



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **104893**

(13) **U**

(51) МПК

**G01N 33/02** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2015 07925</b>	(72) Винахідник(и): <b>Бельтюкова Світлана Вадимівна (UA), Чередниченко Єлизавета Всеволодівна (UA), Теслюк Ольга Іванівна (UA), Бойченко Валентина Дмитрівна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>10.08.2015</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.02.2016</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.02.2016, Бюл.№ 4</b>	(73) Власник(и): <b>ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039 (UA), ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.В. БОГАТСЬКОГО НАН УКРАЇНИ, вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080 (UA)</b>

## (54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ГІРКИХ РЕЧОВИН У ХМЕЛІ

### (57) Реферат:

Спосіб кількісного визначення вмісту гірких речовин у хмелі включає приготування проби, взаємодію її з хімічними реагентами у розчині і вимірювання аналітичного сигналу. Пробу піддають взаємодії з розчином хлориду тербію при рН 5,8-6,1 у водно-етанольному розчині.

**UA 104893 U**

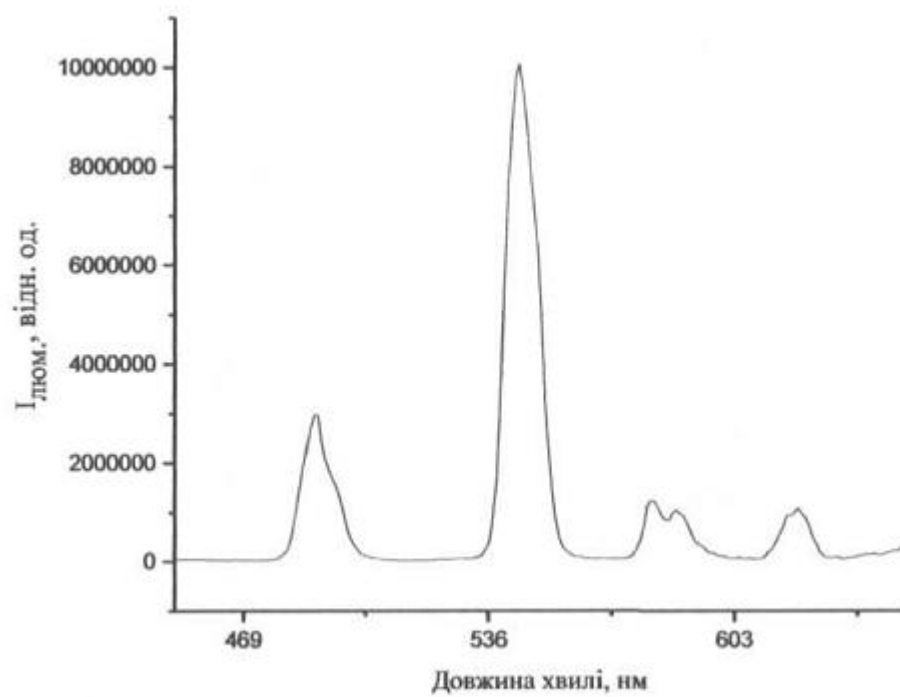


Fig. 1

Корисна модель належить до аналітичної хімії, а саме до люмінесцентного визначення загального вмісту гірких речовин у хмелі.

Відомий спосіб визначення загального вмісту гірких речовин у хмелі кондуктометричним методом [Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия. - СПб.: Профессия, 2004. - С. 211-213].

Спосіб засновано на вимірюванні електропровідності екстракту гірких речовин в процесі його кондуктометричного титрування розчином свинцю оцтокислого в гліцерині. Гіркі речовини зі хмелю екстрагують сумішшю метанолу та діетилового ефіру, струшують 30 хв, додають 40 мл розчину соляної кислоти, струшують 10 хв. Настояють 10 хв, відбирають 40 мл екстракту, додають 20 мл метиленхлориду. Розчинник видаляють випарюванням на вакуум-випарювачі, залишок розчиняють в метанолі. 10 мл метанольного розчину поміщають в колбу для титрування, додають 40 мл суміші розчинників метанол/диметилсульфоксид і титрують розчином свинцю оцтокислого. За результатами титрування будують графік кондуктометричного титрування, за яким визначають об'єм титранту. Розрахунок загального вмісту гірких речовин проводять на основі отриманих даних.

До недоліків способу слід віднести складність проведення пробопідготовки, необхідність використання багатьох розчинників - метанолу, діетилового ефіру, метиленхлориду, етанолу та диметилсульфоксиду, - в тому числі й токсичних, а також необхідність проведення неводного титрування.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб кондуктометричного визначення гірких речовин у хмелі [Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия. - Санкт-Петербург: Профессия, 2004. - С. 211-212].

Спосіб включає екстракцію гірких речовин із хмелю толуолом протягом 6 хвилин при струшуванні. Після осадження осаду екстракт декантують. В стакан для титрування поміщають 10 мл толуольного екстракту, додають 40 мл метанолу та титрують розчином свинцю оцтокислого. Розрахунок загального вмісту гірких речовин проводять на основі даних кондуктометричного титрування, після побудови кривої титрування.

Це рішення вибрано за найближчий аналог. Найближчий аналог збігається з корисною моделлю, що заявляється, у тому, що містить такі операції:

- приготування проби,
- взаємодія проби з хімічними реагентами у розчині,
- вимірювання аналітичного сигналу.

Але у способі за найближчим аналогом використовують токсичні розчинники - толуол та метанол. Крім цього, значну похибку в визначення може вносити високий вміст електропровідних домішок у хмелі чи розчиннику. Кондуктометр має включати платиновий електрод.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб кількісного визначення загального вмісту гірких речовин, в якому шляхом заміни реагентів забезпечити спрощення способу за рахунок виключення використання токсичних органічних розчинників - толуолу та метанолу, зниження межі визначення та зменшення похибки визначення.

Поставлена задача вирішується у способі кількісного визначення загального вмісту гірких речовин у хмелі, який включає приготування проби, взаємодію її з хімічними реагентами у розчині, вимірюванні аналітичного сигналу тим, що пробу піддають взаємодії з розчином хлориду тербію при рН 5,8-6,1 у водно-етанольному розчині.

Новим в корисній моделі, що заявляється, є використання розчину хлориду тербію, який створює комплексні сполуки з гіркими речовинами хмелю у водно-етанольному розчині, в яких іони тербію здатні до сенсibilізованої люмінесценції.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляються, та досягнутим результатом можна пояснити наступним. Виключення використання токсичних органічних розчинників стало можливим завдяки наступним прийомам.

1) Використанню сенсibilізованої люмінесценції іону тербію (III), яка виникає внаслідок внутрішньомолекулярної передачі енергії збудження від лігандів (гірких речовин) на іон тербію (III).

Гіркі речовини мають в ультрафіолетовій зоні спектра смугу поглинання з максимумами в області 250-370 нм, що обумовлює ефективне поглинання світлової енергії лігандами. Триплетний рівень ліганду складає  $20500\text{ см}^{-1}$ . Це обумовлює передачу енергії збудження від ліганду на енергетичний рівень тербію  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $20500\text{ см}^{-1}$ ). В спектрі люмінесценції іона Tb(III) спостерігається інтенсивна смуга з  $\lambda_{\text{макс}} = 545\text{ нм}$  (Фіг. 1).

2) Проведенню реакції у водно-етанольному розчині. Введення в розчин етанолу призводить до збільшення  $I_{\text{люм}}$  іона Tb(III). Механізм впливу розчинника на спектрально-люмінесцентні

характеристики комплексів дуже складний. Розчинник впливає на хімізм реакції, стійкість комплексів, кислотно-основну рівновагу ліганду, пересольоватацію іона металу та його комплексних форм в розчині [Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. - К.: Наукова думка, 1989. - 254 с.]. Збільшення  $I_{\text{люм.}}$  іона лантаніду в залежності від вмісту розчинника пов'язано зі здатністю молекул розчинника витіснити молекули води спочатку зі зовнішньої, а потім й із внутрішньої координаційної сфери комплексів, що запобігає процесам дезактивації енергії збудження [Tanaka F., Kawasaki Y. Preferential solvation of the europium (III) ion in water-non-aqueous solvent mixtures. A. luminescence lifetimes study //J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I. - 1988. - Vol. 84,4. - P. 1083-1090].

Люмінесценція комплексу тербію з гіркими речовинами у водно-етанольному розчині спостерігається при рН 3,0-9,0, максимум люмінесценції спостерігається при рН 5,8-6,1 (Фіг. 2). Для створення рН розчину використовували розчин уротропіну (0,2 мл 40 %-го розчину).

Інтенсивність люмінесценції тербію у розчині оптимальна при вмісті іонів тербію  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л (Фіг. 3), та етанолу - 60 % об. (Фіг. 4).

Спосіб ілюструється графічними матеріалами, де:

фіг. 1 - спектр люмінесценції іона Tb(III) в комплексах з гіркими речовинами;

фіг. 2 - залежність  $I_{\text{люм.}}$  іона Tb(III) в комплексах з гіркими речовинами від рН розчину;

фіг. 3 - залежність  $I_{\text{люм.}}$  Tb(III) в комплексах з гіркими речовинами від концентрації Tb(III);

фіг. 4 - залежність  $I_{\text{люм.}}$  Tb(III) в комплексах з гіркими речовинами від кількості етанолу.

Приклад 1.

Гіркі речовини екстрагують із меленого гранульованого французького хмелю етиловим ефіром. До 1 г меленого хмелю, що поміщають у циліндр об'ємом 100 см<sup>3</sup>, приливають 30 мл етилового ефіру, закривають пробкою, настоюють 1 год., 3...4 рази взбовтують, та залишають у спокої на 2 год. до повного освітлення ефірної витяжки. Для аналізу відбирають освітлену ефірну витяжку. Перед аналізом екстракт розбавляють в 20 разів етанолом. В три пробірки поміщають по 0,2 мл отриманого екстракту, в дві з них додають стандартний розчин гірких речовин в такій кількості, щоб  $I_{\text{люм.}}$  проби зросла в 2 і 3-4 рази відповідно. Потім в усі три пробірки додають по 0,1 мл хлориду тербію  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 0,2 мл розчину уротропіну 40 %-го, 3 мл етанолу та дистильовану воду до 5 мл. Інтенсивність люмінесценції Tb(III) вимірюють при  $\lambda_{\text{збвдж.}} = 545$  нм ( $\lambda_{\text{збвдж.}} = 365$  нм). Паралельно готують розчин контрольної проби, яка містить всі компоненти, крім гірких речовин.

Вміст гірких речовин розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{I_x}{I_{x+\text{доб.}} - I_x} \cdot C_1, \text{ мг/мл,}$$

де  $C_x$  - концентрація гірких речовин у хмелі;

$C_1$  - концентрація стандартного розчину гірких речовин, мг/мл;

$I_x$  - інтенсивність люмінесценції екстракту хмелю, який аналізують;

$I_{x+\text{доб.}}$  - інтенсивність люмінесценції екстракту хмелю з добавкою стандартного розчину гірких речовин.

Вміст гірких речовин в хмелі в процентах розраховують за формулою:

$$X = \frac{C \cdot 10^{-3} \cdot V_1 \cdot V_0 \cdot 100}{V \cdot a}, \%$$

де  $C$  - концентрація гірких речовин в пробі, знайдена методом добавок, мг/мл;

$V_1$  - кінцевий об'єм проби, в якому проводили визначення, мл;

$V_0$  - об'єм мірної колби, в якій розчиняли екстракт гірких речовин, мл;

$V$  - об'єм проби, що взяли для визначення, мл;

$a$  - маса наважки хмелю, з якого екстрагували гіркі речовини, г;

$10^{-3}$  - коефіцієнт перерахунку мг в г.

Результати визначення загального вмісту гірких речовин у хмелі і перевірка правильності отриманих результатів методом добавок наведено у таблиці. Приклад 2 здійснювали аналогічно прикладу 1, але у зразках хмелю з іншим вмістом гірких речовин та іншого виробництва. Точність і достовірність визначення перевірена шляхом статистичної обробки результатів визначення. При  $n=5$ ,  $P=0,95$  величина відносного стандартного відхилення складає 5,0-6,1 %.

Таблиця

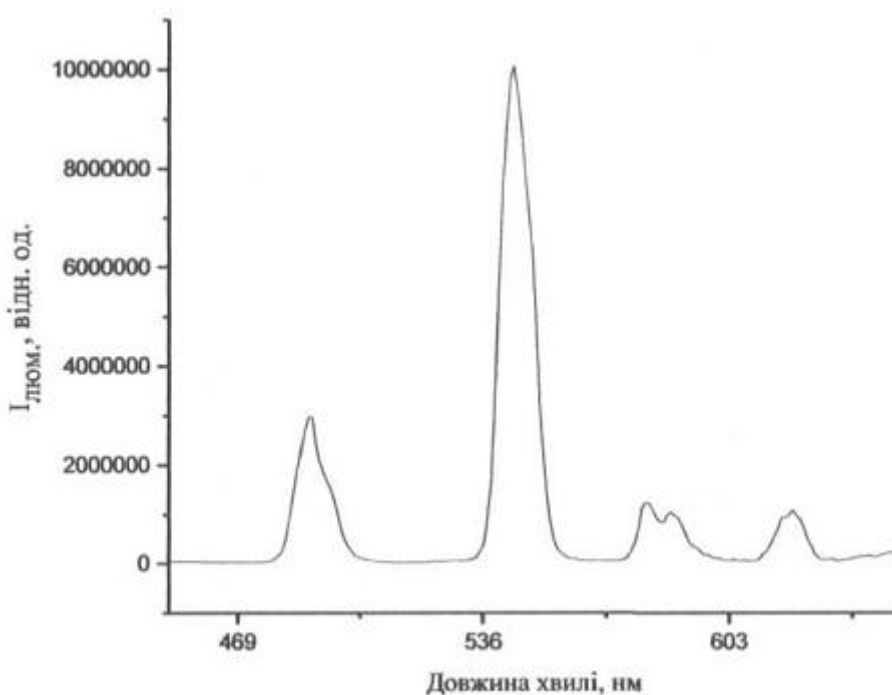
Результати визначення загального вмісту гірких речовин у хмелі (n=5, P=0,95).

№ зразку	Зразок хмелю	Знайдено, %	S <sub>r</sub> , %
1	Хміль гранульований (Франція)	15,87±0,80	5,0
2	Хміль гранульований (Німеччина)	7,9±0,49	6,1

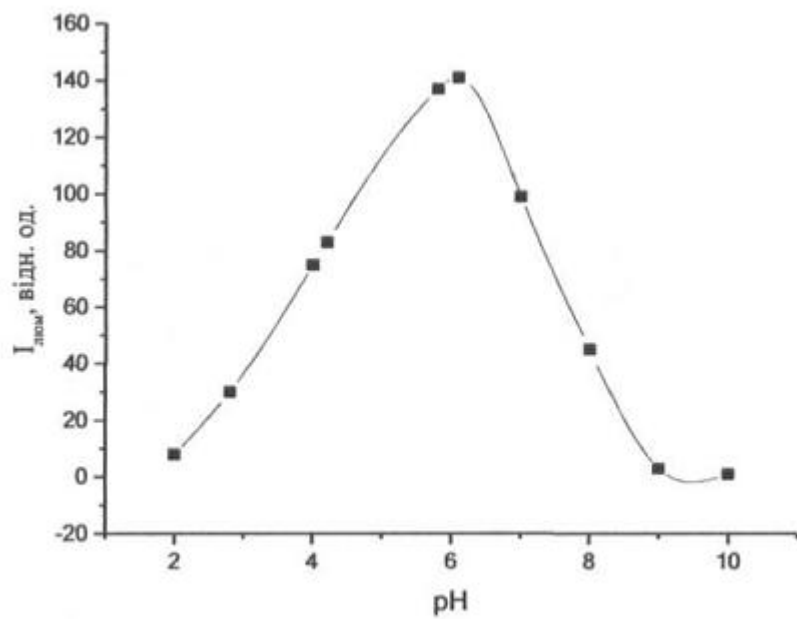
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

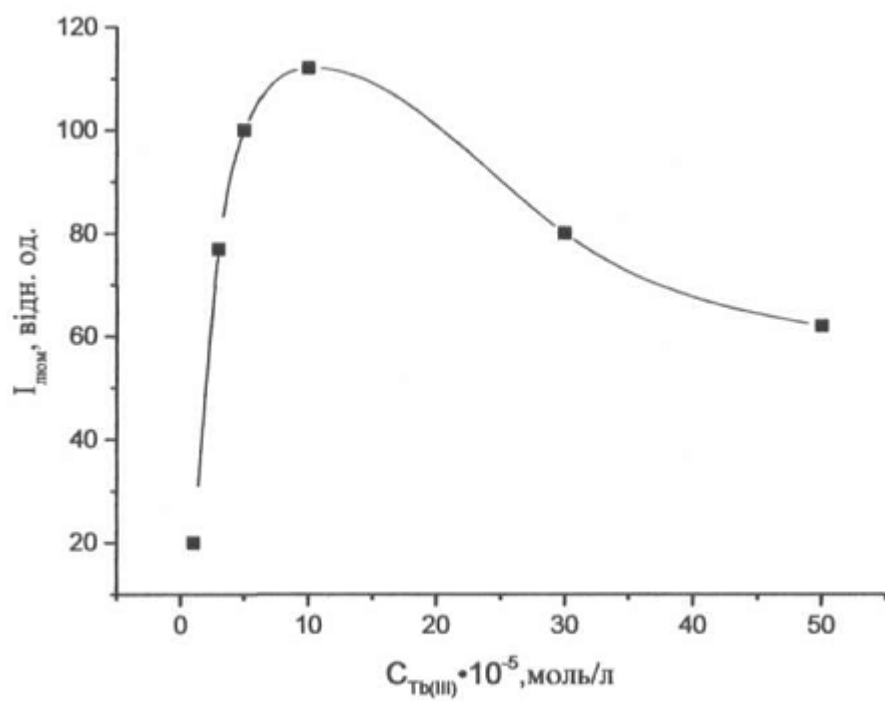
Спосіб кількісного визначення вмісту гірких речовин у хмелі, що включає приготування проби, взаємодію її з хімічними реагентами у розчині і вимірювання аналітичного сигналу, який **відрізняється** тим, що пробу піддають взаємодії з розчином хлориду тербію при рН 5,8-6,1 у водно-етанольному розчині.



Фіг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

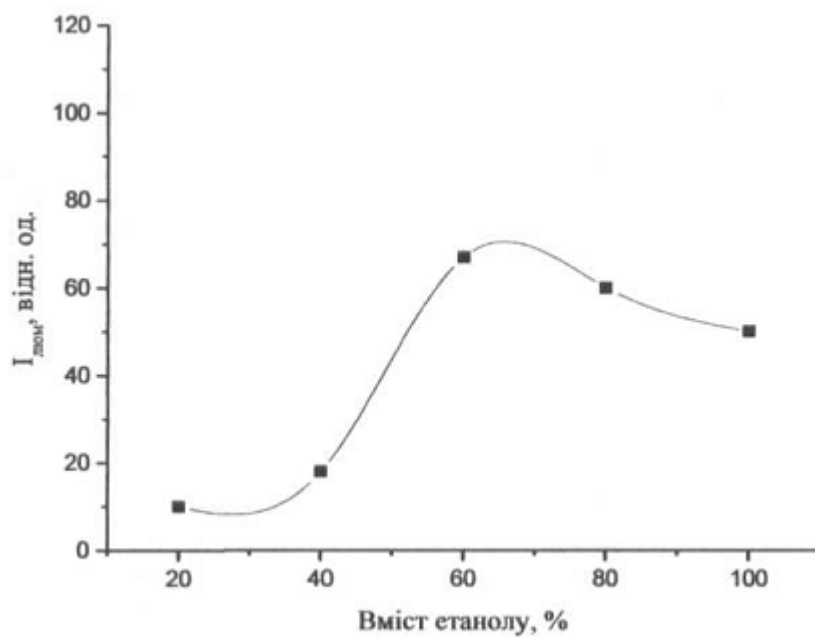


Fig. 4

---

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601