstable compounds were considered on the example of mixture of the reaction products of isopropylbenzene (cumene) free-radical chlorination. The principal constituent in this mixture is (1-chloro-1-methylethyl)benzene, which has the lowest thermal stability, and is partially converted to α -methylstyrene, the only product of its thermal destruction at the chromatograph injector temperatures up to 300 °C. Nevertheless, the results of the study confirms that the gas chromatographic analysis of chloroalkylarenes is possible without their decomposition with the injector temperatures up to 200 °C, even if the analytes contain chlorine atoms at the tertiary carbon atoms and in the "benzylic" positions relative to the aromatic fragment. Similar control of thermal stability of analytes can be recommended for other samples contained potentially unstable constituents.

It is shown that thermal decomposition of thermally unstable constituents of samples cannot be revealed from the results of gas chromatographic analysis with capillary columns using variations of their absolute peak areas. Such task can be solved only by using relative peak areas calculated in respect to thermally stable compounds. The dependencies of relative peak areas of unstable constituents vs. temperature (descending), as well as those of their decomposition products (ascending) are characterized by presence of two limits. Low temperature limits correspond to the real content of unstable constituents or their decomposition products in the samples, while the upper limits – to the composition of such samples at their hypothetically complete destruction. Such dependencies can be approximated by logistic regression equation if sampling into capillary columns is carried out at relatively high split ratios (approx. not less than 10 : 1). At lower split ratios the temperature dependencies of peak areas of unstable constituents and products of their transformation are strongly distorted by so-called sample's composition discrimination effects that make impossible data approximation using logistic regression.

Keywords: Isopropylbenzene, free-radical chlorination, thermal instability of products, gas chromatographic analysis, logistic regression, discrimination of samples' composition.

ВВЕДЕНИЕ

Термическая нестабильность аналитов является одним из главных ограничений хроматографических методов разделения. Значительная часть так называемых артефактов (непредсказуемых аномалий результатов хроматографического анализа) обусловлена именно нестабильностью аналитов [1, 2]. В газовой хроматографии ее основными причинами оказываются термическое разложение аналитов в нагретом испарителе или колонке [3], либо их взаимодействие с другими компонентами проб (см., например, [4]), а в высокоэффективной жидкостной хроматографии – их взаимодействие с компонентами элюента (прежде всего – гидролиз; см., например, [5]). Термической нестабильностью в условиях газохроматографического анализа характеризуются соединения самой разнообразной химической природы. Для природного сесквитерпеноида гермакрона отмечено протекание 3,3'-сигматропной перегруппировки Коупа с образованием элеменона [6], зарегистрировано разложение α -ацетомолочной кислоты с образованием ацетона и диацетилла [7], такие алкалоиды как атропин и скополамин нестабильны в условиях газохроматографического анализа [8]. На уровне не отдельных аналитов, а классов соединений нестабильны моноалкиловые эфиры фталевой кислоты [9], незамещенные гидразоны карбонильных соединений [10], продукты частичного гидролиза тетраэтоксисилана [11], диазкарбонильные соединения [12] и другие.

Предотвратить термическое разложение аналитов в хроматографической системе практически невозможно. Иногда, правда, удается оценить границы температурной стабильности таких соединений с тем, чтобы во время анализа не выходить за их пределы. Так, было показано, что для предотвра-

щения разложения диазкарбонильных соединений температура хроматографической колонки не должна превышать ~140 °C – температуру кипения этилдиазоацетата при атмосферном давлении без разложения [12]. Альтернативный (более трудоемкий) подход заключается в характеристике зависимостей площадей пиков термически нестабильных аналитов от температуры, $S(T)$. Это позволяет экстраполировать результаты анализа на низкие (разложением можно пренебречь) или, наоборот, высокие (область гипотетически полной деструкции) температуры. Такой подход оказался полезным при определении содержания примеси пропиленгликоля в пропиленкарбонате – потенциальном электролите для литиевых источников тока [4].

Поскольку число примеров термической нестабильности аналитов в условиях газохроматографического анализа велико, то выявление закономерностей и особенностей их определения – важная задача. Один из наиболее сложных случаев – обнаружение в составе образцов компонентов, которые могут быть продуктами деструкции других веществ. Для таких образцов необходимо установить, присутствовали ли подобные компоненты в их составе изначально, или же полностью образовались в процессе хроматографического анализа. В частности, это относится к продуктам региоселективных реакций свободнорадикального хлорирования алкилароматических углеводородов [13], часть из которых нестабильна в условиях газохроматографического разделения.

Настоящая работа посвящена характеристике стабильности/нестабильности продуктов свободнорадикального хлорирования изопропилбензола (кумола) в условиях газохроматографического разделения в зависимости от температуры испарителя хроматографа. Из продуктов монохлорирования кумола главным и, в то же время, наименее термически

стабильным является (1-метил-1-хлорэтил)бензол (продукт замещения атома водорода при третичном атоме углерода в «бензильном» положении), который в результате отщепления HCl превращается в (1-метилэтинил)бензол (α -метилстирол):

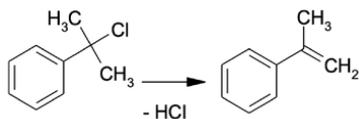


Схема 1: Образование α -метилстирола в результате термического разложения (1-метил-1-хлорэтил)бензола

Scheme 1: Formation of α -methylstyrene as a result thermal decomposition (1-methyl-1-chloroethyl)benzene

Термическую деструкцию этого компонента можно контролировать как непосредственно, так и по продукту его дегидрохлорирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализируемые образцы. Реакционную смесь продуктов свободнорадикального хлорирования кумола в полумикромасштабе готовили способом, использованным в работе [14]. К гетерогенной смеси 1 мл кумола (ХЧ, «для хроматографии») и 3 мл концентрированной соляной кислоты в течение 10–15 мин несколькими порциями при периодическом перемешивании и освещении лампой накаливания мощностью 300 Вт добавляли 290 мг (1.8 ммоль) перманганата калия («Реахим», Москва). Через 0.5 ч. после прибавления всего количества KMnO_4 к смеси добавляли 3 мл *n*-гептана (ХЧ, «Реахим», Москва), органический слой отделяли и сушили 1 г прокаленного сульфата магния. Для вычисления относительных площадей пиков к образцу в качестве внутреннего стандарта добавляли 300 мкл *n*-додекана, который при температурах испарителя хроматографа 150–300 °С термически стабилен.

Условия анализа. Газохроматографический анализ проводили на хроматографе «Хроматэк-Кристалл» 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и WCOT-колонкой с неподвижной фазой

BPX-1 (SGE Analytical Science, Австралия) длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм и толщиной пленки фазы 2.65 мкм в режиме программирования температуры от 70 до 150 °С со скоростью 5 град/мин. Газ-носитель азот, объемная скорость 3.6 мл/мин, линейная скорость 30.8 см/с, деление потока 1 : 10 и 1 : 5. Температура детектора 200 °С, температуру испарителя варьировали от 150 до 300 °С с шагом 50 °С. Пробы дозировали микрошприцем SGE-ХроматЭК вместимостью 10 мкл, объем проб 1.0 мкл. Для определения индексов удерживания продуктов хлорирования кумола параллельно проводили анализ раствора реперных *n*-алканов C_7 – C_{14} (все квалификации ХЧ «для хроматографии») в изопропиловом спирте («Криохром», СПб). Фрагмент хроматограммы реакционной смеси хлорирования кумола при температуре испарителя 300 °С приведен на рис. 1.

Аналогичным образом проанализированы продукты свободнорадикального хлорирования этилбензола и 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина), а также продукты присоединения к индену хлора (с образованием *цис*- и *транс*-1,2-дихлоринданов) и брома (*цис*- и *транс*-1,2-диброминданов). Однако для предотвращения чрезмерного увеличения объема текста эти результаты исключены из рассмотрения.

Обработка результатов. Для статистической обработки результатов и аппроксимации данных уравнениями логистической регрессии использовали ПО Excel (Microsoft Office 2010) и Origin (версии 4.1 и 8.1). Поскольку газохроматографический анализ проводили в режиме программирования температуры, то компоненты характеризовали линейными индексами удерживания (RI) [15]. В качестве источника справочных значений RI использовали базу данных [16] и публикацию [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор математической модели для аппроксимации данных. Предположим, что характеризуемый образец содержит компоненты А и В, причем компонент А термически нестабилен, а

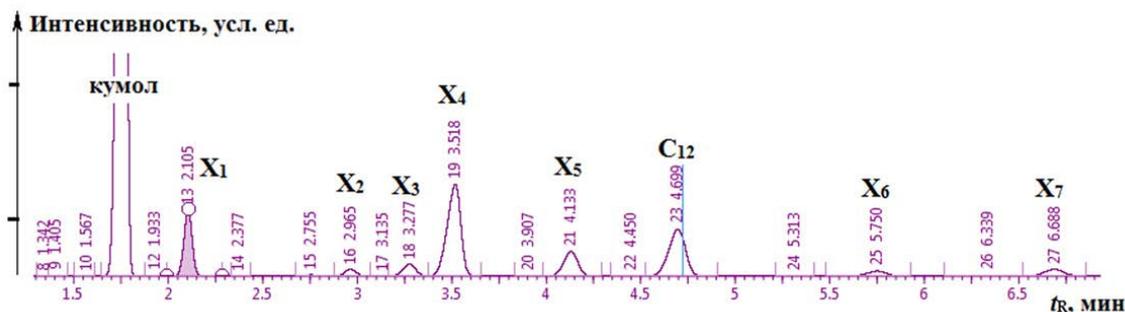


Рис. 1. Фрагмент хроматограммы реакционной смеси продуктов свободнорадикального хлорирования кумола при температуре испарителя 300 °С. Расшифровка компонентов X_1 – X_7 приведена в табл. 1, C_{12} – внутренний стандарт (*n*-додекан)

Fig. 1. Fragment of the chromatogram of the reaction mixture of cumene free-radical chlorination products at the injector temperature of 300 °С. Components X_1 – X_7 are decoded in table 1, C_{12} is the internal standard (*n*-dodecane)

компонент **В** является продуктом его деструкции, **A** → **B**. Тогда при возрастании степени разложения компонента **A** количество компонента **B** увеличивается от некоторого значения $M(B)_0$ (начальное содержание) до значения $M(B)_{\text{макс}}$, которое зависит от полноты конверсии компонента **A**. В свою очередь, содержание компонента **A** уменьшается от значения $M(A)_0$ (начальное содержание) теоретически до нуля (при условии полной деструкции). Однако поскольку этот процесс протекает в испарителе хроматографа (в потоке газа-носителя), то какая-то часть пробы успевает попасть в колонку без разложения. С учетом этого можно полагать, что при повышении температуры регистрируемое количество нестабильного компонента **A** асимптотически стремится к отличной от нуля величине, $M(A)_{\text{мин}}$:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow T_{\text{мин}}} M(A)_{1/2} &= M(A)_0, & \lim_{T \rightarrow T_{\text{макс}}} M(A)_{1/2} &= M(A)_{\text{мин}} \\ \lim_{T \rightarrow T_{\text{мин}}} M(B)_{1/2} &= M(B)_0, & \lim_{T \rightarrow T_{\text{макс}}} M(B)_{1/2} &= M(B)_{\text{макс}} \end{aligned}$$

Такие граничные условия процесса означают, что зависимости содержания компонентов $M(A)$ (убывающая) и $M(B)$ (возрастающая) от температуры должны характеризоваться двумя асимптотами при $T \rightarrow T_{\text{мин}}$ (левая часть соответствующих графиков) и $T \rightarrow T_{\text{макс}}$ (правая часть). Это исключает аппроксимацию зависимостей $M(A, B) = f(T)$ полиномами, не имеющими асимптот. Следовательно, для аппроксимации зависимостей количества термолabile компонентов от температуры испарителя газового хроматографа необходим выбор функции $f(x)$, имеющей два предела при $x \rightarrow x_{\text{мин}}$ и $x \rightarrow x_{\text{макс}}$. Подобные зависимости известны, например, в химической кинетике для автокаталитических реакций, когда катализатором является конечный продукт [17]. Их можно описать нелинейным четырехпараметровым соотношением, известным как уравнение логистической (реже используют термин «сигмоидальной») регрессии:

$$y = \frac{a}{1 + b \exp(-kx)} + c, \quad (1)$$

которое при $k \neq 0$ характеризуется следующими предельными значениями:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} y &= \frac{a}{1 + b} + c, & \lim_{x \rightarrow \infty} y &= c \text{ при } k < 0 \\ \text{или } \lim_{x \rightarrow \infty} y &= a + c \text{ при } k > 0. \end{aligned}$$

Коэффициенты c и a иногда называют параметрами смещения и масштаба соответственно. Эта регрессия применима как к возрастающим, так и к убывающим зависимостям $y(x)$.

Области применения логистической регрессии весьма разнообразны. Уравнение (1) описывает кинетические закономерности окисления кверцетина в водных растворах [18] и твердофазной топомимической полимеризации арилдиинных карбаматов [19]. Ее использовали для аппроксимации оценок зимостойкости растений [20]. Результаты количественного хроматографического анализа методом последовательных стандартных добавок могут потребовать их дополнительной экстраполяции не только на условно нулевые добавки, но и на их бесконечно большую величину. Один из способов решения такой задачи предполагает использование функции, характеризующейся наличием двух пределов, то есть именно логистической регрессии [21]. Кроме того, этот вариант аппроксимации эффективен для характеристики вариаций октановых чисел углеводородов разных классов в зависимости от положения гомологов в соответствующих рядах [22].

Особенности состава реакционных смесей продуктов свободнорадикального хлорирования кумола. Используемый нами способ хлорирования минимальных количеств кумола отличается тем, что реакционная смесь находится в контакте с соляной кислотой. Это не оказывает принципиального влияния на состав смеси, однако количества продуктов электрофильного (ионного) хлорирования в ароматическое ядро молекулы могут быть несколько большими, чем в отсутствие кислоты. Поэтому на

Таблица 1

Индексы удерживания продуктов хлорирования кумола и их идентификация в составе реакционных смесей

Table 1

Retention indices of cumene chlorination products and their identification in reaction mixtures

Обозначение на хроматограмме	Индекс удерживания (RI)	Продукт хлорирования	RI [16]	RI [14]	Современное значение RI из базы автора (И.З.)
X ₁	978 ± 2	α-Метилстирол	966 ± 3	965 ± 1	966 ± 6
X ₂	1070 ± 2	1-Изопропил-4-хлорбензол	1080	1070 ± 1*	1070 ± 3
X ₃	1098 ± 2	2-Изопропил-4-хлорбензол	1102	1080 ± 1	1097 ± 3
X ₄	1118 ± 1	(1-Метил-1-хлорэтил)бензол		1102 ± 1*	1105 ± 8
X ₅	1163 ± 1	(1-Метил-2-хлорэтил)бензол	1142 ± 11	1152 ± 1	1144 ± 10
X ₆	1262 ± 1	Дихлоркумол	-	-	-
X ₇	1311 ± 2	Дихлоркумол	-	-	-

*) В работе [14] ошибочно указан обратный порядок элюирования этих компонентов.

Таблица 2

Относительные площади пиков продуктов хлорирования кумола $[S(X)/S(C_{12})]$ при разных температурах испарителя хроматографа (деление потока газа-носителя 10 : 1)

Table 2

Relative peak areas of cumene chlorination products $[S(X)/S(C_{12})]$ at various chromatograph injector temperatures (split ratio of carrier gas of 10 : 1)

$T_{исп}, ^\circ C$	150		200		250		300	
Компонент								
X_1	0.27	0.21	0.33	0.41	0.63	0.62	0.88	0.78
X_2	0.11	0.09	0.12	0.09	0.09	0.10	0.08	0.09
X_3	0.19	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20
X_4	2.04	2.07	1.99	1.93	1.65	1.58	1.38	1.48
X_5	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.46	0.45
X_6	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13
X_7	0.18	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16

хроматограммах регистрируются незначительные пики *пара*- и *орто*-хлорпроизводных кумола. В табл. 1 приведены индексы удерживания (RI) (1-метилэтил)бензола, четырех продуктов монохлорирования кумола и двух его дихлорпроизводных; для дихлорпроизводных справочные значения RI отсутствуют, что осложняет их идентификацию. Кроме того, следует отметить, что при выполнении работы [14] (2000 г.) из-за недостатка справочных значений RI даже для продуктов монохлорирования кумола двум из них [1-изопропил-4-хлорбензолу и (1-метил-1-хлорэтил)бензолу] был ошибочно приписан обратный порядок элюирования (в табл. 1 исправлено). Этот факт дополнительно подтверждает важность корректного определения значений RI, в особенности для структурных изомеров.

Относительные площади $S(X)/S(C_{12})$ семи регистрируемых пиков продуктов хлорирования кумола (α -метилстирола, четырех монохлор- и двух дихлорпроизводных) при делении потока газа-носителя 10 : 1 и температурах испарителя хроматографа от 150 до 300 °C приведены в табл. 2.

Как следует из этих данных, относительные площади пиков X_2 , X_3 , X_5 и X_6 характеризуются заметным постоянством. При этом, как и следовало ожидать, повышение температуры испарителя хроматографа приводит к существенному (почти в полтора раза) уменьшению значений $S(X)/S(C_{12})$ для компонента X_4 – (1-метил-1-хлорэтил)бензола и, одновременно, к увеличению (приблизительно в 3.5 раза) относительных площадей пика компонента X_1 (α -метилстирол – продукт термической деструкции X_4 , схема 1). Подверженные наибольшему температурным вариациям значения $S(X_4)/S(C_{12})$ выделены в табл. 1 жирным шрифтом и графически представлены на рис. 2 вместе с соответствующей им кривой логистической регрессии.

Здесь уместно отметить одну из особенностей этой регрессии (1). Если, например, при обработке результатов методом наименьших квадратов принято указывать все параметры соответствующих

уравнений, то для логистической регрессии значения коэффициентов a , b , c и k не всегда представляют интерес. Чаще всего (как в нашем случае) основным предназначением этого варианта аппроксимации данных является выявление предельных значений функции $y(x)$ при $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow \infty$. На основании представленного в табл. 2 набора данных для компонента X_4 получаем оценку левого предела функции $[\lim(S_{отн})]_L \approx 2.08 \pm 0.04$, а правого $[\lim(S_{отн})]_R \approx 1.40 \pm 0.05$. Левый (верхний) предел соответствует относительной площади пика этого компонента в отсутствие термического разложения, т.е. при гипотетически не нагретом испарителе хроматографа. Здесь следует заметить, что экспериментально подтвердить это значение невозможно, так как при

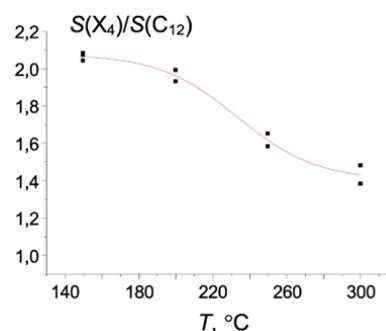


Рис. 2. График логистической аппроксимации зависимости относительных площадей газохроматографических пиков (1-метил-1-хлорэтил)бензола $[S(X_4)]$ и n -додекана $[S(C_{12})]$ от температуры испарителя газового хроматографа в интервале температур от 150 до 300 °C. Верхний (левый) предел $[\lim(S_{отн})]_L$ равен 2.08 ± 0.04 , нижний (правый) $[\lim(S_{отн})]_R = 1.40 \pm 0.05$. Деление потока 10 : 1

Fig. 2. The plot of the logistic approximation of the dependence of relative areas of gas chromatographic peaks of (1-chloro-1-methylethyl)benzene $[S(X_4)]$ and n -dodecane $[S(C_{12})]$ on temperature of gas chromatograph injector in the temperature range from 150 to 300 °C. The upper (left) limit $[\lim(S_{rel})]_L$ is 2.08 ± 0.04 , the lowest (right) limit $[\lim(S_{rel})]_R$ is 1.40 ± 0.05 . Split ratio is 10 : 1

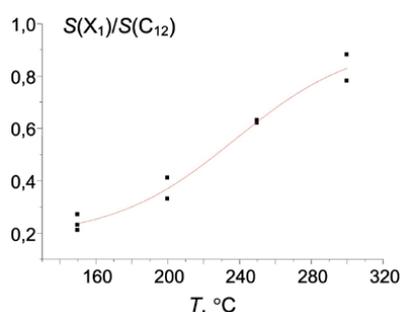


Рис. 3. «Сопряженный» с Рис. 2 график логистической аппроксимации зависимости относительных площадей газохроматографических пиков 1-метилэтилбензола [$S(X_1)$] – продукта термической деструкции (1-метил-1-хлорэтил)бензола – и *n*-додекана [$S(C_{12})$] от температуры испарителя газового хроматографа в интервале от 150 до 300 °C. Нижний (левый) предел [$\lim(S_{\text{отн}})_L$] равен 0.18 ± 0.08 , верхний (правый) [$\lim(S_{\text{отн}})_R$] – 0.94 ± 0.14 . Деление потока 10 : 1

Fig. 3. Related to Fig. 2 plot of logistic approximation of the dependence of relative areas of gas chromatographic peaks of 1-methylethylbenzene [$S(X_1)$], product of (1-chloro-1-methylethyl)benzene thermal destruction, and *n*-dodecane [$S(C_{12})$] on temperature of gas chromatograph injector in the range from 150 to 300 °C. The lowest (left) limit [$\lim(S_{\text{rel}})_L$] is 0.18 ± 0.08 , the upper (right) limit [$\lim(S_{\text{rel}})_R$] is 0.94 ± 0.14 . Split ratio is 10 : 1

температурах испарителя ниже 150 °C наблюдается существенное размывание хроматографических пиков, что в результате приводит к искажению их площадей. Важно отметить, что значения $S_{\text{отн}}$ при температуре испарителя 150 °C (2.04 и 2.07) хорошо соответствуют оценке предельного значения 2.08 ± 0.04 , а при $T_{\text{исп}}$ 200 °C (1.99 и 1.93) – меньше ее всего на 4–7 %. Таким образом, можно сделать вывод, что для образцов, содержащих хлорпроизводные алкилароматических углеводородов даже при локализации атомов хлора у третичного атома углерода в «бензильном» положении молекулы, газохроматографический анализ вполне возможен при условии, что температура испарителя хроматографа не будет превышать 200 °C. Формулировка такого условия достаточно проста и, в некоторой степени, аналогична рекомендациям по газохроматографическому анализу диазокарбонильных соединений (температура колонки не должна превышать 140 °C) [12].

Не менее «интересен» правый (нижний) предел относительных площадей пиков компонента X_4 при гипотетически неограниченном увеличении температуры испарителя, равный 1.40 ± 0.05 . Если компонент нестабилен, то в соответствии с физическим смыслом происходящих процессов можно было бы ожидать его полного разложения в испарителе хроматографа. Тем не менее, это не так. Из наблюдаемого вида зависимости $S_{\text{отн}}(T)$ следует, что приблизительно две трети всего количества

(1-метил-1-хлорэтил)бензола должно попадать в хроматографическую колонку без разложения. На этом основании можно заключить что термически нестабильные соединения (или, по крайней мере, некоторые из них) будут регистрироваться в составе содержащих их образцов даже при заметных степенях разложения. Следует, правда, заметить, что если деструкция анализа происходит не в испарителе, а в хроматографической колонке, то это условие не выполняется, и процессы могут протекать до полного исчезновения таких компонентов [12].

Аналогичных комментариев заслуживают температурные вариации относительных площадей пиков компонента X_1 (деление потока 10 : 1) в оцениваемых логистической регрессией пределах [$\lim(S_{\text{отн}})_L \approx 0.18 \pm 0.08$ и [$\lim(S_{\text{отн}})_R \approx 0.94 \pm 0.14$, которые иллюстрирует рис. 3.

Нижний предел $S_{\text{отн}}$ компонента X_1 соответствует его количеству, изначально содержащимся в составе реакционных смесей и не искаженным его дополнительным образованием в результате разложения компонента X_4 . Из вида логистической регрессии следует, что предельное значение $S_{\text{отн}}$ заметно меньше его значения при 150 °C (0.18 по сравнению с 0.27 и 0.21), но, тем не менее, можно сделать вывод, что компонент X_1 (α -метилстирол) присутствовал в составе образцов (образуется в ходе свободнорадикального хлорирования кумола), а не получился исключительно в результате разложения компонента X_4 . Верхний предел $S_{\text{отн}}$ этого компонента (0.94) соответствует суммарному количеству X_1 , как содержащемуся в образце, так и образующемуся при разложении X_4 . Небезынтересно заметить, что уменьшение значений $S_{\text{отн}}$ компонента X_4 достаточно хорошо соответствует увеличению $S_{\text{отн}}$ компонента X_1 , так как $(2.08 - 1.43) = 0.65 \approx (0.83 - 0.24) = 0.59$. Этот факт можно интерпретировать как дополнительную проверку корректности найденных корреляций.

Известный интерес представляет компонент X_7 , относительные площади пиков которого при увеличении температуры от 150 до 300 °C и делении потока 10 : 1 уменьшаются от 0.18 до 0.16 , а при делении потока 5 : 1 – от 0.18 до 0.14 . Современные базы и коллекции справочных значений не содержат значений RI дихлорпроизводных кумола, за исключением приведенного в базе [16] одинакового (1288) и вычисленного с очень низкой точностью (± 72 ед. индекса при доверительной вероятности 50 %) значения для 2,5- и 3,4-дихлорпроизводных. Однако сам факт отчетливо выраженной температурной зависимости площадей пиков компонента X_7 (табл. 2 и 3) указывает на наличие атома хлора в таком же положении, как и у компонента X_4 . Этот факт позволяет использовать значения RI монохлорпроизводных X_2 – X_4 для оценки индексов удерживания изоструктурных дихлорпроизводных, на основании чего получаем практически однозначный ответ: компонент X_7 представляет собой (1-метил-1,2-дихлорэтил)бензол:

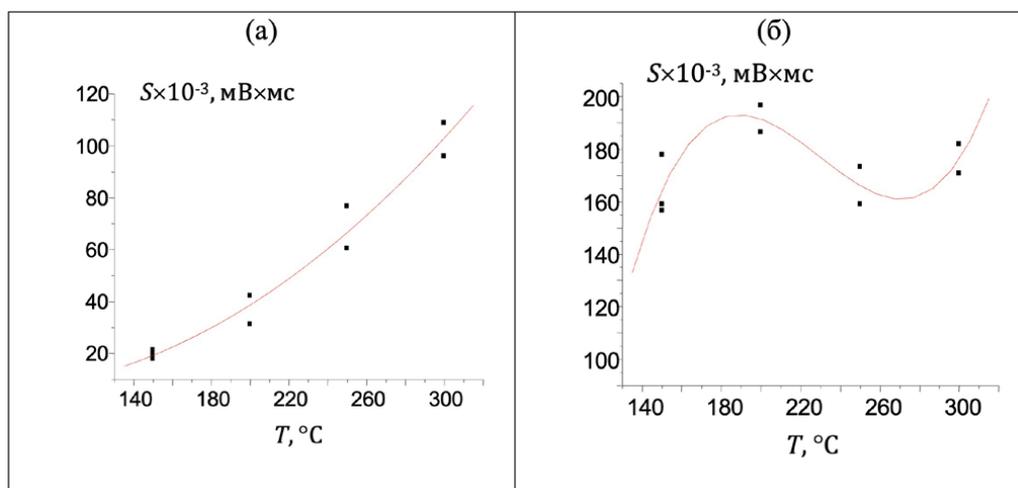
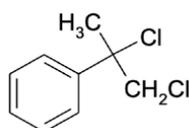


Рис. 4. Зависимости абсолютных площадей пиков 1-метилэтилбензола (а) и (1-метил-1-хлорэтил)бензола (б) от температуры испарителя газового хроматографа в интервале от 150 до 300 °С. В случае (а) влияние температуры на абсолютные площади «завышено» по сравнению с ее влиянием на относительные площади; в случае (б) не прослеживается никакой монотонной зависимости. В обоих случаях аппроксимация данных с использованием логистической регрессии невозможна

Fig. 4. Dependencies of absolute peak areas of 1-methylethylbenzene (a) and (1-chloro-1-methylethyl)benzene (b) on the gas chromatograph injector temperature in range from 150 up to 300 °C (split ratio 10 : 1). In case (a) the temperature effect on absolute areas seems to be overestimated comparing with its influence on relative areas; in case (b) no monotonous dependence is observed. In both cases the approximation of data using logistic regression is impossible



Оценка значения его индекса удерживания по данным табл. 1 равна: $(1118 \pm 1) + (1163 \pm 1) - (978 \pm 2) = 1303 \pm 2$. Экспериментальное значение 1311 ± 2 .

В заключение этого раздела нельзя не отметить, что использование зависимостей абсолютных площадей пиков от температуры недопустимо, так как это может привести либо к «переоценке» степени их увеличения у отдельных компонентов за счет разложения других, либо к «маскировке» термичес-

кого разложения действительно нестабильных компонентов. Вместо закономерного убывания площадей пиков по мере увеличения температуры часто наблюдаются хаотические вариации их значений. Для иллюстрации отметим температурные вариации абсолютных площадей пиков компонентов X_1 и X_4 , иллюстрируемые рис. 4(а,б):

В примере (а) влияние температуры на абсолютные площади очевидно «завышено» по сравнению с ее влиянием на относительные площади; в примере (б) не прослеживается никакой монотонной зависимости. В обоих случаях аппроксимация данных с использованием логистической регрессии невозможна.

Таблица 3

Относительные площади пиков продуктов хлорирования кумола $[S(X)/S(C_{12})]$ при разных температурах испарителя хроматографа (деление потока газа-носителя 5 : 1)

Table 3

Relative peak areas of cumene chlorination products $[S(X)/S(C_{12})]$ at various chromatograph injector temperatures (split ratio of carrier gas of 5 : 1)

$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	150		200		250		300	
Компонент								
X_1	0.23	0.34	0.53	0.54	0.88	0.91	1.25	1.16
X_2	0.10	0.11	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09
X_3	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19
X_4	2.08	1.97	1.83	1.85	1.46	1.48	1.05	1.08
X_5	0.45	0.45	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.45
X_6	0.14	0.13	0.14	0.14	0.12	0.13	0.12	0.12
X_7	0.18	0.17	0.17	0.17	0.15	0.16	0.15	0.14

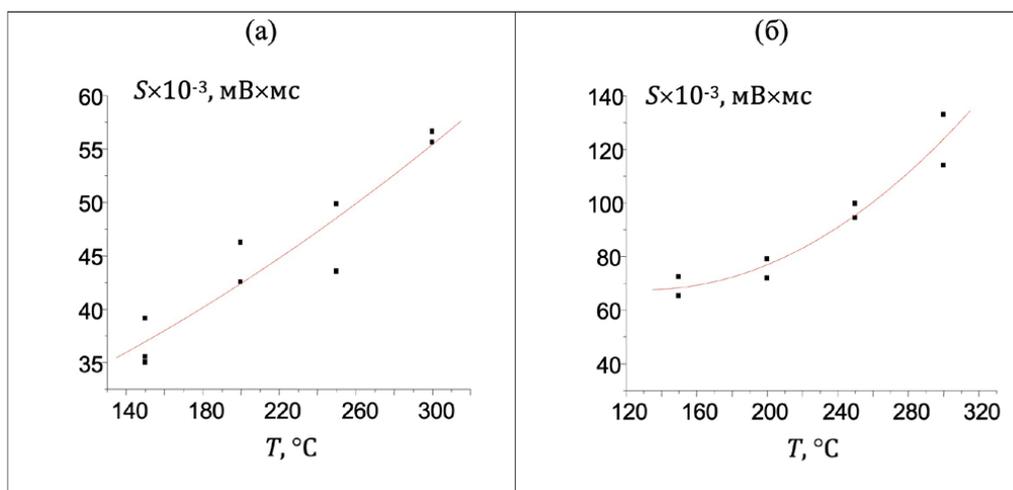


Рис. 5. Зависимости абсолютных площадей пиков термически стабильного (1-метил-2-хлорэтил)бензола (компонент X_5) от температуры испарителя газового хроматографа в интервале от 150 до 300 $^{\circ}$ C при делении потока газа-носителя 10 : 1 (а) и 5 : 1 (б). Комментарии см. в тексте

Fig. 5. Dependencies of absolute peak areas for thermally stable (1-methyl-2-chloroethyl)benzene (component X_5) on the gas chromatograph injector temperature in range from 150 to 300 $^{\circ}$ C at the split ratio of 10 : 1 (a) and 5 : 1 (b). See text for comments

Искажения логистической регрессии в результате дискриминации площадей хроматографических пиков.

Отличительной особенностью капиллярных колонок типа Megabore (в нашем случае внутренний диаметр колонки равен 0.53 мм, а толщина пленки фазы 2.65 мкм) является возможность дозирования в них существенно больших проб по сравнению с колонками меньшего диаметра и тонкими пленками неподвижных фаз (типа Narrow bore). Увеличение количества дозируемых компонентов может быть достигнуто не только увеличением объема проб, но и уменьшением деления потока газа-носителя. Последний способ представляет интерес еще и по той причине, что уменьшение скорости газа-носителя эквивалентно обратному пропорциональному увеличению времени пребывания аналитов в нагретом испарителе хроматографа, что в случае термически нестабильных соединений должно приводить к возрастанию степени их деструкции. По этой причине представлялось целесообразно продублировать описанные в предыдущем разделе эксперименты при делении потока 5 : 1.

Относительные площади пиков $S(X)/S(C_{12})$ семи регистрируемых пиков продуктов хлорирования кумола при делении потока газа-носителя 5 : 1 и температурах испарителя хроматографа от 150 до 300 $^{\circ}$ C приведены в табл. 3.

Даже простое сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что уменьшение деления потока закономерно приводит к значительному возрастанию степени деструкции компонента X_4 и, следовательно, увеличению количества компонента X_1 . Если при делении потока 10 : 1 средняя относительная площадь пика X_4 при увеличении температуры испарителя от 150 до 300 $^{\circ}$ C сократилась от 2.06 до 1.43, а X_1 – возросла от 0.24 до 0.83, то при делении потока

5 : 1 соответствующие диапазоны составляют 2.02 \rightarrow 1.06 (увеличение степени деструкции на 64 %) и 0.28 \rightarrow 1.20 (увеличение на 52 %). Однако для дальнейшего рассмотрения этих данных целесообразно рассмотреть температурные вариации площадей пиков какого-либо стабильного компонента образца, например, (1-метил-2-хлорэтил)бензола (X_5), образующегося при замещении хлором первичного атома водорода изопропильной группы кумола. Поскольку эти данные имеют вспомогательное значение, то их нагляднее проанализировать не в табличной, а в графической форме (рис. 5).

При увеличении температуры испарителя от 150 до 300 $^{\circ}$ C площади пиков X_5 закономерно возрастают, причем степень возрастания зависит от деления потока газа-носителя. При делении потока 10 : 1 среднее увеличение составляет 1.54 раза, а при делении 5 : 1 оно увеличивается до 1.79. Это обусловлено двумя одновременно проявляющимися эффектами. Первый из них – увеличение объема проб за счет редко принимаемого во внимание объема иглы шприца. При относительно низких температурах испарителя хроматографа этим объемом можно пренебречь, но при повышении температуры до 300 $^{\circ}$ C он весь попадает в колонку вместе с заданным. Оценка объема иглы используемого шприца SGE–Хроматэк (внутренний диаметр 0.12 мм, длина 50 мм) дает значение $0.12^2 \cdot 3.14 / 4 \cdot 50 \approx 0.56$ мкл. Это означает, что при повышении температуры испарителя площади пиков всех компонентов закономерно должны увеличиться в 1.56 раза (дозированное количество – 1 мкл), что практически совпадает с приведенной выше значением 1.54 для (1-метил-2-хлорэтил)бензола при делении потока 10 : 1. Однако при делении потока 5 : 1 степень увеличения площади пика этого компонента возрастает до 1.79, что превышает эффект

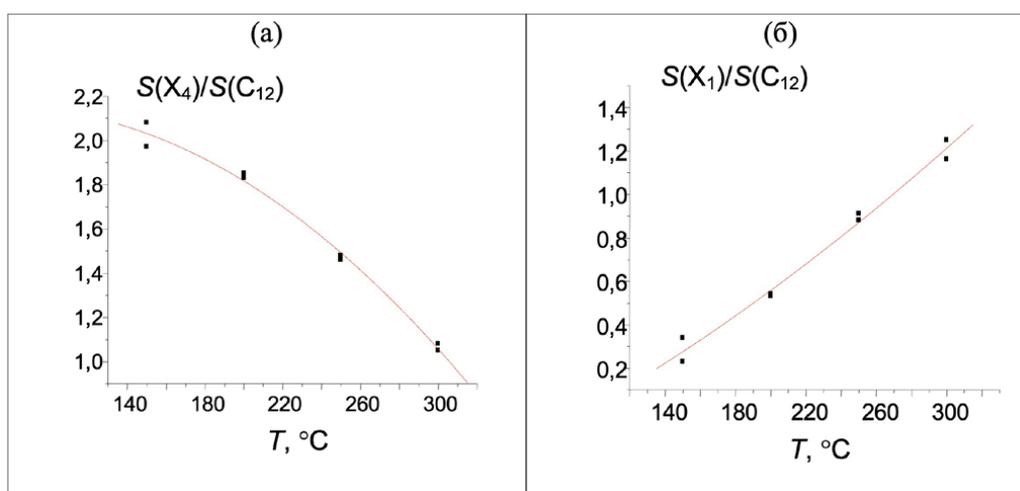


Рис. 6. Зависимости относительных площадей пиков (1-метил-1-хлорэтил)бензола (а) и 1-метилэтинилбензола (б) от температуры испарителя в интервале от 150 до 300 °С при делении потока 5 : 1. В обоих случаях аппроксимация данных с использованием логистической регрессии невозможна

Fig. 6. Dependencies of relative peak areas for (1-methyl-1-chloroethyl)benzene (a) and 1-methylethenylbenzene (b) on the injector temperature in the range from 150 to 300 °C at split ratio of 5 : 1. In both cases the approximation of data using logistic regression is impossible

испарения проб из иглы шприца. Остается признать, что это связано с проявлениями эффектов дискриминации состава проб при их дозировании в капиллярные колонки с делением потока газа-носителя [23-26]. Эти эффекты заключаются в аномально сильно выраженной зависимости площадей пиков от температуры испарителя, природы растворителей в составе проб и, в меньшей степени, от дозируемых количеств образцов [26]. В наибольшей степени такие эффекты проявляются при дозировании проб в капиллярные колонки при малых делениях потока. Их предсказание или моделирование представляет собой сложную задачу, и практически единственной приемлемой рекомендацией при выполнении количественных определений с использованием капиллярных газохроматографических колонок остается запрет на вариации условий анализа. Однако задача контроля термической стабильности аналитов неизбежно предполагает необходимость вариаций температуры испарителя и, следовательно, необходимость учета дискриминации состава проб.

Конкретно в нашем случае уменьшение деления потока с 10 : 1 до 5 : 1 увеличивает степень разложения (1-метил-1-хлорэтил)бензола, но, в то же время, искажает ее за счет проявления эффектов дискриминации. На рис. 6(а) представлены температурные вариации относительных площадей пиков компонента X_4 , а на рис. 6(б) - компонента X_1 при делении потока 5 : 1. Как видно, для компонента X_4 (а) зависимость оказывается нелинейно убывающей, а для компонента X_1 (б) – нелинейно возрастающей, причем и в том, и в другом случае никаких признаков перегиба (изменения знака второй производной $d^2S_{\text{отн}}/dT^2$) не прослеживается, хотя это и противоречит их физико-химическому смыслу (обе зависимости должны иметь как левые, так и правые пределы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разложение термически нестабильных компонентов образцов на основании результатов их газохроматографического анализа с использованием капиллярных колонок не может быть выявлено по вариациям абсолютных площадей их пиков. Это возможно лишь с использованием относительных площадей пиков, вычисляемых по отношению к заведомо термически стабильным соединениям. Зависимости относительных площадей пиков нестабильных компонентов от температуры, равно как и продуктов их деструкции, характеризуются наличием двух пределов. Левые пределы соответствуют истинным содержаниям нестабильных соединений или продуктов разложения в образцах, а правые – составу образцов при гипотетически полном превращении подобных компонентов. Такие зависимости могут быть аппроксимированы уравнением логистической регрессии при условии дозирования проб в капиллярные колонки с достаточно большим делением потока (ориентировочно, не менее 10 : 1). При меньших делениях потока наблюдаются заметные проявления эффектов дискриминации состава проб, сильно искажающие температурные зависимости площадей пиков нестабильных компонентов и продуктов их превращений и делающих невозможным аппроксимацию данных с использованием логистической регрессии.

Закономерности и особенности газохроматографического анализа термически нестабильных соединений рассмотрены на примере реакционной смеси продуктов свободнорадикального хлорирования изопропилбензола (кумола). Главный продукт реакции – (1-метил-1-хлорэтил) бензол является наименее стабильным и при температурах

испарителя хроматографа до 300 °С в результате дегидрохлорирования частично превращается в α -метилстирол – единственный продукт его термической деструкции. Тем не менее, результаты работы подтверждают, что газохроматографический анализ хлоралкиларенов даже при наличии хлора у третичного атома углерода в «бензильном» положении относительно ароматической системы при температурах испарителя до 200 °С возможен практически без их разложения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны к.х.н. Т.А. Корниловой (Институт химии СПбГУ) за проведение свободнорадикального хлорирования кумола в полумикроколичествах. В работе использовано оборудование Ресурсного Центра «Методы анализа состава вещества» Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to PhD Tatiana A. Kornilova (Institute for Chemistry of St. Petersburg State University) for semi-micro scale free-radical chlorination of cumene. The equipment of the Center for Chemical and Material Researches of Research Park of St. Petersburg State University was used to fulfill this work. The authors are grateful to the staff of this Center for assistance.

ЛИТЕРАТУРА

- Middleditch B.S. Analytical Artifacts: GC, MS, HPLC, TLC, and PC. *J. Chromatogr. Library*. V. 44. Amsterdam: Elsevier, 1989. 1033 p.
- Barwick V.J. Sources of uncertainty in gas chromatography and high performance liquid chromatography. *Review // J. Chromatogr. A*. 1999. V. 849. P. 13-33.
- Zenkevich I.G. Features and new examples of gas chromatographic separation of thermally unstable analytes. Chapter 3 in *Recent advances in gas chromatography*. London: IntechOpen Ltd. 2020. P. 1-21.
- Зенкевич И.Г., Быстрова Г.И. Количественный анализ смесей, нестабильных в условиях хроматографического разделения. Определение примеси пропиленгликоля в пропиленкарбонате // *Ж. аналит. химии*. 1985. Т. 40, № 9. С. 1686-1693.
- Деруш А., Каракашев Г.В., Уколов А.И., Зенкевич И.Г. Об устойчивости незамещенных гидразонов ароматических карбонильных соединений к гидролизу в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ // *Ж. аналит. химии*. 2023. Т. 78, № 2. С. 166-175.
- Reichardt P.B., Andersson B.J., Clausen J.P., Hoskins L.C. Thermal instability of germacrone: implications for gas chromatographic analysis of thermally unstable analytes // *Can. J. Chem.* 1989. V. 69. P. 1174-1177.
- Richelieu M., Houlberg U., Nielsen J.C. Detection of acetolactic acid and volatile compounds by headspace gas chromatography // *J. Dairy Sci.* 1997. V. 80, № 9. P. 1918-1925.
- Kozelj G., Prosen H. Thermal (in)stability of atropine and scopolamine in the GC-MS inlet // *Toxics*. 2021. V. 9, № 7. P. 156.
- Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. Термическая нестабильность моноалкиловых эфиров фталевой кислоты в условиях газохроматографического разделения // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19, № 2. С. 175-182.
- Зенкевич И.Г., Подольский Н.Е. Выявление соединений, нестабильных в условиях газохроматографического разделения. Незамещенные гидразоны карбонильных соединений // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21, № 2. С. 125-134.
- Зенкевич И.Г., Баранов Д.А. Газохроматографическая идентификация необычных нестабильных продуктов частичного гидролиза тетраэтоксисилана // *Ж. аналит. химии*. 2023. Т. 78, № 1. С. 64-73.
- Kornilova T.A., Ukolov A.I., Kostikov R.R., Zenkevich I.G. A simple criterion for gas chromatography/mass spectrometric analysis of thermally unstable compounds, and reassessment of the by-products of alkyl diazoacetate synthesis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2013. V. 27, № 3. P. 461-466.
- Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация изомерных продуктов региоселективных органических реакций // XI съезд ВМСО и X Всерос. конф. «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»: тез. докл. Москва, 2023. С. 131.
- Зенкевич И.Г. Интерпретация газохроматографических индексов удерживания для установления структур изомерных продуктов радикального хлорирования алкилароматических углеводородов // *Ж. органич. химии*. 2001. Т. 37, вып. 2. С. 283-293.
- Zenkevich I.G. Kovats' Retention Index System. In *Encyclopedia of Chromatography*. 3rd Edn.: Ed. by J. Cazes. New York, Taylor & Francis. 2010. V. 2. P. 1304-1310.
- The NIST Mass Spectral Library. NIST Standard Reference Database, Number 69 // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: 01.12.2023).
- Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных реакций. М.: Высшая школа, 1988. 391 с.
- Гущина С.В., Косман В.М., Зенкевич И.Г. Некоторые закономерности окисления кверцетина кислородом воздуха в водных растворах // *Вестн. СПбГУ. Сер. физ.-хим.* 2009. Вып. 1. С. 96-103.
- Мариничев А.Н., Вязьмин С.Ю., Домнин И.Н. Спектрофотометрическое изучение твердофазной топохимической полимеризации диинновых арилкарбаматов и логистическое представление результатов // *Ж. прикладн. химии*. 2005. Т. 78, № 10. С. 1691-1696.
- Васильев Н.П., Егоров А.А. Опыт расчета параметров логистической регрессии методом Ньютона-Рафсона для оценки зимостойкости растений // *Математич. биол. биоинформатика*. 2011. Т. 6, № 2. С. 190-199.
- Мариничев А.Н., Морозова Т.Е., Зенкевич И.Г. Применение логистической регрессии при количественном анализе методом последовательных стандартных добавок // *Успехи совр. естествозн.* 2013. № 11. С. 152-157.
- Зенкевич И.Г., Мариничев А.Н. Оценка октановых чисел гомологов углеводородов с использованием логистической регрессии // *Ж. общей химии*. 2014. Т. 84, вып. 11. С. 1767-1773.
- Grob K., Neukom H.P. Dependence of the splitting ratio on column temperature in split injection capillary gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1982. Vol. 236. № 2. P. 297-306.
- Schomburg G., Hausig U., Husmann H. Quantitation in capillary gas chromatography with emphasis on the prob-

lems of sample introduction // *J. Sep. Sci.* 1985. Vol. 8. № 9. P. 566-571.

25. Buser H.-R., Haglund P., Muller M.D., Poiger T., Rappe C. Discrimination and thermal degradation of toxaphene compounds in capillary gas chromatography when using split/splitless and on-column injection // *Chemosphere*. 2000. V. 41. P. 473-479.

26. Zenkevich I.G., Olishov D.A. Эффекты дискриминации состава проб при их дозировании в капиллярные газохроматографические колонки с делением потока // *Ж. аналит. химии*. 2019. Т. 74, № 7. С. S40-S47.

REFERENCES

1. Middleditch B.S. *Analytical Artifacts: GC, MS, HPLC, TLC, and PC*. J. Chromatogr. Library. V. 44. Amsterdam: Elsevier, 1989. 1033 p.

2. Barwick V.J. Sources of uncertainty in gas chromatography and high performance liquid chromatography. Review. *J. Chromatogr. A*, 1999, vol. 849, pp. 13-33. doi: S0021-9673(99)00573-3.

3. Zenkevich I.G. *Features and new examples of gas chromatographic separation of thermally unstable analytes. Chapter 3 in Recent advances in gas chromatography*. London: IntechOpen Ltd., 2020, pp. 1-21. doi: 10.5772/intechopen.94229.

4. Zenkevich I.G., Bystrova G.I. [Quantitative analysis of mixtures unstable in the conditions of chromatographic separation. Determination of propylene glycol impurity in propylene carbonate]. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 1985, vol. 40, no. 9, pp. 1686-1693. (In Russian).

5. Derouiche A., Karakashev G.V., Ukolov A.I., Zenkevich I.G. [Hydrolytic stability of unsubstituted hydrazones of aromatic carbonyl compounds in reversed-phase HPLC]. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 2023, vol. 78, no. 2, pp. 166-175. doi: 11.1134/S106193482302003X. (In Russian).

6. Reichardt P.B., Andersson B.J., Clausen J.P., Hoskins L.C. Thermal instability of germacrone: implications for gas chromatographic analysis of thermally unstable analytes. *Can. J. Chem.*, 1989, vol. 69, pp. 1174-1177.

7. Richelieu M., Houlberg U., Nielsen J.C. Detection of a-acetolactic acid and volatile compounds by headspace gas chromatography. *J. Dairy Sci.*, 1997, vol. 80, no. 9, pp. 1918-1925. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(97)76132-0.

8. Kozelj G., Prosen H. Thermal (in)stability of atropine and scopolamine in the GC-MS inlet. *Toxics*, 2021, vol. 9, no. 7, article 156. doi: 10.3390/toxics.9070156.

9. Zenkevich I.G., Fakhretdinova L.N. [Thermal instability of phthalic acid monoalkyl esters in the conditions of gas chromatographic separation]. *Analitika i Kontrol' [Analyt. and Control]*, 2015, vol. 19, no. 2, pp. 175-182. doi: 10.15826/analitika.2015.19.2.013. (In Russian).

10. Zenkevich I.G., Podolskii N.E. [Revealing compounds unstable in the conditions of gas chromatographic separation. Non-substituted hydrazones of aromatic carbonyl compounds]. *Analitika i Kontrol' [Analyt. and Control]*, 2017, vol. 21, no. 2, pp. 125-134. doi: 10.15826/analitika.2017.21.2.002. (In Russian).

11. Zenkevich I.G., Baranov D.A. Gas-chromatographic identification of unusual unstable products of partial hydrolysis of tetraethoxysilane. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 2023, vol. 78, no. 1, pp. 64-73. doi: 10.1134/S1061934823010148. (In Russian).

12. Kornilova T.A., Ukolov A.I., Kostikov R.R., Zenkevich I.G. A simple criterion for gas chromatography/mass spectrometric analysis of thermally unstable compounds, and reassessment of the by-products of alkyl diazoacetate synthesis. *Rapid*

Commun. Mass Spectrom. 2013, vol. 27, no. 3, pp. 461-466. doi: 10.1002/rcm.6457.

13. Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V. [Chromato-mass spectrometric identification of isomeric products of non-regioselective organic reactions]. *Abstr. XI VMSO meeting and X all-Russian Conf. "Mass spectrometry and its applied problems"*, Moscow, 2023, pp. 131. (In Russian).

14. Zenkevich I.G. [Interpretation of retention indices in gas chromatography for establishing structures of isomeric products of alkylarenes radical chlorination]. *Zh. organich. Khimii [J. Org. Chem.]*, 2001, vol. 37, no. 2, pp. 270-280. (In Russian).

15. Zenkevich I.G. Kovats' Retention Index System. *In Encyclopedia of Chromatography. 3rd Edn.: Ed. by J. Cazes*. New York, Taylor & Francis. 2010. V. 2. P. 1304-1310.

16. The NIST Mass Spectral Library. *NIST Standard Reference Database, Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. Available at: <http://webbook.nist.gov> (Accessed: 1 December 2023).

17. Denisov E.T. *Kinetika gomogennykh reaktsii [Kinetics of homogenous reactions]*. Moscow, High School Publ., 1988. 391 p. (In Russian).

18. Guschina S.V., Kosman V.M., Zenkevich I.G. [Some regularities of the quercetin oxidation by atmospheric oxygen in aqueous solutions]. *Vestnik of St. Petersburg State Univ. [Reports of St. Petersburg State Univ. ser. phys.-chem.]*, 2009, no. 1, pp. 96-103. (In Russian).

19. Marinichev A.N., Viaz'min S.Yu., Domnin I.N. [Spectrophotometric study of solid-phase topochemical polymerization of diene arylcarbamates and logistic representation of results]. *Zh. prikladn. khimii [J. Applied Chem.]*, 2005, vol. 78, no. 10, pp. 1662-1667. doi: 10.1007/s11167-005-0582-7. (In Russian).

20. Vasil'ev N.P., Egorov A.A. [Estimation of logistic regression parameters calculation by Newton-Rafson method to estimation resistance of plants to cold]. *Matematicheskaya Biologiya i Bioinformatika. [Mathematical Biology and Bioinformatics]*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 190-199. (In Russian).

21. Marinichev A.N., Morozova T.E., Zenkevich I.G. [Application of logistic regression in quantitative analysis by successive standard additions]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. [Successes of Contemporary Natural Science]*, 2013, no. 11, pp. 152-157. (In Russian).

22. Zenkevich I.G., Marinichev A.N. [Estimation of octane rating of hydrocarbon homologs using logistic regression]. *Zh. obshchei khimii [J. Gen. Chem.]*, 2014, vol. 84, no. 11, pp. 2066-2072. doi: 10.1134/S1070363214110024. (In Russian).

23. Grob K., Neukom H.P. Dependence of the splitting ratio on column temperature in split injection capillary gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 1982, vol. 236, no. 2, pp. 297-306. doi: 10.1016/S0021-9673(00)84878-5.

24. Schomburg G., Hausig U., Husmann H. Quantitation in capillary gas chromatography with emphasis on the problems of sample introduction. *J. Sep. Sci.*, 1985, vol. 8, no. 9, pp. 566-571. doi: 10.1002/jhrc.1240080918.

25. Buser H.-R., Haglund P., Muller M.D., Poiger T., Rappe C. Discrimination and thermal degradation of toxaphene compounds in capillary gas chromatography when using split/splitless and on-column injection. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, pp. 473-479. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00481-6.

26. Zenkevich I.G., Olishov D.A. [Effects of the discrimination of sample composition with the use of split injection into gas chromatographic capillary columns]. *Zh. analit. khimii [J. Analyt. Chem.]*, 2019, vol. 74, no. 7, pp. S760-S766. doi: 10.1134/S1061934819070190.

Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее метаболита в почвах методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии после предварительного концентрирования с применением магнитного угля на основе рисовой шелухи

К.С. Сыпко^{1,2}, *А.С. Губин¹, П.Т. Суханов¹, А.А. Кушнир¹, И.Н. Пугачева¹

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

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

*Адрес для переписки: Губин Александр Сергеевич, E-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию 28 декабря 2023 г., после доработки 03 февраля 2024 г.

Предложен способ определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и ее метаболита – 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) в почвах. 2,4-Д и 2,4ДХФ из почвы выделяли экстракцией раствором щелочи. Из экстракта аналиты извлекали с помощью сорбента на основе наночастиц магнетита и угля, полученного сжиганием рисовой шелухи, и десорбировали метанолом. В полученном концентрате 2,4-Д и 2,4-ДХФ переводили в метиловые эфиры и определяли их методом ГХ-МС. Пределы обнаружения 2,4-Д и 2,4-ДХФ составили соответственно 3.0 и 0.08 мкг/кг. В качестве реального объекта для анализа распределения гербицида «Балерина» (этилгексилловый эфир 2,4-Д) и его продукта деградации выбран выщелоченный чернозем (граница Ставропольского и Краснодарского краев). Через день после внесения препарата концентрация 2,4-Д в поверхностном слое почвы составила 119 мкг/кг. Существенное влияние на продвижение 2,4-Д по почвенному профилю оказывает выпадение осадков. Наибольшее снижение концентрации 2,4-Д установлено между 3 и 10 днями после внесения препарата. Через месяц после применения гербицида концентрации 2,4-Д составили 31, 18 и 11 мкг/кг на глубинах 10, 30 и 50 см соответственно, в поверхностном слое почвы 2,4-Д не обнаружен. 2,4-ДХФ в детектируемых количествах присутствовал на 16 день после применения гербицида, его деградация протекает значительно медленнее 2,4-Д. Через 1.5 месяца концентрация 2,4-ДХФ составила 0.53, 0.45 и 0.22 мкг/кг на глубинах 10, 30 и 50 см соответственно. В этот же срок 2,4-Д по всему почвенному профилю не обнаружен.

Ключевые слова: определение, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, концентрирование, магнитные сорбенты, магнитный уголь, рисовая шелуха, почва.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 38-45

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.1.004

Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its metabolite in soils by gas chromatography-mass spectrometry after pre-concentration using magnetic charcoal based on rice husk

K.S. Sytko^{1,2}, *A.S. Gubin¹, P.T. Sukhanov¹, A.A. Kushnir¹, I.N. Pugacheva¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies,
19 Revolutsii Ave., Voronezh, 394036, Russian Federation

²North Caucasian Federal University,
1 Pushkina St., Stavropol, 355017, Russian Federation

*Corresponding author: Aleksander S. Gubin, E-mail: goubinne@mail.ru

Submitted 28 December 2023, received in revised form 03 February 2024

A method for determining 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and its metabolite 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) in soils is proposed. 2,4-D and 2,4-DCP were extracted from the soil by an alkali solution. The analytes were recovered from the extract using a sorbent based on magnetite nanoparticles and coal obtained by burning rice husk, and desorbed by methanol. 2,4-D and 2,4-DCP in the concentrate thus obtained were converted to methyl esters and determined using the GC-MS method. The quantification limit (LOQ) of 2,4-D and 2,4-DCP were 3.0 µg/kg and 0.08 µg/kg, respectively. Leached black soil (from the border of Stavropol and Krasnodar Territories) was selected as a real object for analyzing the distribution of the herbicide "Ballerina" (ethylhexyl ester of 2,4-D) and its degradation product. A day after applying the herbicide, the concentration of 2,4-D in the surface layer of the soil was 119 µg/kg. Atmospheric precipitation has a significant effect on motion of 2,4-D along the soil profile. The most significant decrease in the concentration of 2,4-D was observed between 3 and 10 days after application of the herbicide. A month after application of the herbicide, the concentration of 2,4-D was 31, 18 and 11 µg/kg at the depths of 10, 30 and 50 cm, respectively; no 2,4-D was detected in the surface soil layer. Detectable amounts of 2,4-DCP appeared on 16-th day after application of the herbicide; 2,4-DCP degrades much slower than 2,4-D. After 1.5 months, the concentration of 2,4-DCP was 0.53, 0.45 and 0.22 µg/kg at the depths of 10, 30 and 50 cm, respectively. At the same time, 2,4-D was not detected throughout the soil profile.

Keywords: determination, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, concentration, magnetic sorbents, magnetic carbon, rice husk, soil.

ВВЕДЕНИЕ

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (**2,4-Д**) – один из наиболее распространенных пестицидов в РФ и мире [1], относится к синтетическим ауксинам, которые действуют в отношении широколиственных сорняков [2]. Для 2,4-Д установлены нормативы содержания в почвах на уровне 0.1 мг/кг [3]. Вследствие высокой токсичности 2,4-Д для биоты его ПДК в воде установлен на уровне 0.0002 мг/л.

Препараты 2,4-Д (Балерина, Ди-копур, Аминка, Левират и др.) применяют в виде аминных солей или бутиловых, гексиловых, октиловых и других эфиров. Они быстро (сутки и менее) гидролизуются до свободной 2,4-Д [4], которая легко и относительно быстро деградирует в водных объектах и почвах [5, 6]. Основным метаболитом 2,4-Д является устойчивый к деградации 2,4-дихлорфенол (**2,4-ДХФ**) [7], который не нормируют в почвах в РФ, что, вероятно, обусловлено сложностью определения и относительно небольшими концентрациями, обычно не превышающими нескольких десятков нг/кг.

Определение 2,4-Д в почвах проводят с применением различных методов анализа с проведением обязательной стадии пробоподготовки. Предложен способ, включающий адсорбцию и десорбцию 2,4-Д на ртутном электроде, апробированный на реальных образцах почв [8]. Предел обнаружения (**ПОБ**) в различных образцах составил 50 – 400 мкг/л (мкг/кг).

Предложен фотоэлектрохимический сенсор с использованием нанокompозита на основе наночастиц золота, покрытых молекулярно импринтированным полимером и полупроводниковым тонким слоем оксиодида висмута. ПОБ 2,4-Д – 0.04 нг/мл [9].

Для определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ наиболее применимы хроматографические методы. Стандартные методики определения остаточных количеств 2,4-Д в РФ реализуют с применением метода газовой хроматографии, включающими предварительную дериватизацию с получением бутилового [10] или

метилового эфиров 2,4-Д [11]. При анализе почв 2,4-Д предварительно в течение часа экстрагируют ацетоном. Определение проводят методом капиллярной хроматографии. В зависимости от типа почв таким способом можно определить 0.01 – 0.1 мг пестицида /кг.

Для определения 2,4-Д в почвах применяют ВЭЖХ с УФ детектированием ($\lambda = 230$ нм). Предварительно 2,4-Д экстрагируют дихлорметаном при постоянном воздействии ультразвуком и экстракт упаривают в токе азота [1]. При этом достигается ПОБ на уровне 0.02 – 0.03 мг/кг почвы.

Предложен способ определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ с применением магнитных сорбентов на основе ионных жидкостей [12]. Концентрирование проводят в динамических условиях в колонке, заполненной магнитным сорбентом, удерживаемым двумя магнитами. Высокая степень извлечения и коэффициенты концентрирования позволяют определять 2,4-Д и 2,4-ДХФ без дериватизации с высокой чувствительностью.

В настоящее время разрабатывают новые подходы к определению 2,4-Д и метаболитов, в том числе сенсорные технологии, основанные на различных принципах. Предложена сенсорная платформа на основе родамина В, модифицированного серными квантовыми точками. Концентрация 2,4-Д определяется через активность щелочной фосфотазы [13]. Такая платформа отличается высокой фотостабильностью и хорошими показателями флуоресценции при $\lambda = 455$ и 580 нм. Также предложены флуоресцентные сенсоры на основе органосиланов [14]. Они позволяют определять 2,4-Д на уровне 13 – 46 нМ в различных матрицах.

Цели исследования. Разработать способ определения в почвах 2,4-Д и 2,4-ДХФ на уровне ультрамикрочастиц, основанный на концентрировании 2,4-Д и 2,4-ДХФ из щелочных экстрактов с применением сорбента на основе магнитного угля из рисовой шелухи (**РШ**), и анализе концентратов

методом ГХ-МС. Установить распределение и миграцию 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю выщелоченного чернозема в зависимости от погодных условий. Оценить устойчивость пестицида и его метаболита в течение 1.5 месяцев после внесения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реактивы. Приготовление растворов проводили с применением стандартного образца 2,4-Д (ГСО 9105-2008, Экросхим, РФ) и 2,4-ДХФ (Merck, не менее 98% чистого вещества). Модельные образцы почв – чернозем, выщелоченный из фоновой зоны с минимальным антропогенным влиянием, отобранный из заказника «Озеро Барково» (Белгородская область), загрязняли растворами 2,4-Д и 2,4-ДХФ в метаноле. Для подщелачивания и подкисления проб применяли HCl (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, РФ) и NaOH (99 % основного вещества, Ленреактив, РФ). Десорбцию веществ проводили ацетоном (99.9 % чистого вещества, Пущинские лаборатории, РФ). Дериватизацию анализов проводили хлорангидридом уксусной кислоты или уксусным ангидридом (ос.ч., Fisher Chemical, США). Дериваты экстрагировали *n*-гексаном (х.ч. Экос-1, РФ). Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (ГОСТ 58144-2018, Тимерхан, РФ). Для перемешивания проб в процессе дериватизации применяли орбитальный шейкер OHAUS SHRK07AL1 (OHAUS, США).

Отделение магнитного сорбента проводили неодимовым магнитом (1.49 Тл, ПО «Альт», РФ). Упаривание концентратов выполняли на испарительном концентраторе в токе азота EvaPor (Пущинские Лаборатории, РФ). Перемешивали растворы верхнеприводной мешалкой MXB-S3500L (Тайвань). Для взвешивания применяли весы лабораторные ВЛТЭ-510Т (Весовые Технологии, РФ) и аналитические Vibra AF 225DRCE (Vibra, Япония). Для фильтрования применяли тефлоновые фильтры Текнокрома (Испания). Реактивы, использованные для синтеза сорбента, приведены в работе [15].

Отбор проб. Отбор почв проводили тростевым буром (Элтемикс, РФ) на поверхности и глубине 10, 30 и 50 см в соответствии с ГОСТ Р 58595-2019 [16]. Пробы отбирали на границе Ставропольского и Краснодарского края вблизи хутора Екатериновский и села Галицино. Поля расположены в долине реки Кубань (рис. 1). Согласно «Единого Государственного Реестра почв России» [17] почвы в точке отбора относятся к выщелоченным черноземам.

Внесение препарата «Балерина» (этилгексилэфир 2,4-Д) проводили 16 апреля 2022 г., а отбор проб – 18, 21, 25 апреля, а также 2, 16 и 26 мая 2022 г. Метеорологические характеристики за текущий период приняты по данным близлежащей метеостанции Невинномысск (табл. 1) [18]. Пестицид «Балерина» быстро деградирует в почвах и воде до 2,4-Д (период полураспада в почве – менее 24 ч, в воде – менее 1 ч) [4]. С учетом того, что его



Рис. 1. Картограмма расположения точки отбора проб почв при изучении деградации и распределения 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю (сервис Яндекс-карты, красным маркером показана точка отбора)

Fig. 1. A map of the location of the soil sampling point for studying the degradation and distribution of 2,4-D and 2,4-DCP according to the soil profile (Yandex maps service, the red marker shows the sampling point)

внесение происходило во влажную почву, то можно считать, что на следующие сутки он полностью деградировал до 2,4-Д, поэтому в почве проводили идентификацию и определение 2,4-Д и 2,4-ДХФ.

Синтез сорбента. Для извлечения 2,4-Д, 2,4-ДХФ из почв проводили сорбцию с применением магнитного угля (Fe_3O_4/C), полученного из РШ. Для его получения РШ сжигали при 600 °С в атмосфере кислорода в муфельной печи (ПМ-10, Россия), далее его измельчали на лабораторной планетарной мельнице (Pulverisette 5 classic line, Fritsch, Германия) шарами из оксида циркония. Измельченный уголь переносили в колбу с деионизированной водой, добавляли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, после их растворения постепенно добавляли раствор аммиака до pH 11. После перемешивания в течение 2 ч получали Fe_3O_4/C . Процесс измельчения угля, синтез

Таблица 1

Количество осадков по данным метеостанции Невинномысск

Table 1

The amount of atmospheric precipitation according to the Nevinnomysk weather station

Дата	Количество осадков, мм	Дата	Количество осадков, мм
20.04.2022	2.0	07.05.2022	0.5
22.04.2022	2.0	19.05.2022	0.5
30.04.2022	3.0	20.05.2022	6.0
01.05.2022	44.0	21.05.2022	2.0
02.05.2022	9.5	23.05.2022	0.3
05.05.2022	11.0	24.05.2022	4.8
06.05.2022	12.0	–	–

Таблица 2

Аналитические характеристики способа определения в почве 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола ($n = 3, P = 0.95$)

Table 2

Analytical characteristics of the method of determining 2,4-dichlorophenolic acid and 2,4-dichlorophenol in soils ($n = 3, P = 0.95$)

Введено (мкг/кг)	Найдено (мкг/кг)	S_r	r^2	Предел обнаружения (мкг/кг)	Интервал линейности градуировочного графика (мкг/кг)
2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота					
10	9.2±2.3	9.3	0.998	1.0	3.0-550
50	47±6	5.1			
100	98±8	3.3			
500	480±25	2.1			
2,4-дихлорфенол					
0.1	0.08±0.02	10.6	0.993	0.02	0.08-3.0
0.5	0.47±0.08	7.0			
1.0	0.93±0.09	4.0			
3.0	2.9±0.2	2.5			

Fe_3O_4/C , его свойства и применяемые реактивы представлены в работе [15].

Пробоподготовка и сорбционное концентрирование. Перед сорбцией к образцу почвы массой 20 г добавляли 20 мл 0.1 М раствора NaOH и перемешивали 10 мин. Раствор пропускали через тефлоновый фильтр с размером пор 22 мкм и подкисляли до pH = 2. Сорбционное концентрирование проводили методом магнитной твердофазной экстракции. К фильтрату добавляли 0.02 г Fe_3O_4/C и перемешивали 10 мин. С помощью магнита извлекали сорбент и переносили его в полипропиленовую пробирку типа Эппендорф. Аналиты десорбировали 1 мл ацетона. Ацетон упаривали досуха в токе азота.

Определение 2,4-Д. Определение 2,4-Д проводили после предварительной его дериватизации с получением метилового эфира 2,4-Д. Для этого модифицировали методику определения 2,4-Д в природных и сточных водах [11]. В полипропиленовую пробирку типа Эппендорф после упаривания ацетонового экстракта добавляли 2 мл 5 %-ного раствора хлорангидрида уксусной кислоты в метаноле и термостатировали 1 ч при 70 °С и постоянном перемешивании. После завершения реакции метилирования смесь промывали десятью порциями бидистиллированной воды по 5 мл и затем 5 мл н-гексана. Воду и н-гексан собирали в делительную воронку, которую перемешивали на шейкере 10 мин. После разделения фаз отделяли гексановый экстракт и упаривали его до 0.5 мл. Пробу объемом 1.0 мкл инжестировали в хроматограф Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD.

Условия хроматографического разделения при определении 2,4-Д: деление потока 30:1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), фаза – (5 % фенил)-метилполисилоксан. газ-носитель – He (1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы – 300 °С, температура MSD – 260 °С. Применяли програм-

мирование температуры (стартовая температура 150 °С, далее ее поднимали до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и удерживали 30 мин) и ионизацию «электронный удар» электронами с энергией 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току в диапазоне масс 35 – 500 Да. В режиме мониторинга использовали характеристические ионы с m/z 145, 175, 199 и 234.

Определение 2,4-ДХФ методом ГХ-МС.

Определение 2,4-ДХФ проводили после дериватизации уксусным ангидридом. Анализ выполняли аналогично [19]. В режиме мониторинга использовали характеристические ионы с m/z 162 и 164.

Установление аналитических характеристик способа. Для установления предела обнаружения, предела определения, интервала линейности градуировочного графика и коэффициента линейной корреляции к образцам выщелоченного чернозема из фоновой местности добавляли известное количество 2,4-Д и 2,4-ДХФ в метаноле. Проводили пробоподготовку, анализ концентратов и устанавливали аналитические характеристики разработанного способа (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики метода определения.

Определение 2,4-Д характеризуется меньшей чувствительностью, чем 2,4-ДХФ, что обусловлено степенью извлечения не более 89 % сорбентом Fe_3O_4/C (табл. 2). ПОБ составляет 1 мкг/кг (0.01 ПДК в почвах), предел определения (ПОП) – 3 мкг/г (около 0.03 ПДК в почвах). Такой ПОП позволяет проводить мониторинг содержания 2,4-Д в почвах при концентрациях ниже ПДК. Чувствительность определения методом ГХ-МС в сочетании с предварительным концентрированием магнитной твердофазной микроэкстракцией с применением Fe_3O_4/C позволяет определять остаточные концентрации

пестицида. Сочетание разработанного способа концентрирования и анализа концентрата методом ГХ-МС позволяет изучать распределение и миграцию 2,4-Д по почвенному профилю при концентрациях меньше ПДК.

Степень извлечения 2,4-ДХФ сорбентом Fe_3O_4/C составляет 97 – 99 %, и при анализе концентратов методом ГХ-МС достигается чувствительность в 50 раз большая, чем для 2,4-Д. Предел определения 2,4-ДХФ на уровне 80 нг/кг достаточен для мониторинга остаточных количеств метаболита в такой сложной матрице, как выщелоченный чернозем.

Проверку правильности способа проводили методом «введено-найдено». Результаты определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ несколько занижены при концентрациях менее 100 мкг/кг; что, вероятно, обусловлено высоким сродством аналитов к компонентам почвы, в том числе к гумусовым веществам. Также при щелочной экстракции возможна неполная десорбция 2,4-Д и 2,4-ДХФ из почвы.

Почвы являются сложными по составу матрицами, где помимо загрязнений на определение может влиять и собственно состав грунтов. Чаще всего почвы загрязнены нефтепродуктами [20], однако для агроландшафтов такие загрязнения не характерны. На хроматограммах они проявляются в виде малоинтенсивных пиков и не мешают определению 2,4-Д и 2,4-ДХФ (рис. 2). Значительную проблему представляют органические компоненты почв, особенно в верхнем пахотном слое [12, 19]. Они проявляются в виде множества пиков разной интенсивности. При определении 2,4-Д пики компонентов матрицы относительно мало интенсивны по сравнению с пиками препарата в почве. Однако, они существенно осложняют определение 2,4-ДХФ. Для уменьшения влияния компонентов почвенной

матрицы при хроматографическом разделении изменен режим программирования температуры и температура узла ввода пробы по сравнению с работой [19].

Разработанный способ сорбционного концентрирования в сочетании с ГХ-МС характеризуется ограничениями. Степени концентрирования в соответствии с предложенным способом несколько ниже, чем при применении динамического концентрирования [12]. Применяемая дериватизация почти на порядок увеличивает чувствительность определения аналитов, но при этом возрастает мешающее определению присутствие фенолкарбоновых кислот, также взаимодействующих с хлорангидридом уксусной кислоты. Основное преимущество разработанного способа определения состоит в упрощении процедуры пробоподготовки по сравнению с методиками [10, 11] за счет применения сорбентов с магнитными свойствами.

Распределение 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю. Для изучения распределения выбрана точка отбора, находящаяся далеко от края поля. При этом учитывали, что поля засеяны одинаковыми злаковыми культурами и обработаны одним и тем же препаратом. В предыдущий год поле находилось «под паром», внесение 2,4-Д или других гербицидов не проводили. Пробы отбирали на вторые сутки после внесения, поскольку это соответствует практически полному распаду препарата «Балерина», далее все пробы отбирали после изменения погодных условий (стабильная сухая погода или выпадение осадков).

Через день после внесения 2,4-Д детектируется в значительном количестве (119 мкг/г) в поверхностном слое и в незначительных количествах на глубине 10 см (табл. 3). В точках отбора на глубине

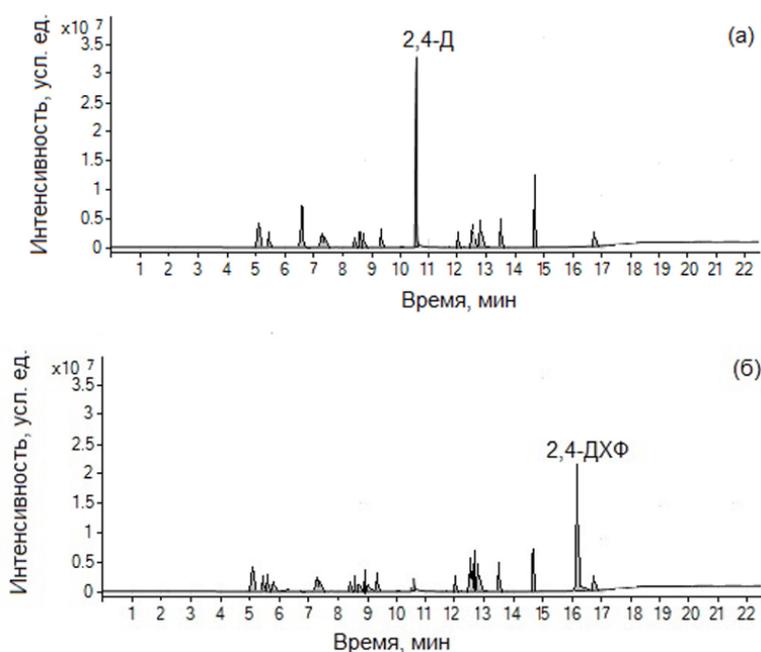


Рис. 2. Хроматограммы концентратов: определение 2,4-Д (а) и 2,4-ДХФ (б)

Fig. 2. Chromatograms of soil samples: determination of 2,4-D (a) and 2,4-DCP (б)

Таблица 3

Распределение 2,4-Д по почвенному профилю ($n = 3, P = 0.95$)

Table 3

Soil-profile distribution of 2,4-D ($n = 3, P = 0.95$)

Дата отбора проб	Глубина отбора пробы (см)			
	0	10	30	50
18.04.2022	119±11 (3.7)	7.5±2.5 (12.9)	-	-
21.04.2022	70±6 (6.5)	11±3 (9.9)	-	-
25.04.2022	11±3 (9.5)	57±7 (4.9)	-	-
02.05.2022	*	31±6 (7.8)	18±4 (7.8)	11±3 (10.2)
16.05.2022	-	8.2±2.5 (12.1)	29±5 (7.1)	7.0±2.4 (12.8)
26.05.2022	-	-	-	-

Примечания: в скобках указано относительное стандартное отклонение, %; концентрации 2,4-Д выражены в мкг/кг; * - концентрация ниже предела определения

30 и 50 см 2,4-Д не обнаруживается. 2,4-ДХФ также не установлен во всех точках отбора по профилю почвы. С момента внесения пестицида до отбора проб осадки не выпадали. На пятый день концентрация 2,4-Д в поверхностном слое уменьшается в 1.8 раза (табл. 3). Также незначительные количества 2,4-Д установлены на глубине 10 см. Отбор проб на десятый день после внесения препарата «Балерина» выполняли после выпадения небольшого количества осадков. Концентрация 2,4-Д на поверхности снизилась до 11 мкг/кг, а на глубине 10 см увеличилась до 57 мкг/кг (табл. 3). На пятый и девятые дни после внесения препарата «Балерина» по всему изучаемому почвенному профилю 2,4-ДХФ в детектируемых количествах не установлен.

Следующий отбор проб проведен через 16 дней после внесения препарата. За день до отбора проб прошли ливни. Зона загрязнения пестицидом значительно сместилась на глубину. Концентрации 2,4-Д составили 31, 18 и 11 мкг/кг на глубинах 10, 30 и 50 см соответственно (табл. 3). В поверхностном слое почвы концентрация препарата ниже предела определения. На глубинах 10 и 30 см концентрации 2,4-ДХФ составили 1.1 и 0.4 мкг/кг соответственно (табл. 4). На глубине 50 см концентрации 2,4-ДХФ ниже предела определения.

В пробах почв, отобранных через месяц, концентрации 2,4-Д существенно уменьшились (табл.

3), а максимальная составила 29 мкг/кг на глубине 30 см. На глубинах 10 и 50 см концентрации составили 8 и 7 мкг/кг. Концентрации 2,4-ДХФ уменьшились незначительно или остались неизменными. На глубине 10 см концентрация 2,4-ДХФ снизилась до 0.89 мкг/кг, на глубине 30 см незначительно увеличилась до 0.45 мкг/кг (табл. 4). Также на глубине 50 см детектируется ДХФ на уровне 0.21 мкг/г.

В пробах почв, отобранных через 40 дней после внесения препарата, 2,4-Д в детектируемых количествах по всему профилю не обнаружен. Авторами [21] отсутствие 2,4-Д установлено через 30 дней после внесения препарата, в работе [12] показано более длительное присутствие препарата в почве. Однако, концентрации 2,4-ДХФ практически не изменяются со временем на глубинах 30 и 50 см (табл. 4). Вероятно, это связано с тем, что 2,4-ДХФ в значительно меньшей степени подвергается деградации и одновременно происходит вымывание 2,4-ДХФ из верхних горизонтов. На глубине 10 см концентрация 2,4-Д уменьшается до 0.53 мкг/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбент на основе магнитного угля, полученного при сжигании рисовой шелухи, применен для извлечения и концентрирования из щелочных экстрактов выщелоченного чернозема. При анализе

Таблица 4

Распределение 2,4-ДХФ по почвенному профилю ($n = 3, P = 0.95$)

Table 4

Soil-profile distribution of 2,4-DCP ($n = 3, P = 0.95$)

Дата отбора проб	Глубина отбора пробы (см)			
	0	10	30	50
18.04.2022	-	-	-	-
21.04.2022	-	-	-	-
25.04.2022	-	-	-	-
02.05.2022	-	1.1±0.1 (3.1)	0.40±0.07 (7.2)	*
16.05.2022	-	0.89±0.10 (4.5)	0.45±0.08 (7.2)	0.21±0.05 (9.5)
26.05.2022	-	0.53±0.09 (6.7)	0.45±0.07 (7.1)	0.22±0.05 (9.5)

Примечание: в скобках указано относительное стандартное отклонение, %; концентрации 2,4-ДХФ выражены в мкг/кг; * - концентрация ниже предела определения

концентратов методом ГХ-МС пределы определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ, предварительно переведенных в метиловые эфиры, составляют 3 мкг/кг и 0.08 мкг/кг соответственно. Пробы отбирали с поверхности и с глубин 10, 30 и 50 см почвенного слоя. Установлено, что 2,4-Д не обнаруживается по всей глубине почвенного профиля через месяц после внесения. 2,4-ДХФ появляется в пробах через 16 дней после внесения препарата. Он значительно более устойчив к деградации и обнаруживается через 40 суток после внесения препарата. Его концентрации составляют 0.21 – 0.53 мкг/кг. Разработанный способ определения рекомендуется для мониторинга содержания 2,4-Д и его основного метаболита в различных типах почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis / O. Deamarantejr [et al.] // *Talanta*. 2003. V. 60, № 1. P. 115-121.
2. *Toxicological Profile for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US). [Электронный ресурс]: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp210.pdf> (дата обращения 01.12.2023).
3. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий». [Электронный ресурс]: <https://docs.cntd.ru/document/573536177> (дата обращения 01.12.2023).
4. Регламент применения и описание применения препарата «Балерина». [Электронный ресурс]: <https://avgust.com/products/rf/balerina/> (дата обращения 01.12.2023).
5. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid pathway map. [Электронный ресурс]: http://eawag-bbd.ethz.ch/2,4-d/2,4-d_map.html (дата обращения 01.12.2023).
6. Study on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic sodium (MCPA sodium) in natural agriculture-soils of Fuzhou, China using capillary electrophoresis / F. Fu [et al.] // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407, № 6. P. 1998-2003.
7. Farag A.M., El-Naggar M.Y., Ghanem K.M. 2,4-Dichlorophenol biotransformation using immobilized marine halophilic *Bacillus subtilis* culture and laccase enzyme: application in wastewater treatment // *J. Genet. Eng. Biotechnol.* 2022. V. 20. Article 134.
8. Maleki N., Safavi A., Shahbaazi H.R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 530, № 1. P. 69-74.
9. Novel visible-light-responsive photoelectrochemical sensor of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polymer/BiOI nanoflake arrays / D. Peng [et al.] // *Electrochem. Commun.* 2014. V. 47. P. 9-12.
10. МУК 4.1.2662-10. Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии. М., 2010. 148 с.
11. ПНДФ 14.1:2.4.212-05. Методика выполнения измерений массовой концентрации 2,4-Д в пробах питьевых,

природных и сточных вод методом газовой хроматографии. М., 2005. 22 с.

12. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments / A. Gubin [et al.] // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022. V. 17. Article 100652.
13. Novel dual-emission sulfur quantum dot sensing platform for quantitative monitoring of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / X. Li [et al.] // *Talanta*. 2023. V. 260. Article 124639.
14. Detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water sample by organosilane based silica nanocomposites / G. Singh [et al.] // *Sci. Total Environ.* 2023. V. 858. Article 159594.
15. Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов / К.С. Сыпко [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 3. С. 395-404.
16. ГОСТ Р 58595-2019. Почвы. Отбор проб. М., 2019. 8 с.
17. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России [Электронный ресурс]: <https://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil117.html> (дата обращения 01.12.2023).
18. Погода в Невинномысске [Электронный ресурс]: [https://rp5.ru/Погода_в_Невинномысске_\(дата_обращения_01.12.2023\)](https://rp5.ru/Погода_в_Невинномысске_(дата_обращения_01.12.2023)).
19. Применение магнитных сорбентов, модифицированных молекулярно импринтированными полимерами, для скрининга фенольных ксеноэстрогенов / А.С. Губин [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2023. Т. 27, № 1. С. 32-41.
20. Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Применение метода ГХ-МС в сочетании с предварительным концентрированием на магнитном молекулярно-импринтированном полимере для определения бисфенола А в почвах различных типов / Завод. лаб. Диагностика материалов. 2023. Т. 89, № 6. С. 13-22.
21. Аксенов В.Б., Полуобяринова И.В. Гигиеническое исследование почвы в связи с применением гербицида 2,4-Д // *Гигиена и санитария*. 1970. № 3. С. 102-103.

REFERENCES

1. Deamarantejr O., Brito N., Dossantos T., Nunes G., Ribeiro M. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. *Talanta*, 2003, vol. 60, no. 1, pp. 115-121. doi: 10.1016/s0039-9140(03)00113-9.
2. *Toxicological Profile for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D)*. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US). Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp210.pdf> (accessed 1 December 2023).
3. *Postanovleniye Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha Rossiyskoy Federatsii «Ob utverzhdenii sanitarnykh pravil i norm SanPiN 2.1.3684-21 «Sanitarno-epidemiologicheskiye trebovaniya k sodержaniyu territoriy gorodskikh i sel'skikh poseleniy, k vodnym ob'yektam, pit'yevoy vode i pit'yevomu vodosnabzheniyu, atmosfernomu vozdukhу, pochvam, zhilym pomeshcheniyam, ekspluatatsii proizvodstvennykh, obshchestvennykh pomeshcheniy, organizatsii i provedeniyu sanitarno-protivoepidemicheskikh (profilakticheskikh) meropriyatiy»* [Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation «On approval of sanitary rules and norms SanPiN 2.1.3684-21 «Sanitary and epidemiological requirements for the maintenance of territories of urban and rural settlements, for water bodies, drinking water and drinking water supply, atmospheric air, soils, residential premises, operation of industrial and public premises, organization and implementation of sanitary and anti-epidemic (preventive) mea-

- sures»]. Available at: <https://docs.cntd.ru/document/573536177> (accessed 1 December 2023). (in Russian).
4. *Reglament primeneniya i opisaniye primeneniya preparata «Balerina» [Regulations for use and description of the use of the drug "Ballerina"]*. Available at: <https://avgust.com/products/rf/balerina/> (accessed 1 December 2023). (in Russian).
 5. *2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Pathway Map*. Available at: http://eawag-bbd.ethz.ch/2,4-d/2,4-d_map.html (accessed 1 December 2023).
 6. Fu F., Xiao L., Wang W., Xu X., Xu L., Qi G., Chen G. Study on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chloro-phenoxyacetic sodium (MCPA sodium) in natural agriculture-soils of Fuzhou, China using capillary electrophoresis. *Sci. Total Environ.*, 2009, vol. 407, no. 6, pp. 1998-2003. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.023.
 7. Farag A.M., El-Naggar M.Y., Ghanem K.M. 2,4-Dichlorophenol biotransformation using immobilized marine halophilic *Bacillus subtilis* culture and laccase enzyme: application in wastewater treatment. *J. Genet. Eng. Biotechnol.*, 2022, vol. 20, no. 1, Article number 134. doi: 10.1186/s43141-022-00417-1.
 8. Maleki N., Safavi A., Shahbaazi H.R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode. *Anal. Chim. Acta.*, 2005, vol. 530, no. 1, pp. 69-74. doi: 10.1016/j.aca.2004.08.058.
 9. Peng D., Li X., Zhang L., Gong J. Novel visible-light-responsive photoelectrochemical sensor of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polymer/BiOI nanoflake arrays. *Electrochem. Commun.*, 2014, vol. 47, pp. 9-12. doi: 10.1016/j.elecom.2014.07.010.
 10. *MUK 4.1.2662-10. Opredeleniye ostatochnykh kolichestv 2,4-D v vode i pochve metodom kapillyarnoy gazozhidkostnoy khromatografii [Guidelines for control methods 4.1.2662-10. Determination of residual amounts of 2,4-D in water and soil by capillary gas-liquid chromatography]*. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 148 p. (in Russian).
 11. *PNDF 14.1:2:4.212-05. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii 2,4-D v probakh pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod metodom gazovoy khromatografii [PNDF 14.1:2:4.212-05. Methodology for measuring the mass concentration of 2,4-D in samples of drinking, natural and waste water using gas chromatography]*. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 22 p. (in Russian).
 12. Gubin A., Sukhanov P., Kushnir A., Shikhaliev K., Potapov M., Kovaleva E. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 2022, vol. 17, Article 100652. doi: 10.1016/j.enmm.2022.100652.
 13. Li, X., Chen, C., Xu, F., Liang, Z., Xu, G., Wei, F., Yang, J., Hu, Q., Zou, J., & Cen, Y. (2023). Novel dual-emission sulfur quantum dot sensing platform for quantitative monitoring of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Talanta*, vol. 260, Article 124639. doi: 10.1016/j.talanta.2023.124639.
 14. Singh G., Sharma S., Singh A., Mohit Devi A., Gupta S., Malik P., Khurana S., Soni S. Detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water sample by organosilane based silica nanocomposites. *Sci. Total Environ.*, 2023, vol. 858, Article 159594. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159594.
 15. Sytko K.S., Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. [The use of magnetic carbons obtained from vegetable raw materials based on rice husks for the extraction of chlorophenoxyacetic acids and their metabolites]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy [Sorption and chromatographic processes]*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 395-404. doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11319. (in Russian).
 16. *GOST R 58595-2019. Pochvy. Otbory. Otkor prob [State Standard 58595-2019. Soils. Sample selection]*. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 8 p. (in Russian).
 17. *Yedinyy gosudarstvennyy reyestr pochvennykh resursov Rossii [Unified State Register of Soil Resources of Russia]*. Available at: <https://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil117.html> (accessed 1 December 2023). (in Russian).
 18. *Pogoda v Nevinnomysske [Weather in Nevinnomyssk]*. Available at: https://rp5.ru/Погода_в_Невинномысске (accessed 1 December 2023). (in Russian).
 19. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliev Kh.S., Potapov M. A. [Application of magnetic sorbents modified with molecular imprinted polymers for screening of phenolic xenoestrogens]. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2023, vol. 27, no. 1, pp. 32-41. doi:10.15826/analitika.2023.27.1.003. (in Russian).
 20. Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. [Application of the GC-MS method in combination with preliminary solid phase extraction on a magnetic molecular imprinted polymer for the determination of bisphenol A in soils of various types]. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2023, vol. 89, no. 6, pp. 13-22. doi: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-13-22. (in Russian).
 21. Aksenov V.B., Poluboyarinova I.V. [Hygienic study of soil in connection with the use of 2,4-D herbicide]. *Gigiyena i sanitariya [Hygiene and Sanitation]*, 1970, no. 3, pp. 102-103.

Определение тетрациклина в мёде методом проточно-инжекционной амперометрии на электроде, модифицированном частицами золота, палладия и восстановленным оксидом графена

***Л.Г. Шайдарова, А.А. Поздняк, А.В. Гедмина, И.А. Челнокова,
М.А. Зиганшин, Г.К. Будников**

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет»,
Российская Федерация, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

*Адрес для переписки: Шайдарова Лариса Геннадиевна, E-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Поступила в редакцию 18 января 2024 г., после доработки – 14 февраля 2024 г.

Разработан способ иммобилизации бинарной системы золото-палладий (Au-Pd) на поверхности стеклоглеродного электрода (СУ), покрытого восстановленным оксидом графена ($GO_{вос}$). Использование $GO_{вос}$ как матрицы для включения бинарной системы Au-Pd привело к многократному повышению ее каталитической активности при электроокислении тетрациклина (ТЦ), что связано с увеличением дисперсности осадка и образованием частиц металла нанометрового диапазона (средний диаметр частиц 50 нм). Выявлены оптимальные условия иммобилизации бинарной системы Au-Pd с целью регистрации максимального электрокаталитического эффекта. Продемонстрирована возможность амперометрического детектирования ТЦ на СУ, модифицированным композитом из Au-Pd и $GO_{вос}$ (Au-Pd- $GO_{вос}$ -СУ), в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Предложенный способ демонстрирует высокую чувствительность (нижняя граница определяемых содержаний 5 нМ), экспрессность и производительность (60 проб в час). Разработанный проточно-инжекционный амперометрический способ определения ТЦ апробирован при анализе образцов цветочного мёда из разных районов Поволжья.

Ключевые слова: модифицированные электроды, бинарная система золота и палладия, восстановленный оксид графена, электроокисление тетрациклина, проточно-инжекционное амперометрическое определение тетрациклина.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 46-53

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.1.005

Determination of tetracycline in honey by flow-injection amperometry on an electrode modified with gold and palladium particles, and reduced graphene oxide

***L.G. Shaidarova, A.A. Pozdnyak, A.V. Gedmina, I.A. Chelnokova,
M.A. Ziganshin, H.K. Budnikov**

Kazan (Volga region) Federal University (KFU)
18 Kremlyovskaya Str., Kazan, 420008, Russian Federation

*Corresponding author: Larisa G. Shaidarova, E-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Submitted on 18 January 2024, received in revised on 14 February 2024

A method of immobilizing Au-Pd binary system on a glassy carbon (GC) electrode surface covered by reduced graphene oxide (GO_{red}) was developed. Using GO_{red} as a matrix for inclusion of Au-Pd binary system resulted in significant increase of its catalytic activity in tetracycline (TC) electro-oxidation process due to increased dispersion of the deposit and formation of nano-sized metal particles (average diameter of particles was around 50 nm). Optimal conditions of immobilizing Au-Pd binary system for achieving maximum

electrocatalytic effect were determined. A possibility of amperometric detection of TC on GC modified with Au-Pd and GO_{red} composite (Au-Pd-GO_{red}-GC) by flow injection analysis (FIA) was demonstrated. The method demonstrated high sensitivity (the lowest detection limit of 5 nM), rapidity and efficiency (about 60 samples per hour). The flow injection amperometric method for TC determination hereby developed was tested in analyzing flower honey samples from different Volga Region districts.

Keywords: modified electrodes, gold-palladium binary system, reduced graphene oxide, tetracycline electro-oxidation, flow injection amperometric determination of tetracycline.

ВВЕДЕНИЕ

ТЦ принадлежит к семейству антибиотиков тетрациклинового ряда и является бактериостатическим средством широкого спектра действия. ТЦ нашел применение в медицине и ветеринарии. Интенсивное применение ТЦ и его производных для профилактики и лечения инфекционных заболеваний обусловлено их активностью в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.

Следовые количества антибиотиков, поступающих по трофической цепи в организм человека, могут привести к антибиотикорезистентности и многим другим негативным последствиям, таким как анафилактические реакции, расстройства желудка и повреждение печени. Попадание антибиотиков в водные объекты приводят к нарушению баланса микробной среды. Поэтому анализ остаточных количеств антибиотиков в воде и продуктах питания имеет важное значение [1, 2].

Мёд – это один из наиболее потребляемых в мире среди натуральных и полезных продуктов питания, не содержащих добавок и консервантов [3]. Использование ТЦ и его производных на пасаках обусловлено их действием против бактериальных заболеваний пчел, таких как американский и европейский гнилец, которые вызывают массовую гибель пчелиных семей. Однако, применение антибиотиков в период опыления приводит к их накоплению в продуктах пчеловодства, таких как прополис, пыльца и маточное молочко [4]. Следовательно, эти антибиотики могут присутствовать в мёде как загрязнители.

Основным способом определения ТЦ в пищевых продуктах и продовольственном сырье является высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС) по ГОСТ 31694-2012 [5]. Диапазон определяемых содержаний ТЦ составляет 1.0-1000 мкг/кг [6]. Для определения антибиотиков тетрациклинового ряда используют и другие методы анализа такие, как хемилюминесцентный метод [7], масс-спектрометрию [8], капиллярный электрофорез [9], флуориметрию [10], а также иммуноферментные [11] и электрохимические методы [12].

Среди преимуществ электрохимических методов, в том числе вольтамперометрии с химически модифицированными электродами (ХМЭ), выделяют невысокую стоимость, простоту выполнения эксперимента, экспрессность, высокую чувствительность и селективность анализа [13]. Для определения ТЦ в

пищевых и водных объектах используют электроды, модифицированные композитом из наночастиц золота и многослойных углеродных нанотрубок [14] или частиц тантала и восстановленного оксида графена [15].

Статья посвящена разработке модифицированного электрода на основе композита из бинарной системы Au-Pd и ГО_{вос} для определения ТЦ в модельном растворе и образцах мёда методами вольтамперометрии в стационарных условиях и амперометрии в проточных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации циклических вольтамперограмм использовали электрохимическую ячейку, включающую электрод из СУ с видимой поверхностью 0.1 см², а также электрод из СУ, модифицированный композитом Au-Pd-ГО_{вос}, хлоридсеребряный электрод и платиновую проволоку, и подключенную к вольтамперометрическому анализатору «Экотест-ВА» (ООО «Эконикс-Эксперт»).

Иммобилизацию оксида графена на поверхности СУ проводили в несколько стадий, включающих капельное нанесение суспензии оксида графена (Sigma-Aldrich) с хитозаном (Sigma-Aldrich) в 0.1 M HCl (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест») на поверхность электрода, последующее испарение растворителя с помощью ИК-лампы и электрохимическое восстановление оксида графена. Ранее [16] были определены условия получения электрода ГО_{вос}-СУ: нанесение 3 мкл суспензии ГО на поверхность СУ с последующим восстановлением ГО до ГО_{вос} при потенциодинамическом электролизе в области потенциалов от +0.60 В до -1.50 В в течение 15 циклов. Эти условия использовали для нанесения ГО_{вос} на СУ при изготовлении электрода Au-Pd-ГО_{вос}-СУ.

Осаждение бинарной системы Au-Pd проводили из 0.01 M раствора H₂SO₄ (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест»), содержащего 5 mM PdCl₂ (Sigma-Aldrich) и 5 mM HAuCl₄ (Sigma-Aldrich) в 0.01 M серной кислоты (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест») методом потенциостатического электролиза при условиях, установленных в этой статье для определения ТЦ. Перед каждой модификацией поверхность СУ шлифовали на фильтровальной бумаге и кальке и промывали бидистиллированной водой.

Морфологию поверхности ХМЭ исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). В качестве подложки для иммобилизации бинарной системы Au-Pd и композита Au-Pd-ГО_{вос} использовали высокоориентированный пирографит (ВОПГ).

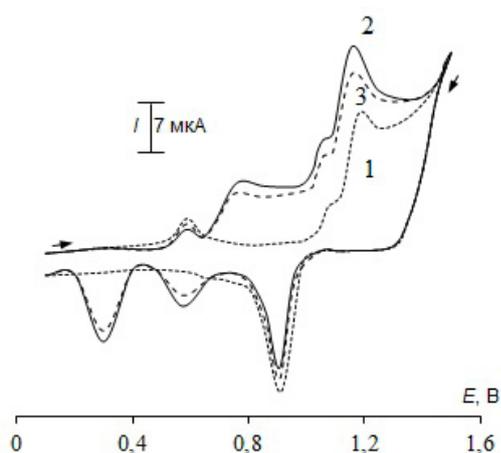


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, регистрируемые на электроде Au-CU (1), на Au-Pd-CU (2) и на Au-Pd-ГО_{вос}-CU (3) в растворе 0.1 M H₂SO₄

Fig. 1. Cyclic voltammograms recorded on Au-GC (1), on Au-Pd-GC (2) and on Au-Pd-ГО_{red}-GC (3) electrodes in 0.1 M H₂SO₄ solution

Регистрацию АСМ изображений осуществляли, используя атомно-силовой микроскоп Titanium (НТ-МДТ, Россия). Измерения проводили на воздухе в полуконтактном режиме с разрешением 512 точек на линию. Использовали стандартный кремниевый кантилевер NSG-11 (НТ-МДТ, Россия) с резонансной частотой 230 кГц. Для управления микроскопом применяли программное обеспечение Nova (NT-MDT, Россия). Обработку и анализ изображения осуществляли с помощью программы Image Analysis (NT-MDT, Россия).

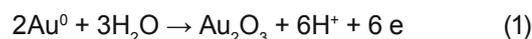
Установка для проведения ПИА состояла из перистальтического насоса «ZALIMP» (Польша), инжектора, смесителя, электрохимической ячейки и регистрирующего устройства – вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА» [17]. Аналитический сигнал в условиях ПИА регистрировали в потенциостатическом режиме. Раствор H₂SO₄ с концентрацией 0.01 M использовали как поток-носитель в ПИА. Диапазон значений расходов жидкости составлял 7.2 - 34 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

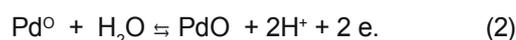
Известно [18], что большее значение электрокаталитической активности бинарных металлических систем связано либо с бифункциональным эффектом, который проявляется из-за синергизма каталитических свойств металлов, либо с электронным эффектом, благодаря которому происходят изменения электронных свойств каждого элемента, входящих в состав биметалла.

Было сопоставлено электрохимическое поведение ТЦ на электродах Au-CU и Au-Pd-CU. Пара пиков, наблюдаемая на электродах Au-CU (рис. 1, кривая 1) и Au-Pd-CU (рис. 1, кривая 2) в области потенциалов ~ + 1.0 В на фоне 0.1 M раствора H₂SO₄, связана с

окислением гидроксид-ионов, адсорбированных на поверхности модифицированного электрода, и с последующим окислением металла до оксоформ золота(III) (схема 1):



Небольшой максимум тока, наблюдаемый при потенциале пика (E_p) + 0.58 В, вероятно, связан с окислением наноразмерных частиц Au [19]. Волна при $E > 0.60$ В на анодной ветви ЦВА (рис. 1, кривая 2, 3) соответствует образованию оксида палладия (II). Узкий пик на катодной ветви, регистрируемый при E_p 0.34 В, связан с восстановлением PdO (схема 2) [20]:



Кроме того, присутствие катодного пика при $E + 0.60$ В, вероятно, обусловлено восстановлением интерметаллической формы Au-Pd.

Получены и сопоставлены АСМ-изображения и гистограммы распределения частиц по диаметрам на поверхности ВОПГ с композитом Au-Pd-ГО_{вос} (рис. 2 а, б) и ВОПГ с бинарной системой Au-Pd (рис. 2 в, г). Как видно из рис. 2 а, на поверхности ВОПГ с композитом Au-Pd-ГО_{вос} присутствует сетчатая структура оксида графена, на которой осажены частицы бинарной системы. Диаметр частиц изменяется от 10 до 180 нм (рис. 2 б). Средний диаметр частиц составляет 50 нм. Разброс по высоте на АСМ изображении составляет 50 нм, средняя квадратичная шероховатость – 10 нм. На поверхности ВОПГ с бинарной системой Au-Pd присутствуют сферические частицы двух типов: мелкие и круп-

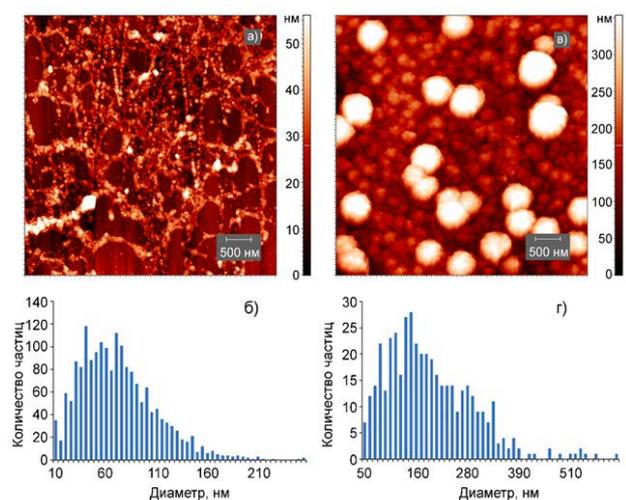


Рис. 2. АСМ изображения поверхности электрода Au-Pd-ГО_{вос}-ВОПГ (а) и Au-Pd-ВОПГ(в), гистограммы распределения частиц по диаметрам на поверхности электрода Au-Pd-ГО_{вос}-ВОПГ (б) и Au-Pd-ВОПГ (г)

Fig. 2. AFM images of Au-Pd-ГО_{red}-HOPG (a) and Au-Pd-HOPG (b) electrode surfaces, histograms of particle diameter distribution on the surface of Au-Pd-ГО_{red}-HOPG (б) and Au-Pd-HOPG (г) electrodes

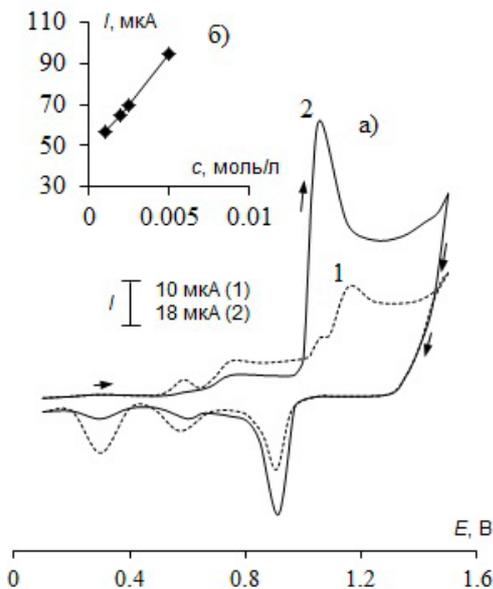


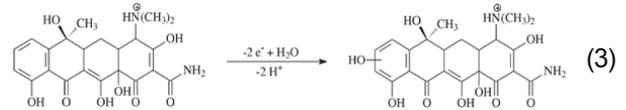
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а), полученные на электроде Au-Pd-GO_{вос}-Cu в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) тетрациклина ($5 \cdot 10^{-3}$ M) на фоне 0.1 M H₂SO₄, зависимость тока пика от концентрации тетрациклина (б)

Fig. 3. Cyclic voltammograms (a) recorded on Au-Pd-GO_{red}-CG electrode in the absence (line 1) and in the presence (line 2) of tetracycline ($5 \cdot 10^{-3}$ M) against a background of 0.1 M H₂SO₄; dependence of the peak current on tetracycline concentration (b)

ные (рис. 2 в). Диаметр крупных частиц составляет около 510 нм, большая часть поверхности образца покрыта более мелкими частицам с диаметром от 50 до 390 нм (рис. 2 г). Средний диаметр составляет 150 нм, разброс по высоте – 300 нм, средняя квадратичная шероховатость – 85 нм. Эти параметры значительно превышают размер частиц и степень шероховатости, полученные на ВОПГ с композитом Au-Pd-GO_{вос}. Таким образом, методом АСМ показано влияние матрицы восстановленного оксида графена на морфологию поверхности ХМЭ: на поверхности GO_{вос} образуются нанодисперсные осадки бинарной системы Au-Pd с примерно одинаковыми по диаметру и высоте наночастицами.

ТЦ в кислых средах на Cu окисляется необратимо и с перенапряжением (при E +1.25 В) [21], которое уменьшается при его окислении на электроде Au-Pd-GO_{вос}-Cu. Наблюдаемое многократное увеличение тока в присутствии 5 мМ ТЦ в области потенциалов окисления модификатора при E 1.00 В на электроде Au-Pd-GO_{вос}-Cu на фоне 0.1 M раствора H₂SO₄, (рис. 3 а, кривая 2) и линейную зависимость регистрируемого тока от концентрации исследуемого субстрата можно объяснить каталитическим окислением ТЦ (рис. 3 б), где каталитически активными частицами, вероятно, являются оксоформы золота (III). Схему электроокисления ТЦ на электроде Au-Pd-GO_{вос}-Cu

можно представить следующим образом (уравнение 3) [22]:



Как видно из вольтамперных характеристик, приведенных в табл. 1, при переходе от осадка индивидуального металла Au к бинарной системе Au-Pd происходит увеличение токов окисления субстрата, а при осаждении бинарной системы на матрицу восстановленного оксида графена, кроме роста тока наблюдается многократное увеличение каталитической активности модификатора, выраженной в отношении величин каталитического тока ($I_{кат}$) к току окисления модификатора ($I_{мод}$) – $I_{кат}/I_{мод}$, что можно объяснить наноразмерным эффектом. При иммобилизации бинарной системы Au-Pd на матрицу GO_{вос} формируются наноразмерные сферические частицы (средний диаметр 50 нм), обладающие большой каталитической активностью.

Показано, что условия нанесения бинарной системы Au-Pd на GO_{вос}-Cu оказывают влияние на значение каталитического тока при электроокислении ТЦ. Электроосаждение металлического модификатора проводили разными способами: путем потенциодинамического или потенциостатического электролиза. Потенциодинамическое осаждение бинарной системы Au-Pd проводили при циклическом изменении потенциала от -0.30 В до +0.20 В со скоростью 20 мВ/с, при условиях осаждения индивидуальных частиц палладия, предложенных в [23]. Потенциостатическое осаждение этого модификатора проводили при потенциале электролиза равном -0.30 В (рис. 4 а) и времени электролиза равном 30 с (рис. 4 б). Как видно из рис. 4, именно в этих условиях получены наибольшие значения $I_{кат}/I_{мод}$. Установлено 10-кратное увеличение каталитического эффекта при потенциостатическом осаждении бинарной системы по сравнению с потенциодинамическим, как и при выборе условий осаждения золота, что подтверждает предположение о проявлении каталитических свойств этого металла при электроокислении ТЦ.

Коэффициент скорости электродного процесса (критерий Семерано), находили по логарифмической

Таблица 1

Вольтамперные характеристики окисления тетрациклина на модифицированных электродах

Table 1

Voltammetric characteristics of tetracycline oxidation on modified electrodes

Электрод	$E_{мод}$, В	$E_{кат}$, В	$I_{кат}$, мкА	$I_{кат}/I_{мод}$
Au-Cu	1.00	1.00	17.2	3.9
Au-Pd-Cu	1.00	1.00	56.4	5.6
Au-Pd-GO _{вос} -Cu	1.00	1.00	94.0	20.2

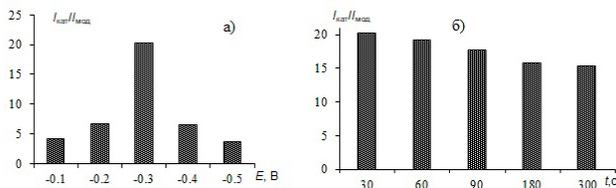


Рис. 4. Зависимость каталитического эффекта при окислении тетрациклина на электроде Au-Pd-ГО_{вос}-СУ от потенциала осаждения (а) и от времени осаждения (б) при контролируемом потенциале

Fig. 4. Dependence of the catalytic effect during oxidation of tetracycline on Au-Pd-GO_{red}-GC electrode on the deposition potential (a) and on the deposition time (b) at a controlled potential

зависимости значения тока при $E 1.00 В$ от скорости изменения потенциала в диапазоне от 10 до 100 мВ/с. Полученное значение критерия Семерано равно 0.49 (рис. 5 а), а также линейная зависимость I от $v^{1/2}$ (рис. 5 б) свидетельствуют о диффузионном вкладе в процесс окисления ТЦ [24].

Значение регистрируемого тока окисления ТЦ линейно зависит от его концентрации в широком диапазоне: от 5×10^{-8} М до 5×10^{-3} М (табл. 2). При этом относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 5.0 % (табл. 3) в рассматриваемом диапазоне концентраций.

Электрод Au-Pd-ГО_{вос}-СУ использовали при амперометрическом определении ТЦ в условиях ПИА. Изучена зависимость аналитического сигнала от гидродинамических параметров проточной системы, а именно: от объема инжестируемой пробы (V) (рис. 6 а) и скорости потока-носителя (u) (рис. 6 б). Выбор накладываемого потенциала детектирования также

Таблица 2

Аналитические характеристики вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования тетрациклина на электроде Au-Pd-ГО_{вос}-СУ в условиях ПИА, $n = 6, P = 0.95, t_{табл} = 2.57$

Table 2

Analytical characteristics of voltammetric determination and amperometric detection of tetracycline on Au-Pd-ГО_{red}-GC electrode under FIA conditions, $n = 6, P = 0.95, t_{табл} = 2.57$

Метод	Диапазон концентраций, М	Уравнение регрессии $\lg(I) = a + b \cdot \lg(c)$, I_n , мкА, с, моль/л		R
		$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	
ЦВА	$5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-8}$	2.70 ± 0.03	0.392 ± 0.003	0.998
ПИА	$5 \times 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-9}$	2.31 ± 0.03	0.160 ± 0.004	0.993

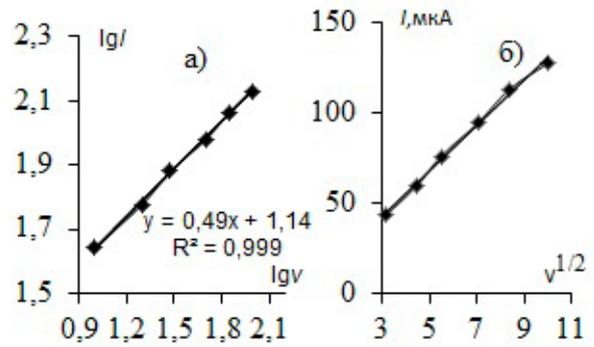


Рис. 5. Зависимость тока пика окисления тетрациклина от скорости наложения потенциала в логарифмических координатах (а) и зависимость I от $v^{1/2}$ (б)

Fig. 5. Dependence of the tetracycline oxidation peak current on the potential scan rate in logarithmic coordinates (a) and dependence of I on $v^{1/2}$ (b)

оказывает влияние на значение ПИА-сигнала (рис. 6 в). На основе зависимостей, представленных на рис. 6, выбраны оптимальные условия регистрации ПИА-сигнала для определения ТЦ: $V = 0.70$ мл, $u = 15.5$ мл/мин и $E = 1.10$ В. В табл. 2 приведены аналитические параметры амперометрического детектирования ТЦ в ПИА. Правильность разработанного амперометрического способа определения ТЦ на электроде Au-Pd-ГО_{вос}-СУ в условиях ПИА оценена методом введения-найденно в модельных растворах (табл. 3). Использование ПИА позволило повысить на порядок чувствительность детектирования ТЦ (нижняя граница определяемых содержаний (c_n) $5 \cdot 10^{-9}$ М) и улучшить повторяемость его определения ($S_r = 0.01-0.03$) по сравнению со стационарными условиями определения методом ЦВА ($c_n = 5 \cdot 10^{-8}$ М, $S_r = 0.02-0.05$). Улучшение аналитических и метро-

Таблица 3

Метрологические характеристики вольтамперометрического определения и амперометрического детектирования тетрациклина на электроде Au-Pd-ГО_{вос}-СУ в условиях ПИА ($n = 6, P = 0.95, t_{табл} = 2.57$)

Table 3

Metrological characteristics of voltammetric determination and amperometric detection of tetracycline on Au-Pd-ГО_{red}-GC electrode under FIA conditions ($n = 6, P = 0.95, t_{табл} = 2.57$)

Метод	Введено, мкМ	Найдено, ($x \pm \Delta x$), мкМ	S_r
ЦВА	5.0	4.9 ± 0.2	0.039
	10.0	10.2 ± 0.3	0.028
	100	95.0 ± 2.0	0.020
ПИА	5.0	4.3 ± 0.1	0.022
	50.0	47.3 ± 1.1	0.022
	100	98.1 ± 1.2	0.012

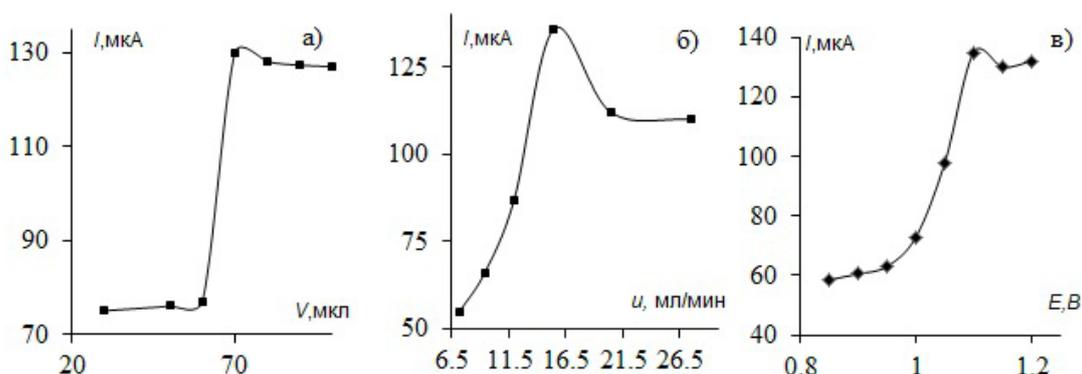


Рис. 6. Зависимость ПИА-сигнала при амперометрическом определении тетрациклина на электроде Au-Pd-GO_{вос}-СУ от объема инжектируемой пробы (а), скорости потока-носителя (б) и потенциала детектирования (в)

Fig. 6. Dependence of FIA signal during amperometric determination of tetracycline on Au-Pd-GO_{red}-GC electrode on the volume of the injected sample (a), carrier flow rate (б) and detection potential (в)

логических характеристик результатов измерений в условиях ПИА связано с обновлением поверхности модифицированного электрода потоком фонового электролита и, как следствие, ограничением сорбции исследуемых соединений или продуктов электрохимических реакций.

Разработанный проточно-инжекционный амперометрический способ определения ТЦ апробирован при анализе мёда. В качестве объектов анализа выбрали образцы цветочного мёда среднего и нижнего Поволжья. Пробоподготовку образцов мёда проводили следующим образом: в стакан вместимостью 50 мл из термостойкого стекла отбирали 1 г мёда и 50 мл фосфатного буферного раствора с рН 6.86, полученную смесь интенсивно перемешивали при нагревании в течение 2 мин. Затем 1 мл растворенного мёда разбавляли 0.1 М раствором H₂SO₄ до 10 мл. Из полученного раствора отбирали аликвоту объемом 0.70 мл и вводили в проточно-инжекционную систему с помощью шприцевого инжектора. Поток-носитель (0.01 М раствор H₂SO₄) перемещал пробу со скоростью 15.5 мл/мин в направлении детектора, на котором измеряли значение тока при $E = 1.10$ В. Концентрацию ТЦ в исследуемых образцах мёда

определяли по уравнению градуировочной зависимости тока от концентрации аналита, полученному при последовательном добавлении стандартного раствора ТЦ с разной концентрацией в диапазоне от 1×10^{-8} М по 1×10^{-6} М. Молярная концентрация ТЦ была пересчитана на мкг/кг и сопоставлена с допустимыми значениями санитарно-гигиенических норм мёда (табл. 4), в соответствии с СанПиН 2.3.2.1078-01 [25] уровень ТЦ в мёде ограничивают значением 10 мкг/кг. Рассчитанные значения ТЦ в образцах цветочного мёда среднего и нижнего Поволжья представлены в табл. 4. Содержание антибиотика в мёде, найденное разработанным способом, находится в рамках допустимых санитарно-гигиенических норм содержания ТЦ в мёде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что иммобилизованная на поверхности СУ бинарная система Au-Pd проявляет каталитическую активность при электроокислении ТЦ. Использование восстановленного оксида графена в качестве матрицы для осаждения бинарной системы Au-Pd приводит к многократному увеличению каталитической активности металлического моди-

Таблица 4

Результаты определения тетрациклина в мёде методом проточно-инжекционной амперометрии на электроде Au-Pd-GO_{вос}-СУ ($n = 6, P = 0.95, t_{\text{табл}} = 2.57$)

Table 4

Results of tetracycline determination in honey by flow-injection amperometry on Au-Pd-GO_{red}-GC electrode ($n = 6, P = 0.95, t_{\text{табл}} = 2.57$)

Объект исследования	Найдено, С, М	Найдено, мкг/кг	ПДК, мкг/кг
Образец 1. Цветочный мёд (среднего Поволжья, п.г.т. Аксубаево)	$(3.30 \pm 0.13) \times 10^{-7}$	7.33 ± 0.29	10
Образец 2. Цветочный мёд (среднего Поволжья, г. Нурлат)	$(7.76 \pm 0.27) \times 10^{-8}$	1.72 ± 0.06	
Образец 3. Цветочный мёд (нижнего Поволжья, г. Астрахань)	$(1.27 \pm 0.02) \times 10^{-7}$	2.83 ± 0.05	

фикатора. Предположено, что этот эффект связан с формированием высокодисперсного осадка с наноразмерными частицами бинарной системы Au-Pd на матрице восстановленного оксида графена.

Модифицированный электрод Au-Pd-ГО_{вос}-СУ использовали для амперометрического детектирования ТЦ в ПИА. Среди преимуществ использования каталитического отклика электрода Au-Pd-ГО_{вос}-СУ в ПИА, можно отметить следующие: улучшение повторяемости и увеличение чувствительности определения ТЦ на порядок (нижняя граница определяемых содержаний составляет 5×10^{-9} М) по сравнению с регистрацией аналитического сигнала в стационарных условиях ЦВА (нижняя граница определяемых содержаний составляет 5×10^{-8} М). Разработанный проточно-инжекционный амперометрический способ определения ТЦ на электроде Au-Pd-ГО_{вос}-СУ был апробирован при анализе цветочного мёда среднего и нижнего Поволжья.

ЛИТЕРАТУРА

- Lanjwani M. F., Altunay N., Tuzen M. Preparation of fatty acid-based ternary deep eutectic solvents: Application for determination of tetracycline residue in water, honey and milk samples by using vortex-assisted microextraction // *Food Chem.* 2023. V. 400. Article 134085.
- A direct competitive assay-based aptasensor for sensitive determination of tetracycline residue in honey / Wang S. [et al.] // *Talanta.* 2015. V. 131. P. 562-569.
- Determination of tetracycline residues in Greek honey / Saridaki-Papakonstadinou M. [et al.] // *Trakia J. Sciences.* 2006. V. 4, № 1. P. 33-36.
- "In-situ" antimony film electrode for the determination of tetracyclines in Argentinean honey samples / Krepper G. [et al.] // *Sens. Actuators, B: Chemical.* 2017. V. 241. P. 560-566.
- ГОСТ 31694-2012 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. М., 2012. 20 с.
- Suarez G. Nathans D. Inhibition of aminoacyl tRNA binding to ribosomes by tetracycline // *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 1965. V. 18. P. 743-750.
- Zheng X., Mei Y., Zhang Z. Flow-injection chemiluminescence determination of tetracyclines with in situ electro-generated bromine as the oxidant // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 440, № 2. P. 143-149.
- A simple spectrophotometric method for the determination of tetracycline and doxycycline in pharmaceutical formulations using chloramine-T / José L. Rufino [et al.] // *Eclética Química.* 2010. V. 35. P. 139-146.
- Miranda J. M., Rodríguez J. A., Galan-Vidal C. A. Simultaneous determination of tetracyclines in poultry muscle by capillary zone electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 2009. V. 1216, № 15. P. 3366-3371.
- Den Van Bogert C., Kroonx A. M. Fluorometric determination of tetracyclines in small blood and tissue samples // *J. Pharm. Sci.* 1981. T. 70. № 2. P.186-189.
- A receptor-based chemiluminescence enzyme linked immunosorbent assay for determination of tetracyclines in milk / Wang G. [et al.] // *Anal. Biochem.* 2019. V. 564. P. 40-46.

- Ni Y., Li S., Kokot S. Simultaneous voltammetric analysis of tetracycline antibiotics in foods // *Food Chem.* 2011. V. 124, № 3. P. 1157-1163.
- Reduced graphene oxide/ZnO nanocomposite modified electrode for the detection of tetracycline / Durović A. [et al.] // *J. Mater. Sci.* 2022. V. 57, № 9. P. 5533-5551.
- Highly sensitive determination of tetracycline in chicken meat and eggs using AuNP/MWCNT-modified glassy carbon electrodes / Palisoc S. [et al.] // *Heliyon.* 2019. V. 5, № 7. Article e02147.
- Electrochemical sensing fabricated with Ta2O5 nanoparticle-electrochemically reduced graphene oxide nanocomposite for the detection of oxytetracycline / Magesa F. [et al.] // *Biomolecules.* 2020. V. 10, № 1. P. 110.
- Электрохимическое определение стрептомицина на электроде, модифицированном композитом из оксида графена и бинарной системы золото-никель / Шайдарова Л.Г. [и др.] // *Журн. прикл. химии.* 2023. Т. 96, № 1. С. 34-42.
- Амперометрическое детектирование кофеина на электроде, модифицированном композитом на основе смешановалентных оксидов иридия и рутения, в условиях порционно-инжекционного анализа / Шайдарова Л.Г. [и др.] // *Хим.-фарм. журн.* 2015. Т. 49, № 10. С. 49-52.
- Koper M. T. M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces // *Surf. Sci.* 2004. V. 548, № 1-3. P.1-3.
- Burke L. D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states // *Gold Bulletin.* 2004. V. 37, № 1-2. P. 125-135.
- Casella I. G., Zamboni C. G., Prete F. Liquid chromatography with electrocatalytic detection of oxalic acid by a palladium-based glassy carbon electrode // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 833, № 1. P. 75-82.
- Использование электрода, модифицированного поливинилпирролидоновой пленкой с включенным осадком золота, для вольтамперометрического определения тетрациклина в молоке / Шайдарова Л.Г. [и др.] // *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки.* 2019. Т. 161, № 1. С. 20-30.
- Construction of an electrochemical sensing platform based on platinum nanoparticles supported on carbon for tetracycline determination / Kushikawa R. T. [et al.] // *Sens. Actuators, B: Chemical.* 2016. V. 228. P. 207-213.
- Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Будников Г.К. Определение аскорбиновой кислоты по электрокаталитическому отклику электрода, модифицированного поливинилпирролидоновой пленкой с электроосажденным палладием // *Журн. прикл. химии.* 2003. Т. 76, № 5. С. 783-790.
- Будников Г.К. Принципы и применение вольтамперной осциллографической полярографии. Казань: Изд-во КГУ, 1975. 197 с.
- СанПиН №2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов: введ. в действие 01.09.2002. М., 2002. 19 с.

REFERENCES

- Lanjwani M. F., Altunay N., Tuzen M. Preparation of fatty acid-based ternary deep eutectic solvents: Application for determination of tetracycline residue in water, honey and milk samples by using vortex-assisted microextraction. *Food Chem.*, 2023, vol. 400, article 134085, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.134085
- Wang S., Liu J., Yong W., Chen Q., Zhang L., Dong Y., Tan T. A direct competitive assay-based aptasensor for sen-

- sitive determination of tetracycline residue in honey. *Talanta*, 2015, vol.131, pp. 562-569, doi: 10.1016/j.talanta.2014.08.028
3. Saridaki-Papakonstadinou M., Andredakis S., Burriel A., Tsachev I. Determination of tetracycline residues in Greek honey. *Trakia J. Sciences*, 2006. vol. 4, no. 1, pp. 33-36.
 4. Krepper G., Pierini G. D., Pistonesi M. F., Di Nezio M. S. "In-situ" antimony film electrode for the determination of tetracyclines in Argentinean honey samples. *Sens. Actuators, B: Chemical*, 2017, vol. 241, pp. 560-566, doi: 10.1016/j.snb.2016.10.125
 5. GOST 31694-2012. *Produkty pishhevye, prodovol'stvennoe syr'e. Metod opredeleniya ostatochnogo sodержaniya antibiotikov tetraciklinovoj gruppy s pomoshh'ju vysokoeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii s mass-spektrometricheskim detektorom* [State Standard 31694-2012 Food products, food raw materials. Method for determining the residual content of tetracycline antibiotics using high-performance liquid chromatography with a mass spectrometric detector]. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 20 p. (in Russian).
 6. Suarez G, Nathans D. Inhibition of aminoacyl tRNA binding to ribosomes by tetracycline. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 1965, vol. 18, pp. 743-750, doi: 10.1016/0006-291X(65)90848-X
 7. Zheng X., Mei Y., Zhang Z. Flow-injection chemiluminescence determination of tetracyclines with in situ electrogenerated bromine as the oxidant. *Anal. Chim. Acta*, 2001, vol. 440, no. 2, pp. 143-149, doi: 10.1016/S0003-2670(01)01050-9
 8. José L. Rufino, Flávio C. B. Fernandes, Mayara S. Ruy. Helena R. Pezza, Leonardo Pezza L. A simple spectrophotometric method for the determination of tetracycline and doxycycline in pharmaceutical formulations using chloramine-T. *Eclética Química*, 2010, vol. 35, pp. 139-146, doi: 10.1590/S0100-46702010000400018
 9. Miranda J. M., Rodríguez J. A., Galan-Vidal C. A. Simultaneous determination of tetracyclines in poultry muscle by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 2009, vol. 1216, no. 15, pp. 3366-3371, doi: 10.1016/j.chroma.2009.01.105
 10. Den Van Bogert C., Kroonx A. M. Fluorometric determination of tetracyclines in small blood and tissue samples. *J. Pharm. Sci.*, 1981, vol. 70, no. 2, pp.186-189, doi: 10.1002/jps.2600700218
 11. Wang G., Zhang H. C., Liu J., Wang J. P. A receptor-based chemiluminescence enzyme linked immunosorbent assay for determination of tetracyclines in milk. *Anal. Biochem.*, 2019, vol. 564, pp. 40-46, doi: 10.1016/j.ab.2018.10.017
 12. Ni Y., Li S., Kokot S. Simultaneous voltammetric analysis of tetracycline antibiotics in foods. *Food Chem.*, 2011, vol. 124, no. 3, pp. 1157-1163, doi: 10.1016/j.foodchem.2010.07.028
 13. Durović A., Stojanović O., Bytešniková Z., Kravić S., Švec P., Richtera L. Reduced graphene oxide/ZnO nanocomposite modified electrode for the detection of tetracycline. *J. Mater. Sci.*, 2022, vol. 57, no. 9, pp. 5533-5551, doi: 10.1007/s10853-022-06926-1
 14. Palisoc S., De Leon P. G., Alzona A., Racines L., Natividad M. Highly sensitive determination of tetracycline in chicken meat and eggs using AuNP/MWCNT-modified glassy carbon electrodes. *Heliyon*, 2019, vol. 5, no. 7, pp. e02147, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02147
 15. Magesa F., Wu Y., Dong S., Tian Y., Li G., Vianney J. M., Buza J., Liu J., He Q. Electrochemical sensing fabricated with Ta2O5 nanoparticle-electrochemically reduced graphene oxide nanocomposite for the detection of oxytetracycline. *Biomolecules*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 110, doi: 10.3390/biom10010110
 16. Shaidarova L.G., Pozdnyak A.A., Gedmina A.V., Chelnokova I.A., Murdasova D.A., Budnikov G.K. [Electrochemical Determination of Streptomycin on an Electrode Modified with a Composite of Graphene Oxide and Gold-Nickel Binary System]. *Zhurn. prikl. khimii* [J. Appl. Chem.], 2023, vol. 96, no. 1, pp. 27-34. doi: 10.1134/S1070427223010056. (in Russian).
 17. Shaidarova L. G., Chelnokova I. A., Degteva M. A., Makhmutova G. F., Leksina Y. A., Gedmina A. V., Budnikov G. K. Amperometric detection under batch-injection analysis conditions of caffeine on an electrode modified by mixed-valence iridium and ruthenium oxides. *Khim.farm. zhurn* [Pharm. Chem. J.], 2016, vol. 49, no. 10, pp. 711-714, doi: 10.1007/s11094-016-1358-5. (in Russian).
 18. Koper M. T. M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. *Surf. Sci.*, 2004, vol. 548, no. 1-3, pp.1-3, doi: 10.1016/j.susc.2003.10.045
 19. Burke L. D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. *Gold Bulletin*. 2004, vol. 37, no. 1-2, pp. 125-135, doi: 10.1007/BF03215520
 20. Casella I. G., Zamboni C. G., Prete F. Liquid chromatography with electrocatalytic detection of oxalic acid by a palladium-based glassy carbon electrode. *J. Chromatogr. A*, 1999, vol. 833, no. 1, pp. 75-82, doi: 10.1016/S0021-9673(98)00998-4
 21. Shajdarova L.G., Gedmina A.V., Sjutkina V.N., Chelnokova I.A., Budnikov H.K. [The use of an electrode modified by polyvinylpyrrolidone film with a gold deposit for voltammetric determination of tetracycline in milk]. *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Seriya Estestvennye nauki* [Scientific notes of Kazan University. Series Natural Sciences], 2019, vol. 161, no. 1, pp. 20-30. doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.20-30. (In Russian).
 22. Kushikawa R. T., Silva M. R., Angelo A. C., Teixeira M. F. Construction of an electrochemical sensing platform based on platinum nanoparticles supported on carbon for tetracycline determination. *Sens. Actuators, B: Chemical*, 2016, vol. 228, pp. 207-213, doi: 10.1016/j.snb.2016.01.009
 23. Shajdarova L.G., Gedmina A.V., Budnikov H.K. [Determination of ascorbic acid by the electrocatalytic response of an electrode modified with a polyvinylpyridine film with electrodeposited palladium]. *Zhurn. prikl. khimii* [J. Appl. Chem.], 2003, vol. 76, no. 5, pp. 783-790. (In Russian).
 24. Budnikov H.K. *Principy i primeneniye vol'tampernojo oscillograficheskoy poljarografii*. [Principles and applications of current-voltage oscillographic polarography]. Kazan: KGU Publ., 1975. 197 p. (In Russian).
 25. SanPiN 2.3.2.1280-03 *Gigienicheskie trebovaniya bezopasnosti i pishhevoj cennosti pishhevyyh produktov* [SANPIN Hygienic requirements for the safety and nutritional value of food products]. Moscow, 01.09.2002, 19 p.

Interactions in Al₂O₃ - graphene oxide composite: XPS study

*A. I. Kukharenko^{1,2}, S. O. Cholakh¹, E. Z. Kurmaev^{1,2}, I. S. Zhidkov^{1,2}

¹ Institute of Physics and Technology, Ural Federal University,
21 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russian Federation

² M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Branch,
18 S. Kovalevskaya St., Ekaterinburg, 620108, Russian Federation

*Corresponding author: Andrey I. Kukharenko, E-mail: a.i.kukharenko@urfu.ru

Submitted 30 November 2023, received in revised form 28 February 2024

The structure of an aluminum oxide/graphene oxide (GO) composite was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). High-energy resolved XPS measurements of Al 2p-core level spectra revealed the formation of Al–O–C bonds, which indicated the occurrence of interfacial reactions between Al₂O₃ and GO in the process of composite synthesis. An increase in intensity in the near-edge region of XPS valence band (VB) spectrum was observed with increasing GO concentration, indicating possible contribution of the electronic states of carbon. Filling the electronic states on the edge of VB allows to associate GO doping with the loss of dielectric properties of the original Al₂O₃ compound. Addition of graphene oxide to Al₂O₃ ceramics changed conductive properties of the composite due to formation of new chemical bonds.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy; graphene oxide; alumina oxide; composite.

INTRODUCTION

Composites are materials consisting of two or more different substances that share their properties to form a new material with new properties. As a rule, in a composite there are no chemical reactions between its constituent substances and each substance entering the composite retains own basic properties. On the other hand, formation of chemical bonds between the materials comprising the composite gives it additional strength and rigidity. This is especially true for ceramic composites where ceramic pores are filled with fillers. Alumina (Al₂O₃-based) ceramics is often used in composites because it has such useful properties as high melting point, hardness and strength, wear, and chemical resistance [1]. However, alumina-based industrial ceramics has high density and fragility. Recently, it was found that disadvantages of alumina-based ceramics can be eliminated using graphene. It turned out that inclusion of graphene improved the mechanical properties of brittle materials, and a decrease in grain size significantly increased the strength of ceramics. The composites comprised of graphene and ceramic materials have a great potential for forming additional functional properties of interest for various applications [2]. On one hand, graphene exhibits exceptional electrical, thermal, optical, and mechanical properties [3], and on the other hand, ceramic materials act as mechanically and chemically resistant matrices with synergistic dielectric or semiconductor properties [4]. Combination of these properties in one material, a ceramics/graphene composite, can result in unique conductive materials for high-temperature applications in thermoelectric devices [5] as well as electrode material

for lithium-ion batteries [6] and electrochemical capacitors [7]. Graphene oxide (GO) is very convenient to use for chemical preparation of Al₂O₃/graphene composites because GO can be easily prepared from graphite [7] and it is dispersible in water [8]. Thermal or chemical reduction of GO to reduced graphene oxide (rGO) is used to acquire electrical conductivity of the ceramics/GO composite [9]. In the present paper structure of Al₂O₃/GO composite was studied employing X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

XPS is a very powerful technique, suitable for characterization of elemental and chemical composition of subsurface layers (1–10 nm) of solids. The phenomenon is bombardment of a surface with X-ray photons. The monochromatic soft X-ray beam is based on the external photoelectric effect, which refers to the bombardment of a surface with X-ray photons. A monochromatic soft X-ray beam is used for excitation of electrons. Kinetic energy and quantity of the electrons knocked out from the atoms' core levels are measured using a channel detector. The difference between the photon's energy and the sum of the electrons' kinetic energy and the work function determines the electron binding energy. The resulting XPS spectrum represents the dependence of the number of photoelectrons on the binding energy. The binding energy of the electrons is a characteristic of the elements, but it is also affected by the formal oxidation state, the local bonding environment such as the nature of the nearest-neighbor atoms, their number and electronegativity, bonding hybridization etc. Therefore, XPS is sensitive to the chemical nature of the materials and provides somewhat different results for different

chemical bonds. The surface sensitivity of XPS makes it a valuable tool in the study of 2D materials such as graphene and graphene oxide (GO).

EXPERIMENTAL

Al_2O_3 /graphene powders with graphene concentrations of 0.56 % and 1.24 wt. % were prepared in the following way: Al_2O_3 (Taimei TM-DAR, > 99.99 % purity) powder for ceramic matrices with an average particle size of around 150 nm were dispersed in distilled water, then mixed with the graphene oxide dispersion and finally ball milled for 1 h. Homogeneous mixtures were spray dried and uniaxially pressed (30 MPa) prior to spark plasma sintering in an FCT-HP D25/1 (FCT Systeme GmbH) apparatus in vacuum (10^{-1} mbar) with the heating rate of 50 °C/min under applied pressure of 80 MPa, and holding time of 1 min. The final sintering temperature in case of Al_2O_3 /graphene composites was 1500 °C. Densities close to 100 % theoretically expected were found in all composites.

The dielectric properties of the samples were previously studied [10] by standard low-frequency impedance measurements (PSM1735-NumetriQ). The results are presented in the Table 1.

Table 1

The results of measuring the relative dielectric constant ϵ' at a frequency of 1 kHz and conductivity σ [10].

Sample	σ , S/cm	ϵ'
Al_2O_3	10^{-11}	10
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.56\%$ GO	10^{-7}	10^2
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.24\%$ GO	10^{-1}	$-2,2 \cdot 10^{4*}$

* negative value of dielectric constant as for conductors

X-ray photoelectron spectra were measured using a PHI 5000 Versa Probe XPS spectrometer (ULVAC Physical Electronics, USA) based on a classic X-ray optic scheme with a hemispherical quartz monochromator and an energy analyzer working in the range of binding energies from 0 to 1500 eV. Electrostatic focusing and magnetic screening was used to achieve the energy resolution of $\Delta E \leq 0.5$ eV for Al K_α radiation (1486.6 eV). An ion pump was used to maintain the analytical chamber at 10^{-7} Pa, and dual channel neutralization was used to compensate local surface charge generated during the measurements. The XPS spectra were recorded using Al K_α X-ray emission – the spot size was 200 μm , the X-ray power delivered to the sample was less than 50 W, and typical signal-to-noise ratios were greater than 10000:3.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Fig. 1 presents the XPS survey spectra of Al_2O_3 and Al_2O_3 /GO composites measured at 600–0 eV binding energy range, and Table 2 shows the surface composition of the studied samples obtained from these

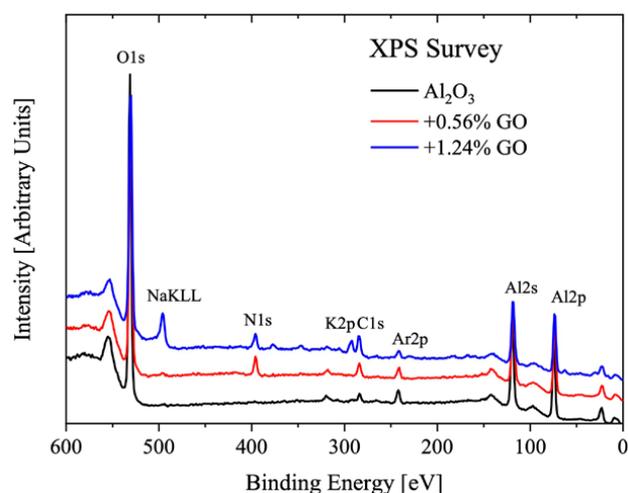


Fig. 1. XPS survey spectra of Al_2O_3 and Al_2O_3 /GO composites

measurements. The sample annealed at 1500 °C with a high content of GO showed the contamination with N, K, Ca, Na impurities. The presence of such impurities is associated with the preparation of GO. Fig. 2 shows high-energy resolved XPS Al 2p-spectra in the initial (b) and GO-doped Al_2O_3 ceramics (a). It is seen that GO-doping led to a noticeable broadening of the XPS Al 2p-spectrum and, along with the main component centered at the binding of 74.4 eV, a high-energy contribution appeared at the binding energy of 75.2 eV, which can be attributed to the formation of Al–O–C bonds [11].

The XPS valence band spectrum of Al_2O_3 (Fig. 3) shows the low-energy O 2s-subband located at 23.3 eV and upper valence band at 0–12 eV composed by mixed O 2p and Al 3p (3s)-states in full accordance with available XPS-measurements and DFT-calculations [12]. GO-doping is accompanied by appearance of C 2s-states at 17.3 eV and additional fine structure at 0–4 eV. Relative intensity of these additional bands increases with graphene oxide concentration, which undoubtedly connects their origin with the carbon electronic states. An interesting moment is filling the electronic states on the edge of VB (in the region of 0–4 eV) upon adding GO that allows to connect doping the ceramics

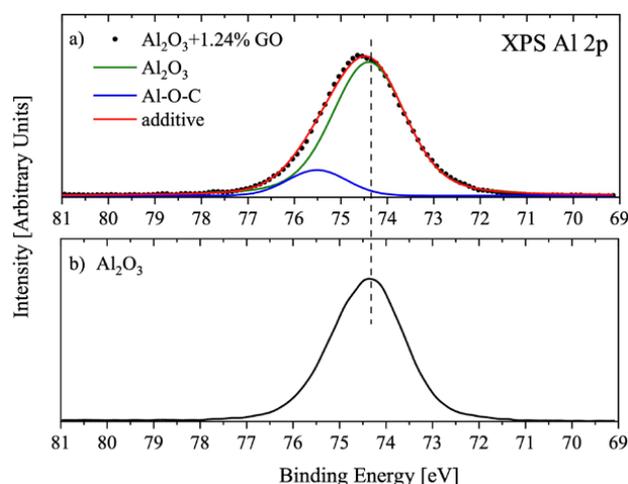


Fig. 2. XPS Al 2p of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.24\%$ GO composite (a) and Al_2O_3 (b)

Table 2

Surface composition of Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.56\% \text{GO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.24\% \text{GO}$ 1500 °C (in at. %).

Sample	C	O	Al	N	K	Ca	Na
Al_2O_3	4	60.4	35.6	-	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.56\% \text{GO}$	8.9	53.1	32.6	5.4	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.24\% \text{GO}$	10.4	50.1	28.3	5	1.1	0.3	4.8

with the loss of dielectric properties of the initial Al_2O_3 compound described by Fernández-García et al. [10].

CONCLUSION

Addition of graphene oxide to Al_2O_3 ceramics led to the formation of Al–O–C bonds and the appearance of fine structure in the valence band spectrum in the region of 0–4 eV. The results are in good agreement with previous data on the study of dielectric properties and conductivity of Al_2O_3 –GO ceramic samples [10]. An increase of the relative dielectric constant and conductivity was observed in Al_2O_3 –GO ceramics at the low concentration of GO (0.56 wt. %) compared to undoped Al_2O_3 ceramics. Such changes are associated with variation in the microstructure of the composite (grain size). Addition of 1.24 wt. % GO led to a change in the electrical properties of the material resulting in a metallic type of conductivity. Our XPS studies showed that the reason for this was the interaction between the GO and Al_2O_3 phases due to formation of new chemical bonds and, as a consequence, a change in the structure of the valence band.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Ministry of Science and High Education of the Russian Federation: Theme “Electron” No AAAA-A18-118020190098-5 and Project FEUZ-2023-0013. We thank José Luis Menéndez and Lucía Fernández-García (Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) – Universidad de Oviedo) for sample preparation.

REFERENCES

- Abyzov A. M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (Review). Part 2. Foreign Manufacturers of Alumina Ceramics. *Technologies and Research in the Field of Alumina Ceramics, Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, vol. 60, pp. 33–42. doi: 10.1007/s11148-019-00305-1.
- Centeno A., Rocha V. G., Alonso B., Fernández A., Gutierrez-Gonzalez C. F., Torrecillas R., Zurutuza A. Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, vol. 33, pp. 3201–3210. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.007.
- Porwal S., Grasso S., Reece M.J. Review of graphene–ceramic matrix composites. *Adv. Appl. Ceram.*, 2013, vol. 112, no. 8, pp. 443–454. doi: 10.1179/174367613X13764308970581.
- Jankovsky O., Simek P., Sedmidubsky D., Huber S., Pumera M., Sofer Z. Towards highly electrically conductive and thermally insulating graphene nanocomposites: Al_2O_3 –graphene. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, no. 15, pp. 7418–7424. doi: 10.1039/C3RA45069D.

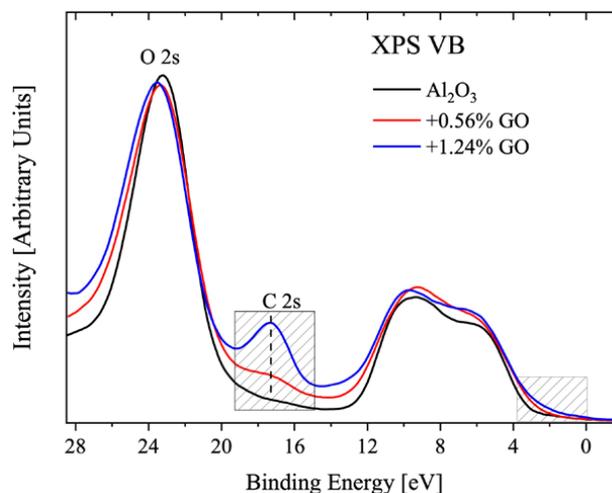


Fig. 3. XPS valence bands of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ composites

- Meng F., Li J., Cushing S. K., Bright J., Zhi M., Rowley J. D., Hong Z., Manivannan A., Bristow A. D., Wu N. Photocatalytic water oxidation by hematite/reduced graphene oxide composites. *ACS Catal.*, 2013, vol. 3, no. 4, pp. 746–751. doi: 10.1021/cs300740e.
- Wang H., Cui L.-F., Yang Y., Casalongue H.S., Robinson J. T., Liang Y., Cui Y., Dai H. Mn_3O_4 –graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. vol. 132, no. 40, pp. 13978–13980. doi: 10.1021/ja105296a.
- Yan J., Fan Z., Wei T., Qian W., Zhang M., Wei F. Fast and reversible surface redox reaction of graphene– MnO_2 composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 3825–3833. doi: 10.1016/j.carbon.2010.06.047.
- Zaaba N. I., Foo K. L., Hashim U., Tan S. J., Liu W.-W., Voon C. H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 2017, vol. 184, pp. 469–477. doi: 10.1016/j.proeng.2017.04.118.
- Shin J.-H., Hong S.-H. Fabrication and Properties of Reduced Graphene Oxide Reinforced Yttria-Stabilized Zirconia Composite Ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, vol. 34, no. 5, pp. 1297–1302. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.034.
- Fernández-García L., Suárez M., Menéndez J., Pecharromán C., Menéndez R., Santamaría R. Dielectric behavior of ceramic–graphene composites around the percolation threshold. *Nanoscale Res. Lett.* 2015, vol. 10, no. 216. doi: 10.1186/s11671-015-0921-4.
- Liu F.C., Dong P., Lu W., Sun K. On formation of Al–O–C bonds at aluminum/polyamide joint interface. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 466, pp. 202–209. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.024.
- Perevalov T. V., Shaposhnikov A. V., Gritsenko V. A., Wong H., Han J. H., Kim C. W. Electronic Structure of a- Al_2O_3 : Ab Initio Simulations and Comparison with Experiment. *JETP Letters*. 2007, vol. 85, pp. 165–168. doi: 10.1134/S0021364007030071.

Информация о книге Joseph Dubrovkin «Data Compression in Spectroscopy», Cambridge Scholars Publishing. 2022, 355 pp. ISBN (10): 1-5275-8620-0 ISBN (13): 978-1-5275-8620-8

***Е.Ю. Мощенская, А.Ю. Богомолов**

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»,
Российская Федерация, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244*

**Адрес для переписки: Елена Юрьевна Мощенская, E-mail: lmos@rambler.ru*

Поступила в редакцию 10 января 2024 г., после доработки 04 февраля 2024 г.

Широкое применение инструментальных методов анализа, в частности, аналитической спектроскопии, в последние годы привело к увеличению объема информации об изучаемых объектах. Полученные результаты эксперимента сохраняются на компьютере в виде многомерных массивов цифровых данных, которые нужно специальным образом обрабатывать, например, убирать лишний шум, визуализировать, анализировать, сжимать для эффективного хранения. Для этих целей существуют теоретические методы и алгоритмы сжатия данных. При этом, алгоритмы сжатия (распаковки) должны обеспечивать минимальное искажение исходных сигналов обработки гиперспектральных данных. Большой объем данных подразумевает комплексный анализ информации. При работе с многомерными массивами важно использование специальных методов и технологий для обработки, анализа и интерпретации гиперспектральных данных. В настоящей статье представлена информация о монографии Joseph Dubrovkin «Data Compression in Spectroscopy». Книга опубликована издательством Cambridge Scholars Publishing. Представленная монография написана специалистом с огромным опытом работы в области анализа многомерных данных, хемометрики. Книга состоит из предисловия, информации о структуре книги, списка сокращений и символов, введения для каждой из 4 глав, 8 приложений, списка литературы и предметного указателя. Большое количество примеров и упражнений иллюстрируются программами на MATLAB, а библиографические таблицы наглядно демонстрируют применение методов сжатия в промышленных и исследовательских лабораториях. Материал книги в настоящей работе обсуждается по главам. Современная монография по сжатию данных в спектроскопии будет полезна в качестве учебного пособия для студентов и преподавателей, а также, специалистам аналитических лабораторий.

Ключевые слова: аналитическая спектроскопия, алгоритмы сжатия данных, анализ многомерных данных, информация о книге.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 57-62

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.1.007

Information about the book by Joseph Dubrovkin “Data Compression IN Spectroscopy”, Cambridge Scholars Publishing. 2022, 355 PP. ISBN (10): 1-5275-8620-0 ISBN (13): 978-1-5275-8620-8

***E.Y. Moshchenskaya, A.Yu. Bogomolov**

*Samara State Technical University,
244 Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russian Federation*

**Corresponding author: Elena Y. Moshchenskaya, E-mail: lmos@rambler.ru*

Submitted 10 January 2024, received in revised form 04 February 2024

Widespread use of instrumental methods of analysis, in particular analytical spectroscopy, in recent years has led to increasing volume of information about the objects being studied. Experimental results are stored

on a computer in the form of multidimensional digital data arrays that need to be processed in a special way, for example, to remove noise, visualize, analyze, and compress for efficient storage. For these purposes, there are theoretical methods and algorithms of data compression. At the same time compression (decompression) algorithms must ensure minimum distortion of the original signals for processing hyperspectral data. Large volume of data implies a comprehensive analysis of information. When working with multidimensional arrays, it is important to use special methods and technologies for processing, analyzing and interpreting hyperspectral data. This article provides information about the monograph “Data Compression in Spectroscopy” by Joseph Dubrovkin. The book was published by Cambridge Scholars Publishing. The book was written by an expert with extensive experience in the field of multivariate data analysis and chemometrics. The book consists of a preface, information about the structure of the book, a list of abbreviations and symbols, an introduction for each of 4 chapters, 8 appendices, a list of references and a subject index. A large number of examples and exercises are illustrated with MATLAB programs, and bibliographic tables clearly demonstrate the use of compression methods in industrial and research laboratories. The material of the book is discussed chapter by chapter. This modern monograph on data compression in spectroscopy will be useful as a teaching aid for students and teaching staff, as well as for specialists in analytical laboratories.

Keywords: analytical spectroscopy, data compression algorithms, multivariate data analysis, book review.

ВВЕДЕНИЕ

Книга «Data Compression in Spectroscopy» написана Иосифом Михайловичем Дубровкиным (в англоязычном написании - Joseph Dubrovkin), выдающимся специалистом в области аналитической спектроскопии, признанным экспертом в области математических методов обработки и анализа данных.

В современном мире высоких технологий инструментальные методы аналитической химии получают стремительное развитие. Сбор, хранение и обработка результатов анализа требует больших информационных ресурсов, эффективных алгоритмов и специальных программных продуктов. Исследователям приходится обрабатывать многомерные массивы данных, регистрируемые с помощью сложных современных измерительных систем. Экспериментальные данные часто представлены матрицами и более

сложными массивами, которые позволяют удобно организовывать и анализировать большие объемы информации [1]. Одним из примеров использования матриц и массивов в научных исследованиях является применение метода флуоресцентной микроскопии высокого разрешения (Super Resolution Fluorescence Microscopy) [2]. Этот метод позволяет получить изображения образцов с очень высоким пространственным разрешением. Фотоакустическое 3D-картирование, комбинационное рассеяние, с усилением на зонде (Tip-Enhanced Raman Scattering), поглощение одиночных молекул при комнатной температуре (Room-Temperature Detection of a Single Molecule's Absorption) [3-9] – это современные методы, основанные на использовании матриц и массивов, которые находят широкое применение в научных исследованиях. Эффективные алгоритмы сжатия/распаковки должны обеспечивать минимальное искажение исходных сигналов. В теории информации и обработке сигналов данные сжимаются путем кодирования и/или преобразования в компактное представление [10].

Одним из важных инструментов в хемометрике является спектральное разложение матриц. Этот метод позволяет извлечь наиболее полезную химическую информацию из многомерных данных спектроскопических измерений. [11]. Сжатие спектроскопических данных является важным этапом в аналитической науке. Оно позволяет уменьшить объем данных, сохраняя при этом информацию, необходимую для проведения анализа. Процесс сжатия данных в спектроскопии прошел долгий путь развития, начиная от выбора оптимальных спектральных переменных до использования современных сенсоров [12]. Существует множество методов моделирования, алгоритмов обработки и интерпретации данных, гиперспектральных изображений [13].

Для решения конкретных задач приходится изучать множество публикаций, чтобы найти оптимальные методы и алгоритмы. В рецензируемой монографии представлены наиболее эффективные

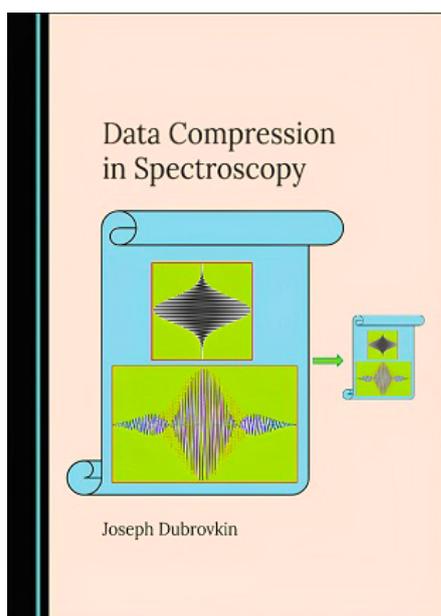


Рис. 1. Обложка монографии “Data Compression in Spectroscopy”

Fig. 1. Cover of the “Data Compression In Spectroscopy” monograph

теоретические методы и алгоритмы сжатия спектров в рамках единого учебника, отражающие 42 публикации с участием автора за период с 1978 по 2022 г. Для практического освоения материала читателю предлагается выполнить упражнения, используя программы, реализованные в среде MATLAB.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Книга состоит из четырех частей. Во вводной **первой части** обсуждаются свойства типичных спектроскопических данных, получаемых аналитических сигналов, а также, элементы теории обработки сигналов. Первая часть называется «Сигналы и шум в спектроскопии» (Signals And Noise In Spectroscopy).

Введение первой части посвящено современным спектральным приборам, которые позволяют получить результаты измерений в виде одномерных или многомерных наборов данных. Для эффективного сжатия таких данных требуется знание их внутренней структуры. Глава первая посвящена формам пиков в спектроскопии, а также, в хроматографии, описаны общепринятая модель аналитического сигнала, принципы и методы аппроксимации пиков с учетом инструментальных искажений. Формы спектральных пиков, измеряемых на практике, из-за совместного воздействия факторов инструментальных искажений изменяются, поэтому спектр представляет собой свертку неискаженного («истинного») спектра с аппаратной функцией. Во второй главе указаны возможные источники систематических и случайных погрешностей в спектроскопии. Случайный шум, возникающий в различных частях спектрометра, главным образом в детекторе излучения, а также, независимый от детектора шум, механические вибрации оптических приборов и различные виды нестабильностей, вносят случайную погрешность в результаты измерений. Математический анализ таких источников погрешностей может быть выполнен лишь в частных случаях с использованием соответствующих допущений, упрощающих решение задачи. В третьей главе изложены информационно-теоретические аспекты линейно-преобразованных спектров, рассмотрены вопросы об информативности спектров и их производных второго порядка с математической точки зрения, а также о потерях информации при линейном преобразовании параметров спектров. В заключение читателю предлагается с помощью программ на MATLAB, приведенных в Приложении Н, воспроизвести численные данные, полученные в этой главе. Четвертая глава посвящена большим данным в аналитической химии. В этой главе разобраны основные принципы использования подхода к большим данным (Big Data Approach – BDA) в аналитической химии. Рассмотрены алгоритмические и инструментальные аспекты компьютеризированных аналитических систем и возможные приложения BDA, перспективы аналитического контроля в промышленности на основе стратегии прогнозной аналитики. В конце главы приведены

краткие табличные описания полезных новых статей, посвященных проблеме больших данных.

Вторая часть книги называется «Введение в сжатие данных» (Introduction To Data Compression). Во введении второй части сообщается о том, что цель этой части – облегчить понимание многочисленных методов сжатия спектроскопической информации, описанных в последующих главах. В первой главе описаны цепи Маркова для моделирования источников информации, в которых вероятность каждого события зависит только от состояния, достигнутого в предыдущем событии, а также, алгоритм Хаффмана (оптимального префиксного кодирования алфавита с минимальной избыточностью). Приведены несколько упражнений для самостоятельного решения. Вторая глава – о способах подавления различного шума в изображениях. Шум в изображениях присутствует на всех этапах обработки изображения (получение, сжатие, передача и анализ), описаны методы шумоподавления для изображений, рассмотрены их достоинства и недостатки. Третья глава посвящена алгоритмам сжатия изображений, которые пояснены на примерах, рисунках, блок-схемах. В четвертой главе «Спектральное изображение» (Spectral Imaging) автор приводит краткое описание инструментов визуализации гиперспектральных данных. Он указывает, что алгоритмическая база этих методов может быть сложной и требует глубоких знаний в области математики и обработки сигналов. Для тех, кто желает более глубоко изучить эту тему, автор предлагает ссылки на статьи и книги. В пятой главе «Сжатое зондирование» (Compressed Sensing) кратко изложены несколько свойств сенсорных матриц, определяющих их способность к сжатию данных.

Третья часть книги посвящена теме «Одномерная аналитическая спектрометрия на основе линейных преобразований» (Linear Transforms-Based One Dimensional Analytical Spectrometry). Во введении обозначены темы, которым уделялось особое внимание, в частности, производной спектрометрии, методам алгебраической коррекции фона, дискретным преобразованиям Фурье и Уолша-Адамара, методу статистических моментов. В первой главе «Общие понятия аналитической спектрометрии на основе линейных преобразований» (General Concepts Of The Linear Transforms-Based Analytical Spectrometry) рассмотрен метод статистических моментов, который является важным инструментом в спектроскопии для анализа и восстановления формы спектральных составляющих. Обосновывается, что метод не пригоден для целей сжатия в широком смысле, так как линейное преобразование обычных спектральных данных в набор их моментов необратимо. Глава вторая носит название «Методы спектроскопии на основе интерферограмм» (Interferogram-Based Methods In Spectroscopy). Интерферограмма (Фурье-преобразованный спектр) восстанавливается с помощью обратного преобразования Фурье в координатах интенсивность-волновое число. Приведенная

во второй главе Таблица 3.2-1 включает краткое описание некоторых аналитических применений методов, основанных на интерферограммах. В третьей главе «Методы Фурье-преобразования в спектроскопии» (Fourier Transform-Based Methods In Spectroscopy) подробно рассмотрено дискретное преобразование Фурье (Discrete Fourier Transform – DFT) для подавления полиномиального фона. Графически в приложении MATLAB и упражнениях для читателя, указаны достоинства и недостатки метода. Некоторые аналитические приложения методов DFT приведены в таблице со ссылками на литературу.

В главе четвертой «Методы вейвлет-преобразования в спектроскопии» (Wavelet Transform-Based Methods In Spectroscopy) автором совершен небольшой исторический экскурс. С 1989 года вейвлет-преобразования (Wavelet Transform – WT) широко применяются в аналитической химии для различных целей, включая шумоподавление и сжатие данных при анализе хроматографических данных, в том числе, высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также, УФ-, видимой, ИК-, и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, вольтамперометрии. Показано, что определение параметров моделей на основе методов многомасштабного эмпирического моделирования позволяет выбрать наиболее релевантные признаки, обеспечивающие более точные и физически интерпретируемые модели. Таблица 3.4-1 «Некоторые приложения методов вейвлет-преобразования в спектроскопическом анализе» (Some Applications Of WT Methods In Spectroscopic Analysis) является полезным инструментом для обращения к первоисточникам, ссылки на которые приведены в ней. Глава пятая носит название «Ортогональные полиномы в аналитической спектроскопии» (Orthogonal Polynomials In Analytical Spectrometry). Ортогональные полиномиальные методы подавления мешающего сигнала (фона) широко применяли в фармацевтическом спектрофотометрическом анализе как пример аналитического линейного преобразования. Поскольку количество исходных аналитических точек было небольшим, сжатие данных также было незначительным. Приложение А3 описывает теорию ортогональных многочленов в рамках обобщенного ряда Фурье. В начале этой главы приведены аналитические методы на основе ортогональных многочленов с использованием численных экспериментов, поставляемых с программами на MATLAB. А далее можно ознакомиться с библиографическим обзором по этой теме: приведены таблицы со ссылками на работы, использующие ортогональные полиномы в фармацевтическом спектрофотометрическом анализе и в спектрометрическом анализе. В шестой главе «Методы, основанные на преобразовании Уолша-Адамара» (Walsh-Hadamard Transform-Based Methods In Spectroscopy) обосновывается идея замены преобразования Фурье интерферограммы в спектрометрах Фурье на преобразование Уолша-

Адамара. Глава седьмая – «Линейные преобразования многомерных градуировочных моделей» (Linear Transformations Of Multivariate Calibration Models). Чтобы уменьшить время обработки данных, которое сильно зависит от размера модели, необходимо сжатие данных. Наиболее распространенный метод – сжатие с помощью кодирования, при условии, что сжатые данные должны быть восстановлены с минимальными искажениями ценной информации. Применение хемометрических методов в анализе многомерных данных позволило существенно устранить недостатки классических методик градуировки. Одним из методов, используемых в аналитической спектроскопии, является метод регрессии на основе многомерных вейвлетов. В таблице 3.7-3 представлены некоторые приложения этого метода в аналитической спектроскопии. Глава восьмая называется «Представление спектров сплайнами» (Representation Of Spectra By Splines). Суть функционального метода состоит в том, что непрерывная сглаженная кривая спектра «сшивается» из полиномиальных отрезков (сплайнов), полученных полиномиальной аппроксимацией на неравномерной сетке узлов.

Часть четвертая – «Многомерная аналитическая спектрометрия на основе линейных преобразований» (Linear Transforms-Based Multidimensional Analytical Spectrometry). Во введении кратко изложено содержание данной части – сжатие многомерных массивов спектроскопических данных (с размерностью более двух), полученных корреляционными методами, визуализирующими методами, включая измерения с временным и пространственным разрешением и гибридными аналитическими методами (Hyphenated Analytical Devices). В первой главе «Корреляционная спектроскопия» (Correlation Spectroscopy) приведена упрощенная схема корреляционной флуоресцентной спектроскопии. Автор утверждает, что обобщенная двумерная корреляционная спектроскопия (2D Correlation Spectroscopy – 2DCOS) проще, чем ее одномерный аналог, состоящий из множества перекрывающихся пиков, а также приведены ссылки на несколько статей, посвященных 2DCOS [14, 15]. Автором также описан имитационный эксперимент, в котором моделировалась матрица ИК-спектров белков как сумма пяти Лоренцевых полос с зависящей от времени интенсивностью. Читателю предлагается воспроизвести другой имитационный эксперимент и убедиться в малоэффективности метода низкоранговой аппроксимации матриц (The Low Rank Approximation (LRA) of matrices) для шумоподавления с помощью программы testSimNoda.m.

Глава вторая называется «Сжатое зондирование в спектроскопии» (Compressed Sensing in Spectroscopy). Метод сжатого зондирования (Compressed Sensing – CS) позволяет осуществлять измерения с использованием спектрального прибора и получать информацию о спектральных характеристиках сигнала. Сигнал можно восстановить с высокой точностью

даже при использовании неполной информации, исходя из ограниченного количества измерений, что достигается с помощью разреживающих преобразований или алгоритмов. Однако, следует отметить, что выбор сенсорной матрицы играет критическую роль в данном методе, поскольку для достижения высокой точности восстановления необходимо правильно подбирать сенсорную матрицу [16]. В таблице 4.2-1 представлены примеры приложений, основанных на методе сжатого зондирования в спектроскопии. В третьей главе «Сжатие многомерных данных» (Compression of Multidimensional Data) показано, что метод PARAFAC (обобщение метода главных компонент для массивов более высокого порядка [17]) как способ уменьшения размерности, примененный к сжатию изображений, имеет значительные преимущества перед другими алгоритмами, такими как метод главных компонент (Principal Component Analysis – PCA). Рассмотрен метод низкорангового приближения LRA для сжатия данных. В главе четвертой «Матричное сжатие на основе низкорангового приближения в сочетании с Быстрым преобразованием Фурье сингулярных векторов» (Matrix Compression Based On The Low Rank Approximation Combined With The FFT Of The Singular Vectors) автор приводит новую разработку улучшенного алгоритма сжатия матрицы спектральных двумерных данных, основанного на низкоранговой аппроксимации и быстром преобразовании Фурье сингулярных векторов (Fast Fourier Transform Of The Singular Vectors) [18].

Практически все алгоритмы оценены с помощью численного эксперимента, математически обоснованы их основные теоретические положения, указаны достоинства и недостатки. Представленные в книге упражнения на языке MATLAB помогают читателю быстрее и глубже усваивать сложный материал. Такой подход является для автора уже некоторой традицией [19, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, автор подготовил современную научную монографию высокого качества, представляющую интерес, как для начинающих, так и для квалифицированных специалистов. Автором был проработан обширный материал, собрано огромное количество современных статей по алгоритмам сжатия, теории анализа больших данных, обработке сигналов, практическому применению методов. Для желающих углубить знания, приведены ссылки, по которым можно найти более подробную информацию по методам и алгоритмам. Чёткое изложение материала позволяет рекомендовать книгу в качестве учебного пособия для студентов, магистрантов и аспирантов. По мнению авторов книга будет востребована в университетах, научно-исследовательских институтах, а также в лабораториях промышленных предприятий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. FSSE-2023-0003) as a part of the state assignment of the Samara State Technical University.

ЛИТЕРАТУРА

- Smilde A., Bro R., Geladi P. Multi-way Analysis: Applications in the Chemical Sciences. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 396 p.
- Huang B., Bates M., Zhuang X. Super resolution fluorescence microscopy // *Annu Rev Biochem.* 2009; Vol. 78. P. 993–1016.
- Гужов В.И., Марченко И.О., Трубилина Е.Е. Повышение пространственного разрешения сигналов в оптических системах // *Компьютерная оптика.* 2022. Т. 46, № 1. С. 65–70.
- Wang L. (Ed.). Photoacoustic Imaging and Spectroscopy. Boca Raton: CRC Press, 2017, 536 p.
- Tip-enhanced Raman spectroscopy: tip-related issues / Huang T.X. [et al.] // *Anal Bioanal Chem.* 2015. V.407, № 27. P. 8177–8195.
- Tip-Enhanced Raman Spectromicroscopy of Co(II)-Tetraphenylporphyrin on Au(111): Toward the Chemists' Microscope / Lee J. [et al.] // *Acs Nano.* 2017. V. 11, № 11. P. 11466–11474.
- Micro-Refractometry and Local-Field Mapping with Single Molecules / Naumov A.V. [et al.] // *Nano Lett.* 2018. V. 18, №10. P. 6129–6134.
- Hu S., Maslov K., Wang L.V. Three-dimensional Optical-resolution Photoacoustic Microscopy // *J. Vis. Exp.* 2011. № 51.
- Room-Temperature Detection of a Single Molecule's Absorption by Photothermal Contrast / Gaiduk A. [et al.] // *SCI-ENCE.* 2010. V. 330. № 6002. P. 353–356.
- Sayood K. Introduction to Data Compression. Fifth Edition. Waltham: Elsevier. 2018. 703 p.
- Mark H., Workman Jr. Chemometrics in Spectroscopy. 2nd Edition. London: Elsevier. 2018. 1090 p.
- Богомолов А.Ю. Оптические мультисенсорные системы в аналитической спектроскопии. // *Ж. аналит. химии.* 2022. Т. 77, № 3. С. 227–247.
- Manolakis D.G., Lockwood R.B., Cooley T.W. Hyperspectral Imaging Remote Sensing: Physics, Sensors, and Algorithms. 1st Edition. Cambridge: Cambridge University Press. 2016. 706 p.
- Dubrovkin J. Effectiveness of spectral coordinate transformation method in evaluating the unknown spectral parameters // *J. Appl. Spectrosc.* 1983. V. 38. P. 191–194.
- Noda I., Ozaki Y. Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2004. 312 p.
- Gamez G. Compressed sensing in spectroscopy for chemical analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31, № 11. P. 2165–2174.

17. Bro R. PARAFAC. Tutorial and applications // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1997. V. 38, № 2. P. 149-171.
18. Dubrovkin J. A Novel Compression Method of Spectral Data Matrix Based on the Low-Rank Approximation and the Fast Fourier Transform of the Singular Vectors // *Appl. Spectrosc.* 2022. V. 76, № 3. P. 369-378.
19. Dubrovkin J. *Mathematical Processing of Spectral Data in Analytical Chemistry: A Guide to Error Analysis*. Cambridge: Cambridge Scholars Publishing. 2018. 380 p.
20. Dubrovkin J. *Derivative Spectroscopy*. Cambridge: publ. ambridge Scholars Publishing. 2021. 456 p.

REFERENCES

1. Smilde A., Bro R., Geladi P. *Multi-way Analysis: Applications in the Chemical Sciences*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 396 p.
2. Huang B., Bates M., Zhuang X. Super resolution fluorescence microscopy. *Annu Rev Biochem.*, 2009, vol. 78, pp. 993–1016. doi: 10.1146/annurev.biochem.77.061906.092014.
3. Guzhov V.I., Marchenko I. O., Trubilina E. E. [Increasing the spatial resolution of signals in optical systems]. *Komp'yuternaja optika [Computer Optics]*, 2022, vol. 46, no. 1, pp. 65-70. doi: 10.18287/2412-6179-CO-924. (in Russian).
4. Wang L. (Ed.). *Photoacoustic Imaging and Spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 2017. 536 p.
5. Huang T.X., Huang S.C., Li M.H., Zeng Z.C., Wang X., Ren B. Tip-enhanced Raman spectroscopy: tip-related issues. *Anal Bioanal Chem.*, 2015, vol. 407, no. 27, pp. 8177-8195. doi: 10.1007/s00216-015-8968-8.
6. Lee J, Tallarida N, Chen X, Liu P, Jensen L, Apkarian V.A. Tip-Enhanced Raman Spectromicroscopy of Co(II)-Tetraphenylporphyrin on Au(111): Toward the Chemists' Microscope. *Acs Nano*, 2017, vol. 11, no. 11, pp. 11466-11474. doi: 10.1021/Acsnano.7B06183.
7. Naumov A.V., Gorshelev A.A., Gladush M.G., Anikushina T.A., Golovanova A.V., Köhler J., Kador L. Micro-Refractometry and Local-Field Mapping with Single Molecules. *Nano Lett.*, 2018, vol. 18, no. 10, pp. 6129-6134. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b01753.
8. Hu S., Maslov K., Wang L.V. Three-dimensional Optical-resolution Photoacoustic Microscopy. *J. Vis. Exp.*, 2011, no. 51. doi: 10.3791/2729.
9. Gaiduk A., Yorulmaz M., Ruijgrok P.V., Orrit M. Room-Temperature Detection of a Single Molecule's Absorption by Photothermal Contrast. *SCIENCE*, 2010, vol. 330, no. 6002, pp. 353-356. doi: 10.1126/science.1195475.
10. Sayood K. *Introduction to Data Compression. Fifth Edition*. Waltham: Elsevier, 2018. 703 p.
11. Mark H., Workman Jr. *Chemometrics in Spectroscopy*. 2nd Edition. Elsevier, 2018. 1090 p.
12. Bogomolov A.Yu. [Optical Multisensor Systems in Analytical Spectroscopy]. *Zh. analit. khimii [J. Anal. Chem.]*, 2022, vol. 77, no. 3, pp. 277-294. (in Russian).
13. Manolakis D.G., Lockwood R.B., Cooley T.W. *Hyperspectral Imaging Remote Sensing: Physics, Sensors, and Algorithms. 1st Edition*. Cambridge: Cambridge University Press, 2016. 706 p.
14. Dubrovkin J. Effectiveness of spectral coordinate transformation method in evaluating the unknown spectral parameters. *J. Appl. Spectrosc.*, 1983, vol. 38, pp. 191–194.
15. Noda I., Ozaki Y. *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 312 p.
16. Gamez G. Compressed sensing in spectroscopy for chemical analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* 2016, vol. 31, no. 11, pp. 2165-2174.
17. Bro R. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1997, vol. 38, no. 2, pp. 149-171. doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4).
18. Dubrovkin J. A Novel Compression Method of Spectral Data Matrix Based on the Low-Rank Approximation and the Fast Fourier Transform of the Singular Vectors. *Appl. Spectrosc.*, 2022, vol. 76, no. 3, pp. 369-378.
19. Dubrovkin J. *Mathematical Processing of Spectral Data in Analytical Chemistry: A Guide to Error Analysis*. Cambridge: Cambridge Scholars Publishing, 2018. 380 p.
20. Dubrovkin J. *Derivative Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge Scholars Publishing, 2021. 456 p.

Журнал «АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ»

Учредитель журнала – Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Уральский государственный федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Адрес учредителя: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Главный редактор – Лисиенко Д.Г.

2024 г., Т. 28, № 1. Дата выхода в свет – 02 апреля 2024 г.

Подписной индекс Е10213 (Объединенный каталог «Пресса России»)

Тираж 500 экз.

Свободная цена

Адрес редакции: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21, УрФУ,

Физико-технологический институт, к. ФТ-311.

Тел. (343) 375-45-05

E-mail: aik.red@gmail.com

Сайт журнала в сети Интернет:

<http://journals.urfu.ru/index.php/analitika>

Адрес издателя: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Уральский государственный федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Адрес типографии: 620083, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4,
Издательско-полиграфический центр УрФУ

Издание зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-56172 от 15 ноября 2013 г.