

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-5-14>

СЕНСОРНЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ИМПРЕГНИРОВАННОГО КОМПОЗИТА «СШИТЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – МАГНЕТИТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОВ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ

© Иван Сергеевич Щемелев^{1*}, Николай Андреевич Зиновьев¹, Александр Вадимович Иванов^{1,2}, Николай Борисович Ферাপонтов¹, Иван Владимирович Михеев¹, Александр Николаевич Гагарин³

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; *e-mail: shchemelev_93@mail.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

³ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19, стр. 1.

*Статья поступила 14 марта 2024 г. Поступила после доработки 25 марта 2024 г.
Принята к публикации 25 апреля 2024 г.*

Рассмотрены получение композитного материала «сшитый поливиниловый спирт – магнетит», импрегнированного раствором тетрабората натрия, и его применение в качестве чувствительного элемента для определения углеводов в водных растворах методом оптической микрометрии. Методом ИК-спектроскопии подтверждена химическая структура исследуемого полимера. С помощью кривых намагничивания рассчитано содержание частиц Fe_3O_4 в гранулах поливинилового спирта (ПВС). Показано, что при pH среды 6,8 внедрение магнетита в гранулы сужает диапазон определяемых содержаний углеводов и снижает чувствительность матрицы ПВС к ним; однако при pH 8,6 наличие частиц Fe_3O_4 в гранулах не увеличивает предел обнаружения глюкозы и фруктозы (7,9 ммоль/дм³), но позволяет снизить относительные стандартные отклонения их определения до 3 % масс. Сенсорные гранулы с оптимальным содержанием магнетита (1,54 %) апробированы при определении методом оптической микрометрии суммарного содержания углеводов в образцах натуральных сиропов с высоким содержанием фруктозы. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, указанными производителями сиропов.

Ключевые слова: композитные чувствительные материалы; поливиниловый спирт; магнетит; метод оптической микрометрии; определение углеводов.

A SENSORY GRANULAR MATERIAL BASED ON IMPREGNATED COMPOSITE “CROSS-LINKED POLYVINYL ALCOHOL – MAGNETITE” FOR THE DETERMINATION OF CARBOHYDRATES BY OPTICAL MICROMETRY

© Ivan S. Shchemelev,^{1*} Nikolay A. Zinov'ev,¹ Alexander V. Ivanov,^{1,2} Nikolay B. Ferapontov,¹ Ivan V. Mikheev,¹ Alexander N. Gagarin³

¹ Lomonosov Moscow State University, 1 bld. 3, Leninskiye gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: shchemelev_93@mail.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, 31, Leninskii prosp., Moscow, 119991, Russia.

³ Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS, 19/1, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia.

Received March 14, 2024. Revised March 25, 2024. Accepted April 25, 2024.

Synthesis and application of a composite material “cross-linked polyvinyl alcohol (PVA) – magnetite” as a sensitive element for the determination of carbohydrates by optical micrometry has been studied. The chemical structure was confirmed by IR-spectroscopy. The content of Fe_3O_4 in PVA granules was calculated using magnetization curves. It is shown that the introduction of Fe_3O_4 particles into PVA granules at pH value of buffer solution 6.8 significantly narrows the range of carbohydrate concentrations to be determined and reduces the sensitivity of PVA to them. However, at pH 8.6 the presence of Fe_3O_4 particles in granules does not affect the metrological characteristics of the glucose and fructose determination (their

detection limit equals 7.9 mmol/dm³) but reduces the relative standard deviation of their determination to 3 wt.%. Sensory granules with optimal magnetite content (1.54%) were tested in the determination of total content of glucose and fructose in natural syrups with a high level of fructose by optical micrometry. The results obtained match the accepted reference values specified by the syrup manufacturers.

Keywords: composite sensitive materials; polyvinyl alcohol; magnetite; optical micrometry; carbohydrates determination.

Введение

Неотъемлемой частью современной аналитической химии является применение в качестве чувствительных матриц гибридных материалов, которые состоят из химически различных компонентов (чаще — органических и неорганических), формирующих определенную пространственную структуру. Свойства таких материалов определяются свойствами их компонентов по отдельности и суммарно. Частным случаем гибридных материалов являются композиты состава «полимер – металл» или «полимер – оксид металла». В течение последних десятилетий они привлекают внимание многих исследователей, поскольку позволяют повысить чувствительность и селективность при определении аналитов, входящих в состав реальных объектов [1].

Композиты, а также наноструктурированные материалы состава «полимер – металл/оксид металла», в которых размер неорганических частиц составляет от 1 до 100 нм, недавно начали использовать в качестве неподвижных фаз в хроматографических методах анализа. Так, неподвижные фазы на основе металлоорганических каркасов [2, 3], наночастиц золота [4, 5] используют для хроматографического разделения оптических изомеров. Предложены композитные сорбенты для твердофазной экстракции ионов металлов [6 – 8], пестицидов и инсектицидов [9 – 11], лекарственных веществ [12] и различных токсинов [13, 14], обладающие более высокой селективностью по отношению к целевым компонентам по сравнению с традиционными синтетическими и природными полимерами. Кроме того, композитные материалы могут служить основой для создания различных химических сенсоров, отклик которых может иметь как электрохимическую [15 – 19], так и оптическую [20, 21] природу, в частности, голографических сенсорных пленок и фотонных кристаллов [22 – 24], откликом которых является сдвиг их брэгговской дифракции при изменении степени набухания чувствительного полимера и, соответственно, изменение эффективного показателя преломления пленки.

Особый интерес представляют композиты состава «сшитый полимер – магнетит». Получение частиц Fe₃O₄ не требует применения дорогостоящих реактивов. Внедренные в полимерный каркас частицы Fe₃O₄ придают материалам магнит-

ные свойства, что упрощает отделение сорбента от маточного раствора в случае статической сорбции. В аналитических целях такие композиты нашли применение в качестве сорбентов для предварительного разделения и концентрирования определяемых веществ [25, 26]. Были разработаны сорбенты для извлечения с последующим определением наркотических и лекарственных веществ [27 – 29], ионов тяжелых металлов [30 – 32], метаболитов нитрофурана [33, 34] и пр.

Другим перспективным направлением применения материалов состава «полимер – магнетит» является их использование в качестве чувствительных элементов в методе оптической микрометрии, где аналитическим сигналом служит изменение степени их набухания в растворе в зависимости от его состава [35 – 37]. Благодаря внедренным в гранулу частицам магнетита можно существенно повысить контраст гранулы и фона, а также надежно зафиксировать ее магнитным полем в измерительной ячейке, что существенно улучшает удобство и повышает точность измерений [38]. Наиболее подробно в методе оптической микрометрии был исследован композитный материал состава «сшитый поливиниловый спирт (ПВС) – магнетит», предложенный в качестве сенсорной матрицы для анализа растворов электролитов [38], а также определения органических кислот и углеводов [39]. При этом введение магнетита не меняет свойств ПВС, сохраняя основной недостаток немодифицированного полимера — невысокую чувствительность и селективность.

Чувствительность ПВС к углеводам может быть повышена путем импрегнирования гранул сшитого ПВС раствором тетрабората натрия. В работе [40] показано, что так можно увеличить чувствительность определения глюкозы в 30 раз. На примере определения состава образцов натурального меда методом оптической микрометрии показано [41], что для импрегнированного ПВС относительное стандартное отклонение определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы не превышало 6 %, а полученные массовые доли углеводов хорошо согласуются результатами иодометрического титрования.

Цель настоящей работы — изучение влияния частиц магнетита, внедренных в гранулу из сшитого ПВС, импрегнированного тетраборатом натрия, на степень набухания гранул в растворах

углеводов и возможности применения такого композитного материала для анализа реальных объектов (образцов сиропов, подсластителей и других кондитерских изделий).

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. В работе использовали следующие реактивы: поливиниловый спирт гидролизованый, NaOH чда, эпихлоргидрин (Sigma-Aldrich), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чда, аммиак чда, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ чда, NaCl хч, KCl хч, Na_2HPO_4 ч, KH_2PO_4 ч.

Синтез сферических полимерных гранул шитого ПВС. Сферические полимерные гранулы из шитого ПВС получали по модифицированной методике, предложенной в работах [42, 43]. Синтез гранул проводили в два этапа.

На первом этапе готовили сильнощелочной раствор поливинилового спирта. Это необходимо для депротонирования гидроксильных групп в целях их активации как нуклеофильных центров. Навеску ПВС массой 20 г заливали 100 см^3 дистиллированной воды, нагревали до температуры $90 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, добиваясь полного растворения полимера и удаления пузырьков воздуха. Затем полученный раствор переносили в стакан вместимостью 800 см^3 , погруженный в термостат при температуре $70 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и снабженный четырехлопастной мешалкой с верхним приводом, при непрерывном перемешивании приливали 20 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 10 г в 20 см^3 воды в течение 30 мин. Скорость подщелачивания была выбрана такой, чтобы избежать осмоления полимера.

На втором этапе проводили сшивку эпихлоргидрином в эмульсии. Скорость вращения мешалки увеличивали до 850 мин^{-1} , приливали 20 см^3 эпихлоргидрина и через минуту вносили 300 см^3 машинного масла И-40А. Систему оставляли при непрерывном перемешивании с такой же скоростью и при той же температуре в течение 3 ч. Полученные таким образом гранулы переносили в воду, а затем отмывали от остатков масла последовательно петролейным эфиром, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой. Гранулы хранили в бьюксе с дистиллированной водой.

Получение композитных сенсорных гранул на основе шитого ПВС. Для получения сферических композитов «полимер – магнетит» была сконструирована установка, представленная на рис. 1. Основой конструкции установки служит эксикатор, в крышку которого вмонтирован стандартный вентилятор 1 с габаритами $80 \times 80 \times 15 \text{ мм}$, скоростью вращения лопастей 2600 мин^{-1} и рассеиваемой мощностью 2,64 Вт. На дне эксикатора установлена чашка Петри с

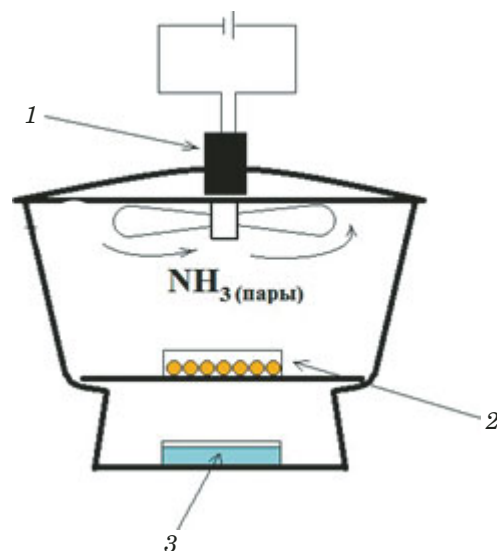


Рис. 1. Схема установки для формирования частиц магнетита в гранулах ПВС (см. обозначения в тексте)

Fig. 1. A device for the formation of magnetite particles in PVA granules (see the designation in the text)

20 \% -ным раствором аммиака 3, который, испаряясь, равномерно распределяется по всему объему эксикатора. Перед началом эксперимента необходимо в течение 1 ч выдержать раствор аммиака в эксикаторе при включенном вентиляторе для установления равновесного давления паров аммиака в сосуде.

Полученные сферические полимерные гранулы, отмытые от масла и остатков реагентов, помещали в бьюкс, заливали 100 см^3 раствора смеси солей железа (III) и железа (II), взятых в молярном соотношении 2:1, и интенсивно перемешивали с помощью шейкера в течение часа, после чего гранулы отделяли от раствора путем декантации, переносили в чашку Петри 2, по дну которой их распределяли тонким слоем, а оставшийся раствор аккуратно отбирали с помощью медицинского шприца объемом 5 мл. Чашку с прекурсором помещали в эксикатор установки, на дно которого ставили чашку Петри 3 с концентрированным раствором аммиака, включали вентилятор и выдерживали в течение суток.

Гранулы через сутки извлекали из эксикатора, переносили в пробирку, многократно промывали дистиллированной водой, а затем (при необходимости) перемешивали с помощью шейкера в конической колбе с дистиллированной водой для удаления с поверхности гранул частиц оксидов железа и использовали для дальнейших экспериментов.

Приготовление фоновых растворов. В химический стакан вместимостью 1000 см^3 помещали 16,0 г NaCl, 0,4 г KCl, 7,27 г Na_2HPO_4 , 0,49 г KH_2PO_4 и необходимое количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Соли растворяли в воде при на-

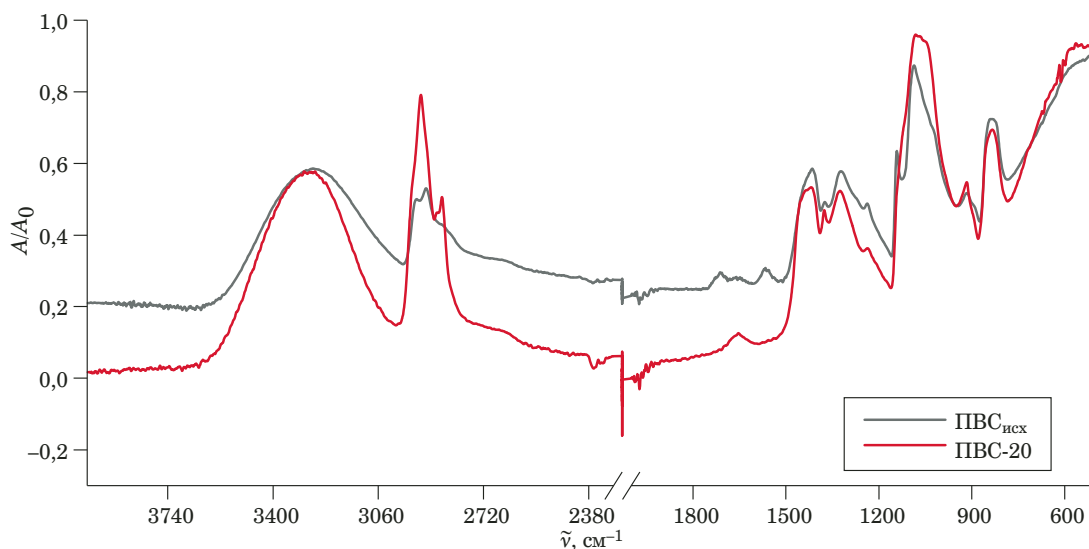


Рис. 2. ИК-спектры исходного и сшитого ПВС (пояснения в тексте)

Fig. 2. IR spectra of initial and cross-linked PVA (explanations in the text)

гревании на водяной бане, затем охлаждали до комнатной температуры и доводили до требуемого значения pH добавлением концентрированных растворов HCl или NaOH, контролируя кислотность с помощью pH-метра. Затем полученный раствор количественно переносили в мерную колбу объемом 2000,0 мл, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Полученные таким образом фоновые растворы использовали для приготовления растворов, содержащих глюкозу, фруктозу или сахарозу.

Проведение измерений. Гранулы ПВС (от 5 до 12 шт.), предварительно приведенные в состояние равновесия с водой или фоновым раствором, перемещали в ячейки 48-луночного планшета для биохимических исследований, заливали тем же растворителем/фоновым раствором и накрывали покровным стеклом. Гранулы фотографировали с помощью цифровой видеокамеры Selectron, помещенной в оптический микроскоп, снабженный объективом с увеличением 3,7, и по полученным цифровым фотоизображениям измеряли исходный объем гранулы V_0 . После этого медицинским шприцем с мягким наконечником с внутренним диаметром 0,34 мм отбирали воду или фоновый раствор, затем заливали в ячейки исследуемый раствор, содержащий углевод, накрывали ячейки покровным стеклом и оставляли гранулы до установления равновесия (40–50 мин). По истечении указанного времени гранулы снова фотографировали и измеряли объем гранул, пришедших в равновесие с исследуемыми растворами — V . Для полученных соотношений V/V_0 для каждого раствора находили среднее значение и доверительный интервал. Затем получали зависимости сигнала от концентрации

или pH исследуемого раствора. Для фиксации гранулы в измерительной ячейке достаточно применения магнита с силой сцепления около 200 г. При измерениях не наблюдали деформации сферических гранул, помимо равномерного изменения объема.

ИК-спектры исследуемого полимера, высушенного до воздушно-сухого состояния, регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex 70 (Bruker Optik GmbH), снабженного системой продувки образцов ультрасухим воздухом и приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) GladiATR (Pike Technologies) с алмазным кристаллом.

Магнитный момент композитных гранул, высушенных в эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы, измеряли на весах Фарадея (изготовлены в Институте химии твердого тела УрО РАН) в магнитных полях с максимальной напряженностью 18 кЭ при комнатной температуре. Точность измерения магнитного момента составляла 3 %, точность определения приложенного магнитного поля — ± 100 Э.

Обсуждение результатов

Изучение свойств композитных гранул. Наличие сшивки в гранулах ПВС подтверждено ИК-спектрами нарушенного полного внутреннего отражения образцов исходного и сшитого ПВС (рис. 2). На всех приведенных спектрах присутствует широкая полоса в диапазоне 3300–3200 cm^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям OH-групп в полимерах, связанных между собой водородными связями. Наблюдаемые полосы при 1370 и 1100 cm^{-1} отвечают деформационным колебаниям OH-групп и валентным ко-



Рис. 3. Фотоизображения гранул, полученные при импрегнировании ПВС солями железа (III) и (II) с концентрациями (моль/дм³): *a* — 0,02 и 0,01 соответственно; *b* — 0,05 и 0,025; *c* — 0,10 и 0,05

Fig. 3. Captured images of granules obtained during PVA impregnation with Fe (III) and Fe (II) salt solutions of different concentrations (mol/dm³): *a* — 0.02 and 0.01, respectively; *b* — 0.05 and 0.025; *c* — 0.10 and 0.05

лебаниям связей С–О соответственно [44, с. 137]. Интенсивная полоса при 2900 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям С–Н связей в метиленовых мостиках, деформационным же колебаниям этих групп соответствуют полосы при 1410, 1310, 981 и 830 см⁻¹ [45].

Примененный способ синтеза магнетита в гранулах сшитого ПВС основан на методике, описанной в работе [39]. Частицы магнетита получали методом осаждения из раствора солей железа (II) и железа (III) под действием паров аммиака. Основная проблема при этом заключается в том, что гранулы одной партии могут содержать разное количество магнетита. Перемешивание паров аммиака с помощью вентилятора дает возможность их равномерного распределения по всему объему эксикатора. Преимущество такого способа осаждения заключается в более узком распределении образующихся частиц по размеру в связи с равномерным заполнением реактора парами аммиака [46, 47].

При осаждении магнетита в суспензии гранул ПВС в водном растворе солей железа часть магнетита откладывается на поверхности гранул, искажая их сферическую форму и затрудняя оптические измерения их размеров. Для минимизации этого эффекта перед осаждением магнетита гранулы ПВС извлекали из маточного раствора. Время выдерживания гранул в парах аммиака сократили до суток. Фотоизображения полученных таким образом гранул приведены на рис. 3.

Выбор концентраций солей железа для импрегнирования гранул был обусловлен необходимой контрастностью препаратов при фотографировании и вместе с тем — достаточной прозрачностью при отборе бездефектных образцов гранул (не имеющих пузырей воздуха, микротрещин, неровностей контура). Слишком высокая концентрация магнетита также снижает осмотическую устойчивость гранул (твердые частицы магнетита при длительном и неоднократном на-

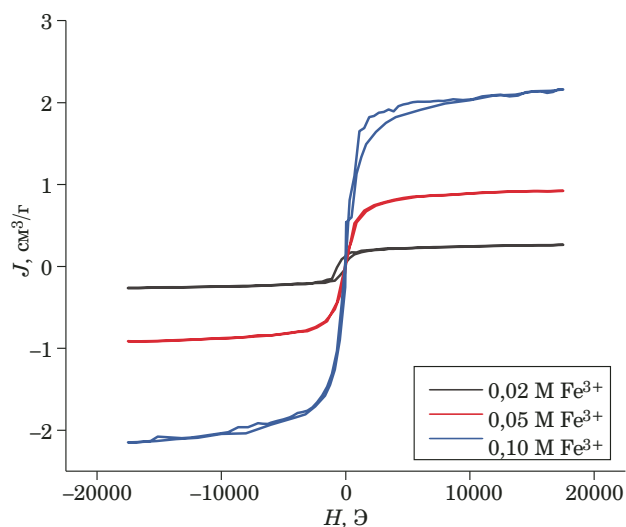


Рис. 4. Кривые намагниченности композитных гранул состава «сшитый ПВС – магнетит» с разным содержанием частиц Fe₃O₄

Fig. 4. Magnetization curves of composite granules “cross-linked PVA – magnetite” with different content of Fe₃O₄ particles

бухании/сжатии гранул могут привести к разрыву полимера).

Количество магнетита в полученных композитных гранулах оценивали по кривым их намагниченности. Для этого гранулы предварительно высушивали в эксикаторе над P₂O₅ до постоянной массы, измельчали и получали зависимости магнитной индукции от напряженности поля на весах Фарадея. Полученные кривые намагниченности представлены на рис. 4. Видно, что на полученных кривых практически не наблюдается выраженной петли гистерезиса. Это связано с низкой коэрцитивной силой исследуемых образцов вследствие большой доли полимера в них. Однако при этом сохраняется характерная для ферромагнетиков пропорциональность намагниченности насыщения для образцов от исходной концентрации солей и количества магнитных частиц в гранулах.

Массовую долю магнетита в гранулах определяли по величине намагниченности насыщения, сравнивая ее с кривой намагниченности чистого магнетита, полученного отдельно. Высокая сте-

Таблица 1. Содержание магнетита в композитных гранулах «ПВС-20 – магнетит»

Table 1. Magnetite content in granules of “cross-linked PVA – magnetite” composite

Номер образца	$C_{\text{Fe(III)}}$, моль/дм ³	$C_{\text{Fe(II)}}$, моль/дм ³	$X_{\text{магнетита}}$, % масс.
1	0,02	0,01	0,44
2	0,05	0,025	1,54
3	0,10	0,05	3,63

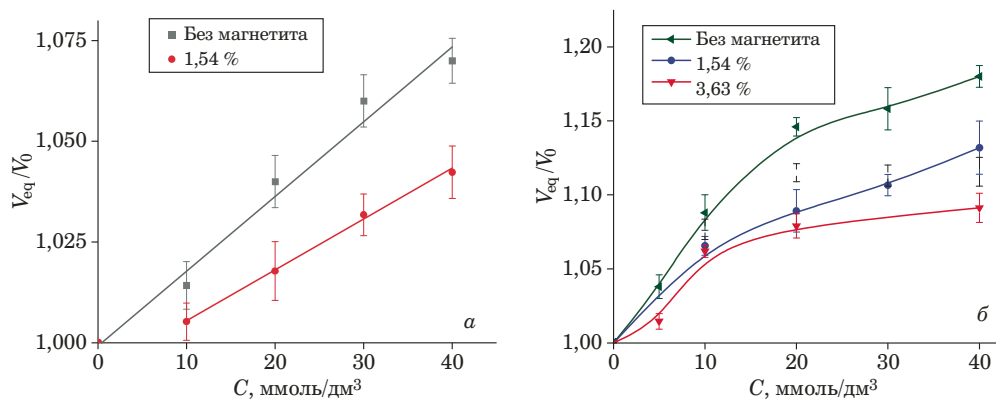


Рис. 5. Концентрационные зависимости степени набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах глюкозы (а) и фруктозы (б) с разным содержанием магнетита ($\text{pH} = 6,8$, $C_{\text{буф}} = 0,05$ моль/дм³)

Fig. 5. Concentration dependences of the swelling degree of impregnated PVA granules with different content of magnetite in glucose (a) and fructose (b) solutions ($\text{pH} = 6,8$, $C_{\text{буф}} = 0,05$ mol/liter)

пень чистоты данного эталона (99,99 %) подтверждена методом рентгенофазового анализа. Полученные данные приведены в табл. 1. Видно, что чем выше концентрация солей железа в маточном растворе, тем выше концентрация частиц магнетита в гранулах, что также подтверждается различием в их окраске (см. рис. 3). Кроме того, данная зависимость является линейной и описывается уравнением: $X = 40,07c - 0,4$ с коэффициентом корреляции выше 0,99.

Ранее [40] было продемонстрировано, что импрегнирование геля ПВС раствором тетрабората натрия повышает в 30 раз чувствительность определения глюкозы и фруктозы как моносахаридов, имеющих в структуре гидроксильные и карбонильные группы. Такое повышение чувствительности связано с селективным лигандообменным процессом, приводящим к десорбции бора с ПВС и, как следствие, к значительному изменению степени набухания геля. Однако все эксперименты были проведены исключительно с гранулами из немодифицированного частицами Fe_3O_4 полимера. Авторами работы [38] было показано, что внедрение магнетита в гранулы шпигота ПВС не влияет на степень набухания полимера в растворах электролитов. Однако с усложнением систем, например, при использовании сложных по составу буферных растворов, возможны химические взаимодействия компонентов буферного раствора с частицами Fe_3O_4 , что может повлиять на степень набухания чувствительного полимера и значение аналитического сигнала.

В связи с этим в настоящей работе было изучено влияние количества внедренного магнетита на степень набухания импрегнированного ПВС в растворах углеводов. Все измерения проводили при значениях pH фоновых растворов 6,8 и 8,6,

отвечающих максимальному и минимальному значению величины V/V_0 соответственно [41].

Влияние количества внедренного магнетита на концентрационные зависимости величины V/V_0 в слабокислой среде. При значении pH 6,8 чувствительность импрегнированного ПВС к глюкозе и фруктозе различна: изменение степени набухания ПВС в присутствии фруктозы заметно выше, поскольку комплекс бора с фруктозой устойчивее, чем с глюкозой [48]. При этом вследствие лигандообменного процесса разрушаются поперечные боратные шивки, что и приводит к увеличению объема геля ПВС. Данная разница делает возможным раздельное определение фруктозы и глюкозы при наличии соответствующего математического аппарата.

На рис. 5 приведены зависимости относительного объема гранул импрегнированного ПВС от концентрации растворов глюкозы и фруктозы при значении pH 6,8. Как видно, во всех приведенных случаях внедрение магнетита сужает диапазон определяемых концентраций и понижает чувствительность. Наиболее ярко это проявляется в случае глюкозы, где внедрение даже малого количества частиц Fe_3O_4 практически вдвое снижает тангенс угла наклона градуировочной зависимости (с $2,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$ дм³/ммоль). В случае же растворов фруктозы зависимость становится более нелинейной.

Полученные зависимости могут быть объяснены тем, что объем гранул при перемещении их из воды в фоновый раствор уменьшается практически вдвое, а концентрация частиц магнетита в объеме, соответственно, вдвое увеличивается. Это приводит, с одной стороны, к ослаблению электростатического отталкивания борсодержащих хелатоэфирных групп, расположенных друг напротив друга, а с другой стороны, возможна хемосорбция бора магнетитом с образованием на

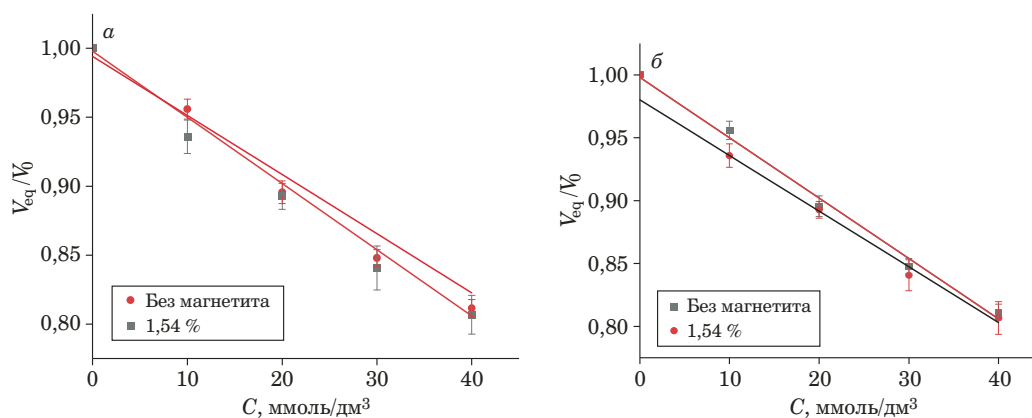


Рис. 6. Концентрационные зависимости степени набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах глюкозы (а) и фруктозы (б) с разным содержанием магнетита ($\text{pH} = 8,6$, $C_{\text{буфф}} = 0,05$ моль/дм³)

Fig. 6. Concentration dependences of the swelling degree of impregnated PVA granules with different content of magnetite in glucose (а) and fructose (б) solutions ($\text{pH} = 8,6$, $C_{\text{buff}} = 0.05$ mol/liter)

поверхности последнего групп $(-\text{O})_2\text{-B}(-\text{O}-)_2$, и частицы Fe_3O_4 становятся дополнительным связующим мостиком между полимерными цепями. Этим же можно объяснить и уменьшение степени линейности концентрационных зависимостей аналитического сигнала для растворов фруктозы. Таким образом, из-за сильного влияния магнетита, а также узости диапазона определяемых содержаний гранулы с магнетитом не следует использовать в аналитических целях при значении pH 6,8.

Влияние количества внедренного магнетита на концентрационные зависимости величины V/V_0 в щелочной среде. При значении pH 8,6, способствующем образованию эфирных хелатов «ПВС – бор» состава 1:1 глюкоза и фруктоза статистически между собой неразличимы по набуханию ПВС. В этой области методом оптической микрометрии возможно определить суммарное содержание так называемых «восстанавливающих» (содержащих альдегидную или кетонную группу) моносахаридов в образцах натурального меда. Предел обнаружения глюкозы и фруктозы составляет 7,9 ммоль/дм³ [40]. Сахароза — дисахарид — в этих условиях не дает аналитического отклика.

Как видно из представленных на рис. 6 зависимостей степени набухания гранул от концентрации углеводов, магнетит не снижает чувствительность полимера. В этом случае при перемещении гранул из воды в фоновый раствор их объем меняется слабо, а значит, незначительно меняется и концентрация частиц магнетита. Кроме того, в данных условиях сильно уменьшается доля хелатов состава 1:1 при попадании углеводов в раствор, следовательно, экранирования заряда полярных групп импрегнированного полимера частицами магнетита не происходит.

Пределы обнаружения глюкозы и фруктозы, соответственно, не меняются.

Статистическая обработка полученных зависимостей показала, что, как и в случае с немодифицированными магнетитом гранулами ПВС, глюкоза и фруктоза между собой статистически неразличимы. Это дает возможность применения композитных гранул в области pH 8,5 – 10,5 для определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы.

С точки зрения механической прочности и возможности практического использования композитных гранул оптимальное значение массовой доли магнетита в высушенных гранулах составляет 1,54 %. С одной стороны, гранулы с таким содержанием магнетита достаточно темные для их обнаружения невооруженным глазом, с другой стороны, они еще достаточно прозрачны для обнаружения в них дефектов (пузырей воздуха, неровностей, трещин, способных вызывать искажение измерений), что позволяет проводить предварительный отбор с исключением дефектных гранул из серии. Это приводит к улучшению воспроизводимости аналитического сигнала: относительное стандартное отклонение величины V/V_0 снижается с 2 до 1 %.

Анализ образцов натуральных сиропов. На основании полученных данных можно заключить, что импрегнированные композитные гранулы состава «сшитый ПВС – магнетит» подходят для определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы в пищевых продуктах, не содержащих других моносахаридов (например, галактозы). Для подтверждения этого гранулы ПВС с содержанием магнетита 1,54 % применили для анализа финикового сиропа (Al Barakah Dates[®]) и сиропа голубой агавы (Agaven[®]), используемых для диабетического питания и содержащих преимущественно фруктозу. В табл. 2

Таблица 2. Результаты определения суммарного содержания углеводов в образцах сиропов

Table 2. Determination of the total content of carbohydrates in natural syrup samples

Образец	Заявлено производителем, % масс.	Найдено, % масс.	s_r , % (для МОМ)
Финиковый сироп	77	78,4 ± 4,6	2,90
Сироп агавы	78	78 ± 3,4	1,38

приведены данные по суммарному содержанию углеводов, заявленному производителем и найденному методом оптической микрометрии.

Как и в случае анализа образцов натурального меда [41] полученные результаты хорошо согласуются с данными производителя. При более тщательном отборе гранул (с исключением дефектных) относительное стандартное отклонение снижается до 3 %. Таким образом, с использованием композитных гранул на основе ПВС, импрегнированного тетраборатом натрия, можно проводить анализ углеводов содержащей продукции на предмет выявления фальсификатов.

Заключение

В настоящей работе была исследована возможность применения композитных гранул состава «сшитый ПВС – магнетит» для определения водорастворимых углеводов. Для этой цели исследуемые композитные гранулы были предварительно импрегнированы раствором тетрабората натрия с концентрацией 0,05 моль/дм³. Результаты исследования показали, что влияние концентрации частиц магнетита в гранулах наиболее заметно в слабощелочной среде, в то время как в слабощелочной среде частицы магнетита не оказывают влияния на изменение степени набухания чувствительного полимера. Предел обнаружения углеводов такой же, как и в случае немодифицированных магнетитом гранул. Внедрение частиц Fe₃O₄ в гранулы ПВС улучшает метрологические характеристики метода оптической микрометрии, снижая относительное стандартное отклонение до 3 %, что было показано на примере образцов натуральных сиропов, содержащих преимущественно фруктозу.

В качестве перспектив развития направления можно выделить несколько аспектов. Во-первых, применение поливинилового спирта в качестве чувствительного набухающего элемента может являться хорошим «трамплином» для перехода к применению в данных целях материалов из природных полимеров, таких как крахмал, целлюлоза, хитозан и пр. Во-вторых, способ модификации подобных полимеров путем их импрегнирования подходящими дешевыми реагентами, по-

казавший свою эффективность при определении углеводов, может быть распространен и на определение других веществ. Так, импрегнирование полимеров растворами солей меди, вероятно, может способствовать созданию эффективного инструмента для определения природных аминокислот, образующих с ионами меди достаточно прочные комплексы.

С другой стороны, перспективы в данном направлении могут быть связаны с усовершенствованием существующего оборудования и его миниатюризацией. Так, вместо больших микроскопов, применяемых в методе оптической микрометрии, вполне возможно обойтись обычной линзой с достаточной увеличительной способностью и использовать в качестве измерительного устройства обычный смартфон [49]. В настоящее время ведется работа над созданием подобных сенсорных устройств.

Благодарности

Авторский коллектив выражает благодарность к.х.н. доц. А. В. Васильеву за проведение измерений на весах Фарадея.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственных заданий МГУ (регистрационный номер АААА-А21-121011590089-1) и ИОНХ РАН (регистрационный номер 1021071612841-6-1.4.7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Shou W., Yang Sh.-T., Wang Y.-L., Guo L.-H. Preparation of noble metal nanoparticles and hydrogel composite materials and their application in analytical chemistry / Chinese J. Anal. Chem. 2021. Vol. 49. N 5. P. 676 – 685. DOI: 10.1016/S1872-2040(21)60097-X
2. Liu Ch., Quan K., Chen J., et al. Chiral metal-organic frameworks and their composites as stationary phases for liquid chromatography chiral separation: a review / J. Chromatogr. A. 2023. Vol. 1700. 464032. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464032
3. Si T., Wang Sh., Zhang H., et al. An alternative strategy to construct uniform MOFs-Grafted silica core-shell composites as mixed-mode stationary phase for chromatography separation / Anal. Chim. Acta. 2021. Vol. 1183. 338942. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338942
4. Prosuntsova D. S., Plodukhin A. Yu., Ananieva I. A., et al. New composite stationary phase for chiral high-performance liquid chromatography / J. Porous Mater. 2021. Vol. 28. N 2. P. 407 – 414. DOI: 10.1007/s10934-020-00985-y
5. Prosuntsova D. S., Ananieva I. A., Nesterenko P. N., Shpigun O. A. Microspherical polystyrene-divinylbenzene particles hybridized with eremomycin stabilized gold nanoparticles as a stationary phase for chiral liquid chromatography / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 12. P. 14 – 20 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-12-14-20

6. **Amini Sh., Kandeh S. H., Ebrahimzadeh H., Khodayari P.** Electrospun composite nanofibers modified with silver nanoparticles for extraction of trace heavy metals from water and rice samples: an highly efficient and reproducible sorbent / *Food Chem.* 2023. Vol. 420. 136122. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.136122
7. **Ahmed E. M., Isawi H., Morsy M., et al.** Effective nanomembranes from chitosan/PVA blend decorated graphene oxide with gum rosin and silver nanoparticles for removal of heavy metals and microbes from water resources / *Surf. Interfaces.* 2023. Vol. 39. 102980. DOI: 10.1016/j.surfin.2023.102980
8. **Jinadasa K. K., Peña-Vázquez E., Bermejo-Barrera P., et al.** New adsorbents based on imprinted polymers and composite nanomaterials for arsenic and mercury screening/speciation: A review / *Microchem. J.* 2020. Vol. 156. 104886. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104886
9. **Hejabri Kandeh S., Amini Sh., Ebrahimzadeh H.** PVA/Stevia/MIL-88A@AuNPs composite nanofibers as a novel sorbent for simultaneous extraction of eight agricultural pesticides in food and vegetable samples followed by HPLC-UV analysis / *Food Chem.* 2022. Vol. 386. 132734. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132734
10. **Alizadeh R., Mashalavi B., Faal A. Ye., Seidi Sh.** Development of ultrasound assisted dispersive micro solid phase extraction based on CuO nanoplate-polyaniline composite as a new sorbent for insecticides analysis in wheat samples / *Microchem. J.* 2021. Vol. 168. 106422. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106422
11. **Vosough S., Amini Sh., Ebrahimzadeh H., Kandeh S. H.** Application of electrospun composite nanofibers as an efficient sorbent for extraction of pesticides from food samples / *J. Chromatogr. A.* 2023. Vol. 1687. 463699. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.463699
12. **Jullakan S., Bunkoed O.** A nanocomposite adsorbent of metallic copper, polypyrrole, halloysite nanotubes and magnetite nanoparticles for the extraction and enrichment of sulfonamides in milk / *J. Chromatogr. B.* 2021. Vol. 1180. 122900. DOI: 10.1016/j.jchromb.2021.122900
13. **You R., Wang H., Wang Ch., et al.** Bacterial cellulose loaded with silver nanoparticles as a flexible, stable and sensitive SERS-active substrate for detection of the shellfish toxin DTX-1 / *Food Chem.* 2023. Vol. 427. 136692. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.136692
14. **Devasurendra A. M., Palagama D. S. W., Rohanifar A., et al.** Solid-phase extraction, quantification, and selective determination of microcystins in water with a gold-polypyrrole nanocomposite sorbent material / *J. Chromatogr. A.* 2018. Vol. 1560. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.04.027
15. **Devi R., Thakur M., Pundir C. S.** Construction and application of an amperometric xanthine biosensor based on zinc oxide nanoparticles — polypyrrole composite film / *Biosens. Bioelectron.* 2011. Vol. 26. N 8. P. 3420 – 3426. DOI: 10.1016/j.bios.2011.01.014
16. **Wang Ya., Tang G., Zhao Ch., et al.** Experimental investigation on the physical parameters of ionic polymer metal composites sensors for humidity perception / *Sens. Actuators, B.* 2021. Vol. 345. 130421. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130421
17. **Gu Yi., Wang Ya., Wu X., et al.** Quartz crystal microbalance sensor based on covalent organic framework composite and molecularly imprinted polymer of poly(o-aminothiophenol) with gold nanoparticles for the determination of aflatoxin B1 / *Sens. Actuators, B.* 2019. Vol. 291. P. 293 – 297. DOI: 10.1016/j.snb.2019.04.092
18. **Zhizhin K. Yu., Turyshev E. S., Kopytin A. V., et al.** Polymer nanocarbon materials as ion-to-electron transducers in solid-contact ion selective electrodes / *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2022. Vol. 13. N 6. P. 688 – 697. DOI: 10.17586/2220-8054-2022-13-6-688-697
19. **Shpigun L. K., Isaeva N. A., Suranova M. A.** Determination of catecholamines on electrode modified with multiwalled carbon nanotubes / *Rus. J. Electrochem.* 2014. Vol. 50. N 10. P. 926 – 932. DOI: 10.1134/S1023193514100103
20. **Lu M., Zhu H., Bazuin C. G., et al.** Polymer-templated gold nanoparticles on optical fibers for enhanced-sensitivity localized surface plasmon resonance biosensors / *ACS Sens.* 2019. Vol. 4. N 3. P. 613 – 622. DOI: 10.1021/acssensors.8b01372
21. **Mamtimin G., Nizamidin P., Abula R., Yimit A.** Composite optical waveguide sensor based on porphyrin@ZnO film for sulfide-gas detection / *Chinese J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 51. N 7. 100260. DOI: 10.1016/j.cjac.2023.100260
22. **Yetisen A. K., Butt H., Yun S.-H.** Photonic crystal flakes / *ACS Sensors.* 2016. Vol. 1. N 5. P. 493 – 497. DOI: 10.1021/acssensors.6b00108
23. **Kraiskii A. V., Sultanov T. T., Postnikov V. A., Khamidulin A. V.** Holographic sensors for diagnostics of solution components / *Quant. Electron.* 2010. Vol. 40. N 2. P. 178 – 182. DOI: 10.1070/QE2010v040n02ABEH014169
24. **Martinez-Hurtado J. L., Davidson C. A. B., Blyth J., Lowe C. R.** Holographic detection of hydrocarbon gases and other volatile compounds / *Langmuir.* 2010. Vol. 26. N 19. P. 15694 – 15699. DOI: 10.1021/la102693m
25. **Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G.** Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 4. P. 321 – 338. DOI: 10.1134/S1061934816040079
26. **Dmitrienko S. G., Apyari V. V., Tolmacheva V. V., et al.** Dispersive and magnetic solid-phase extraction of organic compounds: Review of reviews / *J. Anal. Chem.* 2024. Vol. 79. N 2. P. 105 – 118. DOI: 10.1134/S1061934824020060
27. **Sánchez-González J., Tabernero M. J., Bermejo A. M., et al.** Development of magnetic molecularly imprinted polymers for solid phase extraction of cocaine and metabolites in urine before high performance liquid chromatography — tandem mass spectrometry / *Talanta.* 2016. Vol. 147. P. 641 – 649. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.034
28. **Sorribes-Soriano A., Esteve-Turrillas A., Armenta S., et al.** Magnetic molecularly imprinted polymers for the selective determination of cocaine by ion mobility spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2015. Vol. 1545. P. 22 – 31. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.02.055
29. **Asgharinezhad A. A., Ebrahimzadeh H.** Poly(2-aminobenzothiazole)-coated graphene oxide/magnetite nanoparticles composite as an efficient sorbent for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine sample / *J. Chromatogr. A.* 2016. Vol. 1435. P. 18 – 29. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.01.027
30. **Bagheri H., Afkhami A., Saber-Tehrani M., Khoshshafar H.** Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry / *Talanta.* 2012. Vol. 97. P. 87 – 95. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.03.066
31. **Li Q., Zhuo Yi., You S., et al.** Rapid preparation of melamine based magnetic covalent triazine polymers for highly efficient extraction of copper (II), chromium (III) and lead (II) ions from environmental and biological samples / *Microchem. J.* 2022. Vol. 181. 107698. DOI: 10.1016/j.microc.2022.107698
32. **Barzkar M., Ghiasvand A., Safdarian M.** A simple and cost-effective synthesis route using itaconic acid to prepare a magnetic ion-imprinted polymer for preconcentration of Pb (II) from aqueous media / *Talanta.* 2023. Vol. 259. 124501. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.124501
33. **Melekhin A. O., Tolmacheva V. V., Goncharov N. O., et al.** Rapid multi-residue LC-MS/MS determination of nitrofurans metabolites, nitroimidazoles, amphenicols, and quinolones in honey with ultrasonic-assisted derivatization — magnetic solid-phase extraction / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2024. Vol. 237. 115764. DOI: 10.1016/j.jpba.2023.115764
34. **Melekhin A. O., Tolmacheva V. V., Shubina E. G., et al.** Determination of nitrofurans metabolites in honey using a new derivatization reagent, magnetic solid-phase extraction and LC-MS/MS / *Talanta.* 2021. Vol. 230. 122310. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122310
35. **Ferapontov N. B., Kovaleva S. S., Rubin F. F.** Determination of the nature and concentration of solutes using the swelling granule method / *J. Anal. Chem.* 2007. Vol. 62. N 10. P. 924 – 929. DOI: 10.1134/S1061934807100048

36. **Kudukhova I. G., Rudakov O. B., Rudakova L. V., Ferapontov N. B.** A new route for the control of water content in water-alcohol mixtures based on microphotographic measurement of swelling effect of polymer granules / *Sorbts. Khromat. Processy*. 2010. Vol. 10. N 5. P. 759 – 761 [in Russian].
37. **Babayan I. I., Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Tokmachev M. G.** Using crosslinked polyvinyl alcohol granules for the determination of the composition of mixed electrolyte solutions / *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74. N 8. P. 834 – 838. DOI: 10.1134/S1061934819080033
38. **Karimov Kh. R., Staroverova A. V., Tokmachev M. G., et al.** Application of composite polyvinyl alcohol – magnetite for increase of the accuracy of optical micrometry method / *Sorbts. Khromat. Processy*. 2023. Vol. 23. N 2. P. 216 – 224 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11145
39. **Ivanov A. V., Smirnova M. A., Tikhanova O. A., et al.** Granulated metamaterial cross-linked polyvinyl alcohol magnetite for use in optical micrometry / *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. Vol. 55. N 5. P. 1009 – 1014. DOI: 10.1134/S0040579521050067
40. **Shchemelev I. S., Smirnova M. A., Ivanov A. V., Ferapontov N. B.** Application of a complex forming impregnated polyvinyl alcohol for the determination of carbohydrates by optical micrometry / *Rus. J. Coord. Chem.* 2022. Vol. 48. N 10. P. 641 – 646. DOI: 10.1134/S1070328422100050
41. **Shchemelev I. S., Khasanov D. S., Smirnova M. A., et al.** Determination of reducing carbohydrates in natural honey samples by optical micrometry method / *Chim. Techno Acta*. 2022. Vol. 9. N 4. 20229417. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.4.17
42. **Yamskov I. A., Budanov M. V., Davankov V. A.** Polyvinyl alcohol hydrophilic carriers for enzyme immobilization / *Russ. J. Bioorg. Chem.* 1979. Vol. 5. N 11. P. 1728 – 1734 [in Russian].
43. **Gruzdeva A. N., Gorshkov V. I., Gagarin A. N., Ferapontov N. B.** Separation of electrolytes by sorption on crosslinked poly(vinyl alcohol) / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2005. Vol. 79. N 7. P. 1150 – 1152.
44. **Bellamy L. J.** The infra-red spectra of complex molecules. — London: Chapman and Hall; New York: Willey, 1975. — 433 p.
45. **Allayarov S. R., Korchagin D. V., Allayarova U. Y., et al.** Influence of gamma irradiation on the IR spectra and acute toxicity of polyvinyl alcohol / *High Energy Chem.* 2021. Vol. 55. N 1. P. 40 – 46. DOI: 10.1134/S0018143921010021
46. **Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Gagarin A. N., et al.** Metamaterials based on polyvinyl alcohol with metal or metal oxide particles: synthesis and study by nondestructive physical methods / *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. Vol. 54. N 5. P. 1068 – 1073. DOI: 10.1134/S0040579520050115
47. **Kostishin V. G., Nuriev A. V., Ostafiychuk B. K., Moklyak V. V.** Mössbauer studies of magnetic polymer nanocomposites based on magnetite and polyvinyl alcohol / *Izv. Vuzov. Mater. Elektron. Tekhn.* 2013. N 4. P. 24 – 29 [in Russian].
48. **Verchere J. F., Hlaïbi M.** Stability constants of borate complexes of oligosaccharides / *Polyhedron*. 1987. Vol. 6. N 6. P. 1415 – 1420. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80903-1
49. **Shchemelev I. S., Zinov'ev T. V., Ivanov A. V., Ferapontov N. B.** Digital colorometric analysis of aqueous and water-organic systems using hydrophilic composite films “crosslinked polyvinyl alcohol – magnetite” / *J. Anal. Chem.* 2024. Vol. 79 [in press].