

УДК 543.064:543.42:541.183

ТВЕРДОФАЗНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПИЩЕВЫХ ОБЪЕКТАХ¹

© 2004 г. Е. Е. Костенко, М. Й. Шгокало

Национальный университет пищевых технологий

04033 Украина, Киев, ул. Владимирская, 68

Поступила в редакцию 25.09.2003 г., после доработки 24.03.2004 г.

Изучено комплексобразование ряда токсичных элементов с красителями кислотного и основного типов в твердой фазе. Полученные результаты использованы для разработки новых методик определения микроколичеств этих металлов в пищевых продуктах и питьевой воде.

Загрязнение объектов окружающей среды тяжелыми металлами относится к наиболее опасным его видам. В связи с этим очевидна необходимость разработки новых чувствительных, селективных и экспрессных методов определения микроколичеств токсичных металлов.

Среди многих можно назвать такой гибридный метод, позволяющий сочетать сорбционное концентрирование и последующее фотометрическое определение в фазе сорбента, как твердофазная спектрофотометрия (ТФС). Метод эффективен при определении Cu, Pb, Zn, Fe(III), Cd, Hg, Sn(IV), содержание которых обязательно контролируют, например, в пищевых продуктах [1].

В литературе имеются сведения о фотометрическом определении указанных элементов как в растворе, так и в фазе полимерных сорбентов, модифицированных различными реагентами [2–16]. Однако отсутствуют данные о комплексобразовании таких “твердофазных реагентов” (ТФР), как производные хромотроповой кислоты – АВ-17 × 8, трифенилметановые кислотные красители – АВ-17 × 8, родаминовые, цианиновые и трифенилметановые красители основного типа – КУ-2 × 8.

Цель работы – изучение комплексобразования этих ТФР с указанными металлами и разработка новых методик их ТФС-определения, а также пополнение банка данных о составе и устойчивости образующихся комплексов в фазе сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Исходные 0.1 М растворы нитратов Cu, Pb, Zn, Fe, Hg готовили растворением точных навесок солей в 1 М растворе HNO₃; 0.1 М растворы хлоридов кадмия и олова – растворением навесок в 0.1 М HCl. Растворы солей Cu, Pb, Zn и Cd стандартизовали комплексонометрически; рас-

творы солей олова, ртути – иодометрически; железа – дихроматометрически. Рабочие 1 × 10⁻³ М растворы солей изучаемых элементов готовили разбавлением исходных растворов 1 М HNO₃ или 1 М HCl.

Растворы металлохромных индикаторов 1 × 10⁻³ М: арсеназо III (АРС), кислотного хромтемносинего К (КХТС), сульфоназо III (СФАЗ); 2-(4'-сульфобензолазо) хромотроповой кислоты (СПАДНС), ксиленолового оранжевого (КО), метилтимолового синего (МТС), пирокатехинового фиолетового (ПКФ), хромазуrola S (ХАС), эриохромцианина РС (ЭХЦ) готовили растворением точных навесок химически чистых препаратов в воде, эриохромового черного ЕТ-00 (ЭХЧ) – в водно-этанольной смеси (1 : 1); основных красителей бриллиантового зеленого (БЗ), кристаллического фиолетового (КФ), малахитового зеленого (МЗ), метилового фиолетового (МФ), родамина С (РС), родамина бЖ (РБЖ), астразонового розового 2С (АР2С), астрафлорксина (АФ), основного синего К (ОСК) – в ацетоне.

В работе использовали кондиционные ионообменники АВ-17 × 8 и КУ-2 × 8 зернением 0.5 мм, которые готовили к работе по стандартным методикам [17].

Аппаратура. Оптическую плотность твердых концентратов измеряли на СФ-46 и КФК-3 (*l* = 0.1 см) при λ_{опт} относительно АВ-17 × 8-Cl и КУ-2 × 8-N; кислотность контролировали на иономере И-160.

Спектры светопоглощения снимали на спектрофотометре SPECORD UV VIS, диффузного отражения – SPECORD M 40, ИК-спектры – NEXUS фирмы NICOLET.

Методика эксперимента. Подготовленные АВ-17 × 8-Cl, АВ-17 × 8-ОН и КУ-2 × 8-N модифицировали водными растворами химически чистых АРС, КХТС, СФАЗ, СПАДНС, КО, ПКФ, МТС, ЭХЦ, ХАС; водно-этанольным раствором

¹ По материалам доклада на международном форуме “Аналитика и аналитики” (Воронеж, 2003 г.)

ЭХЧ в случае анионообменника и ацетоновыми растворами БЗ, КФ, МЗ, МФ, РС, Р6Ж, АР2С, АФ, ОСК в случае катионообменника из расчета $\approx 0.01-0.03$ г реагента на 1 г полимерного ионита; перемешивали 30 мин на магнитной мешалке. Затем модифицированные сорбенты отфильтровывали, промывали водой и высушивали до воздушно-сухого состояния перед работой. Полученные ТФР длительное время хранятся под водой в плотно закрытых склянках.

Сорбцию красителей ионитами АВ-17 \times 8-С1(ОН) и КУ-2 \times 8-Н стандартного типа и элементов посредством ТФР изучали в статических условиях, используя навески по 0.3 г. Содержание модификатора в сорбенте определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности исходного раствора при 460 нм (КО, МТС), 480 нм (ПКФ), 520 нм (СПАДНС, ЭХЦ R, ХАС), 540 нм (АРС, КХТС, ЭХЧ, АР2С), 560 нм (РС, Р6Ж, АФ), 580 нм (СФАЗ, МФ), 600 нм (КФ), 620 нм (МЗ, ОСК), 640 нм (БЗ).

Концентрацию меди и железа определяли в равновесных растворах спектрофотометрически в соответствии с работами [6, 8], свинца, кадмия, ртути, олова, цинка – полярографически (полярограф ПУ-01), а в фазе сорбента по разработанным методикам, информация о которых представлена ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Способ получения твердофазных реагентов. Изучение условий сорбции кислотных красителей, в молекулах которых находятся одна (ЭХЧ, ПКФ, МТС, КО, ЭХЦ, ХАС), две (АРС, КХТС) или три (СПАДНС, СФАЗ) сульфогруппы, показывает, что во всех случаях реагенты сорбируются анионообменником как анионы. То есть получение модифицированных сорбентов значительно проще синтеза, например, полистиролазоарсеназо [7].

Установлено, что условия сорбции красителей практически одинаковы [3].

Изучая условия сорбции, рассматривали влияние различных сред на полноту и скорость модифицирования АВ-17 \times 8-ОН (С1). С этой целью использовали 0.1 М и 1.0 М растворы NaCl, KNO₃, Na₂SO₄, этанол, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид. Установлено, что из органических растворителей сорбция идет очень плохо; из водно-этанольных и водно-ацетоновых – медленно и незначительно. В случае водных растворов солей различных концентраций наилучшие результаты были получены для 0.1 М NaCl и NaNO₃. Но поскольку ни по скорости, ни по количеству сорбируемого модификатора из 0.1 М раствора NaCl и NaNO₃ результаты практически не отличаются от сорбции из водных растворов, во всех случаях использовали последний вариант.

Ионообменный характер сорбции модификаторов подтверждается увеличением pH жидкой фазы в случае АВ-17 \times 8-ОН и наличием С1-ионов при меркуриметрическом контроле этой фазы в случае АВ-17 \times 8-С1.

Красители десорбируются 6 М HNO₃, HCl, H₂SO₄ и щелочами и не десорбируются органическими растворителями.

В случае основных красителей взаимодействие модификатора с КУ-2 \times 8-Н происходит также по ионообменному механизму за счет сульфогрупп полимерной матрицы и хлорида красителя.

Выбор КО, МТС, ПКФ, ХАС, ЭХЦ, АРС, КХТС, СФАЗ, СПАДНС, ЭХЧ, БЗ, КФ, МЗ, МФ, РС, Р6Ж, АР2С, АФ, ОСК обусловлен наличием в литературе данных о хороших аналитических характеристиках комплексов указанных реагентов с ионами изучаемых металлов в растворе [9–13, 16, 18]. Поэтому логично было предположить, что эти реагенты при использовании в роли модификаторов также продемонстрируют свои лучшие свойства.

Химико-аналитические свойства полученных твердофазных реагентов исследованы на примере взаимодействия их с ионами Cu, Pb, Zn, Fe(III), Cd, Hg(II), Sn(IV).

Сравнительный анализ результатов фотометрического определения различных металлов в виде их бинарных комплексов с реагентами в растворе и результатов изучения соответствующих твердофазных (ТФ) систем [2–16, 18] показывает, что оптимальные условия комплексообразования в обоих случаях близки по ряду параметров. Поэтому при выборе ТФ-систем для изучения и последующего использования для разработки новых методик ТФС определения микроколичеств тяжелых металлов вначале рассматривали имеющиеся в литературе данные о фотометрическом определении этих элементов в виде комплексов с планируемыми реагентами-модификаторами в растворе, а при отсутствии такой информации необходимые системы изучали. На основании полученных данных выбирали ТФ-системы.

В качестве примера в табл. 1 представлена информация по условиям комплексообразования меди, свинца, железа со СФАЗ, СПАДНС, ПКФ, КО и ХАС в растворе и приведены данные о некоторых свойствах этих комплексов.

Рассматривая химизм комплексообразования во всех твердофазных системах, после определения оптимальных условий этого взаимодействия устанавливали молярное соотношение компонентов в комплексах.

Для этого сравнивали спектры поглощения исследуемых комплексов в растворе и в фазе сорбента. Совпадение максимумов свидетельствовало об идентичности состава в обоих случаях.

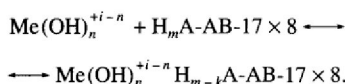
Таблица 1. Условия комплексообразования в системах Ме–кислотный краситель и некоторые свойства этих комплексов в растворе

Ме	Реагент	Условия комплексообразования (рН; λ_{\max} ; $\lambda_{\text{опт}}$)	$\epsilon \times 10^{-4}$	Ме : А, $\lg \beta$ при $\mu = 0.01$
Cu(II)	СФАЗ	5–7; 600; 620	5.6	1 : 1, 4.47 ± 0.03
Cu(II)	СПАДНС	7–8.5; 580; 580	1.0	1 : 1, 4.50 ± 0.04
Pb(II)	СФАЗ	3–6.5; 650; 700	4.8	1 : 1, 3.73 ± 0.05 [16]
Cu(II)	ПКФ	5–7; 9.3; 640*	–	1 : 1, $\lg \beta = 16.5$ [10]; 2 : 1, $\lg \beta_1 = 6.4$ [19]
Pb(II)	ПКФ	5–6; 600*	–	1 : 1, $\lg \beta = 13.3$, $\lg \beta_1 = 8.7$ [19]
Fe(III)	КО	1–1.5; 550*	2.66	1 : 1, $\lg \beta = 5.7$ [19]
Fe(III)	XAS	5.4–6.2; 575*	3.22	1 : 1, $\lg \beta = 15.6$ [19]; 2 : 1, $\lg \beta = 20.2$ [20]

* $\lambda_{\text{опт}}$, нм.**Таблица 2.** Условия комплексообразования в твердофазных системах Ме– H_mA – $AB-17 \times 8$ и некоторые свойства комплексов

Система	Условия образования	Комплекс, $\lg \beta$
Cu–APC	рН 6–7, $\tau =$ сутки, $\lambda_{\max} = 600$ нм	CuH_4A ; 6.78 ± 0.02
Cu–KXTC	рН 9–11, $\tau =$ сутки, $\lambda_{\max} = 600$ нм, $\lambda_{\text{опт}} = 680$ нм	$Cu(OH)H_2A$; 4.64 ± 0.04
Cu–СФАЗ	рН 5–7, $\tau = 20$ мин, $\lambda_{\max} = 600$ нм, $\lambda_{\text{опт}} = 620$ нм	CuH_2A ; 5.28 ± 0.03
Cu–СПАДНС	рН 5–11, $\tau = 2$ ч, $\lambda_{\text{опт}} = 580$ нм	$CuHA$; 4.21 ± 0.20
Pb–APC	рН 3, $\tau = 20$ мин, $\lambda_{\max} = 600$ нм, $\lambda_{\text{опт}} = 680$ нм	PbH_4A ; 6.99 ± 0.03
Cu–КО	рН 5–11, $\tau =$ сутки, $\lambda_{\text{опт}} = 640$ нм	CuH_3A ; 4.52 ± 0.05
Cu–ПКФ	рН 5–9, $\tau = 20$ мин, $\lambda_{\text{опт}} = 660$ нм	CuH_2A ; 5.14 ± 0.08
Pb–ПКФ	рН 5–7, $\tau = 20$ мин, $\lambda_{\text{опт}} = 680$ нм	PbH_2A ; 4.64 ± 0.06
Fe–КО	рН 3–5, $\tau = 20$ мин, $\lambda_{\text{опт}} = 600$ нм	FeH_2A ; 5.39 ± 0.05
Fe–XAS	рН 3–7, $\tau = 12$ ч, $\lambda_{\text{опт}} = 620$ нм	$FeHA$; 5.58 ± 0.07

Далее для бинарных твердофазных систем с участием кислотных красителей определяли характеристики устойчивости комплексов.



Поскольку установлено, что на комплексообразование металлов с реагентами влияет полимерная матрица сорбента [3], рассчитывать константу устойчивости, очевидно, некорректно. Поэтому находили условные константы устойчивости по следующей схеме [21, 22]:

$$\beta_{\text{усл}} = \frac{[Me(OH)_n^{+i-n} H_{m-k}A-AB-17 \times 8]}{[Me(OH)_n^{+i-n}][H_mA-AB-17 \times 8]}.$$

Обозначим $[Me(OH)_n^{+i-n}]$ как c_{Me} ; $[H_mA-AB-17 \times 8]$ как c_L и $[Me(OH)_n^{+i-n} H_{m-k}A-AB-17 \times 8]$ как c_K . Тогда $c_{Me}^c = (c_{Me}^0 - c_{Me}^p)V/m$ – концентрация сор-

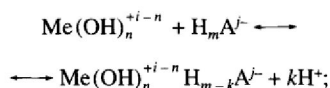
бирванного металла, моль/г; c_{Me}^0 – исходная концентрация соли Ме, М; c_{Me}^p – концентрация Ме в жидкой фазе после сорбции, М; V – объем, из которого проводилось концентрирование (50 мл); m_c – навеска сорбента (0.3 г); c_L^0/m – общая концентрация реагента в пересчете на массу сорбента; $c_L^0 - \text{const}$; c_{Me}^k – количество координированного Ме, ммоль/1 ммоль лиганда – находили графической интерполяцией по изотерме сорбции $c_{Me}^c/c_L - c_{Me}^0/c_L$, учитывая соотношение компонентов в комплексе. Исследования показали, что $c_{Me}^0 : c_L = 1 : 1$, тогда $c_{Me}^k = 1 - c_{Me}^p$. В табл. 2 представлены условия образования твердофазных комплексов, соотношение компонентов и условные константы устойчивости.

В случае образования твердофазных систем с участием основных красителей учитывали образование разнолигандных комплексов по следующей схеме:

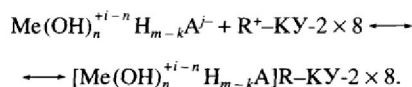
Таблица 3. Условия комплексообразования в твердофазных системах (MeA)–R–КУ-2–8 и некоторые свойства комплексов

Система	pH	τ, мин	Состав комплекса	lgβ	λ, нм
Pb–Арс–БЗ	5–7	20	(PbH ₄ A)–R	4.50 ± 0.03	640
Cu–Арс–БЗ	6–7	20	[CuH ₄ A]–R	4.51 ± 0.05	640
Cu–БТС–ОСК	5–7	20	(CuHA)–R	4.75 ± 0.03	680
Hg–БТС–РС	5	20	[Hg(OH)HA]–R	4.85 ± 0.04	600
Hg–Арс–МФ	7	20	[Hg(OH)H ₃ A]–R	3.48 ± 0.05	520
Sn–Арс–МФ	7	20	[Sn(OH) ₃ H ₅ A]–R	3.30 ± 0.06	520
Cu–Арс–РС	7	20	[CuH ₄ A]–R	4.45 ± 0.05	620
Fe–БТС–АФ	7	20	[Fe(OH) ₂ HA]–R	4.39 ± 0.07	600
Zn–Арс–ОСК	5	20	(ZnH ₄ A)–R	3.42 ± 0.05	650
Cd–Арс–ОСК	5	20	(CdH ₄ A)–R	4.35 ± 0.06	600

1 стадия (в растворе):



2 стадия (в фазе сорбента):



Если обозначить: $\text{Me(OH)}_n^{+i-n} \text{H}_{m-k}\text{A}^{j-}$ как MeA;

R–КУ-2 × 8 как R; $[\text{Me(OH)}_n^{+i-n} \text{H}_{m-k}\text{A}] \text{R--КУ-2} \times 8$ как (MeA)R; H_mA – кислотный краситель; R – твердофазный основной краситель, то условная константа устойчивости будет иметь вид:

$$\beta_{\text{усл}} = \frac{[(\text{MeA})\text{R}]}{[\text{MeA}][\text{R}]}$$

Далее аналогично предыдущему случаю: $c_{\text{MeA}}^c = (c_{\text{MeA}}^0 - c_{\text{MeA}}^p)V/m$ – концентрация сорбированного MeA, моль/г; c_{MeA}^0 – исходная концентрация комплекса MeA (из данных по изучению комплексообразования в системе MeA в растворе – $c_{\text{MeA}} = c_{\text{Me}}\Delta A/\Delta A_{\text{max}}$), М; c_{MeA}^p – концентрация MeA в жидкой фазе после сорбции (находим фотометрически по градуировочному графику), М; V – объем, из которого проводилось концентрирование (50 мл); m – навеска сорбента (0.3 г); c_L^0/m – общая концентрация основного красителя в пересчете на массу сорбента; c_{MeA}^k – количество координированного MeA, ммоль на 1 ммоль лиганда (R) – графической интерполяцией по изотерме сорбции $c_{\text{MeA}}^c/c_L^0 - c_{\text{MeA}}^p/c_L^0$ при $c_{\text{MeA}}^0 : R = n$; $c_{\text{MeA}}^{\text{св}} =$

$= n - c_{\text{MeA}}^k$. Исследования показали, что одна молекула бинарного MeA присоединяется к одному координационному центру ТФР за счет электростатического притяжения. Результаты представлены в табл. 3.

Форму, в виде которой металлы предположительно координируются с кислотными красителями в твердой фазе, устанавливали, рассчитывая долю каждой из них в равновесном растворе, из которого ведется концентрирование, учитывая константы гидролиза металла.

$$c_{\text{Me}} = [\text{Me}^{i+}] + [\text{Me(OH)}^{+i-1}] + \dots + [\text{Me(OH)}_n^{+i-n}].$$

Сравнение условий комплексообразования и данных по составу и устойчивости изученных систем показывает, что ионы Cu, Pb, Zn, Hg, Cd, Fe образуют с производными хромотроповой кислоты окрашенные комплексы средней прочности как в растворе, так и в фазе сорбента. Условия комплексообразования практически совпадают, хотя в некоторых случаях наблюдается расширение интервала pH (система Cu–СПАДНС–АВ-17 × 8). Это, очевидно, можно объяснить однотипным взаимодействием центрального иона-комплексообразователя с функционально-аналитическими группами (замещение иона H⁺ в фенольной оксигруппе и координация с азогруппой, находящейся в орто-положении к оксигруппе, с образованием 6-членного цикла).

Для трифенилметановых красителей как в растворе, так и в фазе сорбента, в ряде случаев (Cu–ПКФ, Pb–ПКФ) наблюдается образование более устойчивых комплексов с теми же металлами, чем с производными хромотроповой кислоты. Условия образования, как и в предыдущем случае, совпадают для комплексообразования в растворе и в фазе сорбента, что, очевидно, объясняется образованием устойчивых 5-членных циклов металлов с функционально-аналитическими группами красителя (замещение ионов водорода в феноль-

Таблица 4. Метрологические характеристики методик определения некоторых тяжелых металлов в виде их бинарных комплексов с кислотными твердофазными красителями

Me	Твердофазный реагент	$C_{мин}$, мкг/мл	Влияние мешающих ионов	Объект анализа	Диапазон линейности ГГ, $n \times 10^5$, М
Pb(II)	Арс-АВ-17 × 8	0.04	Zn, Hg, As(III) 1 : 100; Sn(II), Fe(III), Cd, Cu 1 : 1; щ.з.э. 1 : 10	Модельная смесь	0.04–4.4
Fe(III)	Тот же	0.56	Sn(IV) 1 : 1; Cu, Pb, Zn, Hg 1 : 100; Cd, щ.з.э. 1 : 500	То же	1–2
Cu(II)	СФАЗ-АВ-17 × 8	0.13	Zn, Cd, щ.з.э., 1 : 100; Pb, Fe(III), Sn(IV), Hg 1 : 1	Стандартные растворы	0.2–6.4
Hg(II)	Тот же	2.00	Sn(IV) 1 : 1; Fe(III), Cd, Pb 1 : 100; Zn, Cd 1 : 500; щ.з.э. 1 : 1000	Пищевые продукты, модельная смесь	1–2
Cu(II)	СПАДНС-АВ-17 × 8	0.006	Pb, Fe(III), Cd, Sn(IV), Hg, Zn 1 : 100; щ.з.э. 1 : 1000	Пищевые продукты, вода, сплавы	0.01–3.2
Zr(IV)	ЭХЧ-АВ-17 × 8	0.009	Co, Pb, Fe(III), Zn, Cr(III), Cu, Ti(IV), Sr, Al, Mg, Hf 1 : 1000	Сплав	0.02–2

Таблица 5. Метрологические характеристики методик определения некоторых тяжелых металлов в виде их твердофазных ионных ассоциатов (объекты анализа – пищевые продукты, модельные смеси, вода, сплавы, химические реагенты)

Me	Кислотный краситель	Твердофазный реагент	$C_{мин}$, мкг/мл	Влияние мешающих ионов	Диапазон линейности ГГ, $n \times 10^5$, М
Pb(II)	Арс	БЗ-КУ-2 × 8	0.1	Cu 1 : 10; Fe(III) 1 : 1; Cd, Zn 1 : 200; Hg, Sn(IV) 1 : 50; щ.з.э. 1 : 500	0.2–2
Cu(II)	Арс	Тот же	0.001	Pb 1 : 10; Fe(III) 1 : 1; Cd, Zn 1 : 200; Hg, Sn(IV) 1 : 50; щ.з.э. 1 : 500	0.01–3.2
Cu(II)	БТС	ОСК-КУ-2 × 8	0.003	Pb, Cd 1 : 50; Zn, Sn(IV) 1 : 100; Fe(III) 1 : 10; Cd 1 : 50; Hg 1 : 20; щ.з.э. 1 : 500	0.01–3.2
Cd(II)	Арс	Тот же	0.001	Zn 1 : 10; Fe(III) 1 : 5; Cu, Hg 1 : 50; Pb 1 : 100; Sn(IV) 1 : 150; щ.з.э. 1 : 200	0.01–1
Hg(II)	БТС	РС-КУ-2 × 8	0.0025	Cu 1 : 1; Pb 1 : 10; Zn 1 : 20; Fe(III) 1 : 5; Sn(IV) 1 : 50; Cd 1 : 100; щ.з.э. 1 : 200	0.01–2
Cu(II)	Арс	Тот же	0.2	Pb, Zn, Hg 1 : 20; Fe(III) 1 : 5; Cd, Sn(IV) 1 : 10; щ.з.э. 1 : 100	0.2–3.2

ной оксигруппе и образование координационной связи с атомом кислорода хиноидного кольца). Одновременное же присутствие в твердофазной системе кислотного и основного красителей, участвующих в образовании разнолигандного ионного ассоциата, влечет за собой усложнение пространственной структуры твердофазной системы и увеличение энергетических затрат на образование подобного комплекса, что приводит к некоторому снижению устойчивости образующихся соединений.

Аналитическое использование твердофазных реагентов. Разработаны новые высокочувствительные и селективные методики определения микроколичеств ряда токсичных металлов в различ-

ных объектах. В табл. 4 и 5 приведены метрологические характеристики разработанных методик.

В качестве объектов анализа использованы пищевые продукты и питьевая вода. Пробоотбор и пробоподготовку осуществляли в соответствии с ГОСТами [23]. Чувствительность методики позволяет отбирать на анализ 2–5 г проб пищевых продуктов. Результаты таких определений приведены в табл. 6 и 7.

Видно, что разработанные методики по чувствительности, а в ряде случаев и по селективности не уступают стандартным, дают возможность осуществлять эксперимент в условиях лабораторий пищевых предприятий, не используя сложное дорогостоящее оборудование.

Таблица 6. Результаты определения некоторых токсичных металлов в пищевых объектах предлагаемым (А) и полярографическим (Б) методами

Me	Введено Me, мкг/л	Найдено (А), мкг/л	Объект анализа; $m_{\text{образца}}$	Система; метод	Найдено (Б), мкг/л
Cu(II)	–	4.0 ± 0.2	Полисолодовый экстракт; 2 г	Cu–Арс; ТФС	4.2 ± 0.2
	6	10.2 ± 0.3			10.3 ± 0.3
	12	16.0 ± 0.3			15.0 ± 0.3
	18	22.6 ± 0.2			23.0 ± 0.3
Cu(II)	–	0.76 ± 0.04	Кукурузные хлопья	Cu–Арс; фотометр.	0.70 ± 0.05
	0.80	1.60 ± 0.06	Гречневые палочки		1.56 ± 0.03
	–	0.51 ± 0.06			0.48 ± 0.08
	0.50	1.00 ± 0.05	Гороховые палочки; 2 г		1.10 ± 0.03
	–	0.26 ± 0.08			0.30 ± 0.05
0.20	0.50 ± 0.06		0.45 ± 0.03		
Pb(II)	0.10	0.12 ± 0.03	Полисолодовый экстракт; 10–25 г	Pb–Арс–БЗ; ТФС	0.10 ± 0.02
	0.05	0.06 ± 0.02			0.07 ± 0.02
Zn(II)	–	4.0 ± 0.1	Полисолодовый экстракт	Zn–Арс–ОСК; ТФС	3.5 ± 0.2
	4	8.2 ± 0.2	Молоко, Сыворотка	Zn–Арс–ОСК; ТФС	7.9 ± 0.4
	–	0.5 ± 0.03			0.49 ± 0.02
	0.5	1.2 ± 0.02			1.00 ± 0.03
	–	0.32 ± 0.05	Молоко цельное; 2 г	Zn–Арс–ОСК	0.35 ± 0.02
0.3	0.60 ± 0.03			0.63 ± 0.03	
Sn(IV)	–	10.0 ± 0.5	Молоко сгущенное; 2 г	Sn–СФАЗ; ТФС	12.0 ± 0.5
	10	21.0 ± 0.3			22.0 ± 0.4
Hg(II)	–	0.05 ± 0.01	Рыба; 5–25 г	Hg–СФАЗ; ТФС	0.06 ± 0.01
	0.05	0.10 ± 0.02			0.11 ± 0.01

Таблица 7. Результаты определения некоторых токсичных металлов в питьевой воде предлагаемым (А) и полярографическим (Б) методами. Объем анализируемых проб воды – 1 л

Me	Введено Me, мкг/л	Найдено (А), мкг/л	Метод	Система	Найдено (Б), мкг/л
Pb(II)	–	4.8 ± 0.02	Экстракционно-фотометрический	Pb–СФАЗ	5.0 ± 0.03
	5.0	10.0 ± 0.03			10.2 ± 0.03
	50.0	55.0 ± 0.08			54.8 ± 0.06
Cd(II)	–	1.0 ± 0.01	ТФС	Cd–Арс–ОСК	0.9 ± 0.04
	1.0	1.8 ± 0.02			2.0 ± 0.03
Cu(II)	–	5.8 ± 0.03	Тот же	Cu–Арс–БЗ	6.0 ± 0.02
	5.0	11.0 ± 0.04			10.8 ± 0.04
Cu(II)	–	5.5 ± 0.04	Тот же	Cu–БТС–ОСК	6.0 ± 0.05
	5.0	10.6 ± 0.05			11.0 ± 0.03

В качестве примера приведена методика определения меди в питьевой воде (Киев) методом “введено–найдено”.

Отбирают две пробы питьевой воды объемом по 1.5 л. В одну из проб вводят точно известное количество раствора соли меди. Затем каждую из

проб делят на три части по 500 мл. В первую порцию 500 мл анализируемой воды помещают 0.3 г свежеприготовленного твердофазного реагента СПАДНС–АВ–17 × 8 (рН образцов находится в пределах оптимального интервала кислотности для данной методики), перемешивают на магнитной мешалке 15–20 мин, затем гранулы отделяют

Таблица 8. Результаты определения меди в водопроводной питьевой воде (г. Киев)

Пробы	Введено Cu, мкг	Найдено ТФС-методом, мкг/л	Найдено поляро- графически после выпаривания, мкг/л
1	—	6.0 ± 0.5	6.1 ± 0.4
2	6.4	12.5 ± 0.1	12.6 ± 0.2
3	10.00	16.2 ± 0.2	16.05 ± 0.05
4	20.00	26.00 ± 0.05	26.10 ± 0.03

пипеткой, переносят в следующую такую же порцию анализируемой воды и проводят аналогичные операции. Эксперимент повторяют еще раз. Затем предыдущие две порции воды присоединяют к последней, содержащей твердый концентрат, и оставляют на 2 ч. Затем гранулы отделяют, помещают в кювету с $l = 0.1$ см и измеряют оптическую плотность при 640 нм относительно СПАДНС-АВ-17 × 8 в соответствии с рекомендацией [7]. В случае массовых анализов оптическую плотность серии проб можно измерять на следующие сутки.

Результаты определения приведены в табл. 8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. Сан ПиН 4-123-4089-86. М.: Минздрав СССР, 1986. С. 11.
2. Костенко Е. Е. // Наукові праці УДУХТ. 2001. № 9. С. 41.
3. Костенко Е. Е. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 719.
4. Брыкина Г. Д., Крысина Л. С., Иванов В. М. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 9. С. 1547.
5. Брыкина Г. Д., Марченко Д. Ю., Шпигун О. А. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 484.
6. Костенко Е. Е., Ковбаса В. М., Бутенко В. М., Кабан О. П. // Наукові праці УДУХТ. 2001. № 12. С. 38.
7. Мясоєдова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. С. 31.
8. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. Л.: Химия, 1968. С. 364.
9. Полянский Н. Г. Аналитическая химия свинца. М.: Наука, 1986, 352 с.
10. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Аналитическая химия меди. М.: Наука, 1990, 274 с.
11. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975, 193 с.
12. Шербов Д. П., Матвеев М. А. Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973, 249 с.
13. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филипова Л. М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974, 224 с.
14. Костенко Е. Е. / Пат. 41839 А – Опубл. 17.09.2001. Бюл. № 8.
15. Костенко Е. Е. / Пат. 41219 А – Опубл. 15.08.2001. Бюл. № 7.
16. Костенко Е. Е., Христиансен М. Г., Бутенко Е. Н. // Химия и технология воды. 2002. № 6. С. 324.
17. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1968, 279 с.
18. Балог Й. С. Автореф. докт. дисс. Одесса: Ф-Х НИИ, 1993.
19. Бишоп П. Индикаторы. М.: Мир, 1979. Ч. 1. 398 с.
20. Тихонов В. Н. // Журн. аналит. химии. Т. 37. № 11. С. 1960.
21. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Зайцев В. Н. // Журн. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 10. С. 2579.
22. Холин Ю. В., Зайцев В. Н., Донская Н. Д. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. В. 6. С. 1569.
23. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов. ГОСТ 26929-86. М.: Минздрав СССР, 1986. С. 3.

Determination of Heavy Metals in Foodstuffs by Solid-Phase Spectrophotometry

E. E. Kostenko and M. I. Shtokalo

National University of Food Technologies, ul. Vladimirska 68, Kiev, 04033 Ukraine

Abstract—The complexation of some toxic elements with acid and basic dyes in the solid phase was studied. The results were used for the development of new procedures for determining trace metals in foodstuffs and potable water.