ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 77, № 7, с. 638–644

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.31

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМАРТФОНА ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПО ЦВЕТОМЕТРИИ ИНДИКАТОРНЫХ БУМАГ

© 2022 г. В. Г. Амелин[a], *, З. А. Ч. Шаока[a]

[a] *Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия*

**e-mail: amelinvg@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.08.2021 г.
После доработки 02.09.2021 г.
Принята к публикации 06.09.2021 г.

Предложено тест-устройство на основе целлюлозной бумаги для идентификации и классификации природных минеральных вод, содержащее индикаторные зоны для определения общей жесткости, щелочности и pH воды, а также концентраций хлоридов и сульфатов. Цветометрические параметры индикаторных зон тест-устройства после контакта с исследуемой водой определяли с помощью смартфона. В качестве аналитического сигнала (A_r) использовали значения цветометрических параметров каждой индикаторной зоны в системе RGB: $A_r = \sqrt{(R_0 - R_x)^2 + (G_0 - G_x)^2 + (B_0 - B_x)^2}$. Обработку массива данных проводили методами главных компонент и иерархического кластерного анализа с использованием программного обеспечения XLSTAT. Проведена идентификация и классификация 33 природных минеральных вод (из них восемь газированных).

Ключевые слова: природные минеральные воды, идентификация, цифровая цветометрия, смартфон, индикаторная бумага.

DOI: 10.31857/S0044450222050024

Цифровая цветометрия все чаще используется для решения различных проблем аналитического контроля [1–3]. Данную группу методов отличает простота аппаратурного оформления, возможность применения в качестве цветорегистрирующих устройств цифровой фото-, видео- и оптической офисной техники. Значительный потенциал развития цветометрии обусловлен разработкой современных смартфонов и специализированного программного обеспечения [4, 5]. Достижения последних лет позволяют сделать лабораторные исследования более мобильными и экспрессными.

В данной статье мы рассматриваем применение цветометрии и тест-устройств при идентификации различных веществ и предлагаем свой вариант идентификации и классификации природных минеральных вод.

В работах [6, 7] для идентификации и определения 20 токсичных газов (NH_3, HF, H_2S, HCN, фосген и др.) предложена матрица из полиэтилентерефталата с включенными в нее 36 индикаторными зонами. В качестве индикаторов-сенсоров использованы металлопорфирины, соли металлов, кислотно-основные индикаторы и вапохромные соединения. Индикаторные зоны изменяли цвет после контакта матрицы с исследуемыми газами. Матрицу сканировали и определяли значения RGB для каждой индикаторной зоны. Для идентификации массив данных RGB (108) обрабатывали методом иерархического кластерного анализа при различных концентрациях аналитов.

Предложена идентификация нестероидных противоспалительных средств (**НПВС**) методом цифровой цветометрии и способом главных компонент [8]. Анализируемые растворы НПВС помещали в лунки планшета из полипропилена и добавляли реагенты-сенсоры: растворы метилового оранжевого, сульфородамина, 1-гидроксипирена, хлорида железа и др. (всего восемь реагентов). Проводили сканирование планшета. В качестве аналитического сигнала использовали разность светлот цветовых каналов для лунки с аналитом и без аналита. Показана успешность идентификации салициловой и ацетилсалициловой кислот, ибупрофена, ацеклофенака, парацетамола.

Предложено использовать смартфон, тест-устройство и хемометрический анализ при идентификации аминов [9]. Тест-устройство пред-

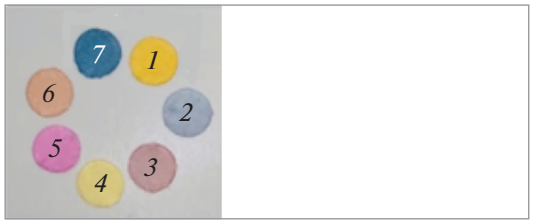

Рис. 1. Тест-устройство и схема расположения индикаторных зон в тест-устройстве. *1* – pH, *2* – сульфаты, *3* – щелочность, *4* – pH1, *5* – pH2, *6* – хлориды, *7* – жесткость.

ставляло собой мембрану из ацетата целлюлозы с нанесенными на нее пятью индикаторами (размер зон 11 мм): ализарином, бромфеноловым синим, хлорфеноловым красным, метиловым красным и тимоловым синим. Использование полученных с помощью смартфона значений RGB в методе главных компонент и иерархического кластерного анализа позволило идентифицировать триэтиламин, изобутиламин и изопентиламин в испорченном мясе.

Проведена идентификация пяти взрывчатых веществ – триацетона трипероксида, гексаметилена трипероксида диамина, 4-амино-2-нитрофенола, нитробензола и пикриновой кислоты – в почве [10]. В качестве тест-устройства использовали целлюлозную бумагу с нанесенными на нее индикаторными зонами с креатинином, иодидом калия и анилином. Использование значений RGB, полученных с помощью смартфона, метода главных компонент и иерархического кластерного анализа позволило идентифицировать и полуколичественно определить взрывчатые вещества.

Девять природных минеральных вод Бразилии классифицированы с использованием цветометрии смартфоном и хемометрики [11]. В качестве индикаторов применяли эриохромовый черный Т и мурексид для определения суммарного содержания кальция и магния. Цветометрические параметры (RGB) измеряли в освещаемом боксе в кюветах с растворами проб воды и реагентов. Для идентификации использовали k-NN (метод ближайшего соседа). Не удалось идентифицировать две воды с близким содержанием кальция и магния. Для более точной идентификации и классификации авторы предлагают использовать большее число колориметрических реагентов.

В данной работе предложено использовать тест-устройство на основе целлюлозной бумаги, состоящее из семи индикаторных зон, для идентификации и классификации природных минеральных вод, регистрацию аналитичекого сигнала смартфоном и обработку массива данных методами главных компонент и иерархического кластерного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Для изучения оптических и цветометрических характеристик в качестве цветорегистрирующего устройства использовали смартфон iPhone X (Apple, США), оснащенный специализированным программным обеспечением RGBer.

В работе применяли аналитические весы Pioneer PA 214C специального класса точности с пределом взвешивания 0.1 мг (Ohaus Corporation, USA), дозаторы Proline Biohit одноканальные механические переменного объема 2–20 мкл, 100–1000 мкл, 1000–5000 мкл (Biohit, Финляндия).

Реактивы. Растворы готовили с использованием деионизованной воды (15–18 МОм ·см, ОСТ 11 029.003-80). Применяли тетраборат натрия, эриохромовый черный Т, сульфат серебра, дихромат калия, хлорид бария, конго красный, лимонную кислоту, феноловый красный, нейтральный красный, бромтимоловый синий (Sigma-Aldrich, США).

Изготовление тест-устройства для анализа. Использовали целлюлозную бумагу для хроматографии Whatman 17 Chr (Cytiva, США). Для изготовления тест-устройства бумагу замачивали однократно или двукратно (с сушкой перед повторным замачиванием) в растворах реагентов с последующей сушкой (табл. 1). Из полученных индикаторных бумаг изготавливали тест-устройство (рис. 1) и после нанесения пробы воды измеряли цветометрические параметры.

Проведение анализа. Воду для анализа в стеклянной и пластиковой таре приобретали в супермаркетах г. Владимира из разных партий в период с апреля по июль 2021 г. Анализ проводили сразу после вскрытия бутылки с водой. На индикаторные зоны помещали по 5 мкл исследуемой воды, через 10–15 мин тест-устройство помещали в бокс (15 × 10 × 8 см) и фотографировали смартфоном со вспышкой (рис. 2). Цветометрические характеристики индикаторных зон определяли программой RGBer на смартфоне. Аналитический сигнал (A_r) для каждой индикаторной зоны рассчитывали по формуле:

$$A_r = \sqrt{(R_0 - R_x)^2 + (G_0 - G_x)^2 + (B_0 - B_x)^2},$$

где R_0, G_0, B_0, R_x, G_x, B_x – цифровые значения интенсивностей красного, зеленого, синего цветов для дистиллированной и анализируемой воды соответственно. Анализ проводили для трех параллельных проб.

Хемометрический анализ. Для идентификации и классификации природных вод применяли метод главных компонент (principal component analysis, **PCA**) и иерархический кластерный анализ (hierarchical clustering analysis, **HCA**) с использованием программного обеспечения XLSTAT (v. 2021.3.1).

Таблица 1. Составы для пропитки целлюлозной бумаги

Индикатор	Состав пропиточного раствора
Общая жесткость воды	0.08%-ный водный раствор эриохромового черного Т и 0.8%-ный водный раствор тетрабората натрия
Общая щелочность воды	0.1%-ный водный раствор конго красного и 0.08%-ный водный раствор лимонной кислоты
Хлориды	1. 0.05%-ный водный раствор сульфата серебра 2. 0.05%-ный водный раствор дихромата калия
Сульфаты	1. 0.05%-ный водный раствор хлорида бария 2. 0.05%-ный водный раствор эриохромового черного Т
pH	0.1%-ный водно-спиртовой раствор фенолового красного
pH1	0.1%-ный водно-спиртовой раствор бромтимолового синего
pH2	0.1%-ный водно-спиртовой раствор нейтрального красного

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Природные минеральные воды по геохимическому типу классифицируют в основном на гидрокарбонатные магниево-кальциевые (HCO_3^-–Ca^{2+}–Mg^{2+}), хлоридно-сульфатные гидрокарбонатные натриевые (HCO_3^-–SO_4^{2-}–Cl^-–Na^+(Mg^{2+})) и хлоридно-сульфатные гидрокарбонатные магниево-кальциевые (HCO_3^-–SO_4^{2-}–Cl^-–Ca^{2+}–Mg^{2+} (Na^+)). Источники этих вод находятся в Европейской части и южных регионах России, а также в Кавказском регионе. Для идентификации и классификации таких вод нами выбраны значения обобщенных показателей, таких как общая жесткость, щелочность и pH воды, а также содержание хлоридов и сульфатов. Тест-устройство изготовлено на основе целлюлозной бумаги для идентификации воды по семи показателям (рис. 1, табл. 1). Для определения pH вод использовали три индикатора с различными интервалами перехода окраски: pH – феноловый красный (6.8–8.4), pH1 – бромтимоловый синий (6.0–7.6), pH2 – нейтральный красный (6.8–8.0).

Методом цифровой цветометрии проанализировали 25 природных минеральных вод. Полученные цветометрические данные ($A_г$) обрабатывали методом РСА, получили матрицы счетов и

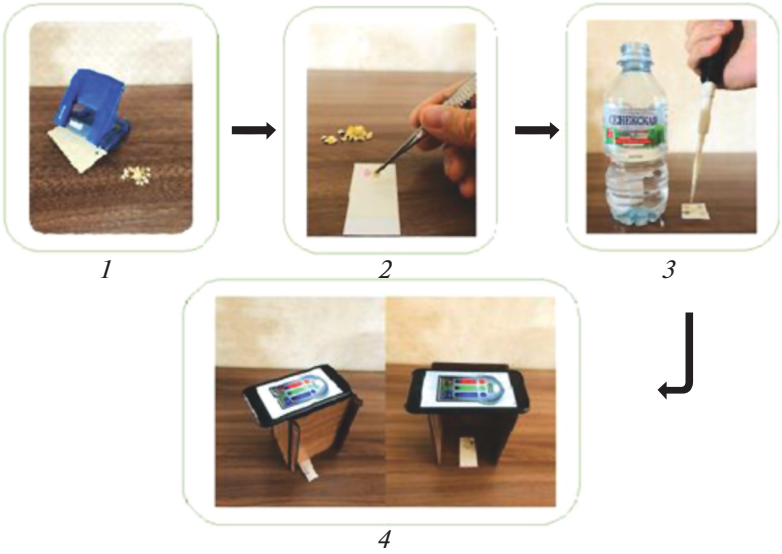

Рис. 2. Схема изготовления тест-устройства и измерения цветометрических характеристик индикаторных зон смартфоном. *1* – изготовление индикаторных зон с помощью дырокола, *2* – приклеивание индикаторов на двусторонний скотч, *3* – нанесение пробы воды на индикаторные зоны, *4* – измерение цветометрических характеристик с помощью смартфона.

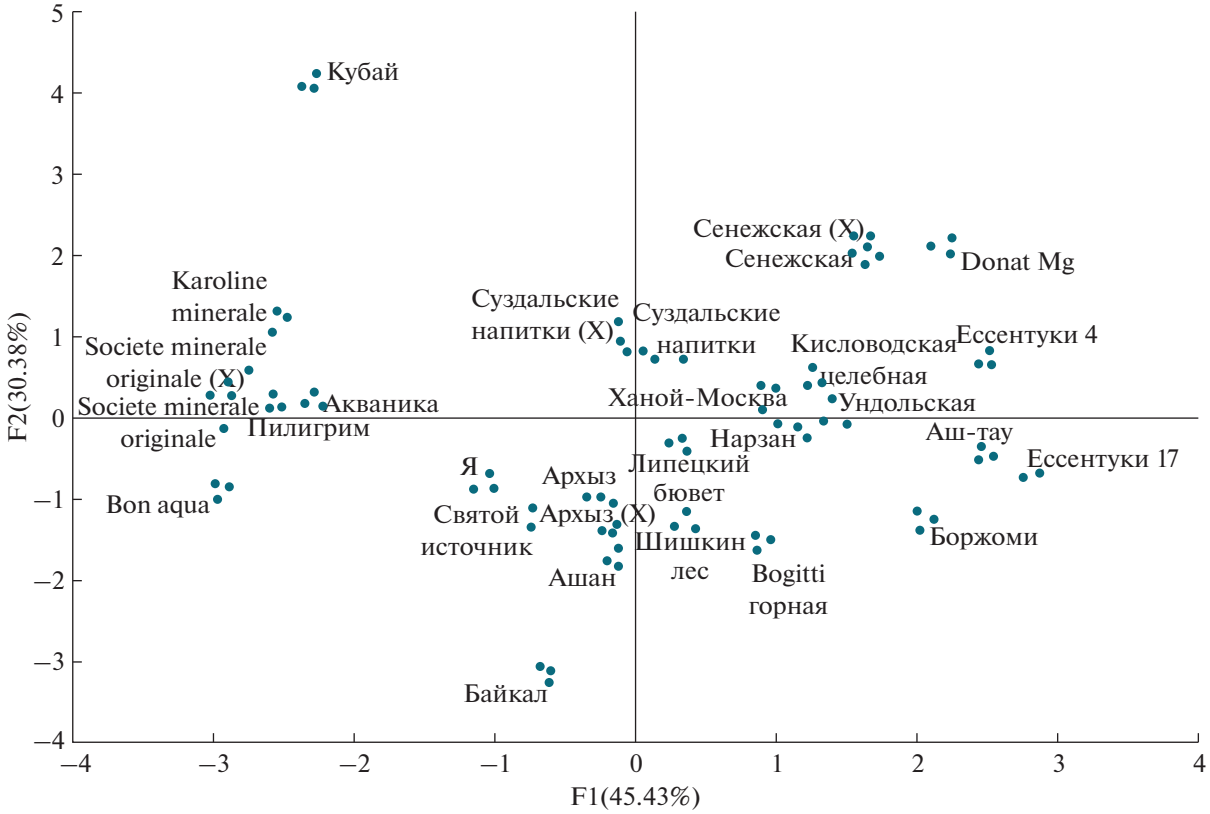

Рис. 3. Проекции канонических функций, отражающие распределение образцов по брендам природных минеральных вод.

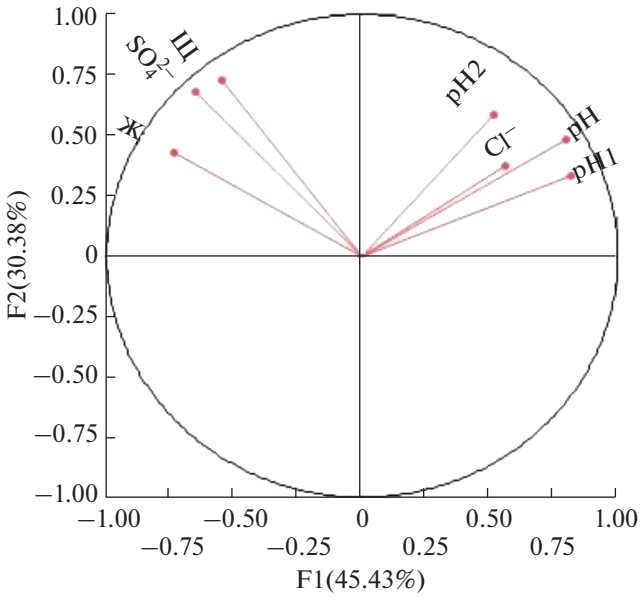

Рис. 4. График нагрузок для семи переменных.

нагрузок. Из пяти главных компонент четкое различие вод (75.81%) установлено для первых двух главных компонент (F1, F2) (рис. 3). График нагрузок для семи переменных показывает, какие переменные ответственны за различие вод (рис. 4). Видно, что общая щелочность (**Щ**), жесткость (**Ж**) и содержание сульфатов – важные переменные для вод с низкой минерализацией (1-й и 3-й квадранты), а хлориды и pH – для вод с высокой минерализацией (2-й и 4-й квадранты).

Использование метода иерархического кластерного анализа позволило идентифицировать и классифицировать воды по степени минерализации (рис. 5). На дендрограмме отдельный кластер образуют высокоминерализированные воды Donat Mg, Ессентуки 4, Кисловодская целебная, Ессентуки 17, Аш-тау, Боржоми. Далее следуют кластеры с меньшей минерализацией и в конце – кластер слабоминерализированных вод Кубай, Акваника, Пилигрим и др. Идентифицируемые воды (X) выделены в кластеры с нулевым или небольшим расстоянием (Linkage Distance) от аналогичных вод, использованных для обучающей выборки. Идентификацию проводили также ме-

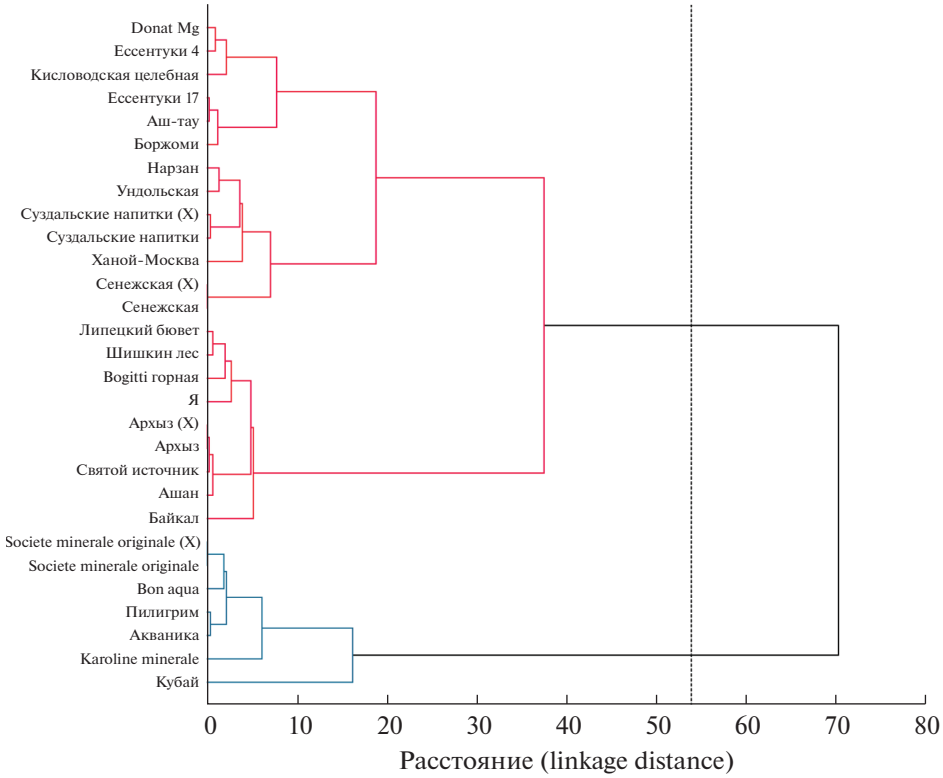

Рис. 5. Дендрограмма 29 природных минеральных вод (метод HCA).

Таблица 2. Идентификация минеральных вод методом k-среднего

Наименование объекта	Расстояние от центроида (Липецкий бювет), усл.ед.	Наименование объекта	Расстояние от центроида (Липецкий бювет), усл.ед.
Ундольская (Г)	103.515	Пилигрим	86.872
Суздальские напитки (Г)	53.523	Karoline minerale	100.249
Суздальские напитки (ГХ)	53.213	Кубай	125.443
Родной бювет 17 (Г)	84.063	Аш-тау	102.739
Родной бювет 17 (ГХ)	83.916	Ессентуки 4	131.295
Шишкин лес (Г)	57.240	Кисловодская целебная	88.345
Шишкин лес (ГХ)	57.028	Нарзан	35.791
Я (Г)	101.225	Ессентуки 17	104.096
Ашан (Г)	72.571	Боржоми	79.910
Аква (Г)	55.984	Шишкин лес	35.098
Святой источник (Г)	66.636	Липецкий бювет	20.588
Сенежская	94.928	Bogitti горная	48.336
Сенежская (Х)	94.796	Байкал	106.773
Суздальские напитки	50.269	Ханой-Москва	50.211
Суздальские напитки (Х)	50.391	Ашан	72.285
Bon aqua	100.997	Donat Mg	135.896
Societe minerale originale	98.333	Я	42.892
Societe minerale originale (Х)	97.930	Святой источник	60.142
Архыз	46.103	Акваника	82.422
Архыз (Х)	46.901	Ундольская	74.254

Примечание: Г – газированные, ГХ – газированные для идентификации, Х – негазированные для идентификации.

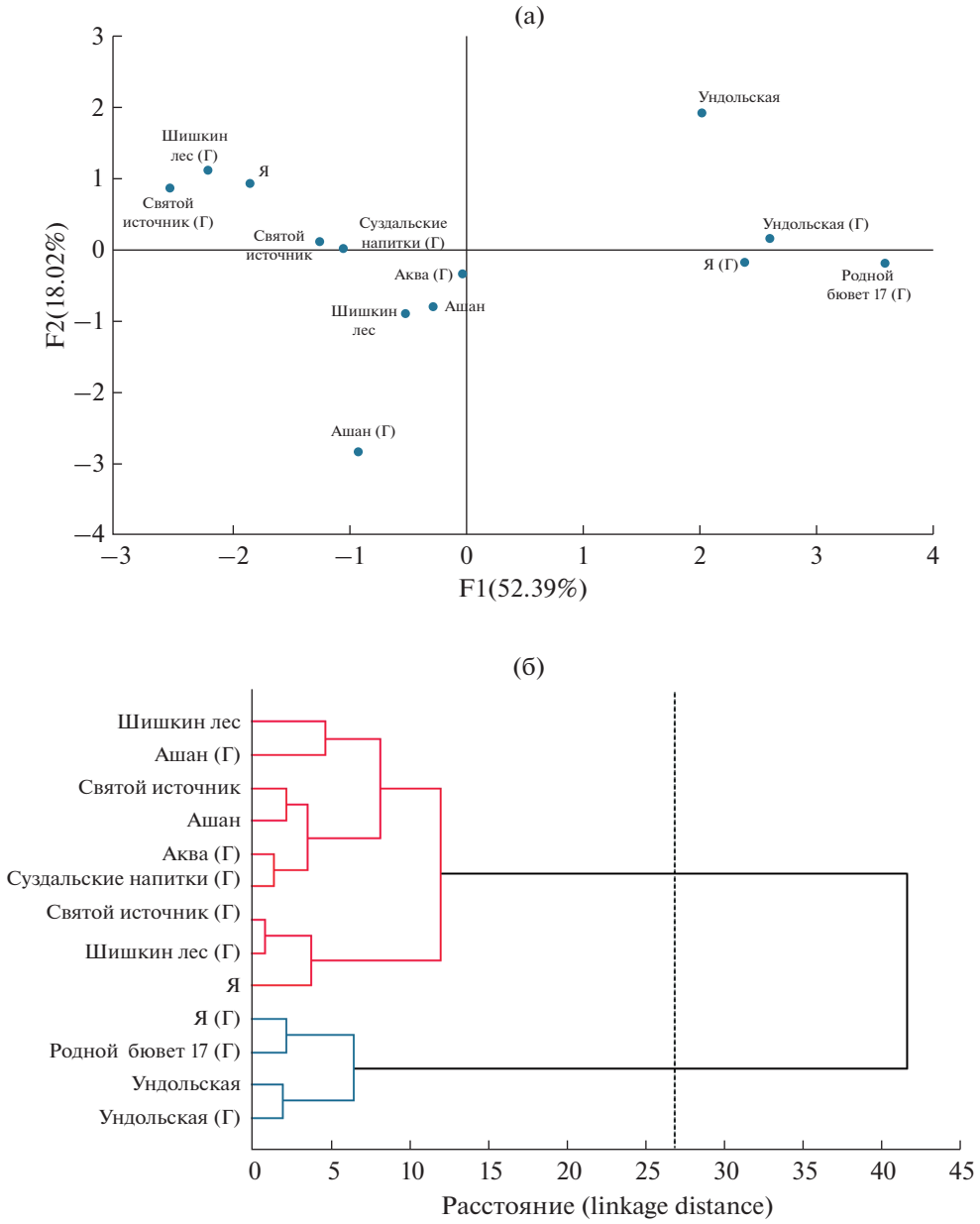

Рис. 6. Результаты обработки цветометрических данных для газированных (Г) и негазированных вод методами PCA (а) и HCA (б).

тодом k-среднего (k-means) по расстоянию от центроида до воды X. В табл. 2 приведены расстояния от центроида (Липецкий бювет) до центральной точки кластера определенной воды. Как видно, расхождения в расстояниях вод X и вод, использованных для обучающей выборки, незначительны, что приводит к 100%-ной идентификации.

Сравнили газированные и негазированные воды одного бренда. Установлено, что газированные и негазированные воды образуют отдельные кластеры с большим расстоянием между ними (рис. 6, табл. 2). Например, кластер воды Я находится в первом квадранте, а кластер Я(Г) – в четвертом. В табл. 2 приведены расстояния от центроида (Липецкий бювет) до центральной точки кластера. Как видно, расхождения в расстояниях газированных вод ГХ и вод Г, использованных для обучающей выборки, незначительны. Это можно видеть на дендограмме для 40 видов вод (рис. 7). Газированные воды Г и воды для идентификации ГХ образуют один кластер с минималь-

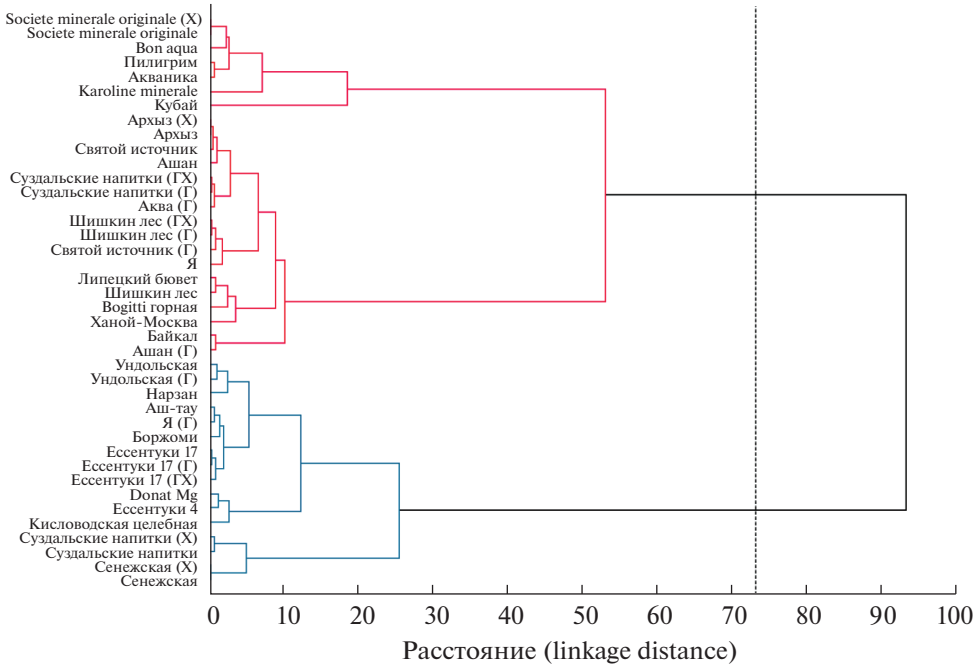

Рис. 7. Дендрограмма для 40 вод. Г – газированные, ГХ – газированные для идентификации, X – негазированные для идентификации.

ным расстоянием (Linkage Distance), что свидетельствует о 100%-ной идентификации. Однако следует учитывать возможность неправильной идентификациии газированных вод, связанной со степенью газирования и изменениями при хранении вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моногарова О.В., Осколок К.В., Апяри В.В.* Цветометрия в химическом анализе // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 857.
2. *Апяри В.В., Горбунова М.В., Исаченко А.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Использование бытовых цветорегистрирующих устройств в количественном химическом анализе // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 11. С. 963.
3. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411.
4. *Huang X., Xu D., Chen J., Liu J., Li Y., Song J., Ma X., Guo J.* Smartphone-based analytical biosensors // Analyst. 2018. V. 143. P. 5339.
5. *Rezazadeh M., Seidi Sh., Lid M., Pedersen-Bjergaard S., Yamini Y.* The modern role of smartphones in analytical chemistry // Trends Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 548.
6. *Feng L., Musto Ch.J., Kemling J.W., Lim S.H., Zhong W., Suslick K.S.* Colorimetric sensor array for determination and identification of toxic industrial chemicals // Anal. Chem. 2010. V. 82. № 22. P. 9433.
7. *Feng L., Musto Ch.J., Kemling J.W., Lim S.H., Suslick K.S.* A colorimetric sensor array for identification of toxic gases below permissible exposure limits // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 2037.
8. *Чапленко А.А., Моногарова О.В., Осколок К.В.* Идентификация нестероидных противовоспалительных средств методом цифровой цветометрии с применением способа главных компонент // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2020 Т. 9. № 1. С. 55.
9. *Bueno L., Meloni G.N., Reddyb S.M., Paixão T.R.L.C.* Use of plastic-based analytical device, smartphone and chemometric tools to discriminate amines // RSC Adv. 2015. V. 5 P. 20148.
10. *Salles M.O., Meloni G.N., de Araujoa W.R., Paixão T.R.L.C.* Explosive colorimetric discrimination using a smartphone, paper device and chemometrical approach // Anal. Methods. 2014. V. 6. P. 2047.
11. *Silva Neto G.F., Braga A.F., Jez W.B.* Classification of mineral waters based on digital images acquired by smartphones // Quim. Nova. 2016. V. 39. № 7. P. 876.