

Даний винахід стосується маркування промислових масових продуктів, які дозволяють здійснювати перевірку справжнього походження та відсутності розведень вищезгаданих продуктів. У ньому описано спосіб невидимого маркування у продукті, а також відповідні процедури автентифікації та засоби, які є особливо придатними для перевірок на місці. Крім того, також забезпечується спосіб стаціонарної точної лабораторної перевірки рівнів фальсифікації вищезгаданих маркованих масових продуктів.

#### Рівень техніки

У світовій економіці, яка сприяє транскордонному рухові промислових товарів, дедалі зростає потреба для податкових органів та власників брендів у способах, які дозволяють контролювати справжність товарів.

У разі масових продуктів, таких як очищені спиртні напої, парфуми, медичні препарати і т. ін., найбільше контрафакції здійснюють шляхом заміни або фальсифікації первісного вмісту при повторному використанні оригінальної упаковки. Масові продукти або масові матеріали в цілому, поділяють на тверді або рідкі матеріали, які вимірюють за об'ємом або за вагою.

Захисні засоби на основі матеріалів (відкриті й приховані), які включають у фарби і наносять різними способами друку, дозволяють ефективно відрізнити справжню упаковку від контрафактної. Однак сама справжня упаковка не є гарантією справжності продукту, який міститься в ній.

Фальсифікація продуктів, тобто "розведення" справжнього продукту низькосортною підробкою, таким чином, викликає особливу стурбованість. Наприклад, очищений спиртний напій, за який було сплачено податки, потім може бути до певної міри розведений "кустарним" алкогольним продуктом, виготовленим без сплати будь-яких податків. Така фальсифікація стає причиною значних збитків для держави, а також може мати шкідливі наслідки для здоров'я, якщо такий "кустарний" алкоголь низької якості містить велику кількість метанолу та/або інших токсичних забруднювачів.

#### Рівень техніки

Маркування у продукті та автентифікація масових продуктів є предметом численних описів існуючого рівня техніки: у US 5156653 описано маркування нафтопродуктів прихованими барвниками (які додають на рівні мільйонних частин), які пізніше можна виявити через реакцію забарвлення. У US 5980593 описано застосування прихованих флуоресцентних маркерів, у US 5498808 - застосування флуоресцентних естерів з тією самою метою. Застосування безбарвних барвників, які абсорбують або випромінюють промені ближнього інфрачервоного діапазону, як маркерів також описано у US 5525516, US 5998211, US5804447, US 5723338 та US 5843783.

Способи та барвники, які пропонувалися згідно з існуючим рівнем техніки, хоча і є придатними для маркування нафтопродуктів, але є непридатними для включення у продукти для споживання людиною, такі як спиртні напої, парфуми та медичні препарати, з кількох причин:

i) ці продукти або є нерозчинними, або є хімічно нестійкими у переважно водному середовищі, яке створюється продуктами для людського споживання;

ii) прозорі вмістища (скляні пляшки і т. ін.), у яких часто реалізують такі продукти, не забезпечують достатнього захисту для органічного маркера від фотодеструкції; і

iii) додавання маркерів до продуктів харчування, медикаментів або парфумів повинно здійснюватися з дотриманням норм охорони здоров'я та директив регулюючих органів, таких як Управління з контролю за продуктами та ліками та/або Бюро з питань алкоголю, тютюну та вогнепальної зброї, яким не відповідає більшість із наведених речовин існуючого рівня техніки.

У документах US 5942444 та US 5776713 описано біологічні маркери, які виявляються специфічним моноклональним антитілом. Однак ця технологія також страждає від певних обмежень:

а) одержання моноклональних антитіл до молекул специфічного маркера вимагає великих витрат коштів та часу, уповільнюючи швидку "зміну коду" на новий маркер та систему виявлення;

б) кількість маркера, яка повинна бути присутньою (наприклад,  $20 \text{ млн}^{-1}$  в одеколоні або віскі) може спостерігатися за допомогою сучасних аналітичних засобів, таких як газова хроматографія та мас-спектрометрія і рідинна хроматографія з високою роздільною здатністю, і, згідно з обома цими способами, рекомендується, щоб у продукті не містилося інших подібних хімічних речовин, крім маркера, тобто, щоб не було "лісу, де можна сховати дерево";

в) запропонована система виявлення має лише якісний характер, вона дозволяє виявити присутність контрафакції або фальсифікації, але не може кількісно визначити ступінь фальсифікації.

У документі US 20020048822 описано маркування продукту молекулою маркера, яка може бути електрохімічно відновлена або окиснена. Присутність та кількість маркера електрохімічно визначають за допомогою амперометричних або кулонометричних електродів. Запропонованим оптимальним способом автентифікації є пристрій для відокремлення шляхом рідинної хроматографії (HPLC), поєднаний з електрохімічним детектором, але він є непридатним для застосування як переносний пристрій для перевірки. Згідно з цим способом, також рекомендується, щоб продукт не містив інших електроактивних сполук, тобто, щоб не було "лісу, де можна сховати дерево".

У документах US 5981283 та US 5474937 описано маркування рідин нерадіоактивними ізотопними сполуками. Маркер за характером є подібним до продукту, який маркують, і, таким чином, може бути повністю прихований. Крім того, вимагається кількість маркерів, менша за мільйонну частку, тобто, як правило, мільярдні частки (ppb). Автентифікацію здійснюють сучасними аналітичними засобами, включаючи газову хроматографію (GC) або етап відокремлення шляхом мас-спектроскопії (MS) з електроспреем з наступним етапом аналізу шляхом класичної мас-спектроскопії (MS) з фрагментацією. Однак, навіть цей підхід страждає від обмежень:

а) навмисне додавання ізотопно мічених сполук у продукти харчування або напої дедалі менше допускається з боку регулюючих органів;

б) вартість сполук для ізотопного мічення є досить високою, хоча вибір таких сполук є майже необмеженим;

в) автентифікація шляхом GC-MS або MS-MS кількостей маркерів на рівні мільярдних часток вимагає

багато часу і дорогого лабораторного обладнання та висококваліфікованого технічного персоналу, що робить її неприйнятною для швидких перевірок на місці.

Завдання даного винаходу полягає у подоланні недоліків існуючого рівня техніки, забезпеченні способів та засобів маркування у продуктах для фірмових або оподаткованих масових товарів, придатних для використання людиною.

Зокрема, метою даного винаходу є забезпечення способу та засобу невидимого маркування для встановлення автентичності та справжності спиртних напоїв, парфумів та медичних препаратів, причому засоби маркування можуть бути легко включені (шляхом змішування або розчинення) у вищезгадані масові продукти, є стійкими до водного середовища та світла, не змінюють властивості (тобто смак та запах) маркованих продуктів, не мають ніякого негативного впливу на здоров'я споживача і дозволяють якісно і кількісно визначати рівень фальсифікації.

Ще одна мета даного винаходу полягає у забезпеченні способу ідентифікації та приблизної оцінки відповідно маркованого продукту, який є особливо придатним для перевірки на місці, і результати якого можуть бути підтверджені більш точними лабораторними аналізами.

Ці завдання вирішуються згідно з особливістю незалежних пунктів формули.

Опис винаходу

Спосіб та засіб маркування для встановлення автентичності та справжності згідно з даним винаходом застосовують до масових матеріалів, тобто рідин або фасованих твердих матеріалів, які вимірюють за вагою або за об'ємом. Спосіб є особливо придатним для масових матеріалів, які є призначеними для людського споживання, таких як продукти харчування та напої, фармацевтичні препарати або косметичні продукти.

Спосіб полягає у включенні принаймні одного іона як маркера у продукт, який підлягає маркуванню. Іон-маркер або іони-маркери для вищезгаданих цілей повинні бути: недорогими, стійкими, прийнятним для внутрішнього вживання, мати природне походження, щоб не викликати проблем з регулюючими органами, прихованим серед подібних природних іонів і не відповідати на багато різних кодів або комбінацій кодів.

Продукт (масовий матеріал), який підлягає маркуванню, може бути рідиною, такою як очищений спиртний напій або одеколон, або твердою речовиною, такою як фармацевтичний препарат або косметичний продукт. Іони маркера (або мікроелемента) в оптимальному варіанті включають у вищезгаданий масовий матеріал за допомогою маркувальної композиції, яка містить їх у формі відповідних солей.

В основі винаходу покладено ідею, згідно з якою сполуки, зокрема, іонні сполуки, які є корисними для маркування продукту, в оптимальному варіанті вибирають за складом уже існуючого у природі матеріалу, тобто морської води. Це гарантує відсутність проблем з регулюючими органами щодо маркування, оскільки морська вода є середовищем, сумісним з людським та тваринним здоров'ям уже протягом мільйонів років. Незважаючи на це, додавання або включення таких сполук та одержана в результаті концентрація мають відповідати різним численним діючим законним вимогам щодо продуктів харчування, медикаментів, косметичних засобів та ін., наприклад, законам та постановам, які стосуються питної води. Кількість маркувальних композицій, особливо концентрацію окремих іонів, включених у маркований матеріал або продукт, можна легко підтримувати на нетоксичному рівні, якщо маркований матеріал або продукт є призначеним для використання людиною або для тварин.

У контексті даного винаходу стандартна морська вода визначається як така, що має середні композиційні значення, вказані нижче у Таблиці 1. Таблиця 1 стосується зразків морської води, взятих на півночі Тихого океану, які мали солоність 3,5%, згідно зі статтею Yoshiyuki Nozaki, Encyclopedia of Ocean Science, Vol. 6 (Eds.: S. A. Thorpe; J.H. Steele; K.K. Turekian, Academic Press, 2001).

Таблиця 1: Оцінна середньоокеанічна концентрація елементів

Атомний номер	Елемент	Види	Типи розподілу <sup>a</sup>	Середньоокеанічна концентрація (нг кг <sup>-1</sup> )
1	Водень	H <sub>2</sub> O		
2	Гелій	Розчинений газ	c	7,6
3	Літій	Li <sup>+</sup>	c	180 x 10 <sup>3</sup>
4	Берилій	BeOH <sup>+</sup>	S + n	0,21
5	Бор	B(OH) <sub>3</sub>	c	4,5 x 10 <sup>6</sup>
6	Вуглець	Неорганічн. і CO <sub>2</sub>	n	27,0 x 10 <sup>6</sup>
7	Азот	Розчинен. N <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	c n	8,3 x 10 <sup>6</sup> 0,42 x 10 <sup>6</sup>
8	Кисень	Розчинен. O <sub>2</sub>	обернен. n	2,8 x 10 <sup>6</sup>
9	Фтор	F <sup>-</sup>	c	1,3 x 10 <sup>6</sup>
10	Неон	Розчинений газ	c	160
11	Натрій	Na <sup>+</sup>	c	10,78 x 10 <sup>9</sup>
12	Магній	Mg <sup>2+</sup>	c	1,28 x 10 <sup>9</sup>
13	Алюміній	Al(OH) <sub>3</sub>	s	30
14	Кремній	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	n	2,8 x 10 <sup>6</sup>
15	Фосфор	NaHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	n	62 x 10 <sup>3</sup>
16	Сірка	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	c	898 x 10 <sup>6</sup>
17	Хлор	Cl <sup>-</sup>	c	19,35 x 10 <sup>9</sup>
18	Аргон	Розчинений газ	c	0,62 x 10 <sup>6</sup>
19	Калій	K <sup>+</sup>	c	399 x 10 <sup>6</sup>
20	Кальцій	Ca <sup>2+</sup>	Майже c	412 x 10 <sup>6</sup>
21	Скандій	Sc(OH) <sub>3</sub>	(s#n)	0,7
22	Титан	Ti(OH) <sub>4</sub>	s#n	6,5
23	Ванадій	NaHVO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Майже c	2,0 x 10 <sup>3</sup>
24	Хром	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (VI) Cr(OH) <sub>3</sub> (III)	r#s	210 2
25	Марганець	Mn <sup>2+</sup>	s	20
26	Залізо	Fe(OH) <sub>3</sub>	s#n	30
27	Кобальт	Co(OH) <sub>2</sub> ?	s	1,2
28	Нікель	Ni <sup>2+</sup>	n	480

29	Мідь	$\text{CuCO}_3$	s#n	150
30	Цинк	$\text{Zn}^{2+}$	n	350
31	Галій	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	s#n	1,2
32	Германій	$\text{H}_4\text{GeO}_4$	n	5,5
33	Миш'як	$\text{HAsO}_4^{2-}$ (V) $\text{As}(\text{OH})_3$ (III)	r#n r#s	$1,2 \times 10^3$ 5,2
34	Селен	$\text{SeO}_4^{2-}$ (VI) $\text{SeO}_3^{2-}$ (IV)	r#n r#n	100 55
35	Бром	$\text{Br}^-$	c	$67 \times 10^6$
36	Криптон	Розчинений газ	c	310
37	Рубідій	$\text{Rb}^+$	c	$0,12 \times 10^6$
38	Стронцій	$\text{Sr}^{2+}$	Майже c	$7,8 \times 10^6$
39	Ітрій	$\text{YCO}_3^+$	n	17
40	Цирконій	$\text{Zr}(\text{OH})_5^-$	s#n	15
41	Ніобій	$\text{Nb}(\text{OH})_6^-$	?	< 5
42	Молібден	$\text{MoO}_4^{2-}$	c	$10 \times 10^3$
43	Технецій	$\text{TcO}_4^-$	*	*
44	Рутеній	$\text{RuO}_4^-$	?	< 0,005
45	Родій	$\text{Rh}(\text{OH})_3?$	n	0,08
46	Паладій	$\text{PdCl}_4^{2-}$ ?	n	0,06
47	Срібло	$\text{AgCl}_2^-$	n	2
48	Кадмій	$\text{CdCl}_2$	n	70
49	Індій	$\text{In}(\text{OH})_3$	s	0,01
50	Олово	$\text{SnO}(\text{OH})_3^-$	s	0,5
51	Сурма	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	s?	200
52	Телур	$\text{Te}(\text{OH})_6$ $\text{TeO}(\text{OH})_3^-$	r#s r#s	0,05 0,02
53	Йод	$\text{IO}_3^-$ $\text{I}^-$	Майже c (r#s)	$58 \times 10^3$ 4,4
54	Ксенон	Розчинений газ	c	66
55	Цезій	$\text{Cs}^+$	c	306
56	Барій	$\text{Ba}^{2+}$	n	$15 \times 10^3$
57	Лантан	$\text{LaCO}_3^+$	n	5,6
58	Церій	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	s	0,7

59	Празеодим	$\text{PrCO}_3^+$	n	0,7
60	Неодим	$\text{NdCO}_3^+$	n	3,3
61	Прометій	*	*	*
62	Самарій	$\text{SmCO}_3^+$	n	0,57
63	Європій	$\text{EuCO}_3^+$	n	0,17
64	Гадоліній	$\text{GdCO}_3^+$	n	0,9
65	Тербій	$\text{TbCO}_3^+$	n	0,17
66	Диспрозій	$\text{DyCO}_3^+$	n	1,1
67	Гольмій	$\text{HoCO}_3^+$	n	0,36
68	Ербій	$\text{ErCO}_3^+$	n	1,2
69	Тулій	$\text{TmCO}_3^+$	n	0,2
70	Ітербій	$\text{YbCO}_3^+$	n	1,2
71	Лютецій	$\text{LuCO}_3^+$	n	0,23
72	Гафній	$\text{Hf}(\text{OH})_5^-$	s#n	0,07
73	Тантал	$\text{Ta}(\text{OH})_5$	s#n	0,03
74	Вольфрам	$\text{WO}_4^{2-}$	c	10
75	Реній	$\text{ReO}_4^-$	c	7,8
76	Осмій	$\text{OsO}_4$	Майже c	0,009
77	Іридій	$\text{Ir}(\text{OH})_3$	s?	0,00013
78	Платина	$\text{PtCl}_4^{2-}$	c	0,05
79	Золото	$\text{AuOH}(\text{H}_2\text{O})$	c	0,02
80	Ртуть	$\text{HgCl}_4^{2-}$	(s#n)	0,14
81	Талій	$\text{Tl}^+$	n	13
82	Свинець	$\text{PbCO}_3$	попер. #s	2,7
83	Вісмут	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	s	0,03
84	Полоній	$\text{PoO}(\text{OH})_3^-$	s	*
85	Астат	*	*	*
86	Радон	Розчинений газ	c	*
87	Францій	$\text{Fr}^+$		
88	Радій	$\text{Ra}^{2+}$	n	0,00013
89	Активій	$\text{AcCO}_3^+$	n	*
90	Торій	$\text{Th}(\text{OH})_4$	s	0,02
91	Протактиній	$\text{PaO}_2(\text{OH})$	s	*
92	Уран	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	c	$3,2 \times 10^3$
93	Нептуній	$\text{NpO}_2^+$	*	*
94	Плутоній	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})^-$	(r#s)	*
95	Америцій	$\text{AmCO}_3^+$	(s#n)	*

<sup>a</sup>c – консервативний; n – наближений до поживних речовин, s – очищений; r – чутливий до окиснення та відновлення; anth. – антропогенний.

Спосіб маркування матеріалу, в оптимальному варіанті - рідини, включає етапи

а) ідентифікації принаймні одного іона, який міститься у вищезгаданому матеріалі в концентрації, нижчій за  $50 \text{ млн}^{-1}$  у неміченому стані;

б) відбору маркувальної композиції, яка включає принаймні один іон, ідентифікований на етапі а), в оптимальному варіанті - відбір вищезгаданого іона з груп іонів, які містяться у стандартній морській воді;

в) включення маркувальної композиції з етапу б) у вищезгаданий немаркований матеріал;

причому рівень концентрації вищезгаданого принаймні одного іона у маркованому матеріалі зростає на етапі в) принаймні на множник 3, в оптимальному варіанті - 5, ще краще - 8, порівняно з рівнем концентрації іона, присутнього в немаркованому матеріалі.

Кількість маркувальної композиції або іонів, відповідно, яку додають до немаркованого матеріалу, визначає змінений рівень концентрації принаймні одного іона в маркованому продукті. Цей рівень концентрації вимірюють або розраховують, і він, таким чином, визначає еталонне значення маркування й пізніше дозволяє автентифікувати маркований матеріал або продукт.

Спосіб маркування та визначення автентичності матеріалу, в оптимальному варіанті - водної або неводної рідини, додатково до вже описаних етапів маркування включає етапи:

г) вимірювання у маркованому матеріалі окремої концентрації вищезгаданого принаймні одного іона за допомогою датчика; і

д) порівняння виміряного значення з принаймні одним еталонним значенням і відображення результату порівняння.

Ідентифікація прийнятих для маркування іонів може ґрунтуватися на інформації, яка надається, наприклад, постачальником матеріалу, наприклад, як перелік інгредієнтів або дані про вміст іонів чи лабораторний аналіз, який здійснюється третьою стороною на вимогу клієнта.

Визначення специфічних іонів та їх концентрації у немаркованому масовому продукті також здійснюють прийнятними способами аналізу, в оптимальному варіанті - за допомогою іонообмінної хроматографії, атомної абсорбції, іон-селективних електродів або мас-спектроскопії. На основі цих результатів потім здійснюють відбір іонів або іонних сполук.

Визначенню верхньої межі для рівнів концентрації іонів, які є придатними для застосування як маркувальних сполук у маркувальній композиції віддають перевагу, оскільки воно дозволяє змінювати кількість маркувальної композиції, яку додають до немаркованого матеріалу або продукту, у більш широких межах. Крім того, не існує значного ризику порушення з чийогось боку закону або постанови в разі необхідності додавання великих кількостей маркувальної композиції через високий первісний рівень концентрації іона, який застосовують для маркування. Верхню межу концентрації іонів  $50 \text{ млн}^{-1}$  вважають в цілому прийнятною. Залежно від матеріалу або продукту, який підлягає маркуванню, ця верхня межа може бути зсунута до більших значень, наприклад,  $150 \text{ млн}^{-1}$  або  $100 \text{ млн}^{-1}$ , або до менших значень, наприклад,  $20 \text{ млн}^{-1}$  або  $10 \text{ млн}^{-1}$ . Оскільки межа чутливості електрохімічних датчиків становить близько 1 мільярдної частки (ppb; мікрограмів/кг), верхня межа концентрації для іона, придатного для використання у маркувальній композиції, є достатньо високою для забезпечення надійного визначення концентрації іона у незміненому матеріалі.

В оптимальному варіанті всі іони, які мають концентрацію близько 1 ppb або вище у стандартній морській воді, є придатними як потенційні маркери у контексті даного винаходу. Електроди серійного виробництва зазвичай здатні визначати такі низькі концентрації без необхідності у попередньому концентруванні зразків (яке, звичайно, також є можливим варіантом у важких випадках, при застосуванні одного з відомих спеціалістам у даній галузі способів, до яких належать випарювання або накопичення/упарювання).

Маркувальна композиція може включати принаймні одну сіль із групи, яка включає неорганічну або органічну сіль. Вибраний іон може бути неорганічним або органічним аніон або катіоном. У разі рідкого продукту маркувальну композицію в оптимальному варіанті вибирають таким чином, щоб вона була повністю розчинною в продукті.

Зокрема, вищезгаданий іон може бути аніоном, вибраним із групи, до якої належать фторид, хлорид, бромід, йодид, борат, карбонат, нітрат, фосфат, сульфат та селенат, або аніоном, вибраним із групи аніонів, до якої належать аніони формули  $[\text{M}_x\text{O}_y(\text{OH})_z]^{n-}$ , де М є довільним хімічним елементом періодичної системи, і  $x$ ,  $y$ ,  $z$  та  $n$  є додатними цілими числами, і  $x$  є більшим або дорівнює 1. Прийнятними іонами також є аніони карбонової  $\text{RCO}_2^-$  та сульфенової  $\text{RSO}_3^-$  кислоти, де R є органічним залишком або воднем.

Іон також може бути катіоном, вибраним з групи, яка включає амоній(+), літій(+), натрій(+), калій(+), рубідій(+), цезій(+), магній(2+), кальцій(2+), стронцій(2+), барій (2+), залізо (2+/3+), кобальт(2+), нікель(2+), мідь(2+) а цинк(2+), або катіоном, вибраним із групи, яка складається з катіонів формули  $[\text{M}_x\text{O}_y(\text{OH})_z]^{n+}$ , де М є довільним хімічним елементом періодичної системи, і  $x$ ,  $y$ ,  $z$  та  $n$  є додатними цілими числами, і  $x$  є більшим або дорівнює 1. Іншими придатними катіонами є складні катіони, такі як амоній(+) та органічні похідні амонію  $\text{NR}_4^+$ , де R є органічним залишком або воднем.

Типова маркувальна композиція може включати від трьох до чотирьох іонів у чітко визначеному співвідношенні. Застосовуючи співвідношення різних іонів, отримують достатню кількість комбінацій для багатьох маркувальних кодів.

Мінімальна 3-разова надлишкова концентрація доданого іона в маркованому продукті порівняно з концентрацією в немаркованому продукті або матеріалі забезпечує достатньо велику різницю для перевищення значення стандартних відхилень застосованих способів вимірювання. Надлишок концентрації іона в оптимальному варіанті може становити принаймні п'ятиразову або, краще, принаймні восьмиразову концентрацію іона у немаркованому продукті або матеріалі.

Концентрацію маркувальної композиції або іонів, які містяться у маркувальній композиції, відповідно, яку додають до немаркованого продукту, визначають або шляхом вимірювання, або шляхом розрахунку на основі доданої кількості, і зберігають у відповідному місці на зразок бази даних, звітів про випуск продукції і т. ін. Еталонні значення також можуть додаватися безпосередньо на ярликах продуктів у формі коду, який зчитується з метою автентифікації.

Спосіб маркування згідно з даним винаходом є особливо придатним для маркування масових продуктів, призначених для людей або тварин, зокрема, продуктів, вибраних із групи продуктів, до яких належать спиртні напої, парфуми, косметичні продукти та фармацевтичні препарати.

Спосіб ідентифікації автентичності матеріалу, зокрема, матеріалу, який було марковано згідно зі способом, описаним вище, включає етапи:

а) забезпечення еталонних значень принаймні одного іона, який міститься у маркувальній композиції, яку було додано до матеріалу;

б) вимірювання за допомогою датчика окремої концентрації принаймні одного іона у матеріалі, який підлягає ідентифікації, причому датчик є здатним вимірювати окремі значення концентрації іонної сполуки; і

в) порівняння виміряного значення з принаймні одним еталонним значенням і відображення результату порівняння.

Еталонні значення або надаються уповноваженому персоналові виробником продукту, який маркував цей продукт, або ж еталонні значення вже є доступними у формі коду, наприклад, є нанесеними на тару для маркованого матеріалу. Крім цих способів, існують також інші відомі спеціалістам способи забезпечення контрольних даних.

Вищезгадане вимірювання на вищезгаданому маркованому масовому матеріалі в оптимальному варіанті здійснюють на місці, під час перевірки, з застосуванням електрохімічного датчика, в оптимальному варіанті - іон-селективного електрода, або мультиіонного селективного електрода, або іон-селективного польового транзистора. Така перевірка на місці дозволяє швидко перевіряти рідкий товар, застосовуючи невеликий ручний інструмент, що живиться від батарейки, і який можна пронести до будь-якого місця. Датчик, який при цьому застосовують, здатен вимірювати окремі значення концентрації іонних компонентів, які містяться в композиції, і давати перший. Ідентифікацію автентичності та справжнього походження маркованих продуктів в оптимальному варіанті здійснюють за допомогою електрохімічних способів, які є відомими спеціалістам у даній галузі. Відповідне обладнання є невеликим, переносним і може майже відразу видавати дані концентрації для вибраного іона за допомогою відповідного датчика. До придатних датчиків належать іон-селективні електроди, мультиіонні селективні електроди, іон-селективні польові транзистори і т. ін., які виробляються серійно.

Як уже було сказано, в основу винаходу покладено здатність до вимірювання концентрації [M] маркуючого іона на місці за допомогою селективного електрода. Такі селективні електроди є відомими серед спеціалістів у даній галузі, і їх можна отримати від багатьох постачальників для великої кількості іонів та молекул. Під час вимірювання електрод є частиною електрохімічного елемента, включаючи контрольний електрод (який дає стандартний потенціал), робочий електрод (який є селективним електродом) та електроліт (яким є рідина, яку піддають аналізу).

Електрохімічний елемент задовольняє умовам рівняння Нернста, яке співвідносить виміряну різницю електричних потенціалів  $\Delta E$  з потрібною концентрацією [M] в електроліті:

$$AE = \Delta E_{ref} - 0,059 \cdot \log[M],$$

як відомо спеціалістам у даній галузі.

Іон-селективні електроди широко застосовують для оцінки водних розчинів в аналізі зовнішнього середовища (як на місці, так і в лабораторних умовах), у виробництві продуктів харчування та напоїв, а також у біомедицині та фармацевтичній галузях. Такі електроди є придатними для аніонів  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , та катіонів  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ . Також існують селективні електроди, придатні для певних двовалентних іонів, таких як  $Ca^{++}$  та  $Cu^{++}$ .

Оскільки принципи їх роботи є відомими й зрозумілими, іон-селективні електроди можуть бути передбачені спеціально для певного іона. Існує три основні типи селективних електродів: а) на основі скляної мембрани (для  $H^+$ , рН електрода); б) на основі мембрани з нерозчинної неорганічної солі (наприклад,  $ZnS$  є вибірково чутливим до іонів  $Zn^{2+}$  та  $S^{2-}$ ); і в) на основі іонообмінних або комплексоутворюючих смол. Знаючи нерозчинну сіль певного іона або селективний комплексоутворювач для нього, таким чином, завжди можна одержати селективний електрод. Принцип роботи селективного електрода дуже добре описано й пояснено в публікації "Electrochemical Methods" (Eds.: A. Bard and L.R. Faulkner, Wiley and Sons, 1980).

Незважаючи на рекомендації про виключне застосування іон-селективних електродів у водних розчинах, авторами несподівано було виявлено, що іон-селективні електроди надійно спрацьовують у спиртних напоях, які містять 50% етанолу, а також у парфумах, які містять до 63% етанолу, за умови дотримання певної обережності під час та після вимірювань.

Ще одним придатним електрохімічним датчиком для визначення автентичності та справжності маркованих продуктів у галузі винаходу є іон-селективний польовий транзистор (ISFET). Цей тип технології забезпечує переваги датчика, виготовленого з застосуванням традиційної технології напівпровідників, дозволяючи досягати високого рівня комплектації та мініатюризації датчиків.

В основі робочого принципу ISFET, описаного у US4816118 та посиланнях авторів даного винаходу, лежить утворення заряду на затворі транзистора MOSFET. Для цього транзистор MOSFET, виготовлений стандартним способом CMOS, має електрично "вільно плаваючий" затвор, який вкривають смолою або неорганічною сполукою, здатною селективно взаємодіяти з заданими іонами або молекулами, певною мірою адсорбуючи їх. Адсорбовані іони з розчину створюють електричне поле на затворі MOSFET, в результаті чого змінюється протікання струму через канал MOSFET, яке є мірою концентрації заданого іона або молекули в розчині. Вимірювання здійснюють, застосовуючи стандартний контрольний електрод, як у разі ISE. Виробники ISE, такі як SENTEK Ltd. (Великобританія), пропонують датчики Комбінація-ISE, у яких контрольний електрод уже є включеним у датчик. Цей тип пристрою забезпечує такі переваги з огляду на застосування для перевірок на місці:

- Не вимагається додаткового контрольного електрода → компактна система
- Ідеальний варіант для некваліфікованих операторів
- Не вимагається розчину для наповнення електрода
- Практично не ламається

- Може триматися в сухому стані протягом тривалого часу
- Тривалий термін служби
- Відносно низька вартість

Комбіновані електроди також можна отримати від інших постачальників, включаючи Metrohm, Analytical Sensors Inc. або Jenway.

З зазначених причин перевагу віддають вищезгаданому типові іонних датчиків. Однак, стандартні ISE-датчики також можуть застосовуватися для втілення даного винаходу, за наявності також контрольного електрода.

Додатково до етапу перевірки на місці спосіб також може включати стаціонарне лабораторне підтвердження щодо підозрілого зразка, взятого під час перевірки на місці. Стаціонарний лабораторний аналіз здійснюють, застосовуючи високоточний аналітичний спосіб, який вибирають із групи способів, до яких належить атомно-абсорбційна спектроскопія (AAS), іонообмінна хроматографія (IC) і мас-спектрометрія (MS) та їх комбінації. Усі ці способи є відомими спеціалістам у галузі аналітичної хімії й не потребують окремого опису.

Межа чутливості іонообмінної хроматографії (IC) у водних зразках для звичайних іонів, таких як фторид, хлорид, нітрит, нітрат, сульфат, літій, натрій, амоній та калій, лежить у діапазоні мільйонних частин (ppm) при застосуванні детекторів провідності на спільному виході. На певних типах колонок також застосовують способи попереднього концентрування, тобто, зразок накопичується вгорі колонки за першої групи умов (до яких зазвичай належать вибір розчинника та температури) і мігрують (відокремлюються) за другої групи умов, збільшуючи чутливість до рівня мільярдних частин (ppb). Відповідне обладнання можна придбати від Metrohm, Dionex та інших фірм. Є сподівання, що майбутнє переносне обладнання для іонообмінної хроматографії ще більше підвищить можливості описаного авторами способу маркування та автентифікації.

У першому варіанті виконання даного винаходу очищений спиртний напій, який має концентрацію етилового спирту від 20 до 60 % за об'ємом, мітять маркувальною композицією, яка включає іонні маркери. Основним компонентом напою є вода. Оптимальною маркувальною композицією в цьому разі є неорганічна сіль або комбінація неорганічних солей, яка містить різні іони.

Таким чином, оптимальні іони вибирають із групи, яка включає фториди, хлориди, броміди, йодиди, нітрати, сульфати, фосфати, натрій, калій, магній, кальцій та стронцій, або їх суміш. Ці іони трапляються у природі в мінеральній та в морській воді. Стосовно кількості маркера, який додають, слід чітко дотримуватися місцевого законодавства і не перевищувати максимально допустимого рівня вищезгаданих іонів у питній воді.

У процесі виробництва очищені спиртні напої зазвичай розводять, або після перегонки, або після етапу витримування. Це здійснюють шляхом додавання питної (джерельної) води для досягнення потрібного відсотка етилового спирту (наприклад, 40 %) Таким чином, передбачається, що готовий спиртний напій, який піддають маркуванню, вже містить деякі звичайні іони, присутні у воді, якою їх розводять. З цієї причини важливо проаналізувати природний вміст іонів в алкогольному продукті перед маркуванням для того, щоб вибрати найбільш прийнятний іон-маркер або комбінацію іонів-маркерів. Природна присутність іонів у продукті, який підлягає маркуванню, на перший погляд, є чинником, який утруднює здійснення маркування згідно з даним винаходом. Однак, насправді вона дозволяє, в комбінації з належно вибраним іоном-маркером або групою іонів-маркерів, поліпшити міцність маркувальної системи, оскільки вже присутні іони можуть утворювати складову частину маркування або можуть приховувати його.

Іонну маркувальну композицію додають у невеликій пропорції, від сотень мільйонних частин (ppm) до 0,1 мільйонної частини. З іонної(их) солі (солей) спочатку, але не обов'язково, приготують водний розчин, тобто "концентрований" або вихідний розчин, який може містити до 10 % твердої речовини. Вищезгаданий вихідний розчин після цього вводять у рідину, яку піддають маркуванню, для досягнення належного рівня концентрації іонів. Кількість маркера(ів), присутня в алкогольному напої, в оптимальному варіанті становить від 50 до 0,01 млн<sup>-1</sup>. У ще кращому варіанті кількість маркера становить від 5 до 0,5 млн<sup>-1</sup>.

Маркований продукт тепер може бути перевірений інспекторами на місці для підтвердження автентичності та справжності продукту або його можливої фальсифікації. Найкращим способом її виконання є застосування переносних потенціометричних електрохімічних іон-селективних електродних (ISE) датчиків, які дозволяють здійснювати швидко й вибірково виявлення слідових кількостей іонів, присутніх в електроліті.

Стосовно першого варіанта виконання даного винаходу спосіб маркування та/або ідентифікації автентичності масового матеріалу включає такі етапи:

- Визначення природного вмісту іонів в алкогольному напої для запропонованого маркера.
- Маркування у продукті алкогольного напою принаймні однією іонною сполукою на рівні мільйонних частин.
- Перевірка на місці для визначення справжності продукту, який є предметом торгівлі, або, у відповідному разі, рівня його фальсифікації з застосуванням переносного чутливого елемента, такого як електрохімічний датчик, або переносного хроматографічного обладнання, наприклад, для іонообмінної хроматографії.
- Стаціонарне лабораторне дослідження для підтвердження результатів щодо підозрілих зразків та точного визначення рівня їх фальсифікації.

Другий варіант виконання даного винаходу є спрямованим на іонне маркування парфумів. Оптимальною маркувальною композицією в цьому варіанті виконання є сіль або комбінація солей, які містять багато різних іонів. Оскільки парфуми є продуктами, які не є призначеними для внутрішнього споживання, кількість та характер корисних іонів у маркуванні є більшою, ніж у першому варіанті виконання. Однак, при цьому слід чітко дотримуватися відповідного законодавства.

Іонний маркер додають у невеликій пропорції, в межах від сотень мільйонних частин (млн<sup>-1</sup>) до 0,1 мільйонної частини, в оптимальному варіанті - від 500 до 0,1 млн<sup>-1</sup>, у ще кращому варіанті - від 100 до 0,5 млн<sup>-1</sup>. Вищезгадане додавання маркера здійснюють, застосовуючи попередньо приготовлений, більш концентрований вихідний розчин.

Перевірку справжності походження маркованих продуктів здійснюють так само, як описано для першого

варіанта виконання.

У третьому варіанті виконання даного винаходу масовий продукт, який піддають маркуванню, являє собою медикаменти або фармацевтичні інгредієнти, зокрема, у формі таблеток або порошків. Оптимальною маркувальною композицією в цьому варіанті виконання є сіль або комбінація солей, які містять багато різних іонів. Так само, як у попередніх варіантах виконання, типове маркування включає від трьох до чотирьох іонів у чітко визначеному співвідношенні. Завдяки співвідношенню різних іонів, кількість існуючих комбінацій є достатньо великою для створення багатьох кодів маркування.

Оскільки фармацевтичні продукти є призначеними для внутрішнього споживання, слід обережно вибирати характер та кількість іонів, щоб вони були сумісними з точки зору охорони здоров'я і не створювали перешкод та не інгібували терапевтичний ефект головного активного інгредієнта у медикаменті.

Іонну маркувальну композицію додають у невеликій пропорції, від тисяч мільйонних частин ( $\text{млн}^{-1}$ ) до 0,1 мільйонної частини, в оптимальному варіанті - від 1000 до  $0,1 \text{ млн}^{-1}$ , у ще кращому варіанті - від 600 до  $1,0 \text{ млн}^{-1}$ . Вищезгадане додавання маркувальної композиції здійснюють, застосовуючи попередньо приготовлену, відповідним чином концентровану вихідну композицію, в якій іонні маркувальні композиції є попередньо змішаними з фармацевтичним продуктом у концентрації кількох відсотків. Цю вихідну композицію після цього додають до кінцевої фармацевтичної композиції у потрібному співвідношенні, або під час їх вироблення, або у процесі обробки. В альтернативному варіанті розведений розчин маркувальної композиції дозують у фармацевтичний продукт, наприклад, таблетки, на етапі пакування (у блистерні упаковки).

Перевірку здійснюють способом, подібним до описаного в першому варіанті виконання. Однак, оскільки маркований продукт є твердою речовиною, він повинен бути відповідним чином розчинений або диспергований до здійснення будь-яких електрохімічних вимірювань. Різні елементи, з яких складається переносне вимірювальне обладнання, і різні етапи маркування та ідентифікації є подібними до описаних у попередніх варіантах виконання.

Винахід далі детальніше описано за допомогою прикладів та фігур.

Фігури

Фігура 1: схематично представляє спосіб маркування та ідентифікації; і

Фігура 2: показує приклад переносного обладнання для перевірок на місці.

Приклади варіантів виконання

Схематичний огляд способу маркування і визначення автентичності та справжності масового продукту показано на Фігурі 1.

Рівень концентрації іонів, що містяться у продукті, який піддають маркуванню, визначають прийнятними способами. З одержаного таким чином переліку відбирають іони, які трапляються у немаркованому продукті в концентрації, нижчій за  $50 \text{ млн}^{-1}$ . Відповідні солі цих іонів змішують і, таким чином, одержують попередньо підготовлений вихідний розчин або порошок 10.

Попередньо підготовлений вихідний розчин або порошок 10 змішують з масовим продуктом 11, в результаті чого одержують маркований масовий продукт 12. Масовий продукт 12 піддають подальшій обробці та розподілові (не показано).

У більш пізній момент часу розподілені партії випробують для того, щоб з'ясувати, чи вони зберігають свій справжній стан, чи були підроблені або сфальсифіковані. Розподілену партію 20 відбирають і здійснюють аналіз з перевіркою на місці 21, застосовуючи відповідне обладнання. Результат 22 вказує на справжність, підробку або фальсифікацію розподіленої партії.

Якщо результат 22 вказує на будь-який тип маніпуляції з розподіленою партією 20, то зразок забирають на лабораторний аналіз 30 з метою підтвердження результату 22 випробування з перевіркою на місці.

Переносне обладнання для перевірки на місці згідно з Фігурою 2 включає такі компоненти:

- (1) стандартна кювета з маркованим контрольним розчином для еталонування;
- (2) кювета з деіонізованою водою для первісного кондиціонування електрода;
- (3) кювета зі зразком, який підлягає перевірці;
- (4) стенд для датчика(ів);
- (5) комбінований ISE-датчик;
- (6) температурний датчик;
- (7) мілівольтметр з аналого-цифровим перетворювачем; і
- (8) портативний комп'ютер зі спеціальною програмою для аналізу.

Маркований контрольний розчин 1 є контрольним розчином справжнього маркованого спиртного напою. Він міститься у 30 мл кюветі і дозволяє здійснювати належне еталонування датчика. Кювета з деіонізованою водою 2 містить деіонізовану воду з іонним маркером у 30 мл кюветі, яка служить для кондиціонування датчика перед первісним вимірюванням. Кювета зі зразком 3 є 30 мл кюветою, яка містить зразок, який підлягає перевірці. В оптимальному варіанті кювети 1, 2 та 3 є ідентичними і містять однакові об'єми рідини для збільшення точності вимірювання.

Стенд для датчиків 4 призначено для забезпечення однакового, відтворюваного занурення датчиків у кювети. Електрохімічний датчик 5 є комбінованим електрохімічним датчиком ISE, наприклад, на зразок Fluoride directION, який виробляється компанією SENTEK, Braintree, Essex, Великобританія. Його технічні характеристики є такими:

Іон: Фторид ( $\text{F}^-$ )

Нахил: -57 мВ на декаду зміни концентрації

Діапазон: від 0,2 до  $1900 \text{ млн}^{-1}$

Існують аналогічні електроди від того самого постачальника для йодиду (Iodide directION), бромиду, хлориду, натрію(+), калію(+), кальцію(2+), стронцію(2+), міді(2+) та ін.

Температурний датчик 6, такий як термopара, забезпечує інформацію для програми аналізу для компенсації впливу температури при розрахунку значення концентрації на основі вимірюаного електрохімічного потенціалу. Мілівольтметр 7, який вимірює електрохімічний потенціал, в оптимальному варіанті включає

аналого-цифровий перетворювач, такий як Meter-Less ELIT™ комп'ютерний інтерфейс, який дозволяє користувачеві зв'язувати іон-специфічний(і) електрод(и) безпосередньо з будь-яким типом портативного комп'ютера без необхідності застосування традиційного потенціометра або рН-метра. Переносний комп'ютер 8 містить відповідну, спеціально призначену програму аналізу для розрахунку концентрації маркера(ів) у продукті, який піддають перевірці, на основі вимірюваного(их) значення (значень) потенціалу, застосовуючи відповідні фізико-хімічні формули, такі як закон Нернста. Результат може бути представлений або в абсолютних значеннях для особи, яка здійснює перевірку, або як коротке резюме на дисплеї "Справжній / Контрафактний / Фальсифікований".

В альтернативному варіанті переносне обладнання для іонообмінної хроматографії також може застосовуватися для перевірки на місці у відповідних середовищах.

Приклад 1: Маркування комерційного бренді іонами фториду.

Природний вміст іонів у фториді у бренді, який підлягає маркуванню, вимірювали, застосовуючи фторидний іон-селективний електрод, і визначали як нижчий за межу чутливості ( $0,2 \text{ млн}^{-1}$ ) ISE-датчика. Після цього фторид визначали як прийнятний для маркування комерційного бренді.

Концентрований водний вихідний розчин маркувальної композиції приготували шляхом розчинення  $0,1 \text{ \%}$  (об'єм/об'єм) фториду натрію у високоочищеній дистильованій воді.  $0,5 \text{ г}$  вищезгаданого вихідного розчину після цього додавали до  $999,5 \text{ г}$  комерційного бренді для одержання еталонного маркованого бренді, який має концентрацію фториду  $0,5 \text{ млн}^{-1}$ .

Для імітації фальсифікації еталонний маркований бренді потім різною мірою "розводили" немаркованим бренді, утворюючи бренді від А до Е, як можна побачити у Таблиці 2.

Перед початком вимірювань для автентифікації детектор поля активували шляхом занурення фторидного ISE-електрода (SENTEK) на 30 хвилин в  $1 \text{ млн}^{-1}$  водний розчин фториду натрію. Комбінований електрод також під'єднується через аналого-цифровий перетворювач ELIT до портативного комп'ютера. Цей етап активації є необхідним лише у випадках, коли комбінований електрод залишається сухим протягом кількох годин. Фторидні ISE-детектори після цього еталонували, застосовуючи 20 мл еталонного маркованого бренді. Вихідну напругу на комбінованому фторидному ISE-електроді вимірювали через інтерфейс ELIT після занурення комбінованого електрода на 120 сек у контрольний розчин. Цю процедуру повторювали тричі з ретельним промиванням деіонізованою водою та висушуванням між промиваннями. Якщо різниця трьох вимірювань з метою еталонування не виходить за межі  $1\%$ , то еталонування підтверджують, і середній потенціал беруть за еталонне значення для маркованого алкогольного напою.

Після цього вимірювали концентрацію маркера у зразку від А до Е. Комбінований електрод занурюють у 20 мл зразків і знімають показники вихідної напруги через 120 сек. Також вимагається ретельне промивання деіонізованою водою та висушування електрода між зразками. Виміряні значення потенціалу вказуються в Таблиці 2 з відповідним екстрапольованим і розрахованим рівнем концентрації (на основі закону Нернста та еталонних вимірів). Одержані результати після цього порівнюють з теоретичними значеннями.

На основі результатів доходять висновку, що зразок А є справжнім маркованим спиртним напоєм, зразок В є контрафактним спиртним напоєм, і зразки С, D, Е є справжніми маркованими продуктами, які є різною мірою сфальсифікованими. Система перевірки на місці є достатньо точною для виявлення  $10\%$ -го рівня фальсифікації (зразок Е)

Таблиця 2

Бренді	A	B	C	D	E
Концентрація фториду ( $\text{млн}^{-1}$ )	0,5	0,0	0,2	0,3	0,45
Виміряна напруга (мВ) (Поле)	341,25	227,29	317,82	327,66	338,34
Розрах. концентрація ( $\text{млн}^{-1}$ ) (Перевірка на місці)	0,50	0,01	0,20	0,30	0,45
Дані про стан (Перевірка на місці)	*	**	***		***

\*: Справжній;

\*\*: Контрафактний;

\*\*\*: Фальсифікований

Приклад 2: Маркування комерційного віскі іонами йодиду.

Природний вміст іонів у йодиді у віскі, який підлягає маркуванню, вимірювали, застосовуючи йодидний іон-селективний електрод, і визначали як нижчий за межу чутливості ( $0,06 \text{ млн}^{-1}$ ) ISE-датчика. Після цього йодид визначали як прийнятний для маркування комерційного віскі.

Концентрований водний вихідний розчин маркувальної композиції приготували шляхом розчинення  $0,1 \text{ \%}$  (об'єм/об'єм) йодиду калію у високоочищеній дистильованій воді.  $1,0 \text{ г}$  цього вихідного розчину після цього додавали до  $999,0 \text{ г}$  комерційного віскі для одержання еталонного маркованого віскі, який має концентрацію йодиду  $1,0 \text{ млн}^{-1}$ .

Для імітації фальсифікації еталонний маркований віскі потім різною мірою "розводили" немаркованим віскі, утворюючи віскі від А до D, як можна побачити у Таблиці 3.

Перед початком вимірювань для автентифікації комбінований йодидний ISE-електрод (SENTEK Iodide directION) активували шляхом його занурення на 30 хвилин у  $10 \text{ млн}^{-1}$  водний розчин йодиду калію. Комбінований електрод також під'єднується через аналого-цифровий перетворювач ELIT до портативного комп'ютера. Цей етап активації є необхідним лише у випадках, коли комбінований електрод залишається сухим протягом кількох годин.

Йодидні ISE-детектори після цього еталонували, застосовуючи 20 мл еталонного маркованого віскі. Вихідну напругу на комбінованому йодидному ISE-електроді вимірювали через інтерфейс ELIT після

занурення комбінованого електрода у контрольний розчин, перемішування протягом кількох секунд і залишення у стані спокою на 60 сек. Цю процедуру повторювали 5 разів з ретельним швидким промиванням (4 секунди) деіонізованою водою та висушуванням між вимірюваннями. Якщо різниця трьох останніх вимірювань потенціалу не виходить за межі 2%, то еталонування підтверджують, і середній потенціал трьох останніх вимірювань беруть за еталонне значення для маркованого алкогольного напою.

Після цього вимірювали концентрацію маркера у зразках від А до D. Процедуру вимірювання здійснювали, як описано вище для прикладу 1, за винятком того, що показник вихідної напруги знімали через 60 сек. У Таблиці 3 представлено виміряні значення потенціалу разом з відповідними екстрапольованими і розрахованими значеннями рівня концентрації (на основі закону Нернста та еталонних вимірів) та порівняння значень з теоретичними значеннями.

Таблиця 3

Віскі	A	B	C	D
Концентрація йодиду ( $\text{млн}^{-1}$ )	1,0	0,0	0,5	0,9
Виміряна напруга (мВ; поле)	-126,54	-35,02	-94,69	-121,36
Екстрапольоване значення концентрації ( $\text{млн}^{-1}$ ) (Перевірка на місці)	1,02	0,03	0,30	0,83
Дані про стан (Перевірка на місці)	*	**	***	***

\*: Справжній;

\*\*: Контрафактний;

\*\*\*: Фальсифікований

За вищенаведеними результатами перевірки на місці доходять висновку, що зразок А є справжнім маркованим спиртним напоєм, зразок В є контрафактним спиртним напоєм, і зразки С та D є справжніми маркованими продуктами, які є різною мірою сфальсифікованими.

Приклад 3: Маркування комерційного парфуму (одеколону) іонами йодиду.

Природний вміст іонів йодиду в парфумі, який підлягає маркуванню, вимірювали застосовуючи йодидний іон-селективний електрод, і визначали як нижчий за межу чутливості ( $0,06 \text{ млн}^{-1}$ ) ISE-датчика. Після цього йодид визначали як прийнятний для маркування комерційного парфуму.

Концентрований водний вихідний розчин маркувальної композиції приготувляли шляхом розчинення  $0,1 \text{ \%}$  (об'єм/об'єм) йодиду калію у високоочищеній дистильованій воді  $5,0 \text{ г}$  цього вихідного розчину після цього додавали до  $995,0 \text{ г}$  комерційного парфуму для одержання еталонного маркованого одеколону, який має концентрацію йодиду  $5 \text{ млн}^{-1}$ .

Для імітації фальсифікації еталонний маркований парфум потім різною мірою "розводили" немаркованим продуктом, утворюючи парфуми від А до D, як можна побачити у Таблиці 4.

Перед початком вимірювань для автентифікації комбінований йодидний ISE-електрод (SENTEK) активували шляхом його занурення на 30 хвилин у  $10 \text{ млн}^{-1}$  водний розчин йодиду калію й під'єднували через аналого-цифровий перетворювач ELIT до портативного комп'ютера.

Йодидний ISE-детектор еталонували згідно з процедурою еталонування, як описано для прикладу 2, за винятком того, що в даному разі використовували  $20 \text{ мл}$  еталонного маркованого одеколону.

Після цього вимірювали концентрацію маркера у зразках від А до D. Процедура вимірювання була ідентичною описаній для прикладу 2. У Таблиці 4 представлено виміряні значення потенціалу разом з відповідним екстрапольованим і розрахованим рівнем концентрації (на основі закону Нернста та еталонних вимірів) і порівняння значень з теоретичними значеннями.

Таблиця 4

Одеколон	A	B	C	D
Концентрація йодиду ( $\text{млн}^{-1}$ )	5,0	4,0	2,0	0,0
Виміряна напруга (мВ; поле)	167,09	-160,25	-140,69	-38,63
Екстрапольоване значення концентрації ( $\text{млн}^{-1}$ ) (Перевірка на місці)	4,97	3,81	1,77	0,03
Дані про стан (Перевірка на місці)	*	***	***	**

\*: Справжній;

\*\*: Контрафактний;

\*\*\*: Фальсифікований

За вищенаведеними результатами перевірки на місці доходять висновку, що зразок А є справжнім маркованим спиртним продуктом, зразок D є контрафактним спиртним продуктом, і зразки В та С є справжніми маркованими продуктами, які є різною мірою сфальсифікованими.

Приклад 4: Маркування комерційного медикаменту у формі таблетки (парацетамол, ацетамінофен) іонами йодиду та калію.

Природний вміст іонів йодиду та калію в медикаменті у формі таблетки, який підлягає маркуванню, вимірювали, застосовуючи йодидний та калієвий іон-селективний електрод (шляхом "розчинення"  $10 \text{ \%}$  медикаменту у воді). Вміст обох іонів визначали як нижчий за межу чутливості двох ISE-датчиків, тобто  $0,06 \text{ млн}^{-1}$  для йодидного датчика і  $0,04 \text{ млн}^{-1}$  для калієвого датчика. Таким чином, йодид та калій визначали як прийнятні для маркування комерційного медикаменту у формі таблетки.

Вихідний продукт у формі концентрованого порошку, який містив маркувальну композицію, приготувляли

шляхом змішування 1 % (об'єм/об'єм) йодиду калію з комерційними медикаментами у формі таблеток, які попередньо тонко подрібнювали за допомогою пестика та ступки. 0,60 г цього вихідного порошку після цього додавали до 9,40 г комерційних таблеток парацетамолу для одержання еталонного маркованого парацетамолу у формі порошку з концентрацією  $600 \text{ млн}^{-1} \text{ K}^+$  та  $\text{I}^-$ .

Для імітації фальсифікації еталонний маркований медикамент після цього фальсифікували немаркованим порошком парацетамолу, утворюючи медикаменти від А до С, як можна побачити у Таблиці 5.

Перед початком вимірювань для автентифікації комбіновані йодидні та калієві ISE-електроди (SENTEK) активували шляхом їх занурення на 30 хвилин у  $100 \text{ млн}^{-1}$  водний розчин йодиду калію й під'єднували через аналого-цифровий перетворювач ELIT до портативного комп'ютера.

Йодидні та калієві ISE-детектори після цього еталонували, застосовуючи 2,0 г еталонного маркованого порошкового медикаменту, частково "розчиненого" у 18,0 г деіонізованої води. Подальшу процедуру еталонування здійснювали, як описано вище для прикладу 2, за винятком застосування розчину маркованого медикаменту.

Після цього вимірювали концентрацію маркера у зразках від А до С. Комбінований електрод занурюють у розчин, одержаний з 2,0 г порошку парацетамолу, приготовленого з подрібнених таблеток, та 18,0 г деіонізованої води. Вимірювання здійснювали, як описано вище. У Таблиці 5 представлено виміряні значення потенціалу разом з відповідним екстрапольованим і розрахованим рівнем концентрації (на основі закону Нернста та еталонних вимірів) та порівняння значень з теоретичними значеннями.

Таблиця 5

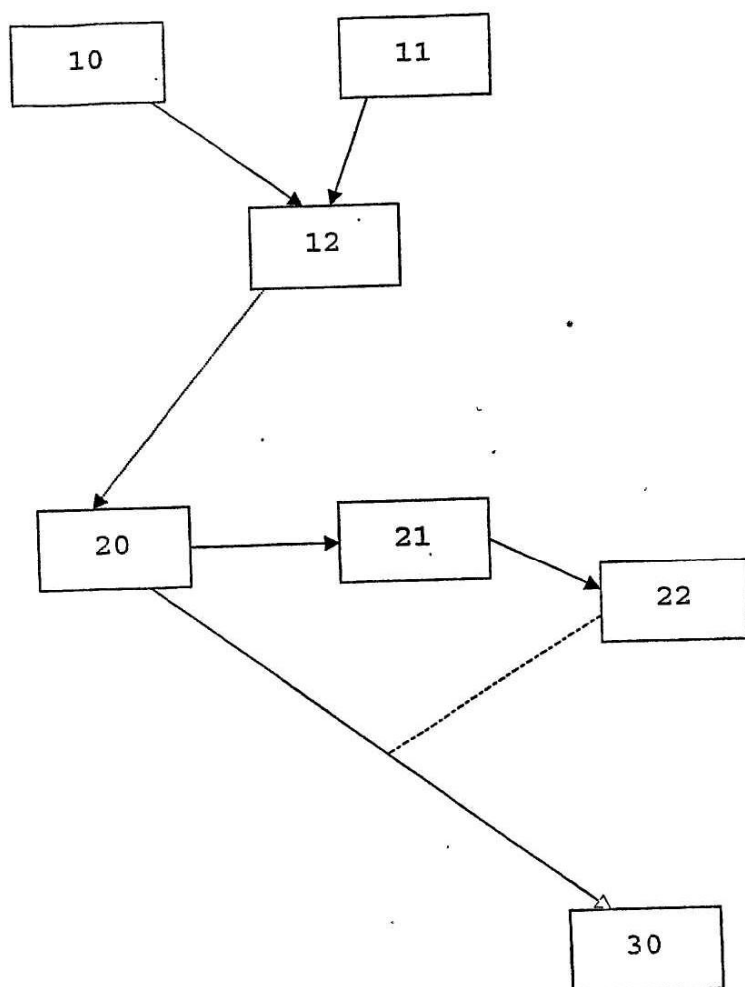
Порошок медикаменту	А	В	С
Концентрація йодиду у розчині ( $\text{млн}^{-1}$ )	60,0	30,0	00,0
Йодидний датчик Виміряна напруга (мВ) (Поле)	-234,16	-213,45	-69,01
Екстрапольоване значення концентрації ( $\text{I}^- \text{ млн}^{-1}$ ) (Перевірка на місці)	59,0	26,3	0,09
Концентрація калію ( $\text{млн}^{-1}$ )	60,0	30,0	0,0
Виміряна напруга (мВ) (Поле)	78,54	50,53	-38,20
Екстрапольоване значення концентрації ( $\text{K}^+ \text{ млн}^{-1}$ ) (Перевірка на місці)	60,1	20,10	0,63
Дані про стан (Перевірка на місці)	G*	A***	C**

\*: Справжній;

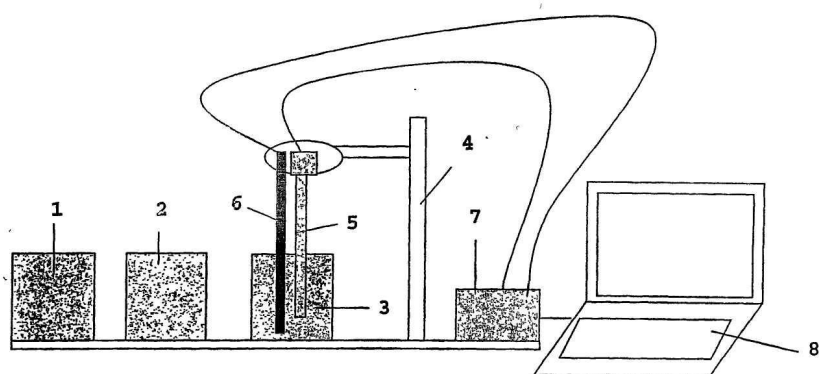
\*\*: Контрафактний;

\*\*\*: Фальсифікований

За вищенаведеними результатами перевірки на місці доходять висновку, що зразок А є справжнім маркованим медикаментом у формі таблетки, зразок С є контрафактним медикаментом, і зразок В є справжнім маркованим продуктом, який є сфальсифікованим на 50% немаркованим продуктом.



Фиг. 1



Фиг. 2