

## ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОННО-АНІОННОГО СКЛАДУ

**В.КОВАЛЬЧУК**,  
кандидат технічних наук  
**С.ОЛІЙНИК**,  
старший науковий співробітник  
**О.НИКИТЮК**,  
кандидат сільськогосподарських наук, професор  
**Т.ОПАНАСЮК**,  
науковий співробітник  
**С.ОЛІЙНИЧУК**,  
доктор технічних наук  
ДНУ "УкрНДІспиртбіопрод"

Існують різні аналітичні методи, які використовують для оцінювання якості води та напоїв: фотометричні, хроматографічні, електрохімічні, рентгенофлуоресцентні.

Методи газової хроматографії (ГХ) та рідинної хроматографії (РХ) дають змогу за короткий час проводити розділення, ідентифікацію та кількісне визначення складу складних систем. Умови застосування методів газової та рідинної хроматографії обмежуються вимогами, що пред'являються до проби в кожному з цих аналітичних методів. Крім того, ці методи мають певні недоліки (трудомісткі, затратні) за необхідності швидкого й ефективного дослідження полярних та іоногенних зразків, особливо тих, що мають високу основність. Для їх дослідження краще застосовувати метод капілярного електрофорезу. За допомогою цього методу можливо розділити як іони малих молекул, так і крупних міцелярних і полімерних сполук.

**Капілярний електрофорез не потребує специфічних насосів високого тиску, необхідних для рідинної хроматографії**, має значно меншу витрату високоочищених розчинників, об'єми проби становлять до 100 мкл. Відсутність твердого сорбенту в капілярі виключає можливість його "старіння", хімічної та фізичної деструкції та неспецифічного зв'язування з ним компонентів проби.

Електрофореграма — це послідовність піків, за якими, як і в хроматограмі, можна ідентифікувати й кількісно визначати конкретну сполуку.

Оскільки сполуки, що визначають, різні за своїми хімічними властивостями й можуть бути у вигляді аніонів, катіонів і незаряджених молекул, то ми провели дослідження по встановленню факторів оптимізування визначення катіонно-аніонного складу води вихідної і підготовленої, горілок, лікєро-горілочаних і безалкогольних напоїв за допомогою системи капілярного електрофорезу "Капель". Факторами оптимізування були: склад буферного розчину, рН, температура, присутність та концентрація органічного модифікатора, а також підбір оптимальних умов детектування.

Метод визначення масової концентрації катіонів ґрунтується на розподіленні катіонів: амонію,

### води питної та підготовленої, алкогольних та безалкогольних напоїв капілярно-електрофоретичним методом

калію, натрію, магнію, кальцію внаслідок їх неоднакової рухомості (швидкості) в процесі міграції по кварцовому капіляру в електричному полі дією електричного поля з подальшою реєстрацією різниці оптичного поглинання електроліту та катіона в ультрафіолетовій ділянці спектра.

Ідентифікацію і кількісне визначення масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію проводили методом реєстрування ультрафіолетового поглинання на довжині хвилі 254 нм, використовуючи хроматний електроліт як фонний.

**Протягом останніх років значно додалося підприємств, що виробляють лікєро-горілочану та безалкогольну продукцію, розширився також асортимент води питної фасованої й напоїв. Чинні методи дослідження горілок, горілок особливих спрямовані на виявлення мікродомішок, що вносяться із спиртом, але не враховують іонного складу горілок і горілок особливих, який визначається складом підготовленої води й іншими інгредієнтами напоїв. Однак ці домішки іонного характеру істотно впливають на якість та стійкість готової продукції.**

**Під час визначення масової концентрації катіонів до складу провідного електроліту вводили поглинаючий катіон бензimidазолу в означеній концентрації, яка забезпечує необхідну оптичну густину вихідного розчину.** Провідний електроліт готували на основі винної кислоти, аніони якої мають малу рухливість, і тому збільшують опір електроліту, а співвідношення кислоти та основи добирали так, щоб було досягнуто необхідного компромісу між тривалістю аналізу та величиною струму.

При електрофорезі катіони реєструються у послідовності, яка визначається їх електричною рухливістю. На рис. 1 представлено електрофореграму визначення катіонів. У процесі дослідження природної та підготовленої води, лікєро-горілочаних та безалкогольних напоїв можуть спостерігатися додаткові піки, що належать іншим катіонам, наприклад, катіонам марганцю та заліза.

Встановлено, що діапазон визначення масових концентрацій амонію, калію, натрію, магнію, кальцію становить від 0,5 до 50, магнію — від 0,25 до 25 мг/дм<sup>3</sup>.

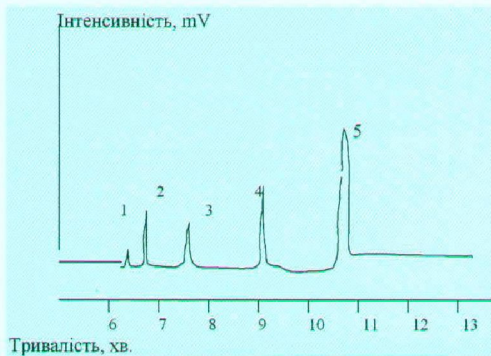


Рис. 1. Електрофореграма градувального розчину катіонів: 1 — амоній; 2 — калій; 3 — натрій; 4 — магній; 5 — кальцій.

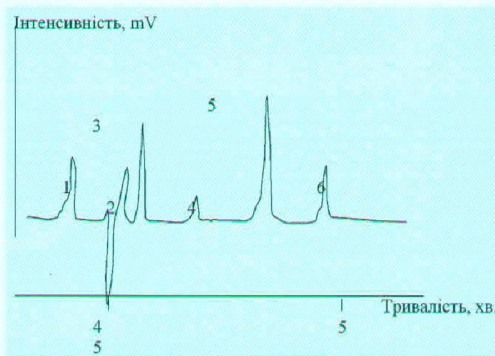


Рис. 2. Електрофореграма градувального розчину аніонів: 1 — хлорид; 2 — нітрит; 3 — сульфат; 4 — нітрат; 5 — фторид; 6 — фосфат.

Значення нормативів контролю характеристик похибки визначення масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію наведено в табл. 1.

**Для визначення масової концентрації аніонів встановлюється джерело високої напруги негативної полярності.** Тоді електрод на вхідному кінці капіляра буде катодом, а електрод вихідного кінця — анодом, а аніони мігруватимуть до вихідного кінця, тобто до детектора.

Метод визначення масової концентрації аніонів ґрунтується на розподіленні аніонів: фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів внаслідок їх неоднакової рухомості (швидкості) в процесі міграції по кварцовому капіляру в електроліті під дією електричного поля з подальшим реєструванням різниці оптичного поглинання електроліту та аніона в ультрафіолетовій ділянці спектра.

Ідентифікацію і кількісне визначення масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів проводили методом

реєстрування ультрафіолетового поглинання на довжині хвилі 254 нм, використовуючи хроматний електроліт як фоновий.

На рис. 2 представлено електрофореграму визначення аніонів.

Діапазон визначення масових концентрацій хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів без розбавлення та концентрування проби становить від 0,5 до 50,0 мг/дм<sup>3</sup>, масової концентрації фторидів без розбавлення та концентрування проби — від 0,25 до 25,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Значення нормативів контролювання характеристик похибки визначення масової концентрації хлоридів, нітритів, сульфатів, нітратів, фторидів, фосфатів наведено у табл. 2.

Визначення масової концентрації катіонів та аніонів за допомогою капілярного електрофорезу були апробовані під час досліджень води питної, мінеральної, підготовленої та розроблено і затверджено:

Нормативи контролю характеристик похибки визначення масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію

Таблиця 1.

Назва катіону	Діапазон вимірювання масової концентрації, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив контролю, %		
		збіжності, (d <sub>n</sub> )	відтворюваності, (D <sub>n</sub> )	межа похибки, K <sub>n</sub>
Амоній	від 0,5 до 5,0 включно	± 15	± 20	± 15
	вище 5 до 25,0 включно	± 10	± 15	± 10
Калій-іон	від 0,5 до 2,0 включно	± 15	± 20	± 15
	вище 10,0 до 200,0 включно	± 10	± 15	± 10
Натрій-іон	від 0,5 до 2,0 включно	± 15	± 20	± 15
	вище 2,0 до 100,0 включно	± 10	± 15	± 10
Магній-іон	вище 0,5 до 10,0 включно	± 15	± 25	± 15
	вище 10,0 до 50,0 включно	± 10	± 15	± 10
Кальцій-іон	від 0,5 до 50,0 включно	± 15	± 20	± 15
	вище 50,0 до 500 включно	± 10	± 15	± 10

Примітка. n — кількість паралельних випробувань проби

Нормативи контролю характеристик похибки визначення масової концентрації хлоридів, нітритів, сульфатів, нітратів, фторидів, фосфатів

Таблиця 2.

Назва аніона	Діапазон вимірювання масової концентрації, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив контролю, %		
		збіжності, (d <sub>n</sub> )	відтворюваності, (D <sub>n</sub> )	межі сумарної похибки, K <sub>n</sub> , P=0,95
Хлорид	понад 0,5 до 10,0 включно	± 15	± 20	± 20
	понад 10,0 до 50,0 включно	± 5	± 10	± 10
Нітрит	понад 0,5 до 5,0 включно	± 20	± 25	± 20
	понад 5,0 до 50,0 включно	± 10	± 15	± 10
Сульфат	понад 0,5 до 25,0 включно	± 15	± 20	± 15
	понад 25 до 50,0 включно	± 10	± 15	± 10
Нітрат	понад 0,5 до 5,0 включно	± 15	± 20	± 15
	понад 5,0 до 50,0 включно	± 10	± 15	± 10
Фторид	понад 0,25 до 1,0 включно	± 15	± 25	± 20
	понад 1,0 до 25,0 включно	± 10	± 15	± 10
Фосфат	понад 0,5 до 50,0 включно	± 10	± 15	± 10

Примітка. n — кількість паралельних випробувань проби

- стандартом організацій України СОУ 15.9-37-238:2005 "Вода підготовлена для лікєро-горілкового виробництва. Методи визначення катіонів та аніонів";
- національним стандартом ДСТУ 4932:2008 "Горілки і горілки особливі. Визначення масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів методом капілярного електрофорезу";
- національним стандартом ДСТУ 4801:2007

"Горілки і горілки особливі. Визначення масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію методом капілярного електрофорезу".

**Застосування капілярно-електрофоретичного методу дає змогу проводити комплексні дослідження катіонно-аніонного складу води, горілок, горілок особливих, лікєро-горілчанних і безалкогольних напоїв, що впливають на вибір напрямків підвищення якості та стійкості напоїв, а також забезпечення надійності їх ідентифікації.** ■

#### Список літератури.

1. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. *Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза "Капель"* — Спб.: ТОВ "Веда", 2006. — 212 с.
2. Помазанов В.В., Петров А.П. *Проблеми контролю якості та безпеки алкогольної продукції.// Партнери и конкуренти.* — 1999. — №2, — с. 22-26.
3. Арбузов В.Н., Савчук С.А., Алешкин Б.М., Фролова И.В. *Комплексное применение методик для определения подлинности водок.// Партнери и конкуренти.* — 2001. — №8 — с. 22-25
4. Волщук А.М. *Руководство по капиллярному электрофорезу.* — М.: ЦНИИТЭИТракторсельхозмаш, 1996. — 232 с.
5. Heiger D., Herold M., Grimm R. *Applications of the HP3DCapillary Electrophoresis System.* — Germany.: — Hewlett-Packard Company, — 1996. — 84 с.
6. Heiger D. *High Performance Capillary Electrophoresis — an introduction.* — Germany.: — Hewlett-Packard Company, — 1992. — 136 с.
7. Ковальчук В.П., Олійник С.І., Олійнічук С.Т., Резвіна Л.М., Опанасюк Т.І. *Застосування методу капілярного електрофорезу для контролю якості води та напоїв. Тези доповідей I міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні напрями розвитку технології алкогольних і безалкогольних напоїв" 16-17 травня 2006 р.* — К.: ІПДО НУХТ, 2006 — с. 22-27.
8. СОУ 15.9-37-238:2005 *Вода підготовлена для лікєро-горілкового виробництва. Методи визначення катіонів та аніонів.* — Київ: — Мінагрополітики України, — 2006. — 26 с.
9. ДСТУ 4932:2008 *Горілки і горілки особливі. Визначення масової концентрації фторидів, хлоридів, нітритів, нітратів, фосфатів, сульфатів методом капілярного електрофорезу.* — Київ: — Держспоживстандарт України, — 2010. — 10 с. 10. ДСТУ 4801:2007 *Горілки і горілки особливі. Визначення масової концентрації амонію, калію, натрію, магнію, кальцію методом капілярного електрофорезу.* — Київ: — Держспоживстандарт України, — 2008. — 10 с.