
**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

УДК 543.07

© Г. М. Черняков, 2019

**НОВЫЙ МЕТОД ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Описан новый метод проведения экспресс-анализа многокомпонентных жидкостей, состоящих преимущественно (на 90% и более) из углеводов. Метод представляет собой альтернативный вариант технической реализации идеи "электронного языка", основан на принципиально новом подходе к способу идентификации анализируемой многокомпонентной жидкости с эталоном и позволяет проводить экспресс-анализ жидкостей, минуя проведение детального анализа их состава. При этом идентичность эталону позволяет выявлять полное совпадение с ним не только по составу, но и по технологии получения вещества.

Кл. сл.: экспресс-анализ, многокомпонентные жидкие углеводороды, полная идентичность эталону, взаимодействие вещества с электромагнитным излучением

ВВЕДЕНИЕ

Идентификация вещества и способы ее реализации являются одной из центральных проблем современной химии. Решение этой проблемы в значительной мере стимулировало развитие методов спектроскопии, хроматографии и масс-спектрометрии, широко применяемых ныне в лабораторной практике и в промышленных химических технологиях. В настоящее время эти методы позволяют получать уникальную информацию о составе смесей в широком диапазоне концентраций входящих в эти смеси веществ как основных, так и микропримесей к ним [1]. Однако аналитическая практика показывает, что сама по себе высокая детализация компонентного состава вещества не всегда является оправданной. Ее целесообразность определяется условиями целевого применения продуктов, получаемых различными способами из некоего исходного материала, хотя, безусловно, такая детализация является важной в научных исследованиях новых химических технологий. В тех же случаях, когда решаются, во-первых, задачи сравнения близких по составу многокомпонентных смесей, что особенно характерно для исследований медицинского и экологического профиля, а во-вторых, задачи по выработке промышленных вариантов химических технологий, использование все более и более сложных методов анализа представляется заведомо нерациональным. Прежде всего последнее обусловлено очевидной избыточностью получаемой информации. Однако не менее обременительными факторами при этом являются высокая стоимость анализов, применение малодоступных приборов, а также

необходимость привлечения к работе научного персонала высокой квалификации.

Помимо этого, когда продукт химического производства предназначается для потребления живыми объектами (безразлично: растениями, животными или человеком), зачастую важным является не только компонентный состав продукта, но также и выполнение определенных технических условий его выработки. Известно, что идентичные по содержанию основного компонента продукты, практически неотличимые по содержанию доступных количественному контролю примесей, но изготовленные из разного сырья и/или по разным технологиям, уверенно различаются объектами живой природы. Причем различия в реакциях на действие как бы одинаковых по заданному составу продуктов разного происхождения обычно тем лучше заметны внешнему наблюдателю, чем на большем отрезке времени имеет место воздействие этих продуктов на живые объекты.

Не вдаваясь в обсуждение, чем обеспечивается этот эмпирически установленный феномен, отметим, что во многих случаях с его наличием вынуждены считаться на практике, и данное обстоятельство уже несколько десятилетий назад определило поиск альтернативных методов для аналитического сравнения сложных смесей. В короткое время в нем выделилось направление, основанное на сравнении интегральных "образов" исследуемого объекта по примеру того, как это реализуется сенсорными системами животных и человека. Такие методы, описанные в литературе, развиваются на базе искусственно обучаемых сенсорных аналитических систем, позволяющих получать узна-

ваемые "образы" продукта, а созданные на этой идеологии устройства даже в своих названиях содержат акцент на аналогию с сенсорными органами (например, "электронный нос" [2], "электронный язык" [3]).

Устройства такого типа активно совершенствуются. В частности, мультисенсорные обучаемые аналитические системы типа "электронный язык", основанные на комбинации электрохимических и импедансных устройств [4], в настоящее время позволяют получать информацию высокого качества при анализе даже природных систем. Однако "образ" объекта исследования в мультисенсорных аналитических системах соответствует его действительному внутреннему устройству лишь в той мере, которая может быть обеспечена конкретным, всегда конечным набором сенсорных элементов "электронного носа" или "электронного языка". К тому же объектами сравнения при этом неизбежно оказываются не реальные многокомпонентные вещества, но их электронные "образы", т.е. плоды математической интерпретации совокупного паттерна сигналов, полученных от фиксированного набора сенсоров, контактирующих с изучаемым многокомпонентным веществом. Между тем с ростом набора сенсорных элементов увеличивается не только себестоимость такого "электронного языка" или "электронного носа", но в еще большей зависимости от подхода, заложенного в систему "обучения" мультисенсорной системы, оказывается опосредованная ею информация.

Если же имитировать в приборном оформлении феномен "узнавания" продуктов (всегда многокомпонентных) сенсорными системами живых организмов, ориентируясь не на конечный результат его реализации, а на способ его получения, описанную выше ситуацию вполне реально полностью исключить. Ввиду того, что у живых объектов прежде эффекта "узнавания" реализуется воздействие на все сенсорное поле сразу того или иного вещества, акцент в поиске технических решений для аналитических систем, построенных по аналогии с сенсорными органами, логично сместить с формирования "образа" вещества на вещество как таковое.

Цель данной публикации состоит в сообщении об альтернативном варианте технической реализации идеи "электронного языка", позволяющем проводить экспресс-анализ многокомпонентного жидкого вещества на предмет его идентичности эталону, минуя проведение детального анализа его состава.

МЕТОД И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ

Развитие идеи интегральной (упрощенной) идентификации многокомпонентного жидкого

вещества в новом методе реализовано на базе чисто физического феномена, состоящего во взаимодействии с веществом нетеплового потока электромагнитного излучения. При этом оговоренный выше акцент на веществе обеспечивается тем, что для продукта, выбранного в качестве эталона, создаются такие условия взаимодействия с тестирующим излучением, которые воспроизводятся только в его присутствии. Для этого достаточно чтобы излучение, проникшее в вещество, было практически полностью им ассимилировано, а детектируемый отраженный сигнал сравнялся с тепловым шумом.

Устройство, созданное для реализации такого метода идентификации, построено на основе волноводных конструкций, хорошо известных под названием "волноводные трансформаторы". Устройство обеспечивает автоматическую констатацию идентичности измеряемого вещества эталону, после того как его параметры механически зафиксированы по завершении его настройки по эталонному веществу. Таким образом, из процедуры анализа вещества нацело исключаются любые условности, связанные с обучением электронных сенсоров, и опознание вещества происходит в полном соответствии с тем, как его производят сенсорные органы живого существа.

Конструктивное исполнение измерительного блока для устройства, реализующего такой способ идентификации в отношении многокомпонентных углеводородных жидкостей, выполнено на базе СВЧ-узла, описанного в [5, 6] и предназначенного для измерения амплитуды и фазы электромагнитного излучения, отраженного исследуемым веществом в сторону волновода. Волноводный трансформатор, за счет механической активации которого производится настройка устройства на идентификацию того или иного конкретного вещества, вмонтирован на участке волновода, примыкающем к кювете, в которую помещается проба исследуемого вещества (рис. 1).

Базовая конфигурация такого устройства практически универсальна в отношении всех жидких продуктов, содержащих в себе менее 10% воды. Специфика его применения задается настройкой, проведенной в два этапа. На первом из них устройство вручную (под визуальным контролем изменений величины отраженного сигнала по его изображению на мониторе) настраивается по произвольно выбранному в качестве эталона веществу, нагретому до заданной температуры с точностью не хуже ± 0.1 °C. По достижении нулевого уровня отраженного эталоном сигнала, состояние волноводного трансформатора механически фиксируется. На втором этапе настройки определяется область естественной вариативности отличных от нуля сигналов, получаемых от других образцов эталонного вещества, изготовленного по той

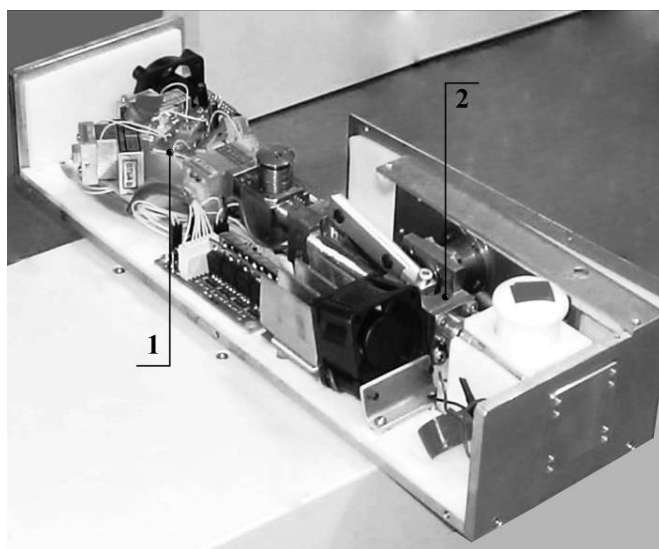


Рис. 1. Вид измерительного блока устройства при снятом кожухе.
1 — измерительный СВЧ блок;
2 — регулируемый волноводный трансформатор

же технологии, но другими производителями или в разное время одним и тем же производителем, идентичность которых с первым проверяется. Для определения статистически корректных границ зоны вариативности эталонных сигналов желательно использовать не менее 9 образцов эталонного вещества.

Результаты измерений, проведенных на пробе вещества, регистрируются в базе данных в комплексном представлении ($Z = X + iY$) и отображаются на дисплее в форме точки или радиус-вектора на фазовой плоскости. Параметры эмпирически установленной зоны, в пределах которой варьируют сигналы, отраженные разными образцами эталонного вещества, заносятся в базу данных. Для удобства дальнейшего применения устройства для экспресс-анализа проб исследуемых продуктов на предмет их идентичности эталону или отличия от него зона вариативности эталонных сигналов может быть выделена на фазовой плоскости цветом, как на рис. 2–5. В случаях, когда неизвестное вещество, помещенное в кювету устройства для проведения его экспресс-анализа, фактически идентично по составу веществу эталона, последовательность величин сигналов, отраженных им, по мере приближения температуры пробы к заданной температуре, стремится к выделенной зоне и прекращает монотонно меняться по амплитуде, достигнув ее.

ПРИМЕР ИДЕНТИФИКАЦИИ ОБРАЗЦОВ ЭТАНОЛА, РАЗЛИЧНЫХ ПО СПОСОБУ ПРОИЗВОДСТВА

В качестве модели для демонстрации технических возможностей описанного выше принципа

экспресс-анализа многокомпонентных систем выбран ректификат этанола, удовлетворяющий требованию ГОСТа по содержанию этанола — более 96%. Этот продукт может быть изготовлен тремя разными способами: из пищевого сырья, из вещества, полученного в результате гидролиза древесины, а также посредством гидратации этилена.

Сферы практического применения этого продукта законодательно различаются в зависимости от технологии, по которой он изготовлен. В частности, для пищевого применения законодательно разрешено использование только тех марок этанола, которые вырабатываются из пищевого сырья. Опыт показывает, что для этого есть объективные основания даже в тех случаях, когда по основному химическому составу гидролизный этанол фактически не отличим от продукта, изготовленного из пищевого сырья, а потому идентификация ректификата этанола по способу его получения является важнейшей проблемой как в пищевых технологиях, так и в криминалистике.

На рис. 2 представлен пример опознания этанола, идентичного этанолу, принятому за эталон (ГОСТ 5962-2013). Здесь дорожка из точек, расположенных практически параллельно оси отрицательных значений действительной части комплексных чисел, отображает динамику сигналов, получаемых от образца этанола, изготовленного по тому же ГОСТу и относящегося к группе спиртов марок "Базис", "Экстра", "Люкс". По достижении идентифицируемых веществами заданной температуры (30 ± 0.1 °C), амплитуда радиус-вектора, отвечающая модулю числа Z , устойчиво определяется в пределах зоны радиусом 3.2 единицы, эмпирически установленной для семейства

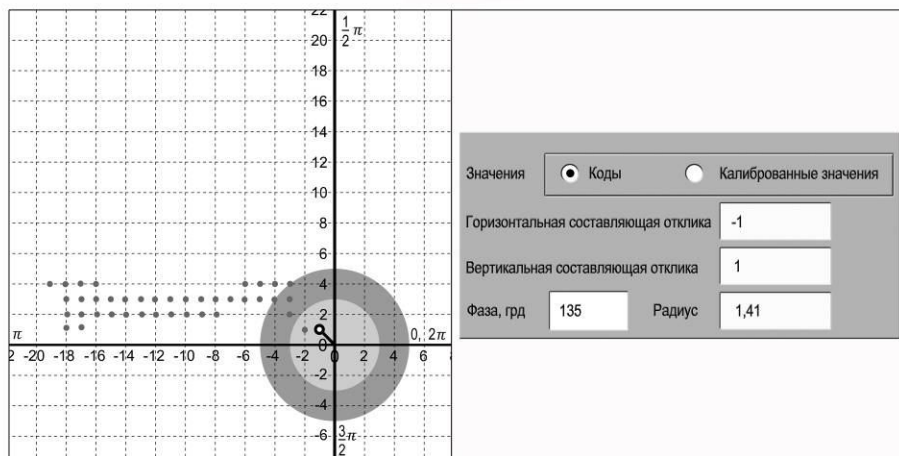


Рис. 2. Вид фазовой плоскости и участка панели интерфейса в момент автоматического завершения экспресс-анализа пробы пищевого этанола

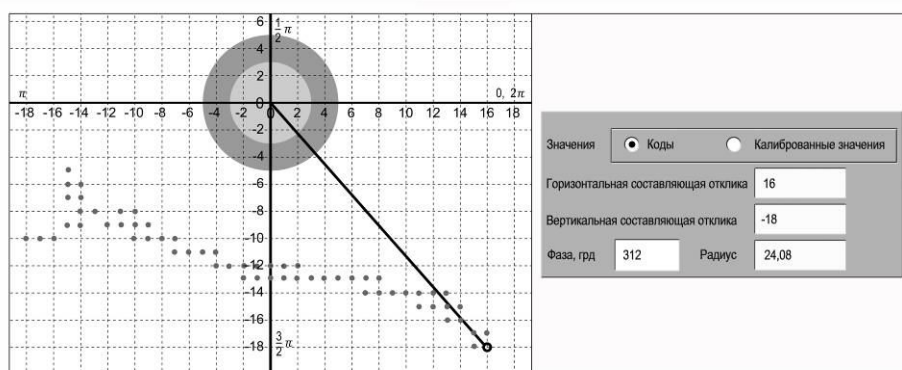


Рис. 3. Вид фазовой плоскости и участка панели интерфейса в момент автоматического завершения экспресс-анализа пробы гидролизного этанола

этиловых спиртов названных выше марок. Текущие числовые значения фазы и амплитуды радиус-векторов, измеряемые через программно заданные промежутки времени (например, через каждые 2 с), отображаются на мониторе и в базе данных, которая используется в интересах автоматической оценки результата анализа. Экспертное заключение выдается через 30 с после первых 5 с удержания температуры в заданном интервале ее значений. Поскольку по ГОСТ 5962-2013 для спирта, изготовленного из пищевого сырья, допускается содержание сложных эфиров до 30 мг/дм³, центральная зона фазовой диаграммы дополнена поясом, за пределы которого не должна выходить величина сигнала, отраженного любым этиловым спиртом, изготовленным из пищевого сырья по ГОСТ 5962-2013.

На рис. 3 представлено тестирование образца гидролизного спирта на приборе, настроенном на идентификацию спирта, изготовленного из пищевого сырья. Как видно на рисунке, дорожка промежуточных значений величины радиус-вектора пролегает не во втором, а в третьем и четвертом квадрантах фазовой плоскости, а конечная

его величина превосходит предел центральной зоны почти в шесть раз. Полученный результат указывает на то, что гидролизный этанол обладает каким-то совокупным качеством, невыразимым в терминах химического анализа, но значимо отличающим его от пищевого спирта. Поводом для такого суждения служит то обстоятельство, что по химическим показателям качества гидролизного этанола, названным официальными документами (ГОСТ 5962-2013 и ГОСТ Р 55878-213), конечный результат проделанного анализа не должен был выходить за пределы пояса, окружающего центральную зону фазовой плоскости.

Еще более выразительным оказался результат измерений, проделанных на пробе синтетического этанола (ГОСТ Р 51999-2002), который по содержанию основного вещества практически не отличался от пищевого и гидролизного этанола, использованных в описанных выше анализах. Амплитуда радиус-вектора в этом случае превышает границу центральной зоны более чем в 80 раз (рис. 4) и располагается он не в четвертом квадранте, подобно радиус-вектору, полученному при экспресс-анализе гидролизного спирта, а в первом.

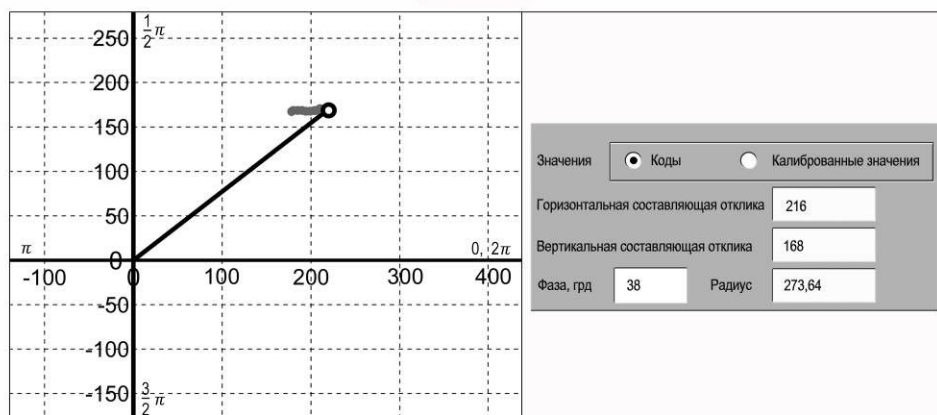


Рис. 4. Вид фазовой плоскости и участка панели интерфейса в момент автоматического завершения экспресс-анализа пробы синтетического этанола

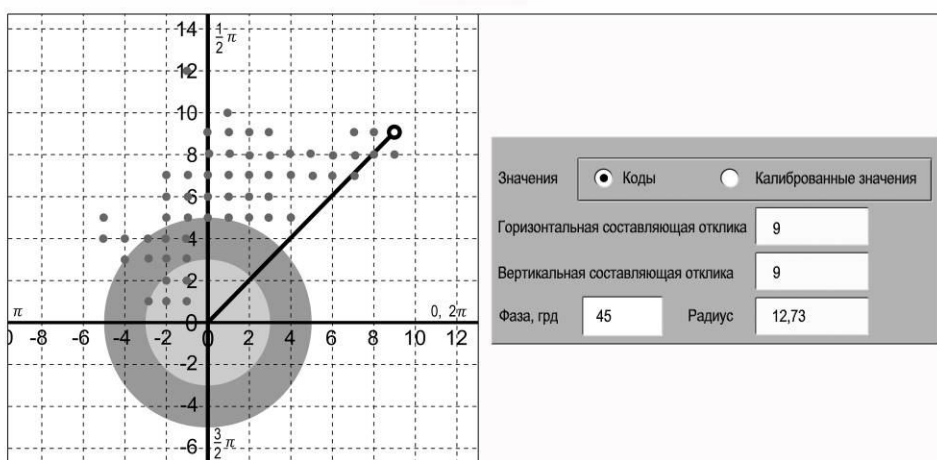


Рис. 5. Вид фазовой плоскости и участка панели интерфейса в момент остановки наблюдения за эффектом введения в пробу пищевого этанола примеси синтетического спирта

Таким образом, приведенный пример идентификации спиртов, произведенных по различным технологиям, показывает, что новый способ тестирования многокомпонентных жидких систем может оказаться полезным не только в интересах проведения их экспресс-анализа на предмет выявления идентичности эталонному веществу, но и для изучения еще не известных свойств конденсированного состояния вещества.

ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА

Для ориентировочной оценки чувствительности нового метода тестирования многокомпонентных жидких систем к отклонениям исследуемых продуктов от эталонного вещества был использован прием внесения примеси в пробу спирта, относящегося к семейству пищевых спиртов высокой выделки (по результату только что проведенного экспресс-анализа). В качестве примеси использо-

ван синтетический спирт, добавленный в количестве 0.125 мл к пробе пищевого спирта объемом 20 мл, находившейся в кювете устройства по завершении процедуры его экспресс-анализа.

Результат тестирования полученной смеси представлен на рис. 5, где по мере распределения примеси в массе вещества исходной пробы наблюдается возрастание величины отраженного сигнала, превзошедшего в конечном итоге границу центральной зоны фазовой плоскости более чем в 3 раза.

При этом регистрация точек нарастания отраженного сигнала по мере распределения примеси по объему исходной пробы позволяет проследить динамику полной утраты ею интегрального качества пищевого спирта фактически тотчас после внесения в нее примеси, составляющей всего 1/160 ее объема. Причем конечное положение радиус-вектора в первой четверти фазовой плоскости вполне определенно указывает на природу внесенной примеси, несмотря на то, что в приведении

к оценкам количества сопутствующего вещества речь идет об увеличении его содержания в 1 дм³ в количестве на три порядка меньшем в сравнении с количеством, предусмотренном соответствующими стандартами качества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый метод экспресс-анализа многокомпонентных жидкостей, состоящих преимущественно из углеводов, основанный на феномене избирательного эффекта взаимодействия сверхслабого (по интенсивности) электромагнитного излучения с веществом, принятым в качестве эталона, позволяет констатировать идентичность исследуемого продукта эталону, минуя проведение детального анализа его состава. Помимо экспресс-оценки качества исследуемого продукта на предмет его соответствия эталону по составу химически определяемых компонент, метод позволяет различать и важнейшие технологические аспекты его выработки (использованное сырье и способ получения основного вещества). Дальнейшее развитие метода с большой вероятностью позволит использовать его также для исследований коллективных процессов в растворе, приводящих к их конечному качеству.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислякова Л.П., Буляница А.Л., Кисляков Ю.Я., Гуляев В.И. Оценка функционального состояния человека при физических нагрузках по показателям конденсата выдыхаемого воздуха, регистрируемыми полиселективными электрохимическими сенсорами

с применением проекционных методов многомерного анализа // Научное приборостроение. 2016. Т. 26, № 2. С. 37–47. URL:

<http://iairas.ru/mag/2016/abst2.php#abst5>

2. Gardner J.W., Dartlett P.N. A brief history of electronic noses // Sensors & Actuators B: Chemical. 1994. Vol. 18, no. 1-3. P. 211–221. DOI: 10.1016/0925-4005(94)87085-3
3. Polshin E., Rudnitskaya A., Kirsanov D., Legin A., Saison D., Delvaux F., Delvaux F.R., Nicolai B.M., Lammerlyn J. Electronic tongue as a screening tool for rapid analysis of beer // Talanta. 2010. Vol. 81, no. 1-2. P. 88–94. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.11.041
4. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013. 632 с.
5. Черняков Г.М., Шанников Д.В. Устройство для диагностики. Патент РФ № 43 145. Опубликовано 10.01.2004. Заявка 2004110823/22, 31.03.2004.
6. Черняков Г.М., Шанников Д.В., Рыбаков Ю.В. Устройство для диагностики биологических сред. Патент РФ № 40 705. Опубликовано 27.09.2004. Заявка 2004111455/20, 07.04.2004.

ООО "Гесанд", г. Санкт-Петербург

Контакты: Черняков Геннадий Михайлович,
genmich1@mail.ru

Материал поступил в редакцию 30.11.2018

A NEW METHOD FOR SHORT-TIME TESTING OF MULTICOMPONENT HYDROCARBON LIQUID

G. M. Cherniakov

Gesand LLC, Saint-Petersburg, Russia

A new method for express testing of multicomponent liquid, consist principally of hydrocarbons (90% and more), is described. The new method is an alternative type of technical implementation for "electronic tongue" idea. It is based on a brand new process that provides an opportunity to identify analyzed multicomponent liquid with standard sample (etalon) and to perform liquid express analysis, avoiding its detailed composition test. In addition, standard sample (etalon) equivalence makes it possible to match full identity/concordance of analyzed liquid in technology of liquid creation, not only in elemental composition.

Keywords: express analysis, multicomponent (complex) hydrocarbon liquid, identical with standard sample/etalon, interaction of matter with EMR (electromagnetic radiation)

REFERENCES

1. Kislyakova L.P., Bulyanitsa A.L., Kislyakov Yu.Ya., Gulyaev V.I. [Estimation of a people's functional condition after physical activities based on the indicators of the exhaled air condensate registered by polyselective electrochemical sensors with using the projective methods of the multidimensional analysis]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2016, vol. 26, no. 2, pp. 37–47. URL: <http://iairas.ru/en/mag/2016/abst2.php#abst5> (In Russ.).
2. Gardner J.W., Dartlett P.N. A brief history of electronic noses. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 1994, vol. 18, no. 1–3, pp. 211–221. DOI: 10.1016/0925-4005(94)87085-3
3. Polshin E., Rudnitskaya A., Kirsanov D., Legin A., Saison D., Delvaux F., Delvaux F.R., Nicolai B.M., Lammer-tyn J. Electronic tongue as a screening tool for rapid analysis of beer. *Talanta*, 2010, vol. 81, no. 1–2, pp. 88–94. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.11.041
4. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya dlya analiza objektov okruzhayushchej sredy* [Mass spectrometry for the analysis of objects of a surrounding medium]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2013. 632 p. (In Russ.).
5. Cherniakov G.M., Shannikov D.V. *Ustrojstvo dlya diagnostiki*. Patent RF no. 43 145. [Patent for the device for diagnostics]. Prioritet 31.03.2004. (In Russ.).
6. Cherniakov G.M., Shannikov D.V., Rybakov Yu.V. *Ustrojstvo dlya diagnostiki biologicheskikh sred.* Patent RF no. 40 705. [Patent for the device for diagnostics of biological environments]. Prioritet 07.04.2004. (In Russ.).

Contacts: *Chernyakov Gennadiy Michaylovitch*,
genmich1@mail.ru

Article received by the editorial board 30.11.2018