



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **112164**

(13) **U**

(51) МПК

G01N 33/14 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2016 04840**

(22) Дата подання заявки: **29.04.2016**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **12.12.2016**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **12.12.2016, Бюл.№ 23**

(72) Винахідник(и):

**Бельтюкова Світлана Вадимівна (UA),
Малинка Олена Валентинівна (UA),
Бойченко Валентина Дмитрівна (UA)**

(73) Власник(и):

**ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,
вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039 (UA)**

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЦИТРАТ-ІОНІВ У СОЛОДКИХ БЕЗАЛКОГОЛЬНИХ НАПОЯХ

(57) Реферат:

Спосіб кількісного визначення цитрат-іонів в солодких безалкогольних напоях передбачає приготування проби, взаємодію її з хімічними реагентами у розчині і вимірювання аналітичного сигналу. Пробу піддають взаємодії із розчинами хлориду ітрію та рутину при рН 6,5-7,5 і вимірюють інтенсивність люмінесценції рутину у розчині при $\lambda=522$ нм.

UA 112164 U

Корисна модель належить до галузі аналітичної хімії, а саме до люмінесцентного визначення цитрат-іонів у солодких безалкогольних напоях.

Відомим аналогом є спосіб визначення цитрат-іонів в соках та винах візуальним тест-методом [Трофімчук О.О., Смик Н.І., Запорожець О.А. Визначення вмісту цитрату в соках та винах візуальним тест-методом. Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2015.- Київ, 2016. - С 52], оснований на сорбційно-спектрофотометричному вимірюванні знебарвлення індикаторної системи - купрум (II) - тіазолілазонафтолат, закріпленої на поверхні силікагелю, цитрат-іонами. При цьому аналітичний сигнал (оптична густина в максимумі світлопоглинання твердофазного реагента, $\lambda = 580$ нм) лінійно зменшується зі збільшенням вмісту цитрату в розчині.

До недоліків аналога слід віднести малу вибірковість методу. Визначенню заважають аскорбінова кислота та інші відновники, наприклад оксалат-іони.

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб люмінесцентного визначення цитратів в фармацевтичних препаратах [Yegorova A., Vityukova E., Beltyukova S., Duerkop A. Determination of citrate in tablets and of oxytetracycline in serum using europium (III) luminescence // Microchem. J. - 2006. - Vol. 83. - P. 1-6.].

Спосіб передбачає вимірювання інтенсивності люмінесценції різнолігандного комплексу Eu(III) - окситетрациклін - цитрат-іон в розчині. В мірну пробірку вносять 1 мл підготовленого до аналізу фармацевтичного препарату ("Цитрамон", "Алька-Зельцер"), додають 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину хлориду європію (III), 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину окситетрацикліну і 0,5 мл 40 %-ного уротропіну. Доводять дистильованою водою до 10 мл і перемішують. Через 5 хвилин вимірюють інтенсивність люмінесценції іонів Eu(III) при $\lambda_{\text{люм}} = 612$ нм і $\lambda_{\text{збудж}} = 405$ нм.

Концентрацію цитрат-іонів визначають за допомогою градувального графіку.

Найближчий аналог збігається з корисною моделлю, у тому, що містить такі операції:

- приготування проби;
- взаємодія проби з хімічними реагентами;
- вимірювання аналітичного сигналу.

Але у найближчому аналогу: 1) використовують токсичний розчинник - метанол для приготування розчину окситетрацикліну; 2) визначення цитрат-іонів проводять по сенсibiliзованій люмінесценції іона Eu(III), для реєстрації якої необхідна наявність люмінесцентного спектрометра; 3) визначення проводять за допомогою градувального графіку, для будувannya якого потрібні додаткові реагенти і час.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб кількісного визначення цитрат-іонів у солодких безалкогольних напоях, в якому шляхом заміни реагентів забезпечити спрощення способу за рахунок виключення використання токсичного органічного розчинника - метанолу, а також спрощення апаратного оформлення аналізу.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб кількісного визначення цитрат-іонів у солодких безалкогольних напоях, який включає приготування проби, взаємодію її з хімічними реагентами у розчині, вимірювання аналітичного сигналу, згідно з корисною моделлю, пробу піддають взаємодії із розчинами хлориду ітрію та рутину при pH 6,5-7,5 і вимірюють інтенсивність люмінесценції рутину при $\lambda = 522$ нм.

Новим в корисній моделі, що заявляється, є використання власної молекулярної люмінесценції рутину, посиленої іонами ітрію (III) і цитрат-іонами.

Виключення використання токсичного органічного розчинника та спрощення проведення аналізу стало можливим завдяки наступним прийомам.

1. Використання власної молекулярної люмінесценції рутину, посиленої внаслідок комплексоутворення з іонами ітрію (III) і цитрат-іонами. Рутин, який належить до групи поліоксифлавонолів має декілька циклоутворюючих функціональних груп і утворює з більшістю іонів металів хелати зі співвідношенням компонентів 1:1. Інтенсивність люмінесценції рутину в розчині невелика. Однак при комплексоутворенні з іонами ітрію вона значно зростає [Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентное определение рутина в фармацевтических препаратах. Наук. вісн. УжНУ. Хімія. - 2008. - Вип. 19-20. - С. 93-98.].

При комплексоутворенні спостерігається зсув максимумів як в спектрах поглинання, так і люмінесценції. Спектр люмінесценції комплексу Y(III) з рутином має максимум при $\lambda_{\text{люм}} = 570$ нм (фіг. 1), у присутності цитрату натрію I_{люм} комплексу Y(III) - рутин зростає і максимум люмінесценції зсувається в короткохвильову область спектра ($\lambda_{\text{люм}} = 522$ нм), Оскільки комплекс Y(III) - рутин є координаційно-ненасиченим, то він здатний приєднувати електронегативні ліганди. Нами встановлено, що інтенсивність люмінесценції комплексу значно

зростає у присутності цитрат-іонів. Це збільшення $I_{\text{люм}}$ можна пояснити тим, що полідентатний ліганд цитрат-іон координується іоном $Y(III)$ по карбоксильній і гідроксильній групах, що призводить до витискування молекул води з внутрішньої сфери комплексу $Y(III)$ - рутин і, як наслідок, до зростання $I_{\text{люм}}$.

5 У спектрі збудження комплексу $Y(III)$ з рутином є 2 смуги з максимумами при 320 нм і 355 нм (фіг. 2). У присутності цитрата натрію характер спектра змінюється, смуга зсувається в короткохвильову область спектра на 35 нм, інтенсивність смуги зростає в кілька разів, що свідчить про утворення різнолігандного комплексу і зменшення безвипромінювальної дезактивації енергії збудження.

10 Зростання $I_{\text{люм}}$ і зсув спектрів збудження і люмінесценції є підтвердженням того, що цитрат натрію, ймовірно, витискає молекули води з внутрішньої сфери комплексу $Y(III)$ - рутин і утворює різнолігандний комплекс $Y(III)$ - Rut-Cit. Приєднання другого ліганду призводить до зменшення безвипромінювальної дезактивації енергії збудження і зростання інтенсивності люмінесценції. Значне зростання $I_{\text{люм}}$ комплексу $Y(III)$ - рутин у присутності Cit - іону використано нами для визначення останнього.

2. Заміна реагентів на рутин і хлорид ітрію дозволило замінити токсичний розчинник - метанол на етанол (для приготування вихідного розчину рутину).

Реєстрація молекулярної люмінесценції різнолігандного комплексу $Y(III)$ - Rut-Cit дозволяє використовувати люмінометр, замість люмінесцентного спектрометра, як у випадку реєстрації 20 сенсibilізованої люмінесценції іона $Eu(III)$, який пропонується в прототипі. Це сприяє спрощенню способу визначення.

3. Визначення проводять методом добавок, що значно скорочує витрати реагентів і час проведення аналізу, замість градуального графіка у прототипі.

Максимальна $I_{\text{люм}}$ в системі $Y(III)$ - Rut-Cit спостерігається при pH 6,5-7,5, яку створюють у 25 розчині за допомогою уротропіна з масовою часткою 4 %. $I_{\text{люм}}$ максимальна при концентраціях $Y(III)$ (2×10^{-3} моль/л) (фіг. 3) і Rut (5×10^{-4} моль/л) (фіг. 4).

Визначення цитрат-іонів проводили в різних видах солодких безалкогольних напоїв.

Корисна модель пояснюється кресленнями, де:

30 фіг. 1 - Спектр люмінесценції комплексу $Y(III)$ - Rut у відсутності (1) і у присутності Cit (2);
фіг. 2 - Спектр збудження комплексу $Y(III)$ - Rut у відсутності (1) і у присутності Cit (2);
фіг. 3 - Залежність $I_{\text{люм}}$ комплексу $Y(III)$ - Rut-Cit від концентрації ітрію (III);
фіг. 4 - Залежність $I_{\text{люм}}$ комплексу $Y(III)$ - Rut-Cit від концентрації рутину.

Приклад 1.

35 1 мл аналізованого безалкогольного напою "Sprite со вкусом лимона й лайма" переносять у пробірку і доводять об'єм до 10 мл дистильованою водою. У три пробірки містять по 1 мл розведеного аналізованого розчину, по 1 мл розчину рутину з концентрацією 5×10^{-3} моль/л, в дві з них додають 0,5 мл і 1,0 мл стандартного розчину цитрату натрію з концентрацією 2,7 мг/мл, потім в усі три пробірки додають по 1 мл розчину хлориду ітрію з концентрацією 2×10^{-2} моль/л, по 0,2 мл уротропіну з масовою часткою 40 %. Розчини доводять до 10 мл 40 дистильованою водою, перемішують і реєструють інтенсивність люмінесценції рутину при $\lambda_{\text{люм}} = 522$ нм, при збудженні люмінесценції світлом ртутної лампи зі світлофільтром УФС-2 ($\lambda_{\text{збудж}} = 365$ нм). Концентрацію цитрат-іонів розраховують методом добавок за формулою:

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

де C_x - концентрація цитрату натрію у пробі;

45 C_1 - концентрація стандартного розчину цитрату натрію, мг/мл;

I_x - інтенсивність люмінесценції розчину, який аналізують;

$I_{x+\text{доб}}$ - інтенсивність люмінесценції розчину з добавкою стандартного розчину цитрату натрію.

50 Приклади 2-5 здійснювали аналогічно прикладу 1, але у різних безалкогольних напоях і різних торгових марок. Дані наведені у таблиці.

Результати визначення цитрат-іонів у 5 зразках солодких безалкогольних напоїв різних торгових марок наведені у таблиці. Точність і достовірність визначення перевірена шляхом статистичної обробки результатів визначення. При $n=5$, $P=0,95$ величина відносного стандартного відхилення S_r складає (6,3-8,5) %.

Таблиця

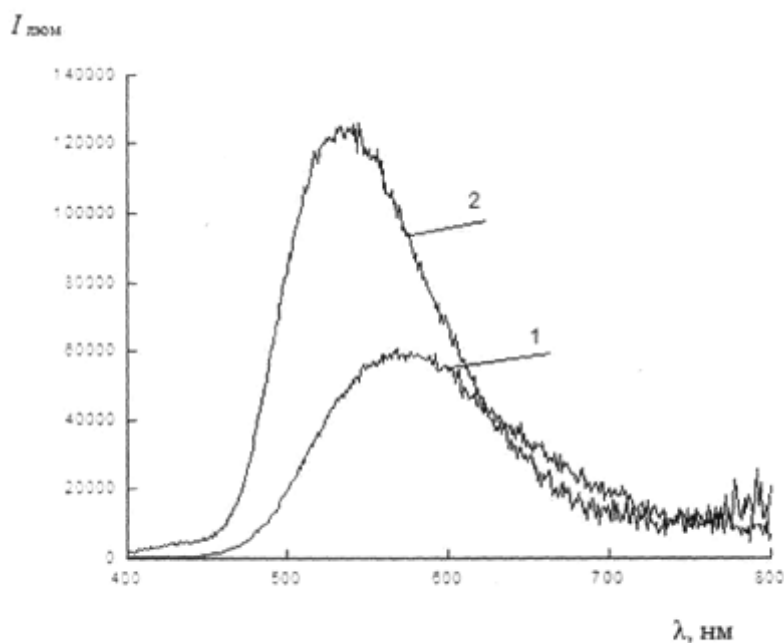
Результати визначення цитрат-іонів у солодких безалкогольних напоях ($n = 5$, $P = 0,95$)

№	Найменування напою	Торгова марка	Вміст цитрат-іонів (мг/100мл)	S_r , %
1	Sprite зі смаком лимона й лайма	"КОКА-КОЛА"	$15,6 \pm 1,00$	6,3
2	Нюу лимон, лайм, м'ята	"ПИЛСНЕР"	$14,3 \pm 0,97$	6,8
3	7 Up лимон-лайм	"ПЕПСИКО"	$12,8 \pm 0,83$	6,5
4	Аквалайф Мохіто	"АКВАЛАЙФ"	$7,5 \pm 0,57$	8,5
5	Лимонад	"Біола"	$10,5 \pm 0,71$	7,7

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

Спосіб кількісного визначення цитрат-іонів в солодких безалкогольних напоях, що передбачає приготування проби, взаємодію її з хімічними реагентами у розчині і вимірювання аналітичного сигналу, який **відрізняється** тим, що пробу піддають взаємодії із розчинами хлориду ітрію та рутину при pH 6,5-7,5 і вимірюють інтенсивність люмінесценції рутину у розчині при $\lambda = 522$ нм.



Фіг. 1

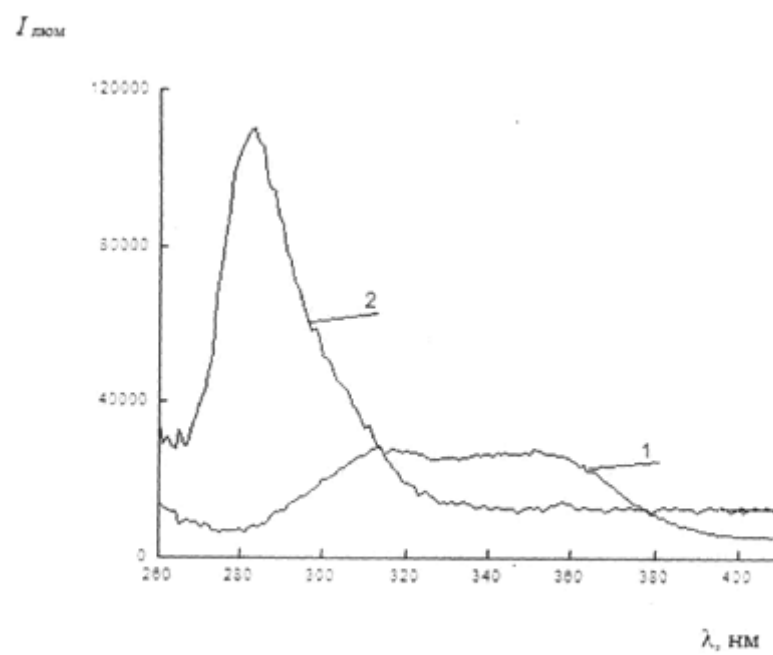


Fig. 2

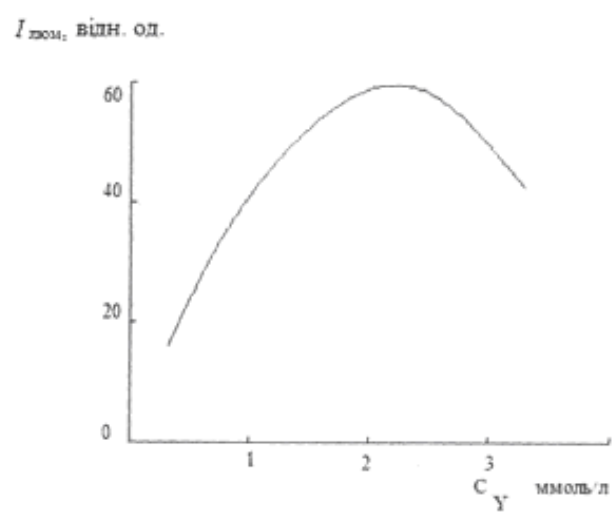


Fig. 3

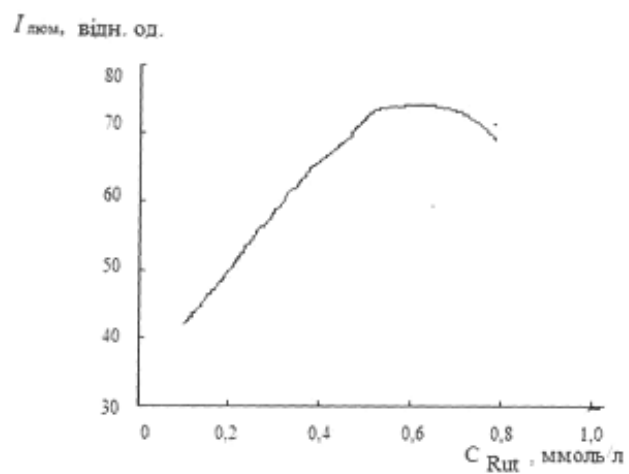


Fig. 4

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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