

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21764

(13) С1

(46) 2018.04.30

(51) МПК

G 01N 27/00 (2006.01)

G 01N 25/00 (2006.01)

G 01N 33/03 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ ТОКОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПИЩЕВОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

(21) Номер заявки: а 20150180

(22) 2015.04.06

(43) 2016.12.30

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт механики металлополимерных систем имени В.А.Белого Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Белорусский торговко-экономический университет потребительской кооперации" (ВУ)

(72) Авторы: Кадолич Жанна Владимировна; Зотов Сергей Валентинович; Гольдаде Виктор Антонович; Цветкова Елена Александровна; Овчинников Константин Владимирович; Лемешев Сергей Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт механики металлополимерных систем имени В.А.Белого Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Белорусский торговко-экономический университет потребительской кооперации" (ВУ)

(56) ЛЕМЕШЕВ С. А. и др. Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования. Материалы III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых. - Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2014. - С. 94 - 95.

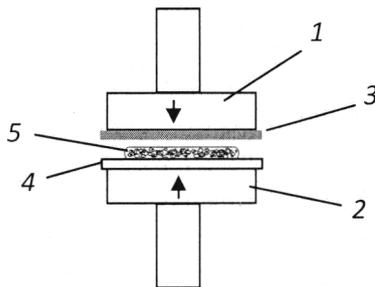
RU 2210071 С2, 2003.

US 6323484 В1, 2001.

ЩЕРБАЧЕНКО Л. А. и др. Журнал технической физики. - 2012. - Т. 82. - № 10. - С. 96-102.

(57)

1. Способ термоактивационной токовой спектроскопии пищевого растительного масла, в котором образец исследуемого масла, смешанного в массовом соотношении 1:2 с порошком диоксида титана, частицы которого имеют размер от 10 до 15 мкм, размещают между двумя электродами, отделяя от одного из них политетрафторэтиленовой пленкой, и нагревают с заданной скоростью, не превышающей 1 °С/мин, регистрируя в процессе нагрева спектр термостимулированного тока в соединяющей указанные электроды электрической цепи.



Фиг. 1

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве исследуемого масла используют подсолнечное, или рапсовое, или льняное масло.

Изобретение относится к области физического анализа диэлектрических жидкостей, выполняемого путем регистрации сигналов электрических токов в исследуемых образцах.

В физике диэлектриков применяется стандартизированный способ исследования электретов - электретно-термический анализ [1]. Он основан на нагревании анализируемого образца с постоянной скоростью и получении графиков зависимости протекающего во внешней цепи электрического тока от температуры - спектров термостимулированных токов (ТСТ), по характеру которых анализируют процессы релаксации в образце электретного заряда, опираясь на традиционные представления об электретном состоянии [2]. Метод предполагает равномерный нагрева образца электрета, размещенного между заземленным и измерительным электродами. Скорость нагрева задают с помощью программирующего устройства. Во внешней цепи, замыкающей электроды, возникает ТСТ. Его причиной является интенсификация в образце теплового движения частиц, разрушающего поляризованное состояние анализируемого образца, что сопровождается высвобождением носителей заряда из ловушек и их движением к электродам в собственном поле электрета. Поскольку экспериментальные данные получают в виде спектра, метод [1] имеет также наименование "термоактивационная токовая спектроскопия" [3].

Недостатком метода [1] является его предназначение для исследования твердых электретов, преимущественно полимерных и керамических образцов.

С целью повышения точности измерения ТСТ метод модернизируют, увеличивая площадь касания образца с электродами путем нанесения на образец металлизационных покрытий или электропроводной жидкости [4], а также путем создания диэлектрического зазора постоянной толщины в виде термостойкой пленки из политетрафторэтилена [5].

Недостаток этих способов состоит в том, что они, улучшая контакт образца с электродами, не решают задачи исследования жидких (т.е. текучих) образцов, которые достаточно сложно зафиксировать между электродами в течение всего времени анализа.

Известен ряд технических решений в области термоактивационной токовой спектроскопии биологических жидкостей - крови [6], синовиальной жидкости [7] и панкреатического сока [8]. Эти жидкости имеют координационно-связанные компоненты (белки, липиды, форменные элементы и др.), которые проявляют квазиэлектретный эффект, обусловленный термодеструкцией объединяющих их координационных связей с формированием свободных заряженных частиц. При нагревании образцов движение этих частиц фиксируется как ТСТ. Удалось идентифицировать группы крови, степени развития ревматического заболевания и панкреатита по специфическим спектрам ТСТ этих жидкостей, что оказалось обусловленным наличием патологически измененных белковых фракций. Однако и в этих случаях получение корректных воспроизводимых результатов анализа встречало значительные методические затруднения, связанные с двумя аспектами:

1) растекание жидкостей влекло за собой либо замыкание электродов, либо отсутствие полезного токового сигнала;

2) высокая электропроводность жидкостей обуславливала аномально высокие ТСТ, не характерные для классических электретов и, ввиду этого, трудно интерпретируемые с позиций принятых физических представлений [2].

На практике требовалось многократное повторение анализа с усреднением результатов, что позволяло достигнуть адекватного результата с точки зрения интерпретации спектров ТСТ, но лишало данные технические решения признаков экспресс-анализа.

Прототипом изобретения является способ электретно-термического анализа биологической жидкости в виде сыворотки человеческой крови [9], который предусматривает использование диэлектрического элемента-носителя - дисперсного диоксида кремния SiO_2 с

размером частиц 10-90 мкм. Монослой диоксида кремния распределяют на нижнем электроде, после чего наносят на него образец исследуемой жидкости. Диоксид кремния, предотвращающий неконтролируемое растекание исследуемой жидкости, представляет собой диэлектрик с высокой (около 1700 °С) температурой плавления. В диапазоне температур до 200 °С ТСТ в диоксиде кремния практически отсутствуют и не искажают токовый сигнал от анализируемой жидкости. Предполагалось, что жидкость, нанесенная на монослой SiO₂, смачивает частицы порошка и не вытекает за пределы площади, занятой монослоем. При сближении электродов в зазоре между ними образуется слой твердых частиц, пространство между которыми заполнено исследуемой жидкостью. Проведение анализа не предусматривает использование диэлектрического зазора [5], а величина регистрируемых ТСТ достигает значений порядка 10⁻⁴ А.

Прототип имеет ряд недостатков, обусловленных особенностями анализируемых образцов:

1) анализируемая жидкость слабо смачивает частицы диоксида кремния, вследствие чего она плохо удерживается в зазоре между электродами и при нагревании может частично вытекать из измерительной ячейки, что искажает результаты исследования;

2) создание монослоя из частиц SiO₂ различных размеров представляет собой сложную лабораторную задачу, что не позволяет отнести способ к разряду экспрессметодов анализа;

3) анализируемая биологическая жидкость является не диэлектриком, а проводником, поскольку содержит более 95 % воды; подвижность носителей заряда в проводящей среде чрезвычайно высока, ввиду чего возникают аномально высокие значения ТСТ, не характерные для классических электретов, подвергаемых анализу методом термоактивационной токовой спектроскопии, а процессы формирования и релаксации заряда допускают различную теоретическую интерпретацию;

4) анализируемая биологическая жидкость является неоднородной и содержит компоненты, заведомо отличающиеся по химическому составу не только от несущей их среды (физиологического раствора), но и друг от друга, ввиду чего их поведение в каждом конкретном образце строго специфично, а интерпретация спектров ТСТ основана на общем состоянии организма донора, вследствие чего носит дискуссионный характер.

Задачи, на решение которых направлено настоящее изобретение:

1) предложить основанный на термоактивационной токовой спектроскопии способ анализа образца со стабильной консистенцией, содержащего однородную диэлектрическую жидкость, не вытекающую из измерительной ячейки в процессе нагрева исследуемой жидкости;

2) продемонстрировать применимость способа по отношению к жидким растительным маслам - объекту пищевой промышленности, являющемуся товаром народного потребления и массового спроса.

Поставленные задачи решаются тем, что предлагается способ термоактивационной токовой спектроскопии диэлектрической жидкости, включающий нагрев смеси жидкости с дисперсным диэлектрическим носителем, расположенной между двумя электродами, и отличающийся от способа-прототипа тем, что диэлектрическая жидкость представляет собой растительное масло из ряда "подсолнечное-рапсовое-льняное", диэлектрический носитель представляет собой порошок диоксида титана с размером частиц 10-15 мкм, массовое соотношение носителя и жидкости в смеси составляет 2:1, а нагрев смеси осуществляют со скоростью не более 1 °С/мин.

Сущность заявляемого способа состоит в следующем.

Наиболее распространенные виды пищевых растительных масел представляют собой типичную диэлектрическую среду (по разным источникам, диэлектрическая проницаемость 2-3, удельное электрическое сопротивление свыше 10¹⁰ Ом·м). Кроме того, растительное масло одного вида является веществом, достаточно однородным в химическом

отношении. Основными компонентами растительных масел являются глицериды ненасыщенных жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.). Молекулы этих веществ имеют неопределенные химические связи и кислородсодержащие группы, которые способны к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. За счет этих взаимодействий данные молекулы связаны между собой координационными связями, образуя ассоциированные структуры. Нагрев образца в диапазоне 20-120 °С стимулирует разрушение этих ассоциированных структур, а также, вероятно, разрыв глицеридных связей с отрывом свободных молекул ненасыщенных жирных кислот. В результате этих процессов формируются свободные носители заряда. Релаксация заряда дает во внешней цепи, замыкающей электроды, отклик в виде ТСТ.

Таким образом, несмотря на то, что метод [1] традиционно предназначен для изучения диэлектриков с "замороженными" носителями зарядов - электретов, заявляемый способ приобретает методологическую обоснованность. В соответствии с вышеприведенными рассуждениями, в ходе проведения термоактивационной токовой спектроскопии масел в образце фиксируется физическое поведение компонентов масла, сходное с поведением "замороженных" зарядов, высвобождающихся при нагревании классических электретов. Диэлектрический зазор в виде пленки из политетрафторэтилена обеспечивает плотный контакт верхнего электрода с анализируемым объектом и позволяет пренебречь созданием монослоя. Пленка из политетрафторэтилена и порошок диоксида титана не являются электрически активными, т.е. в них не регистрируется отличный от нуля ТСТ в температурном диапазоне до 120 °С. Нагрев со скоростью 1 °С/мин (ниже, чем для классических электретов) обуславливает полное смачивание маслом частиц порошка диэлектрического носителя, поскольку при медленном нагреве жидкость успевает адсорбироваться на поверхности частиц диоксида титана. В совокупности это обеспечивает отсутствие искажений в регистрируемом спектре ТСТ масла.

Пример реализации способа.

Использовали следующие элементы измерительной системы:

круглые электроды из алюминия - нижний диаметром 30 мм, верхний диаметром 20 мм;

диэлектрическая пленка из политетрафторэтилена толщиной 10 мкм, диаметром 30 мм;

дисперсный диоксид титана марки "ОСЧ 7-3 для оптического стекловарения" по ТУ 6-09-3811-79, основная фракция 10-15 мкм;

образцы растительных масел - подсолнечное, рапсовое, льняное;

измерительную систему в соответствии с техническим решением [10], имеющую ячейку с программатором температуры и усилителем, обеспечивающим регистрацию ТСТ в диапазоне 10^{-14} - 10^{-3} А.

Методика эксперимента предусматривала предварительное интенсивное механическое смешение диэлектрического носителя с анализируемым образцом пищевого растительного масла в соотношении 2:1 при общей массе смеси 0,5 г, размещение полученной смеси на нижнем электроде в соответствии с фиг. 1, размещение поверх смеси диэлектрического зазора в виде пленки из политетрафторэтилена толщиной 10 мкм, помещение поверх пленки верхнего электрода с плотным прижатием, размещение электродной системы в ячейке, равномерный нагрев до 120 °С со скоростью не более 1 °С/мин, регистрацию спектра ТСТ и сохранение данных в цифровом виде с помощью компьютерной программы. Проводили по 10 повторных экспериментов с усреднением полученных результатов.

Спектры ТСТ растительных масел приведены на фиг. 2 (подсолнечное), фиг. 3 (рапсовое) и фиг. 4 (льняное). Их анализ приводит к следующим выводам.

1. При нагревании образца не происходит вытекания жидкости из ячейки и короткого замыкания электродов, о чем свидетельствует отсутствие на спектре токов перегрузки.

2. Анализ образцов дает воспроизводимые результаты без значительных искажений.

3. Соотношение диэлектрического носителя и жидкости 2:1 является оптимальным, поскольку позволяет получить выраженные пики ТСТ, в то время как соотношение 1:1 и 1:2 приводит к искажениям токового сигнала ввиду ухудшения условий для удерживания жидкости носителем, а соотношение 3:1 - к уменьшению интенсивности токового сигнала (фиг. 2).

4. Нагрев со скоростью 1 °С является оптимальным, поскольку позволяет получить наиболее выраженные пики ТСТ анализируемых образцов диэлектрических жидкостей, в то время как нагрев тех же образцов с более высокой скоростью не позволяет получить токовый отклик, соответствующий релаксации всего заряда (пики ТСТ более расплывчаты и занимают меньшую площадь (фиг. 3) ввиду того, что при высокой скорости нагрева релаксация заряда "не успевает" за изменением температуры). Нагрев со скоростью ниже 1 °С/мин позволяет также получать качественные спектры ТСТ, однако нецелесообразен ввиду увеличения времени анализа.

5. Порядок регистрируемых токов составляет 10^{-11} - 10^{-12} А, что соответствует величине ТСТ, характерной для классических полимерных электретов, ввиду чего для оценки протекающих процессов могут быть привлечены представления физики конденсированного состояния, касающиеся релаксации электретного заряда.

6. Характерные особенности спектров ТСТ:

подсолнечное масло - широкие плавные симметричные пики: отрицательный с максимумом вблизи 60 °С и положительный с максимумом вблизи 85 °С;

рапсовое масло - широкие несимметричные пики: отрицательный с основным максимумом вблизи 35 °С и положительный с основным максимумом вблизи 80 °С;

льняное масло - широкий несимметричный пик положительного тока в температурном диапазоне 45-80 °С с основным максимумом вблизи 70 °С.

Таким образом, задачи, поставленные при создании изобретения, решены. Предложенный способ характеризуется практической полезностью, поскольку может найти применение для экспресс-анализа пищевых растительных масел с целью их идентификации, в том числе в составе нестандартизированных смесей и в случаях фальсификаций.

Источники информации:

1. ГОСТ 25209-82. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов.

2. Electrets / Ed. by G. Sessler. - Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. - 453 p.

3. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. - М.: Наука, 1991. - 248 с.

4. Kestelman V., Pinchuk L., Goldade V. Electrets in Engineering. Fundamentals and Applications. - Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. - 281 p.

5. Bridelli M.G., Capeletti R., Maraia F., Mora C., Pirola L. Bioelectret state induced by water in lipases // Proc. 10th Int. Symp. on Electrets. - Delphi-Athens, 1999. - P. 213-216.

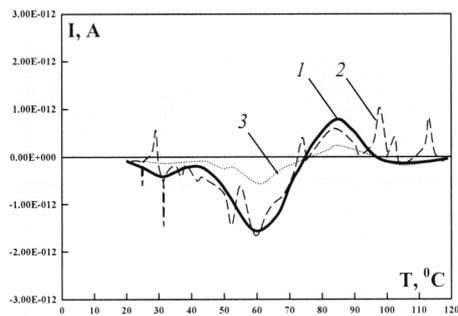
6. Патент РБ 5720, МПК⁷ G 01N 33/49, 2003.

7. Патент РБ 9451, МПК (2006) А 61В 5/05, G 01N 33/487, G 01N 27/06, 2007.

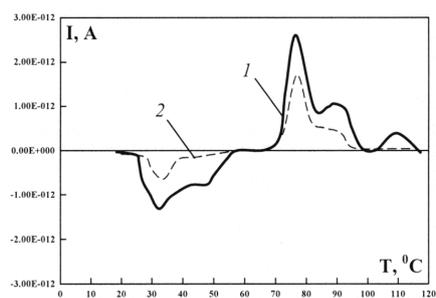
8. Патент РБ 13035, МПК (2006) G 01N 33/49, А 61В 5/05, 2009.

9. Лемешев А.С. Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования. Материалы III Республиканской научно-технической конференции молодых ученых. - Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2014. - С. 94-95.

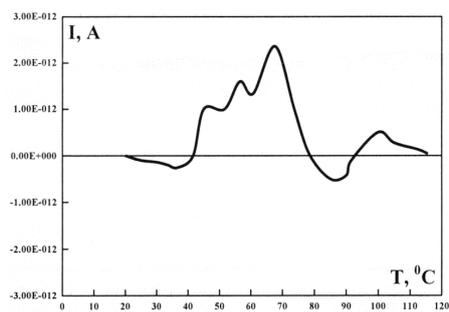
10. Патент РБ 6171, МПК⁷ G 01N 25/00, 2004.



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4