



Таким образом, полученные из отходов нефтепереработки асфальто-смолистые олигомеры не уступают по своим свойствам аналогичным, использовавшимся ранее в опытно-промышленном применении при дорожном строительстве. Более того, по некоторым показателям, в частности по степени адгезии к минеральным материалам, новые продукты превосходят ранее применяемые, а также лучше сохраняют свои свойства (дуктильность, пенетрацию и температуру размягчения) после прогрева при 163°C в течение 5 часов. Вместе с тем они являются более экономичными и могут быть рекомендованы в качестве модифицирующей добавки в дорожные битумы для получения ПБВ высокого качества.

УДК 543.4

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА, АСПАРТАМА И САХАРИНА В ГАЗИРОВАННЫХ НАПИТКАХ МЕТОДАМИ ЯМР ¹H И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ С АВТОМОДЕЛЬНЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ КРИВЫХ

Ю. Б. Монахова, А. М. Цикин, Ф. М. Исакова, С. П. Муштакова

Саратовский государственный университет
E-mail: yul-monakhova@mail.ru

Разработаны простые и надежные методики анализа смесей кофеина, сахарина и аспартама, основанные на УФ и ЯМР ¹H спектроскопии. Метод ЯМР ¹H спектроскопии использован для проведения скрининг-анализа образцов газированных напитков различных марок. Альтернативный метод, основанный на сочетании электронной спектроскопии и хемометрического метода независимых компонент, также применен для экспрессного и надежного определения компонентов газированных напитков без их предварительного разделения. Методом УФ-спектроскопии изучены спектроскопические характеристики стандартных растворов кофеина, сахарина, аспартама и реальных прохладительных напитков (влияние среды, интервалы подчинимости закону Бугера–Ламберта–Бера). Проведено качественное и количественное спектроскопическое определение компонентов газированных напитков различных марок с относительной погрешностью, не превышающей 10%.

Ключевые слова: хемометрика, автомоделное разделение кривых, метод независимых компонент.

Joint Determination Of caffeine, Aspartame and Saccharin in Carbonated Beverages by ¹H NMR and UV Spectroscopy with Self-modeling Curve Resolution

Yu. B. Monakhova, A. M. Tsikin, Ph. M. Isakova, S. P. Mushtakova

Simple and reliable methods of caffeine, saccharin and aspartame mixtures analysis based on UV and ¹H NMR spectroscopy were

Список литературы

1. Широкова Т. С. Средство от колеи // Дорожная держава. 2010. Спец. вып. С. 42–48.
2. ГОСТ Р 52056-2003. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блок-сополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. М., 2003.
3. Черкасов Н. М. и др. Асмор и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов. М.: Недра, 2005. 205 с.
4. ТУ 5623-005-16802026-96. Битумно-асмольное вяжущее для дорожного строительства «Битар». М., 1996.
5. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. М., 1990.



implemented. ¹H NMR spectroscopy method was used for screening test of carbonated beverages samples of various brands. An alternative method based on a combination of electron spectroscopy and chemometric independent component method was also used for the rapid and reliable carbonated beverages components determination without their prior separation. By UV spectroscopy the spectroscopic characteristics of the caffeine, saccharin, aspartame and real soft drinks standard solutions were studied (the influence of the environment, the intervals of Bouguer–Lambert–Beer law obedience). The carbonated drinks different brands components qualitative and quantitative spectroscopic identification was made with the relative error not exceeding 10%.

Key words: chemometrics, self-modeling curve resolution, independent component method.

Проблема анализа смесей веществ, близких по структуре и свойствам, является весьма сложной и актуальной в современной аналитической практике. Основной метод анализа таких смесей – хроматографический, как в варианте газовой, так и жидкостной хроматографии. Достаточно дорогое оборудование, как правило, сложная пробоподготовка и поиск оптимальных условий хроматографирования не всегда позволяют достичь желаемой цели.



Более доступная спектроскопия в классическом ее варианте также практически не представляет возможности анализировать сложные смеси. Одновременному определению нескольких аналитов из одной пробы в большинстве случаев препятствуют перекрывающиеся полосы в спектрах многокомпонентных смесей. При этом классические препаративные методы разделения смесей часто оказываются длительными и трудоемкими и могут не обеспечить желаемого качества разделения.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из самых успешных и универсальных методов анализа сложных многокомпонентных смесей в настоящее время [1]. Благодаря своей высокой селективности (по сравнению с другими спектроскопическими методами), использованию многомерных методик регистрации спектров (J-resolved, NOESY, COSY и т.д.) и возможности наблюдать в спектре практически любое органическое вещество, этот метод стал часто использоваться в анализе сложных матриц [2–6].

Однако высокая стоимость ЯМР анализа и его недостаточная чувствительность для анализа микрокомпонентов развивают исследования в альтернативном направлении, а именно математическом моделировании данных других типов спектроскопического эксперимента. В этом случае могут использоваться более дешевые и простые спектроскопические методы, например: электронная спектроскопия поглощения и испускания, ИК-спектроскопия [7]. Речь идет о так называемом автоматическом разделении кривых (Self-modeling Curve Resolution, SMCR), главная задача которого заключается в том, чтобы, имея экспериментальную информацию о многокомпонентной системе, выделить реальный спектроскопический сигнал и оценить концентрацию каждого компонента без использования физико-химической модели или априорной информации о системе. Одним из перспективных методов решения задачи о «слепо» разделении сигналов смесей является анализ независимых компонент (Independent Component Analysis, ICA) [8]. Заслуживает внимания недавно разработанный, но уже успешно апробированный на ряде систем алгоритм Mutual Information Least Dependand Component Analysis (MILCA), который отличает точность прогноза численных оценок спектров соединений и их концентраций [9–12].

В настоящее время нами активно ведутся работы по дальнейшей апробации метода независимых компонент для анализа сложных матриц.

Объектом данного исследования стали прохладительные напитки, анализ которых традиционно осуществляется методами УФ [13], ИК [14, 15], ЯМР [16] спектроскопии, хроматографии [17, 18], каждый из которых не лишен недостатков. В связи с этим разработка простых методов анализа данной группы напитков представляет собой несомненный практический интерес.

Таким образом, в данной работе мы представляем результаты сравнения метода ЯМР ^1H и электронной спектроскопии для совместного определения веществ в газированных напитках (Coca-cola, Pepsi). Для исследования были выбраны наиболее распространенные компоненты газированных напитков – кофеин, аспартам и сахарин.

Экспериментальная часть

Реагенты и пробоподготовка. Растворы стандартов кофеина, сахарина и аспартама готовили по точной навеске растворением в дистиллированной воде (10^{-2} М для электронной и 1000 мг/л для ЯМР спектроскопии) с последующим разбавлением до рабочих концентраций. Газированные напитки марок Coca-cola и Pepsi были куплены в магазинах Германии (Карлсруэ) и России (Саратов). Непосредственно перед анализом образцы газированных напитков подвергли дегазации в течение 10 минут. Для регистрации спектров в УФ-области смешивали 600 мкл напитка с дистиллированной водой в колбе на 25 мл. В целях количественного анализа также регистрировали спектры поглощения растворов со стандартными добавками сахарина ($1.0 \cdot 10^{-4}$ М и $2.0 \cdot 10^{-4}$ М).

Буфер для ЯМР измерений готовили, растворяя 10.21 г KH_2PO_4 и 9.75 мг NaN_3 в 50 мл дистиллированной воды, а затем устанавливали точное значение $\text{pH}=4.0$ титрованием. Для регистрации спектров 800 мкл дегазированного напитка смешивали с 100 мкл внутреннего стандарта (0.1% ТСП (натриевая соль 3-(триметилсилил) пропионовой кислоты-d4)) и 101 мкл буферного раствора (pH 4.0). pH смеси, равное 4.50, контролировали, добавляя 1–2 мкл HCl (1 М) и/или NaOH (1 М).

Инструментальное оформление. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометрах СФ-103 и SHIMADZU-1800 в кварцевых кюветах с толщиной оптического слоя 1 см, в спектральном диапазоне 190–400 нм и шагом сканирования 1 нм.

ЯМР измерения проводились на спектрометре Брукер 400 МГц (Bruker Biospin, Reinstetten, Germany). ЯМР ^1H спектры были получены при температуре 300.0 К. При регистрации спектров



использовали 128 основных и 4 предварительных циклов сканирования. Ширина каждого спектра составила 20.0234 м.д., который содержит 65 тысяч точек. Время каждого импульса равнялось 10 с. Подавление синглета воды (макрокомпонента безалкогольных напитков) было достигнуто с помощью импульсной программы NOESY.

Спектры регистрировали автоматически под контролем ICONNMR (Bruker Biospin, Reinstetten, Germany), которое занимало около 30 минут для каждого образца. Коррекция фазы и базовой линии ЯМР спектров, а также интегрирование сигналов были проведены с помощью программы Topspin v. 3.1 (Bruker Biospin, Reinstetten, Germany).

Хемометрические расчеты. Программа, реализующая алгоритм MILCA, доступна в виде независимых исполняемых модулей для платформ Windows и Linux и с MATLAB интерфейсами на веб-сайте <http://www.klab.caltech.edu/~kraskov/MILCA/>. Время декомпозиции спектров смесей во всех случаях не превышало 5 мин.

Для оценки сходства нормированных выделенных и эталонных спектров соединений использовали коэффициент корреляции (R). Значения коэффициента находятся в интервале $[0, 1]$ и максимальны в случае полного совпадения сравниваемых спектров.

Для расчета сходства экспериментальной и расчетной матриц концентраций использовали индекс Амари [12]. При практическом использовании данного индекса эмпирически считают, что декомпозиция прошла успешно, если численное значение $P < 0.05$, а значения $P > 0.2$ характеризует неприемлемое качество декомпозиции. Все полученные данные обрабатывали методами математической статистики при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Результаты и их обсуждение

УФ-спектроскопия. Для того чтобы качественно и количественно определить компоненты газированных напитков, необходимо знать их характеристичные полосы, которые, по возможности, не будут перекрываться с сигналами других компонентов. Для этого регистрировали спектры растворов стандартных веществ (кофеина, аспартама, сахарина) в воде (рис. 1). В серии предварительных экспериментов было установлено, что спектры поглощения как изучаемых веществ, так и реальных объектов не изменяются при переходе в кислую среду (рН 1.0–3.0), поэтому вода была выбрана в качестве растворителя во всех последующих экспериментах.

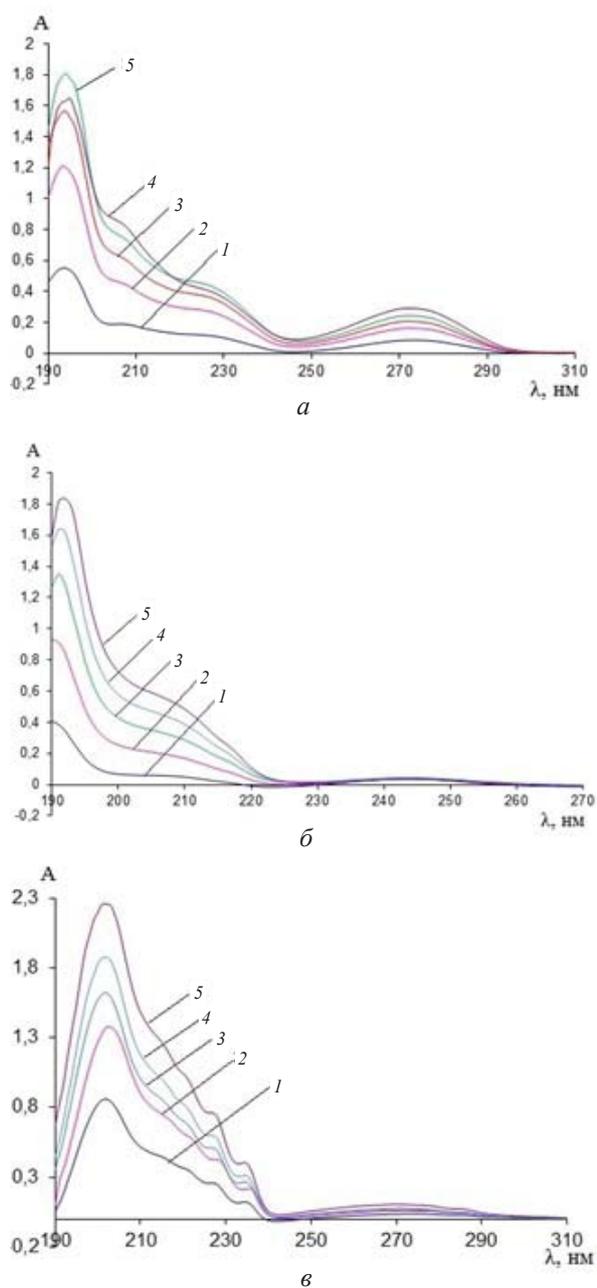


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: *а* – кофеина (1 – 4.0, 2 – 8.0, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14 ($\cdot 10^{-4}$ М)); *б* – аспартама (1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.0, 4 – 4.0, 5 – 5.0 ($\cdot 10^{-5}$ М)); *в* – сахарина натрия (1 – 3.0, 2 – 4.0, 3 – 5.0, 4 – 6.0, 5 – 7.0 ($\cdot 10^{-5}$ М))

Также определены интервалы подчинимости закону Бугера–Ламберта–Бера, пределы обнаружения (ПО) и нижние границы определяемых содержаний (НГОС) для всех трех соединений (табл. 1). Методами математической статистики установлено, что метод не содержит систематической погрешности. Из полученных данных очевидно, что методика определения кофеина, аспартама, сахарина должна отличаться высокой чувствительностью, воспроизводимостью и точностью.



Таблица 1

Метрологические характеристики методики определения кофеина, аспартама и сахарина методом УФ-спектроскопии

Параметр	Кофеин ($\lambda = 205$ нм)	Аспартам ($\lambda = 207$ нм)	Сахарин ($\lambda = 271$ нм)
Диапазон линейности градуировочного графика, моль/л	$1.0 \cdot 10^{-4} - 1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-6} - 5.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-6} - 7.0 \cdot 10^{-5}$
ПО, моль/л	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
НГОС, моль/л	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент вариации ($n = 5$), %	5	6	4

Однако после детального изучения УФ-спектроскопического поведения водных растворов изучаемых веществ было установлено, что их совместное определение не представляется возможным, так как невозможно подобрать аналитическую длину волны для каждого соединения, при которой не поглощают другие компоненты (см. рис. 1). Интерпретация электронных спектров безалкогольных напитков еще более усложняется с появлением в смеси других компонентов матрицы.

Для решения этой проблемы был применен метод независимых компонент, а именно алгоритм MILCA, для математического разделения спектров смесей. Для апробации алгоритма проведена декомпозиция спектров поглощения двух- и трехкомпонентных модельных смесей – кофеин-сахарин и кофеин-сахарин-аспартам. В первом случае погрешность определения положения максимумов полос поглощения для индивидуальных соединений не превышала ± 1 нм (коэффициенты корреляции между выделенными и экспериментальными спектрами 0.99–1.0), Амари индекс оказался равным 0.07, что указывает на успешное разделение спектров компонентов [11, 12] и возможность количественного определения компонентов с относительной ошибкой не более 8%. Результаты разделения спектров более сложной трехкомпонентной системы кофеин-сахарин алгоритмом MILCA приведены на рис. 2, при этом Амари индекс составил 0.08. Таким образом, с помощью алгоритма MILCA удалось решить проблему сильноперекрывающихся полос, смоделировать спектры индивидуальных соединений и провести надежное количественное определение кофеина, сахарина и аспартама в модельных смесях при их совместном присутствии.

Ранее алгоритм MILCA применен для спектроскопического анализа смесей самого различного состава в УФ и видимой области спектра: ароматических и полиароматических

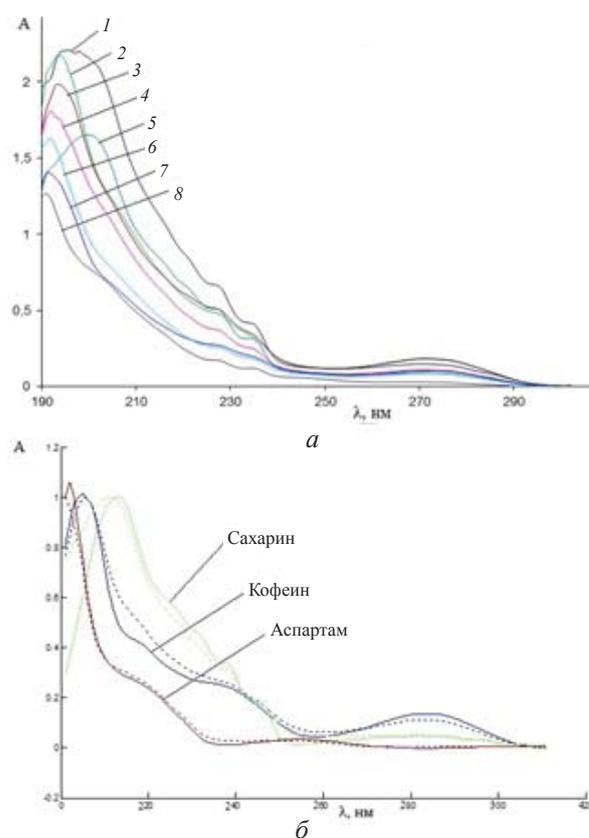


Рис. 2. Спектры поглощения смесей кофеин-сахарин-аспартам в различном соотношении (а): $c_{\text{кофеин}} : c_{\text{сахарин}} : c_{\text{аспартам}} = 1 : 2 : 2$ (1); $2 : 1 : 1$ (2); $4 : 2 : 1$ (3); $1 : 1 : 1$ (4); $1 : 4 : 1$ (5); $2 : 1 : 2$ (6); $2 : 1 : 1$ (7); $1 : 2 : 4$ (8); (б) – выделенные (.....) и экспериментальные (—) спектральные контуры веществ ($R = 0.99$ для кофеина; 0.96 для сахарина; 1.0 для аспартама)

углеводородов [12], аминокислот [12], витаминов [11], алкогольной продукции [19] и металлов в биологически активных добавках и сплавах [20, 21]. В данной работе мы расширили диапазон анализируемых матриц на газированные напитки. Можно заключить, что подобная универсальность хемометрического подхода, несомненно, открывает широкие перспективы для использования его в различных областях.



ЯМР спектроскопия. Метод ЯМР спектроскопии является одним из лучших методов контроля качества различных напитков, включая фруктовые соки [22, 23], пиво [24] и вино [25, 26]. Однако анализу газированных напитков посвящено незначительное число работ [5, 16, 27], только одна из которых является систематическим изучением возможности проведения количественного анализа компонентов газированных напитков [5]. ЯМР спектр образцов колы богат неперекрывающимися сигналами разнообразных компонентов матрицы (рис. 3), поэтому одновременное количественное определение кофеина, ацесульфата калия, аспартама, цикломата натрия, бензоата натрия, 5- гидроксиметилфурфуrolа, карамельный колер (сульфит аммиака – Е 150D) и ванилина стало возможным без применения специализированных хемометрических алгоритмов [5].

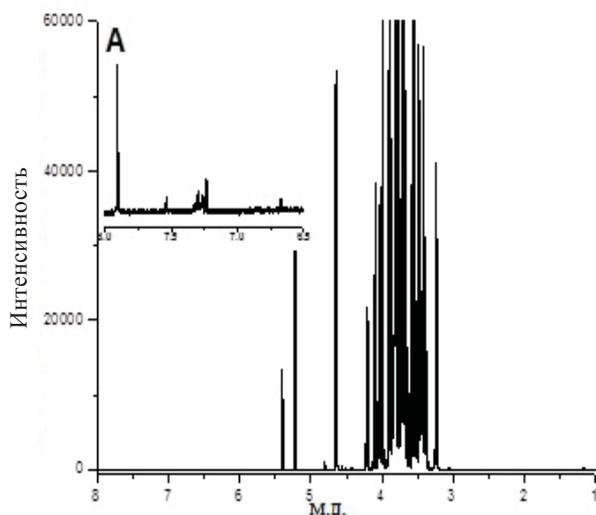


Рис. 3. ЯМР ¹H спектр образца сахаросодержащей колы

Было установлено, что из более чем 100 исследованных образцов из Франции и Германии ни один не содержал сахарин, который имеет сигнал в слабом поле (7.90–7.87 м.д.). Наши исследования подтвердили, что сахарин не используется в качестве подсластителя в образцах, произведенных в России. Результаты валидации ЯМР для определения двух других веществ – кофеина и аспартама – приведены в табл. 2. Можно отметить широкий диапазон линейной зависимости концентрации веществ от интенсивности сигнала, что дает возможность изучать различные объекты. ПО и НГОС составили 1.7 мг/л и 5.3 мг/л для кофеина и 2.9 мг/л и 8.8 мг/л для аспартама. соответственно. Воспроизводимость методики для стандартов составила менее 5%, а для реальных образцов менее 9%. Точность методики по методу «введено-найдено» составила 100–107% (см. табл. 2).

Таким образом, спектроскопия ЯМР является эффективным инструментом для одновременной идентификации и количественного анализа безалкогольных напитков.

Анализ реальных объектов. Несомненный интерес представляет сравнение двух разработанных методик и применение их к анализу реальных объектов.

При проведении анализа в УФ-области регистрировали спектры поглощения газированных напитков марок Coca-cola и Pepsi в дистиллированной воде без и с растворами стандартными добавками сахарина (стандартные добавки необходимы для расчета абсолютных концентраций кофеина и аспартама). В качестве примера на рис. 4 представлены подобные экспериментальные спектры для образца колы и выделенные спектры соединений.

Таблица 2

Валидация ЯМР методики определения выбранных веществ

Вещество		Кофеин 7.91–7.88 м.д. (синглет)	Аспартам 3.11–3.03 м.д. (мультиплет)
ПО, мг/л		1.7	2.9
НГОС, мг/л		5.3	8.8
Диапазон линейности, мг/л		1–500	3–350
Воспроизводимость, %	Стандартный раствор	4.2 (108 мг/л)	1.0 (240 мг/л)
	Реальный образец	1.6(100 мг/л)	8.8 (390 мг/л)
Точность (метод «введено-найдено»)		100(101 мг/л)	107 (100 мг/л)

Значения коэффициентов корреляции, как и в случае модельных смесей, свидетельствуют о

высоком качестве и надежности декомпозиции электронных спектров методом MILCA.

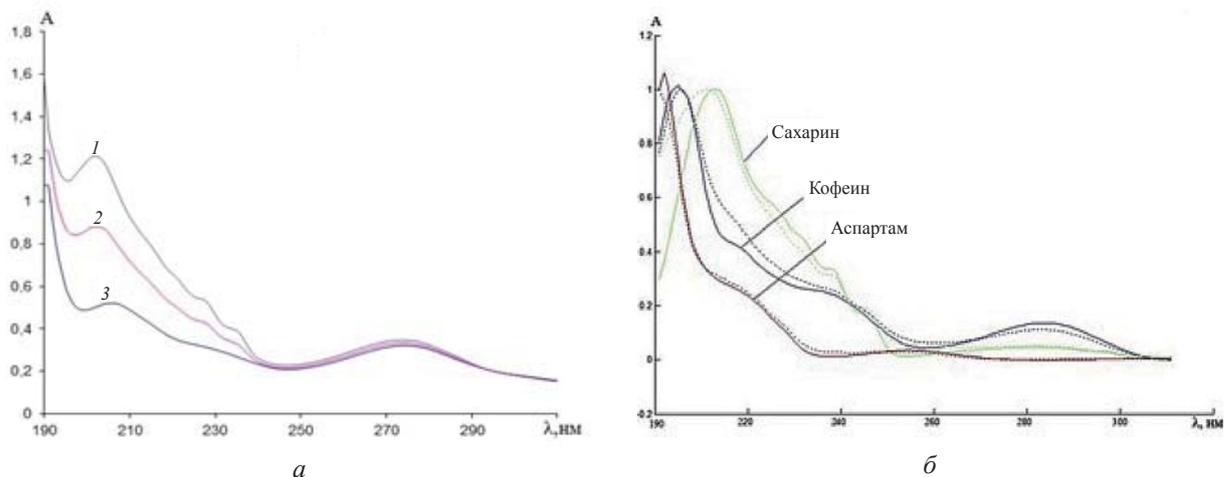


Рис. 4. Спектры поглощения растворов Coca-Cola (*a*) без (1) и со стандартными добавками сахарина в концентрации $1.0 \cdot 10^{-4}$ M (2) и $2.0 \cdot 10^{-4}$ M (3); *б* – выделенные (.....) и экспериментальные (—) спектральные контуры веществ ($R = 0.98$ для кофеина; 0.95 для сахарина; 1.0 для аспартама)

Помимо идентификации кофеина и аспартама также был проведен количественный анализ этих соединений (табл. 3). Полученные результаты согласуются с данными ЯМР спек-

троскопии в пределах погрешности экспериментов (по t и F критерию). Кроме того, методом УФ-спектроскопии подтверждено отсутствие сахарина в исследуемых образцах.

Таблица 3

Результаты определения кофеина и аспартама в газированных безалкогольных напитках различных марок ($n = 3$, $p = 0.95$), мг/л

Образец	Кофеин		Аспартам		Сахарин
	УФ	ЯМР	УФ	ЯМР	
Coca-cola (Германия)	89±4	93±6	128±8	135±7	Не обнаружен
Coca-cola (Россия)	109±7	113±10	119±5	125±8	Не обнаружен
Pepsi (Германия)	98±4	106±6	0	0	Не обнаружен

Можно заключить, что оба метода, основанные на ЯМР и УФ спектроскопии, отличаются хорошей точностью, воспроизводимостью и надежностью (см. табл. 3). Сигналы аспартама, кофеина и сахарина в ЯМР спектрах полностью отделены от других компонентов матрицы, что делает возможным их определение с помощью простого интегрирования, не прибегая к специализированным математическим методам. При этом, однако, сравнение результатов валидации обоих методик (см. табл. 1, 2) показывает, что метод УФ-спектроскопии на несколько порядков чувствительнее метода ЯМР. К тому же, моделирование спектров методом независимых компонент занимает всего несколько минут и, очевидно, не сильно усложняет процедуру анализа. Метод УФ-спектроскопии также доступен в любой аналитической лаборатории, поэтому разработанная нами методика может быть вне-

дрена и широко востребована в аналитической практике.

Таким образом, в работе показано, что метод независимых компонент представляет собой высокоэффективный метод, который позволяет сделать возможным использование простого и доступного метода электронной спектроскопии в случае, если спектральные кривые аналитов перекрываются между собой. Уникальное сочетание современных спектроскопических методов (ЯМР и электронная спектроскопия) и современных вычислительных программ позволяет провести экспрессное количественное спектроскопическое определение компонентов газированных напитков без их предварительного разделения с удовлетворительной погрешностью. Разработанный подход дает возможность улучшить эффективность определения кофеина и аспартама в производственных и контролирующих лабораториях.



Список литературы

1. *Le Gall G., Colquhoun I. J.* NMR Spectroscopy in food authentication (in Food authenticity and traceability). N.Y. : Woodhead Publishing, 2003. P. 131
2. *Monakhova Y. B., Kuballa T., Leitz J., Andlauer C., Lachenmeier D. W.* NMR spectroscopy as a screening tool to validate nutrition labeling of milk, lactose-free milk, and milk substitutes based on soy and grains // *Dairy Science and Technology*. 2012. Vol. 92. P. 109–120.
3. *Monakhova Y. B., Kuballa T., Lachenmeier D. W.* (2012) Rapid quantification of ethyl carbamate in spirits using NMR spectroscopy and chemometrics ISRN Analytical Chemistry. Vol. 2012, Article ID 989174, Doi:10.5402/2012/989174.
4. *Walch S. G., Lachenmeier D. W., Kuballa T., Stuhlinger W., Monakhova Y. B.* Holistic control of herbal teas and tinctures based on sage (*Salvia officinalis*L.) for compounds with beneficial and adverse effects using NMR spectroscopy // *Analytical Chemistry Insights*. 2012. Vol. 7. P. 1–12.
5. *Maes P., Monakhova Y. B., Kuballa T., Reusch H., Lachenmeier D. W.* Qualitative and quantitative control of carbonated cola beverages using ¹H NMR Spectroscopy // *J. Agric. Food Chem.* 2012. Vol. 60(11). P. 2778–2784.
6. *Monakhova Y. B., Kuballa T., Lachenmeier D. W.* Nontargeted NMR analysis to rapidly detect hazardous substances in alcoholic beverages // *Applied Magnetic Resonance*. 2012. Vol. 42(3). P. 343–352.
7. *Монахова Ю. Б., Астахов С. А., Муштакова С. П., Грибов Л. А.* Методы декомпозиции спектров различной природы в анализе смесей сложного состава // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66, № 4. С. 361–372.
8. *Hyvärinen A., Karhunen J., Oja E.* Independent Component Analysis. Wiley ; N.Y., 2001. 481 p.
9. *Kraskov A., Stögbauer H., Grassberger P.* Estimating mutual information // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 69. P. 066138.
10. *Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S. A., Grassberger P.* Least dependent component analysis based on mutual information // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 70. P. 066123.
11. *Monakhova Yu. B., Kolesnikova S. S., Mushtakova S. P., Astakhov S. A.* Chemometrics-assisted spectrophotometric method for simultaneous determination of vitamins in complex mixtures // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 397. P. 1297–1306.
12. *Monakhova Yu. B., Astakhov S. A., Kraskov A. V., Mushtakova S. P.* Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2010. Vol. 103. P. 108–115.
13. *McDevitt V. L., Rodriguez A., Williams K. R.* Analysis of Soft Drinks: UV Spectrophotometry, Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis // *J. Chem. Educ.* 1998. Vol. 75(5). P. 625.
14. *Paradkar M. M., Irudayaraj J.* Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR-ATR spectroscopy // *Food. Chem.* 2002. Vol. 78. P. 261–266.
15. *Khuranai H. K., Cho I. K., Shim J. Y., Li Q. X., Jun S.* Application of Multibounce Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics for Determination of Aspartame in Soft Drinks // *J. Agric. Food. Chem.* 2008. Vol. 56(3). P. 778–783.
16. *Charlton A. J., Robb P., Donarski J. A., Godward J.* Non-targeted detection of chemical contamination in carbonated soft drinks using NMR Spectroscopy, variable selection and Chemometrics // *Analytica Chimica Acta*. 2008. Vol. 618. P. 196–203.
17. *Delaney M. F., Pasko K. M., Gsell D. S., Korologos P. C., Morawski J., Krolikowski L. J., Warren F. V.* Determination of Aspartame, Caffeine, Saccharin, and Benzoic Acid in Beverages by High Performance Liquid Chromatography // *J. Chem. Educ.* 1985. Vol. 62 (7). P. 618.
18. *Makawi S. Z. A., Taha M. I., Zakaria B. A., Siddig B., Mahmood H., Elhussein A. R. M., Gadkariem E. A.* Identification and Quantification of 5-Hydroxymethyl Furfural HMF in some Sugar-containing Food Products by HPLC // *Pakistan J. Nutrition*. 2009. Vol. 8(9). P. 1391–1396.
19. *Monakhova Y. B., Kuballa T., Leitz J., Lachenmeier D. W.* Determination of diethyl phthalate and polyhexamethylene guanidine in surrogate alcohol from Russia // *Intern. J. Analyt. Chem.* 2011. Article ID 704795.7 p.
20. *Монахова Ю. Б., Колесникова С. С., Степанов А. Н., Муштакова С. П.* Применение алгоритмов декомпозиции спектров смесей для определения металлов в поливитаминных препаратах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77, № 7. С. 25–30.
21. *Колесникова С. С., Монахова Ю. Б., Муштакова С. П.* Алгоритмы декомпозиции спектров смесей в анализе сплавов // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 2. С. 203–209.
22. *Belton P. S., Colquhoun I. J., Kemsley E. K., Delgadillo I., Roma P., Dennis M. J., Sharman M., Holmes E., Nicholson J. K., Spraul M.* Application of chemometrics to ¹H NMR spectra of apples juices: discrimination between apple varieties // *Food Chem.* 1998. Vol. 61, № 1/2. P. 207–2213.
23. *Le Gall G., Puaud M., Colquhoun I. J.* Discrimination between orange juice and pulp wash by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy : Identification of marker compounds // *J. Agric. Food Chem.* 2001. № 49. P. 580–581.
24. *Duarte I. F., Barros A., Almeida C., Spraul M., Gil A. M.* Multivariate analysis of NMR and FTIR data as a potential tool for the quality control of beer // *J. Agric. Food Chem.* 2004. Vol. 52, № 5. P. 1031–1038.
25. *Arvanitoyannis I. S., Katsota M. N., Psarra E. P., Soufleros E. H., Kallithraka S.* Application of quality control methods for assessing wine authenticity : Use of multivariate analysis (chemometrics) // *Trends Food Sci. Technol.* 1999. Vol. 10, № 10. P. 321–336.
26. *Flemming H. L., Van den Berg F., Engelsens S. B.* An exploratory chemometric study of ¹H NMR spectra of table wines // *J. Chem.* 2006. № 20. P. 198–208.
27. *Wilson A., Myers C., Crull G., Curtis M., Patterson P. P.* Analysis of soft drinks using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : A Mentorship // *J. Chem. Educ.* 1999. Vol. 76 (10). P. 1414–1416.