

УДК 543:422

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА, ЦИНКА И МЕДИ В СОКАХ***Н. Д. Щепина, А. С. Алемасова*

Исследованы матричные помехи при прямом атомно-абсорбционном определении Fe, Cu, Zn в соках и разработана ускоренная методика их определения с метрологическими характеристиками, не уступающими стандартной методике.

Ключевые слова: фруктовые соки, атомно-абсорбционный метод анализа, железо, цинк, медь.

Введение. Фруктовые соки и другие напитки являются неотъемлемой частью рациона здорового питания человека. Они богаты витаминами, питательными веществами и микроэлементами, в частности, такими как железо, медь и цинк. Эти элементы являются необходимыми для нормального функционирования организма человека, так как принимают непосредственное участие в обмене веществ. Их недостаток или избыточное количество могут вызвать различные заболевания, поэтому строгий контроль содержания вышеперечисленных элементов в продуктах питания является необходимым. Атомно-абсорбционный метод анализа является одним из основных методов определения железа, цинка и меди в пищевых продуктах и напитках. Многокомпонентная органическая матрица пищевых продуктов негативно влияет на предел обнаружения и на метрологические характеристики методик. В связи с этим необходимо проводить подготовку пробы путем ее минерализации способом сухого или мокрого озоления. Традиционно при анализе фруктовых соков и различных напитков используют длительную и трудоемкую пробоподготовку, которая включает стадии выпаривания, сухого или мокрого озоления и растворения золы в азотной кислоте [1 – 5]. Этот процесс занимает от 3 до 16 часов, что делает практически невозможным применение данной методики в потоковом контроле продукции.

Целью данной работы было исследование матричных помех и способов их устранения при пламенном атомно-абсорбционном определении железа, цинка, меди и разработка ускоренной атомно-абсорбционной методики определения содержания этих элементов в осветленных соках, по своим метрологическим характеристикам не уступающей стандартной методике.

Экспериментальная часть. При прямом атомно-абсорбционном анализе соков высокое содержание углеводов приводит к увеличению вязкости раствора, что снижает скорость поступления раствора в пламенный атомизатор атомно-абсорбционного спектрофотометра. Определяемые элементы связаны в комплексы с органическими кислотами – это затрудняет образование атомного пара и приводит к снижению аналитического сигнала. При увеличении концентрации матрицы в пламени образуется сухой аэрозоль с большим размером частиц, что приводит к затруднению испарения соединений определяемого элемента из крупных частиц.

Согласно химическому составу фруктовых соков [6] одними из их основных компонентов являются моно- и дисахариды, содержание которых может достигать до 30 г/100 мл. Для того, чтобы установить характер и степень матричных влияний на абсорбционность Cu, Fe, Zn в качестве матричных компонентов использовали дисахарид сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ и моносахарид глюкозу $C_6H_{12}O_6$.

Методика работы была следующей: готовили серию растворов сахарозы и глюкозы с содержанием 2,5 г/25 мл и 5 г/25 мл. Аналогичным образом готовили растворы глюкозы. Во все приготовленные растворы вносили аликвоты стандартных растворов определяемых металлов Fe(III), Cu(II), Zn(II). Конечная концентрация металлов в растворе составила (мкг/мл): 4,0; 1,0; 1,0 соответственно. Растворы разбавляли до метки дистиллированной водой и перемешивали. Учитывали холостой опыт.

Измерение проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн-3» в ацетилен-воздушном пламени при разных расходах ацетилена (обедненное и обогащенное пламя) при длине волны и ширине щели монохроматора соответственно для железа – 248,3 нм и 0,1 нм; для цинка – 213,9 нм и 0,5 нм; для меди – 324,7 и 0,1 нм. Величину аналитического сигнала регистрировали в единицах интегральной абсорбции по цифровому интегратору. Полученные данные представлены в табл. 1, в которой введены следующие обозначения: * – расход C_2H_2 составляет 150 л/ч; ** – расход C_2H_2 составляет 90 л/ч; А – абсорбционность определяемых элементов в присутствии добавки моно- или дисахаридов; A_0 – абсорбционность определяемых элементов в безматричных растворах.

Из табл. 1 видно, что глюкоза и сахароза приводят к снижению абсорбционности исследуемых элементов. Депрессирующий эффект более выражен для сахарозы. Причина снижения сигнала состоит в увеличении вязкости раствора, что делает капли аэрозоля кинетически более инертными и влияет на эффективность и скорость распыления исследуемого раствора в пламя. Известно, что скорость распыления раствора в пламя и, следовательно, количество вносимого в единицу времени аэрозоля в аналитическую

Таблица 1

Влияние моно- и дисахаридов на аналитический сигнал Cu, Fe, Zn

Добавка	A/A ₀					
	Fe		Cu		Zn	
	обогащен.* пламя	обеднен.** пламя	обогащен. пламя	обеднен. пламя	обогащен. пламя	обеднен. пламя
Глюкоза 2,5 г/25 мл	0,79	0,88	0,87	0,88	0,79	0,87
Глюкоза 5 г/25 мл	0,67	0,63	0,75	0,77	0,71	0,80
Сахароза 2,5 г/25 мл	0,75	0,72	0,85	0,77	0,98	0,90
Сахароза 5 г/25 мл	0,53	0,57	0,74	0,77	0,89	0,87

зону, определяется формулой Пуазейля и зависит от параметров капилляра (перепад давления по длине капилляра распылителя, радиус и длина капилляра), которые, как правило, постоянны, и от вязкости раствора. С увеличением вязкости раствора скорость его распыления в пламя уменьшается.

Для подтверждения этого была измерена относительная вязкость (ОВ) модельных растворов вискозиметрическим методом при помощи капиллярного вискозиметра Оствальда по стандартной методике [7]. Полученные данные представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2 вязкость исследуемых модельных растворов растет с увеличением концентрации растворенных в растворе сахаридов, а вязкость анализируемого сока выше, чем у раствора с концентрацией сахарозы 2,5 г/25 мл.

Как было указано выше, для устранения влияний органической матрицы применяют методы кислотного разложения проб. Нами было исследовано влияние некоторых кислот, которые добавляют при стандартной процедуре кислотного вскрытия, на величину атомно-абсорбционного сигнала железа, меди и цинка. Были использованы кислоты-окислители (азотная, серная) и кислоты-комплексообразователи (соляная, фосфорная).

Методика исследования была следующей. Готовили серии растворов, для чего в мерные колбы вместимостью 25 мл вносили 12,5 мл исследуемого сока, аликвоты стандартных растворов железа, меди и цинка. Добавляли аликвоты исследуемой кислоты с тем, чтобы ее концентрация варьировалась в пределах от 0 до 5 моль/л. Разбавляли до метки дистиллированной водой. Результаты влияния добавки кислот на абсорбционность Cu, Fe, Zn в матрице яблочного сока представлены в табл. 3, в которой введены следующие обозначения: A₀ – абсорбционность определяемых элементов в матричном растворе (сок) без кислоты; A – абсорбционность определяемых элементов в присутствии добавки кислоты, КД – концентрация добавки (моль/л).

Видно, что разбавленные (с концентрацией ≤ 1 М) соляная и азотная кислоты существенно не влияют на аналитический сигнал железа, цинка и меди, а 5 М кислоты снижают поглощение исследуемых элементов примерно на 35%. Фосфорная кислота в количествах до 0,5 моль/л не влияет на сигнал железа, а при росте концентрации кислоты сигнал железа падает, так как в конденсированной фазе образуется стойкое соединение железа с фосфорной кислотой. Наибольшее депрессирующее влияние на атомно-абсорбционный сигнал железа, меди и цинка оказывает серная кислота. Причиной этого является, вероятно, повышенная вязкость серной кислоты (24,2 мПа·с) по сравнению с растворами элементов в азотной (0,8 мПа·с) и соляной (1,7 мПа·с) кислотах, что приводит к снижению скорости поступления аэрозоля в пламя и уменьшению аналитического сигнала.

Одним из способов снижения матричных помех в атомно-абсорбционном анализе является разбавление раствора (если позволяет предел обнаружения элемента). С другой стороны, в атомно-абсорбционном анализе наблюдается повышение чувствительности определения большинства элементов с введением некоторых органических добавок в анализируемый раствор [8]. Это связано в первую очередь с увеличением дисперсности аэрозоля и возрастанием эффективности распыления раствора из-за изменения плотности, вязкости и поверхностного натяжения раствора. Кроме того, введение органических веществ изменяет состав топливной смеси пламени, смещает ее в восстановительную область, что приводит к сдвигу равновесия ряда химических реакций в пламени.

Таблица 2

Модельный раствор	ОВ × 10 ⁻³ , Па·с
Раствор глюкозы, 2,5 г/25 мл	1,26
Раствор сахарозы, 2,5 г/25 мл	1,28
Раствор глюкозы, 5 г/25 мл	1,62
Раствор сахарозы, 5 г/25 мл	1,82
Сок яблочный осветленный	1,45

Таблица 3

Добавка	КД	A/A ₀		
		Fe	Cu	Zn
Азотная кислота	0,5	0,97	0,98	0,98
	1	0,92	0,92	0,92
	5	0,74	0,65	0,65
Соляная кислота	0,5	0,96	0,97	0,96
	1	0,91	0,92	0,91
	5	0,60	0,64	0,60
Фосфорная кислота	0,5	0,95	0,97	0,98
	1	0,80	0,85	0,87
	5	0,50	0,65	0,70
Серная кислота	0,5	0,91	0,89	0,88
	1	0,75	0,74	0,72
	5	0,40	0,42	0,48

С целью устранения матричных помех нами было исследовано влияние органических добавок на абсорбционность определяемых металлов при их определении во фруктовых соках. В качестве модифицирующих добавок использовали этиловый и изопропиловый спирты, ацетон. При выборе органических растворителей учитывали безопасность, стоимость, распространенность, растворимость в воде.

Методика исследования была следующей. Готовили серии растворов, для чего в мерные колбы вместимостью 25 мл вносили 12,5 мл исследуемого сока, аликвоты стандартных растворов железа, меди и цинка, аликвоту 10 мл одного из органических растворителей (что соответствует 40% содержанию). До метки разбавляли дистиллированной водой. Полученные растворы использовали для измерения аналитического сигнала железа, меди и цинка. Результаты измерений влияния добавки органических растворителей (40 % об.) на абсорбционность

Cu, Fe, Zn в матрице яблочного сока представлены в табл. 4, в которой: A_0 – абсорбционность определяемых элементов в матричном растворе (сок) без добавки реактива; A – абсорбционность определяемых элементов в присутствии добавки органического растворителя.

Таблица 4

Добавка	Физические свойства растворителей (при T = 20°C) [9]		A/A ₀		
	T _{кип.} , °C	η, мПа·с	Fe	Cu	Zn
Изопропанол	82,4	2,39	0,85	0,90	0,95
Этанол	78,2	1,20	1,1	1,1	1,1
Ацетон	56,2	0,32	1,6	1,6	1,7

Видно, что в отличие от кислот, органические растворители наоборот увеличивают поглощение всех исследуемых элементов. Из данных табл. 3 и 4 видно, что сигналы определяемых элементов увеличиваются в ряду неорганические кислоты - спирты – кетоны. Вероятно, это связано с тем, что органические вещества, вводимые в пламя, способны образовывать комплексы с определяемыми элементами (сольваты). Десольватация протекает быстрее, чем дегидратация и значительно лучше происходит для кетонов и эфиров, чем для спиртов и кислот. Из спиртов наименее эффективным является изопропиловый спирт. А наиболее эффективной добавкой является ацетон. Кроме того, из результатов, представленных в табл. 4, явно прослеживается зависимость эффективности добавки от вязкости раствора и температуры кипения. Видно, что у самой эффективной добавки – ацетона наименьшая величина вязкости раствора и самая низкая температура кипения.

Все проведенные исследования стали основой для разработки новой ускоренной атомно-абсорбционной методики определения Cu, Fe, Zn во фруктовых соках. Суть методики заключается в непосредственном определении биогенных металлов из пробы сока с добавлением к ней 40 % ацетона без предварительной длительной пробоподготовки методом сухой или мокрой минерализации.

Аликвоты сока объемом 12,5 мл вносили в мерные колбы емкостью 25 мл, добавляли 10 мл ацетона, разбавляли до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Градуировочный раствор готовили методом добавок. Абсорбционный сигнал определяемых элементов измеряли в воздушно-ацетиленовом пламени в оптимальных условиях. Проверку правильности результатов определения железа, меди и цинка проводили сравнением с результатами определения этих элементов по стандартной методике, предусматривающей разрушение органических веществ пробы при нагревании с азотной концентрированной кислотой с добавлением пероксида водорода по ГОСТ [1]. Результаты определения содержания Fe, Cu, Zn во фруктовых соках (n=5; P=0,95) представлены в табл. 5.

Таблица 5

Объект исследований, технические условия, производитель	Определяемый элемент	Найдено			
		атомно-абсорбционным методом по разработанной методике		атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 26929-94 после мокрой минерализации [1]	
		$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, мг/кг	S _r	$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, мг/кг	S _r
Сок яблочный. ТУУ15.322430008.033:2005 ООО«Сандора»	Fe	0,72 ± 0,04	0,045	0,71 ± 0,06	0,071
	Cu	0,26 ± 0,02	0,054	0,25 ± 0,03	0,11
	Zn	0,19 ± 0,02	0,079	0,17 ± 0,03	0,12
Сок вишневый. ТУУ31168558.002-2000 ООО «Регион»	Fe	0,75 ± 0,04	0,043	0,74 ± 0,06	0,067
	Cu	0,30 ± 0,02	0,047	0,29 ± 0,03	0,082
	Zn	0,15 ± 0,01	0,047	0,14 ± 0,02	0,11

Сравнение полученных данных по F-и t-критерию свидетельствует, что результаты, полученные разными методами, принадлежат одной выборке и разница результатов статистически незначима. Разработанная ускоренная методика прямого пламенного атомно-абсорбционного определения железа, цинка и меди в соках позволяет значительно сократить время анализа при сохранении метрологических характеристик воспроизводимости, исключить использование большого количества концентрированных кислот.

Выводы. Таким образом, исследовано влияние различных кислот и органических растворителей на определение железа, цинка, меди. Показаны преимущества ацетона в качестве органической добавки при определении железа, цинка и меди в соках. Разработана прямая, без предварительной минерализации, ускоренная методика пламенного атомно-абсорбционного определения железа, цинка, меди в соках.

РЕЗЮМЕ

Досліджено матричні впливи при прямому атомно-абсорбційному визначенні Fe, Cu, Zn в соках та розроблено прискорену методику їх визначення з метрологічними характеристиками, що не поступаються стандартній методиці.

Ключові слова: фруктові соки, атомно-абсорбційний метод аналізу, залізо, цинк, мідь.

SUMMARY

The matrix influences at Fe, Zn Cu direct atomic absorption determination in juices were investigated and accelerated technique of their determination with metrological characteristics that are not inferior to those of standard technique was developed.

Keywords: fruit juices, atomic absorption method of analysis, iron, zinc, and copper.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: ГОСТ 26929-94. – [Дата введения 1996-01-01]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2008. – 16 с. – (Межгосударственный стандарт).
2. Okeri H.A. Determination of trace metals presence in drinking water and fruit juice in Benin City, Nigeria / H.A. Okeri, A.C. Mmeremikwu, A.N. Ifeadi // Journal of Applied Biosciences. – 2009. - Vol. 13. – P. 700-702.
3. Krejpcio Z. Safety of Fresh Fruits and Juices Available on the Polish Market as Determined by Heavy Metal Residues / Z. Krejpcio, S. Sionkowski, J. Bartela // Polish Journal of Environmental Studies. – 2005. – Vol. 14, No 6. – P. 877-881.
4. Stafilov T. Atomic Absorption Spectrometry in wine analysis / T. Stafilov, I. Karadjova // Macedonian Journal of Chemistry and Cemical Engineering. – 2009. – Vol. 28, No 1. – P. 17-31.
5. Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 243 с.
6. Шобингер У. Фруктовые и овощные соки: научные основы и технологии / У. Шобингер; [пер. с нем. под общ. научн. ред. А.Ю. Колеснова, Н.Ф. Берестеня, А.В. Орещенко]. – СПб: Профессия, 2004. – 640 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / [ред. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Назаров В.В. и др.]. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
8. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Пупышев А.А. – М.: Техносфера, 2009. – 782 с.
9. Краткий справочник химика / [сост. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.; ред. Пилипенко А.Т.]. – К.: Наукова думка, 1987. – 830 с.

Поступила в редакцию 27.01.2012 г.