

4. Овчинников А.А. Динамика двухфазных закрученных турбулентных течений в вихревых сепараторах// Казань: ЗАО «Новое знание», 2005 г. - 288 с.
5. Bingtao Zhao, Yaxin Su. Particle collection theory for cyclone separators: summary and comparison. Part. Part. Syst. Charact. 23 (2006) 484-488.
6. Chang H. Jung and Hyun-Seol Park. A Simplified model to estimate the size distribution change of polydispersed aerosol for cyclone separator. Particulate Science and Technology, 26: 337-348, 2008.
7. Akira Ogawa, Tsuyoshi Ikari, Hiroyuki Murakami and Kouhei Satho. Estimation of the radial distribution of the tangential velocity in a vortex chamber. Journal of Thermal Science Vol. 18, № 1 (2009) 27-32.
8. Лазарев В.А. Метод определения аэродинамических показателей циклонов по геометрическим параметрам их входных и выходных патрубков// Хим. и нефтегаз. машиностр. М., 2006. - № 6. – с. 37 – 39.

### **Приборное и методическое обеспечение определения водо- и жирорастворимых антиоксидантов**

к.т.н. Федина П.А., д.т.н. проф. Латышенко К.П.  
Университет машиностроения  
kplat@mail.ru

*Аннотация.* Выбраны оптимальные условия работы амперометрического детектора для определения водорастворимых антиоксидантов, модернизирован прибор для анализа жирорастворимых антиоксидантов, разработан макет универсального многоцелевого первого отечественного портативного жидкостного хроматографа. Это позволило впервые измерить суммарное содержание антиоксидантов в мясных, рыбных и молочных продуктах; расширить банк данных содержания антиоксидантов путём добавления разделов: специи и приправы, мясные, рыбные и молочные продукты; изучить вопрос об оптимальном соотношении в рационе человека водо- и жирорастворимых антиоксидантов.

*Ключевые слова:* хроматограф, амперометрия, водо- и жирорастворимые антиоксиданты.

В условиях неблагоприятной окружающей среды, социальных заболеваний в биологических жидкостях организма возрастает концентрация высокореакционных кислородных и азотных соединений в т.ч. и свободных радикалов (супероксид, гидроксильный радикал, перекись водорода и др.). В допустимых концентрациях свободные радикалы необходимы для нормального функционирования иммунной системы человека. Однако их избыточное содержание приводит к окислительному стрессу организма – причине опасных заболеваний (сердечно-сосудистых – 30 % всех заболеваний со смертельным исходом в мире, онкологических, диабета и др.) и преждевременному старению человека. Решить острую современную проблему – разбаланс естественной антиоксидантной системы человеческого организма, можно с помощью специальной терапии природными антиоксидантами и её внедрения в клиническую профилактическую медицину.

Для этого требуется:

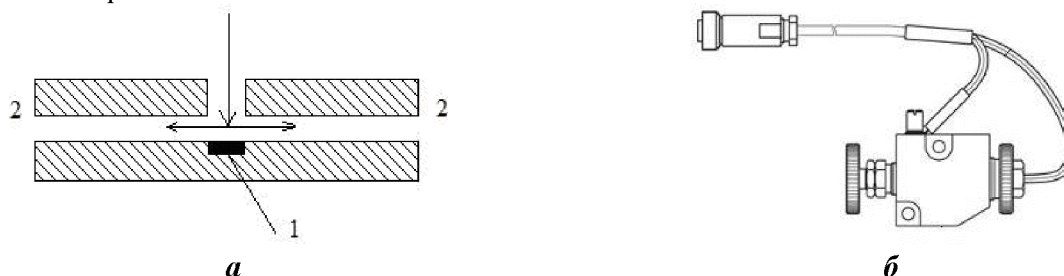
- создание и разработка приборного и методического обеспечения для надёжного и экспрессного определения антиоксидантов;
- создание банка данных содержания антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, лекарственных препаратах, биологически активных добавках, поливитаминах, лекарствах;
- определение окислительного стресса путём измерения общего антиоксидантного статуса человека.

Целью работы является разработка приборного и методического обеспечения для автоматизированного суммарного и покомпонентного определения водо- и жирорастворимых антиоксидантов в пищевых продуктах.

В результате сравнительного анализа современных методов (фотометрических, хемилюминесцентных, флуориметрических, электрохимических) и приборов исследования антиоксидантов установлено, что наиболее перспективным и конкурентоспособным является амперометрический метод (АМ).

В качестве базы выбран прибор «ЦветЯуза-01-АА» с амперометрическим детектором для определения водорастворимых антиоксидантов. Принцип его действия основан на реализации проточно-инжекционного анализа. Основные характеристики прибора: уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала  $\Delta_x < 0,5$  нА; предел детектирования по галловой кислоте (концентрация  $C = 1$  мг/дм<sup>3</sup>) –  $C_{\min} = 1 \cdot 10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>; «мягкие» требования по метрологии случайной составляющей погрешности: 80 % погрешности приходится на пробоподготовку, 10 % – на отбор пробы и химические реактивы, 10 % – на погрешность прибора.

Амперометрический детектор измеряет электрический ток в ячейке (рисунок 1) при окислении анализируемого вещества на поверхности рабочего электрода с наложенным потенциалом определённого значения.



**Рисунок 1 – Амперометрическая ячейка: а – схема ячейки с электродами типа «отражающая стенка»: 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод; б – внешний вид ячейки**

Функциональная зависимость выходного сигнала амперометрического детектора от параметров прибора (1) и пробы (2) имеет следующий вид:

$$i = f(C_{AO}, C_{НК}, \bar{A}, \bar{U}, \xi), \quad (1)$$

где:  $i$  – ток;  $C_{AO}$  – концентрация антиоксидантов;  $C_{НК}$  – концентрация неопределяемых компонентов анализируемой пробы;  $\bar{A}$  – параметры анализируемой пробы;  $\bar{U}$  – конструктивные параметры ячейки и гидравлической системы прибора;  $\xi$  – шумы;

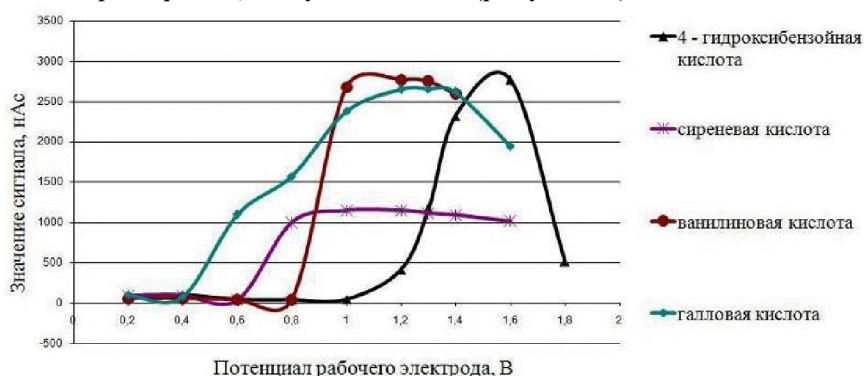
$$i = n \cdot F \cdot S \cdot D \cdot \mu^{-q} \cdot \frac{dC_{AO}}{dt}, \quad (2)$$

где:  $n$  – число электронов, участвующих в окислении моля вещества;  $F$  – константа Фарадея;  $S$  – площадь рабочего электрода;  $D$  – коэффициент диффузии пробы в элюенте;  $\mu$  – вязкость пробы;  $q$  – конструктивный параметр электрода;  $\frac{dC_{AO}}{dt}$  – скорость электрохимической реакции.

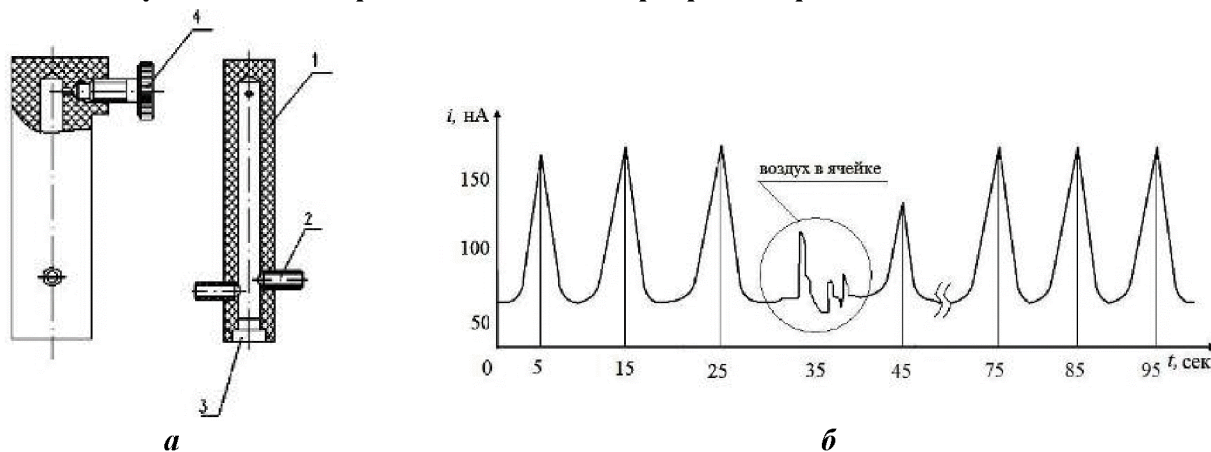
Исходя из (1) исследовано влияние параметров амперометрической ячейки  $\bar{U}$  (потенциал окисления на рисунке 2, природа поверхности электрода, скорость элюента, состав пробы и элюента, импульсный режим работы ячейки) на предел детектирования антиоксидантов. Возможности качественного определения антиоксидантов продемонстрированы на интегральной вольтамперограмме – идентификационном коде вещества (рисунок 2). Видно, что при одном и том же потенциале сигнал на разные фенольные кислоты разный. Если взять отношение сигналов при разных потенциалах, то они характеризуют природу вещества.

Гидравлическая схема прибора «ЦветЯуза-01-АА» дополнена разработанным устрой-

ством для улавливания растворённых в элюенте пузырьков воздуха, отрицательно влияющих на величину предельного тока за счёт увеличения случайной составляющей погрешности анализа с 5 до 15 – 30 %. Устройство включено в техническую документацию и теперь поставляется в составе прибора «ЦветЯуза-01-АА» (рисунок 3).



**Рисунок 2 – Интегральная вольтамперограмма фенольных кислот**



**Рисунок 3 – Устройство для улавливания пузырьков воздуха:**

**а** – конструкция: 1 – корпус, 2 – штуцер, 3 – заглушка, 4 – регулировочный винт;  
**б** – результаты измерений от 0 до 50 секунд без использования «ловушки», с 75 до 95 секунд с её применением

Прибор «ЦветЯуза-01-АА» был адаптирован для определения содержания моносахаров, полисахаридов и лигнина в процессе производства биотоплива из соломы. Определение сахаров проведено при работе амперометрического детектора в импульсном режиме, при этом выбраны детектирующий потенциал золотого электрода 0,15 В, потенциал очистки поверхности электрода 0,8 В, потенциал восстановления – 0,8 В, элюент 5 мМ NaOH, в качестве стандартного вещества – лактоза (рисунок 4). Определение лигнина проведено по методике определения водорастворимых антиоксидантов.



**Рисунок 4 – Градуировочный график лактозы**

Выбор стабильных условий работы прибора «ЦветЯуза-01-АА» с амперометрическим детектором позволил решить задачу определения антиоксидантного статуса человека по сыроворотке крови, на примере больных с сердечно-сосудистыми заболеваниями.

Далее рассмотрено определение жирорастворимых антиоксидантов, которые отличаются от водорастворимых физико-химическими свойствами (вязкостью, структурой) и воздействием на клетки человеческого организма. Исходя из функциональной зависимости (1) меняются условия определения жирорастворимых антиоксидантов (новый класс соединений с точки зрения пробоподготовки  $\bar{A}$  и модернизированная под анализ жирорастворимых антиоксидантов гидравлическая система прибора  $\bar{U}$  «ЦветЯуза-01-АА»). Были внедрены следующие инженерные решения: заменён перистальтический насос на плунжерный, установлен новый шестиходовой кран-дозатор, заменены силиконовые коммуникации на полиэфирэфиркетонные капилляры.

Метрологическое обеспечение для модернизированного прибора «ЦветЯуза-01-АА» потребовало разработки методики определения жирорастворимых антиоксидантов, которая заключается в обоснованном выборе стандартного вещества (сильного антиоксиданта), растворителя пробы и элюента.

Учитывая условия выбора стандартного вещества (окисление на поверхности рабочего электрода при заданном потенциале; растворение в тех же органических растворителях, что и жирорастворимые антиоксиданты; доступность; химическая структура вещества – природный антиоксидант), по которому производится градуировка прибора, была выбрана галловая кислота. С её использованием были получены линейные графики с высоким значением чувствительности (отношение изменения аналитического сигнала при изменении концентрации исследуемого вещества) в отличие от других стандартов, например, синтетического ионола (рисунок 5).

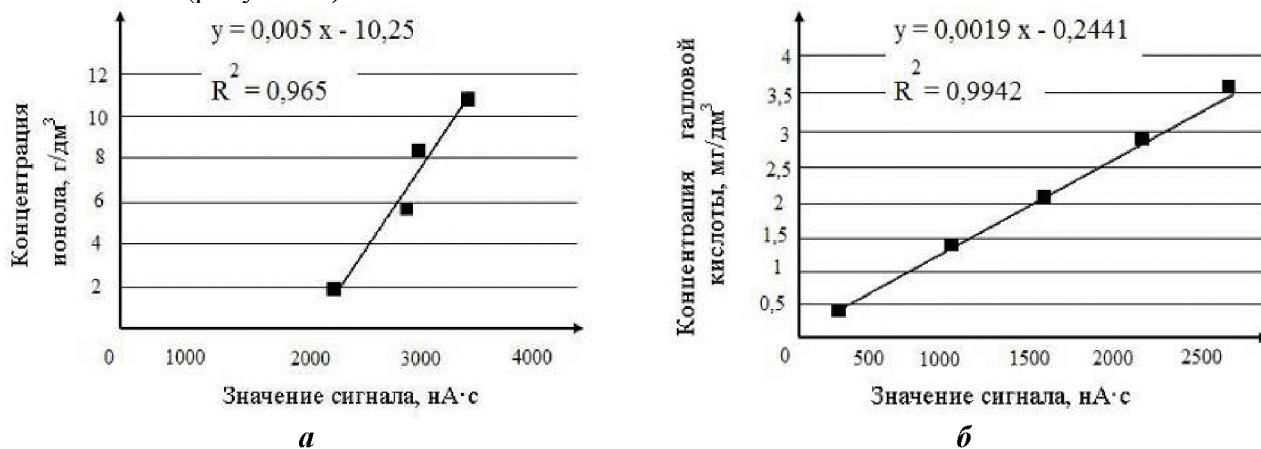


Рисунок 5 – Градуировочный график: а – ионол, б – галловая кислота

В результате в качестве элюента и растворителя пробы был выбран подкисленный ортофосфорной кислотой ацетон, с которым получаются наиболее точные и воспроизводимые результаты измерений.

Процесс измерения содержания антиоксидантов (рисунок б) согласно разработанной и аттестованной методике для жирорастворимых проб предусматривает приготовление элюента и стандартного вещества (галловой кислоты); формирование пробы пищевого продукта; построение градуировочного графика и уравнения  $Y(X) = aX + b$ , где  $X$  – площадь пика выходной переменной (галловой кислоты), нА·с;  $Y$  – концентрация галловой кислоты, мг/дм³;  $a$  и  $b$  – экспериментальные коэффициенты. Анализ (регистрация и обработка результатов) проходит в режиме реального времени. Правильность и воспроизводимость анализа обеспечивается за счёт точного дозирования шестиходовым краном (СКО дозирования < 0,11 %); СКО последовательных измерений анализируемых проб меньше 5 %, что говорит о малой

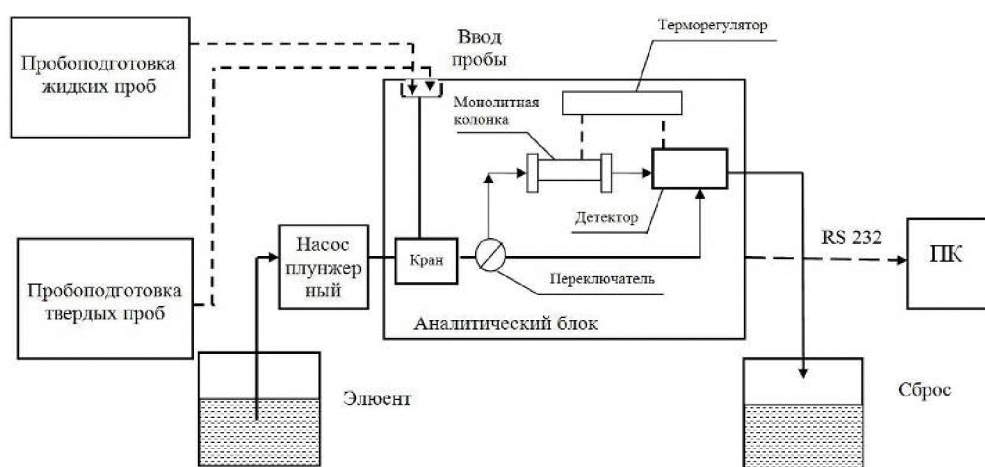
случайной составляющей погрешности.



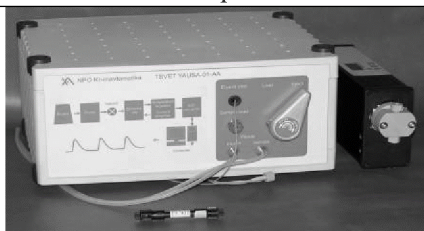
**Рисунок 6 – Алгоритм измерения содержания антиоксидантов  $CCA_{гр}$  – величина содержания антиоксидантов, найденная по градуировочному графику,  $mg/dm^3$ ;  $V_n$  – объём экстракта анализируемой пробы,  $cm^3$ ;  $m_{пр}$  – навеска анализируемой пробы,  $g$ ;  $N$  – кратность разбавления пробы**

По разработанной методике на модернизированном приборе «ЦветЯуза-01-АА» определено суммарное содержание жирорастворимых антиоксидантов в орехах, растительных маслах, шоколаде и какао, впервые – в молочных, рыбных и мясных продуктах. На основе проведённых измерений создан банк данных содержания антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, БАДах, экстрактах лекарственных трав, приведены рекомендации по суточной дозе антиоксидантов.

На основании проведённых исследований был разработан макет портативного жидкостного хроматографа (рисунки 7, 8) для суммарного и покомпонентного анализа антиоксидантов на базе прибора «ЦветЯуза-01-АА» с использованием портативного автономного плунжерного насоса на 3,5 МПа и монолитной колонки, сопротивление которой при расходе 1 мл/мин составляет 1,7 МПа.

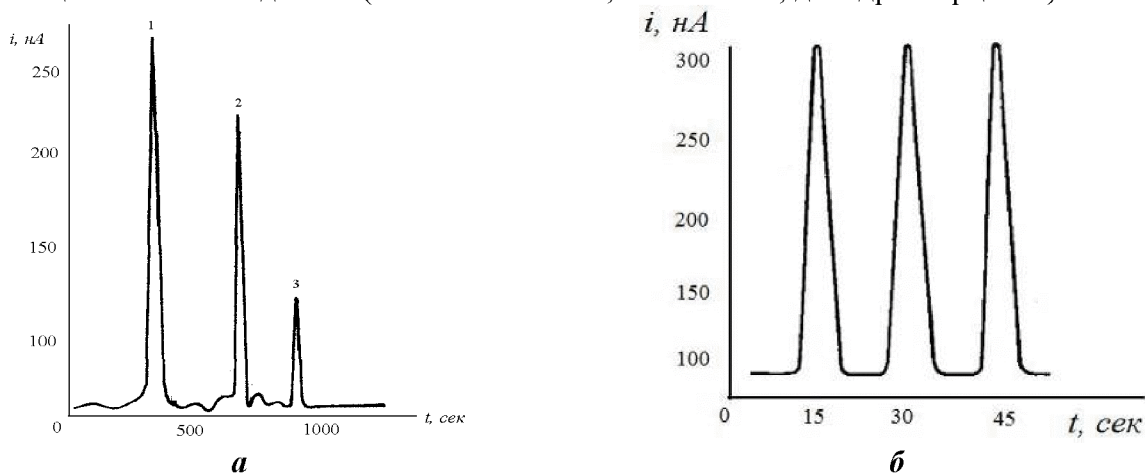


**Рисунок 7 – Функциональная схема портативного жидкостного хроматографа**



**Рисунок 8 – Общий вид портативного жидкостного хроматографа**

На рисунке 9 показаны возможности анализа суммарного и покомпонентного определения веществ-антиоксидантов (галловая кислота, эпикатехин, дигидрокверцетин).



**Рисунок 9 – Хроматограммы: *а* – разделения соединений – антиоксидантов на монолитной колонке Chromolith SpeeRod 50 – 4,6 мм, элюент: 10 % ацетонитрил, pH 3,3 (1 – галловая кислота, 2 – эпикатехин, 3 – дигидрокверцетин); *б* – выходные сигналы трёх последовательных анализов раствора галловой кислоты, эпикатехина и дигидрокверцетина (СКО < 3 %)**

Портативный жидкостный хроматограф реализует методики определения водо- и жирорастворимых антиоксидантов, а также антоцианов. Поскольку одним из критериев подлинности и качества продуктов является, с одной стороны, сумма природных антиоксидантов, а с другой – наличие действующего вещества в продукте (например, для коньяка – это соотношение сиреневого и ванилинового альдегидов, для вина – количество ресвератрола) прибор позволяет выявлять фальсификацию пищевой продукции. Представленная задача легко решается на модернизированном комплексе: экспрессно – определением суммы антиоксидантов, детально – хроматографическим анализом.

#### **Выводы**

В результате проведенных исследований:

- выбраны оптимальные условия работы амперометрического детектора (расход, состав элюента и пробы, потенциал и расположение рабочего электрода в ячейке);
- гидравлическая схема прибора «ЦветЯуза-01-АА» дополнена разработанным устройством для улавливания растворённых в элюенте пузырьков воздуха, отрицательно влияющих на величину предельного тока;
- прибор «ЦветЯуза-01-АА» полностью адаптирован для экспрессного определения содержания моносахаров, полисахаридов и лигнина на основе импульсного режима работы амперометрического детектора для получения качественного промежуточного сырья в технологической линии производства биотоплива из соломы;
- расширены возможности применения АМ для решения нового класса задач определения антиоксидантного статуса человека по сыворотке крови, слюне, моче человека;
- осуществлена модернизация прибора, определяющего водорастворимые антиоксиданты,

для анализа жирорастворимых антиоксидантов, комплекс разрешён к применению во всех медицинских учреждениях Приказом Росздравнадзора № 10169-Пр/09 от 10.12.09, прибор испытан и выпускается серийно;

- разработана и аттестована методика определения жирорастворимых антиоксидантов в пищевых продуктах;
- на основе прибора для автоматизированного определения водо- и жирорастворимых антиоксидантов «ЦветЯуза-01-АА» и внедрения хроматографического оборудования разработан макет универсального многоцелевого первого отечественного портативного жидкостного хроматографа;
- предложен экспресс-метод оценки качества и подлинности алкогольной продукции (вина, коньяка, пива и др.);
- впервые измерено суммарное содержание антиоксидантов в мясных, рыбных и молочных продуктах; расширен банк данных содержания антиоксидантов путём добавления разделов: специи и приправы, мясные, рыбные и молочные продукты; изучен вопрос об оптимальном соотношении в ежедневно употребляемых продуктах водо- и жирорастворимых антиоксидантов.

### **Использование широтно-импульсной модуляции для борьбы с амплитудными помехами на примере контактного кондуктометра**

к.т.н. доц. Головин В.В., к.т.н. Фатеев Д.Е.  
Университет машиностроения  
[maskmgie@rambler.ru](mailto:maskmgie@rambler.ru)

*Аннотация.* Проведен анализ возможности использования широтно-импульсной модуляции для борьбы с амплитудными помехами на примере контактного кондуктометра, построены различные модели измерительных ячеек прибора и смоделировано влияние амплитудных помех на результат измерения.

*Ключевые слова:* широтно, импульсная, модуляция, амплитудная, помеха.

Амплитудные помехи являются одним из основных видов помех в измерительной технике. Как правило, источниками таких помех служат нестабильность напряжения питания прибора; изменение параметров внешней среды; влияние внешних электромагнитных и электростатических полей; нестабильность работы отдельных элементов электрической цепи прибора; наличие паразитных связей между отдельными элементами устройства и т.д.

Одним из методов измерения наиболее чувствительных к амплитудным помехам является контактная кондуктометрия. Чтобы проанализировать использование широтно-импульсной модуляции на амплитудные помехи были построены различные модели измерительных ячеек прибора и смоделировано влияние амплитудных помех на результат измерения.

Для анализа были выбраны различные модели измерительных ячеек прибора, представляющих собой различные звенья первого порядка.

ШИМ-сигнал при прохождении через электрическую цепь датчика прибора подвергается искажению, вследствие чего он меняет свою первоначальную форму, амплитуду, длительность и т.п.

Длительность выходного сигнала, прошедшего через измерительную ячейку, представляющую собой апериодическое звено 1-го порядка запишем в виде следующего выражения:

$$\tau_{\text{вых}} = \theta + T \cdot \ln \left( \frac{\theta - \tau}{\tau} \cdot \frac{e^{\tau/T} - 1}{e^{\theta/T} - e^{\tau/T}} \right),$$

где:  $\tau$  – длительность немодулированного ШИМ-сигнала;  $\theta$  – период ШИМ-сигнала;  $T$  – па-