

СХЕМЫ ТВЕРДОФАЗНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПИЩЕВЫХ ОБЪЕКТОВ

SCHEMES OF SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF FOOD OBJECTS

Elizaveta Kostenko

*Department of Food chemistry
National University of Food Technologies
Volodymyrska str., 68, Kyiv, Ukraine, 01601
Kostenkoelizaveta@ukr.net*

Elena Butenko

*Department of Food chemistry
National University of Food Technologies
Volodymyrska str., 68, Kyiv, Ukraine, 01601
butenko0656@ukr.net*

Arseneva Larisa

*Department of Food Expertise
National University of Food Technologies
Volodymyrska str., 68, Kyiv, Ukraine, 01601
ars-I@ukr.net*

Аннотация (Abstract)

Целью исследования было разработать подходы к разработке схем микроэлементного анализа пищевых объектов. Это даст возможность осуществлять контроль за качеством пищевых продуктов простыми и доступными методами в заводских лабораториях.

На основе данных об иммобилизации красителей на ионообменниках и о взаимодействии ионов металлов или их комплексов с иммобилизованными красителями разработаны методики твердофазного спектрофотометрического (ТФС) и фотометрического определения ионов металлов в объектах пищевых технологий, биотехнологии и окружающей среды.

Методики отличаются чувствительностью. Высокие коэффициенты распределения ($D \geq 10^4$ см³/г) ионов металлов способствуют снижению предела обнаружения при использовании иммобилизованного красителя по сравнению с реакцией в растворе. По значениям предела обнаружения (ПрО) предложенные методики сорбционно-спектрофотометрического определения ионов металлов уступают только методам атомно-абсорбционного (ААС) определения ионов Cd(II) и Hg(II), и полярографического определения ионов Cd(II). Однако, ПрО предложенных методик определения этих ионов металлов достаточен для определения ионов Cd(II) и Hg(II) в пищевых продуктах на уровне ПДК. В случае определения ионов Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) разработанные методики имеют преимущества по сравнению со стандартными методиками определения

ионов металлов в пищевых продуктах, поскольку дают возможность определять эти ионы на уровне $\leq 0,1-0,5$ ПДК;

Ионообменниками с иммобилизованными красителями и методики твердофазного спектрофотометрического определения с их участием экологически безопасны, поскольку не требуют использования токсичных органических реагентов; просты в исполнении и экономически выгодны из-за низкой себестоимости использованных материалов и реагентов.

Правильность результатов определения по разработанным методиками доказана: сравнением с результатами определений по нормативным (стандартным) методикам на различных объектах анализа с использованием метода добавок, стандартных образцов. Относительное стандартное отклонение разработанных методик ТФС-определения не превышает 0,10, что свидетельствует о удовлетворительной воспроизводимости результатов. Разработанные методики превышают большинство стандартных и лучшие аналогичные, известные из литературы, по чувствительности и селективности. Используемые методики анализа характеризуются простотой эксперимента, экологической безопасностью, не требуют специального дорогостоящего оборудования, высококвалифицированного персонала и стационарной лаборатории

Ключевые слова: спектрофотометрическое определение элементов, контроль качества пищевых продуктов, гибридные методы анализа.

1. Введение (Introduction)

Усложнение экологического положения в Украине, повышение требований к качеству пищевых продуктов и сырья, необходимость расширения методов диагностики начальных стадий заболеваний человека связаны с попаданием в пищевую продукцию, питьевую воду и другие объекты окружающей среды большого количества токсичных металлов. Поэтому важным является не только создание малоотходных и безотходных экологически чистых технологий, а и новых эффективных методов аналитического контроля [1, 2].

Для определения микроколичеств металлов, обычно, применяют такие сложные высокочувствительные методы анализа как атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, рентгено-флуоресцентный и люминесцентный. Они предполагают наличие дорогостоящего оборудования, которое обслуживается высококвалифицированными сотрудниками в условиях стационарной лаборатории.

Возможности простых спектрофотометрических определений ограничены недостаточной селективностью и чувствительностью, сложностью концентрирования определяемых ионов и пробоподготовки [3, 4]. Это отрицательно влияет на метрологические характеристики фотометрических методик (ПрО, воспроизводимость, точность, экспрессность).

Применение же гибридных сорбционно-спектроскопических методов с использованием твердофазных (ТФ) комплексобразующих реагентов позволяет достичь значительно лучших результатов [5–13].

Поэтому целью исследования было разработать подходы к разработке схем микроэлементного анализа пищевых объектов. Это даст возможность осуществлять контроль за качеством пищевых продуктов простыми и доступными методами в заводских лабораториях.

2. Материалы и методы (Materials and Methods)

Реагенты. Исходные 0,1 моль/л растворы солей Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III), Hg(II), Cd(II) готовили растворением навесок: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Zn^{0} и Cd^0 (ос.ч.) в 0,1 и 1,0 моль/л H_2SO_4 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч) в 0,1 моль/л HNO_3 [5, 6].

Стандартизацию проводили: иодометрически (Cu), комплексометрически (Pb), (Zn), гравиметрически (Fe), перманганатометрически (Fe), меркуриметрически (Hg) [5, 6].

Стандартный водный раствор фосфора с титром 10 мкг/мл готовили по точной навеске KH_2PO_4 х.ч. 0,24 М водный раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ готовили по точной навеске.

Использовали металлохромные индикаторы: ксиленоловый оранжевый (КО), пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), хромазуrol S (ХАЗ), СПАДНС ч.д.а. (Chemapol), малахитовый зеленый (МЛЗ) ч.д.а. (Merk), арсеназо III (АРС) х.ч., кислотный хромтемносий (КХТС), ч.д.а.

Стандартный водный раствор фосфора с титром 10 мкг/мл готовили по точной навеске KH_2PO_4 х.ч. 0,24 М водный раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ готовили по точной навеске.

Использовали HCl , HNO_3 , NaOH , NaCl , ацетон, этанол ос.ч; 35 % раствор перекиси водорода, х.ч.

Исходные 1,0 моль/л растворы калия тиоцианата и натрия фторида готовили растворением точных навесок соответствующих препаратов квалификации х.ч. в воде. Исходные 1,0 моль/л растворы азотной и соляной кислот, 0,2 моль/л раствор серной кислоты готовили разбавлением концентрированных растворов.

Рабочие растворы готовили разбавлением исходных перед проведением эксперимента.

Применяли анионообменник АВ-17×8 (А) в Cl-форме зернением 0,25–0,50 мм, который готовили к использованию по методике, которая описана в [5, 6]: 10 г А замачивали в насыщенном растворе NaCl и оставляли на сутки. Затем отделяли сорбент, промывали его 0,5 М раствором HCl до отрицательной реакции на Fe^{3+} и промывали его водой до нейтральной реакции. Полимерную матрицу модифицировали водным раствором металлохромного индикатора, как это описано в [5, 6]. Для этого ~ 0,1 г индикатора в 150 мл воды обрабатывали 10 г воздушно-сухого А-Cl. Твердую фазу отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Полученные твердофазные реагенты ($\overline{\text{СПАДНС}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{МТС}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{АДН}}$, $\overline{\text{ЕООН}}$, $\overline{\text{АОО}}$) представляют собой прозрачные окрашенные гранулы, которые хорошо пропускают свет.

Подготовка твердой пробы к фотометрированию состояла в получении светопоглощающего слоя концентрата, равномерно распределенного в кювете. Для измерений использовали кварцевые кюветы с параллельными стенками. Концентрат переносили с помощью пипетки в кювету, которую сначала заполняли водой, другую кювету аналогично заполняли АВ-17×8-С1 или АВ-17×8-индикатор такого же зернения. Светопоглощение анализированных проб измеряли после достижения максимально возможной плотности упаковки гранул в кюветах. Перемешивание растворов проводили на магнитной мешалке.

Методы и методики анализа. Содержание К, Na, Са определяли пламенно-фотометрически методом градуировочного графика.

Методика определения фосфора [14]. В коническую пробирку объемом 10 мл вносили 0,1 мл раствора золы продукта. Добавляли 2 мл 2 М азотной кислоты. Вносили 0,4 мл 0,24 М раствора молибдата натрия. Затем добавляли 1 мл 0,1 % водного раствора МЛЗ. Доводили водой метки и перемешивали палочкой. При этом образовывались темно зеленые хлопья ионного ассоциата молибдофосфорной гетерополикислоты с малахитовым зеленым. Смесь центрифугировали 2 мин. (3000 об/мин.). Центрифугат сливали. К осадку добавляли 10 мл воды, перемешивали палочкой для промывания осадка ионного ассоциата от избытка МЛЗ, снова центрифугировали 2 мин. Центрифугат сливали, добавляли 10 мл ацетона для растворения осадка, раствор переносили в мерную колбу объемом 100 мл. В пробирку добавляли еще 10 мл ацетона для полного растворения остатков осадка и переносили в мерную колбу с предыдущей порцией ацетонового раствора ионного ассоциата. Раствор в колбе доводили до метки водой и перемешивали. При этом осадок полностью растворялся. Оптическую плотность раствора измеряли в кювете с $l = 1$ см при $\lambda = 620$ нм относительно воды.

Методика определения Fe (III) [15]. В мерную колбу объемом 25 мл вносили 1 мл раствора золы продукта, добавляли 2 мл 2 М раствора азотной кислоты, 5 мл 20 % раствора тиоцианата аммония, доводили водой до метки, перемешивали. Оптическую плотность измеряли в кювете с $l = 1$ см при $\lambda = 490$ нм относительно воды.

Методика определения Си (II) [5, 6]. В мерный стакан объемом 50 мл вносили 1 мл раствора золы продукта. Затем добавляли 1 мл 10^{-3} М водного раствора СПАДНС. Вносили 1 мл 10^{-3} М раствора фторида натрия для связывания ионов Fe (III) в бесцветный комплекс. Добавляли дистиллированную воду до 25 мл, создавая рН $\sim 6,8$ с помощью уротропина и NaOH. Оптическую плотность измеряли в кювете с $l = 1$ см при $\lambda = 580$ нм относительно воды.

Методика определения Zn (II) [5, 6]. В мерный стакан объемом 50 мл вносили: 1 мл раствора золы продукта, 20 мл дистиллированной воды, в объеме 50 мл создавали рН 2 – 2,5 с помощью HCl и NaOH, вносили 0,3 г твердофазного КО и перемешивали 20 мин. на магнитной мешалке. Твердую фазу отделяли фильтрованием и отбрасывали. В жидкой фазе создавали рН 3 с помощью уротропина_{крст.}. Вносили 0,3 г твердофазного МТС и перемешивали

20 мин. на магнитной мешалке. Оптическую плотность в твердой фазе измеряли в кювете с $l = 0,1$ см при $\lambda = 500$ нм относительно АВ-17×8.

Методика определения Cd(II) [6]. После определения Zn(II) твердый концентрат комплекса Zn(II) с МТС отделяли фильтрованием и отбрасывали. В оставшейся жидкой фазе создавали рН 7, вносили 0,3 г твердофазного МТС, перемешивали 20 мин. на магнитной мешалке. Оптическую плотность измеряли в кювете с $l = 0,1$ см при $\lambda = 640$ нм относительно АВ-17×8.

Методика определения Pb(II) [6]. В мерный стакан объемом 50 мл вносили 1 мл раствора золы продукта. Добавляли 20 мл дистиллированной воды. Вносили 1 мл 10^{-3} М раствора фторида натрия для связывания ионов Fe^{3+} . В объеме 50 мл создавали рН 2 с помощью HCl и NaOH. Вносили 0,3 г твердофазного ПКФ и перемешивали 20 мин. на магнитной мешалке. Оптическую плотность твердой фазы измеряли в кювете с $l = 0,1$ см при $\lambda = 640$ нм, относительно АВ-17×8.

Методика определения Hg(II) [6]. В мерный стакан объемом 150 мл вносили 1 мл раствора золы продукта. Добавляли 20 мл дистиллированной воды. Затем вносили 1 мл 10^{-3} М раствора фторида натрия для связывания ионов Fe^{3+} . В объеме 50 мл создавали рН 2 с помощью HNO_3 и NaOH. Вносили 0,3 г твердофазного ХАЗ и перемешивали 20 мин. на магнитной мешалке. Оптическую плотность твердой фазы измеряли в кювете с $l = 0,1$ см при $\lambda = 580$ нм относительно АВ-17×8.

Пробоподготовка образцов для ТФС определений [5, 6]. Пробу образца вносили в фарфоровую чашку, высушивали в сушильном шкафу при $t = 100$ °С до постоянной массы, ставили в муфельную печь на 2,5 часа. Увеличивали температуру каждые 15 минут на 50 °С до 450 °С. Вносили 10 мл HNO_3 конц. и 5 мл 35 % раствора H_2O_2 . Прокаливали 40 минут при 460 °С. Полученную золу растворяли в 10 мл 1 М HNO_3 , переносили в мерную колбу объемом 100 мл и доводили до метки 1 М раствором азотной кислоты.

Ультразвуковая деструкция образцов [5, 6]. Пробу образца массой 25 г измельчали, разделяли на 6 частей, вносили в 6 термостойких колб объемом 100 мл. В каждую из них добавляли по 10 мл HNO_3 конц. и 5 мл 35 % раствора H_2O_2 , действовали ультразвуком 10 минут, полученные деструктаты объединяли в термостойком стакане, ополаскивая каждую колбу небольшими порциями воды и выпаривали до влажных солей. Последние растворяли в 10 мл 1 М HNO_3 , переносили в мерные колбы объемом 100 мл и доводили до метки водой.

Аппаратура. Спектры светопоглощения растворов снимали, пользуясь спектрофотометром СФ-46 (Россия). Светопоглощение растворов измеряли на КФК-3 (Россия) при оптимальной длине волны (λ_{opt}) относительно воды или анионообменника АВ-17×8. Кислотность растворов контролировали иономером И-160 (Белоруссия) со стеклянным электродом. Полярографическое определение металлов проводили с помощью вольтамперометрического анализатора АВА-2 (Россия). Атомно-абсорбционное определение ртути проводили с помощью анализатора «Юлия-2». Интенсивность излучения

измеряли на пламенном фотометре ФПЛ-01. Ультразвуковую пробоподготовку проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [16], пользуясь установкой УП-1 фирмы SELMI (акустическая мощность 20 Вт/см², частота 43 кГц) (Украина).

3. Схемы анализа пищевых продуктов.

СХЕМА АНАЛИЗА № 1[17]:

1. Ультразвуковая деструкция образцов.
2. Выпаривание деструктатов до влажных солей.
3. Приготовление азотнокислых растворов солей металлов.
4. Приготовление растворов реагентов и синтез твердофазных красителей: $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{АО}^\times}$, $\overline{\text{ЕО}^\circ\text{О}^\circ\text{Н}}$, $\overline{\text{АДН}}$, $\overline{\text{Н}^\circ\text{А}^\circ\text{А}^\circ\text{И}^\circ\text{Н}}$.
5. Определение металлов в отдельных порциях растворов образцов.
6. **Определение Fe(III):** извлечение ионов Fe(III) в фазу $\overline{\text{АДН}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.
7. **Определение Zn(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{ЕИ}}$ при pH 1,5 и отделение твердой фазы; отделение Zn(II) от Cd(II) в жидкой фазе, которая осталась, (извлечение Cd(II) в фазу $\overline{\text{ЕО}^\circ\text{О}^\circ\text{Н}}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы); определение Zn(II) в жидкой фазе с КО при pH 5,5.
8. **Определение Cu(II)** извлечение ионов Cu(II) в фазу $\overline{\text{Н}^\circ\text{А}^\circ\text{А}^\circ\text{И}^\circ\text{Н}}$ при pH 6,0 и ТФС определение.
9. **Определение Pb(II):** извлечение ионов Pb(II) в фазу $\overline{\text{ИЕ}^\circ}$ при pH 1,5 и ТФС определение.
10. **Определение Cd(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{АО}^\times}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы; извлечение ионов Cd(II) из оставшейся жидкой фазы в новую порцию $\overline{\text{АО}^\times}$ при pH 9,0 и ТФС определение.
11. **Определение Hg(II):** извлечение ионов Hg(II) в фазу $\overline{\text{ОА}^\circ\text{С}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.
12. **Определение K (I), Na (I), Ca (II)** методом пламенной фотометрии.

СХЕМА АНАЛИЗА № 2:

1. Высушивание образцов в сушильном шкафу при t=100 °С и озоление в муфельной печи при t=460 °С.
2. Приготовление азотнокислых растворов золы для определения микроэлементов в отдельных порциях.
3. Приготовление растворов реагентов и синтез твердофазных красителей: $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{АО}^\times}$, $\overline{\text{ЕО}^\circ\text{О}^\circ\text{Н}}$, $\overline{\text{АДН}}$, $\overline{\text{Н}^\circ\text{А}^\circ\text{А}^\circ\text{И}^\circ\text{Н}}$.
4. **Определение** металлов в отдельных порциях растворов образцов.
5. **Определение Fe(III):** извлечение ионов Fe(III) в фазу $\overline{\text{АДН}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.
6. **Определение Zn(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{ЕИ}}$ при pH 1,5 и отделение твердой фазы; отделение Zn(II) от Cd(II) в жидкой фазе, которая осталась, (извлечение Cd(II) в фазу $\overline{\text{ЕО}^\circ\text{О}^\circ\text{Н}}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы); определение Zn(II) в жидкой фазе с КО при pH 5,5.

7. **Определение Cu(II)** извлечение ионов Cu(II) в фазу $\overline{\text{NiAAI\ddot{N}}}$ при pH 6,0 и ТФС определение.

8. **Определение Pb(II)**: извлечение ионов Pb(II) в фазу $\overline{\text{IE}\ddot{\text{O}}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.

9. **Определение Cd(II)**: извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{AO}\times}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы; извлечение ионов Cd(II) из жидкой фазы, которая осталась в новую порцию $\overline{\text{AO}\times}$ при pH 9,0 и ТФС определение.

10. **Определение Hg(II)**: извлечение ионов Hg(II) в фазу $\overline{\text{O}\ddot{\text{A}}\text{C}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.

11. **Определение K(I), Na(I), Ca(II)** методом пламенной фотометрии.

СХЕМА АНАЛИЗА № 3:

1. Ультразвуковая деструкция образцов.

2. Выпаривание деструктатов до влажных солей.

3. Приготовление азотнокислых растворов солей металлов.

4. Приготовление растворов реагентов и синтез твердофазных красителей: $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{AO}\times}$, $\overline{\text{E}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{N}}}$.

5. Определение металлов в отдельных порциях растворов образцов.

6. **Определение Fe(III)**: фотометрическое определение Fe(III) с тиоцианатом аммония.

7. **Определение Zn(II)**: извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{E}\ddot{\text{I}}}$ при pH 1,5 и отделения твердой фазы; отделение Zn(II) от Cd(II) в жидкой фазе, которая осталась, (извлечение Cd(II) в фазу $\overline{\text{E}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{N}}}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы); определение Zn(II) в жидкой фазе с КО при pH 5,5.

8. **Определение Cu(II)** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, фотометрическое определение с помощью СПАДНС при pH 6,0.

9. **Определение Pb(II)**: извлечение ионов Pb(II) в фазу $\overline{\text{IE}\ddot{\text{O}}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.

10. **Определение Cd(II)**: извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{AO}\times}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы; извлечение ионов Cd(II) из жидкой фазы, которая осталась, в новую порцию $\overline{\text{AO}\times}$ при pH 9,0 и ТФС определение.

11. **Определение Hg(II)**: извлечение ионов Hg(II) в фазу $\overline{\text{O}\ddot{\text{A}}\text{C}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.

12. **Определение K(I), Na(I), Ca(II)** методом пламенной фотометрии.

СХЕМА АНАЛИЗА № 4:

1. Высушивание образцов в сушильном шкафу при $t=100\text{ }^\circ\text{C}$ и озоление в муфельной печи при $t=460\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Приготовление азотнокислых растворов золы семян мака для определения микроэлементов в отдельных порциях.

3. Приготовление растворов реагентов и синтез твердофазных красителей: $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{MTC}}$.

4. **Определение P(V)**: Фотометрическое определение P(V) в виде ионного ассоциата молибдофосфорной гетерополикислоты с малахитовым зеленым.

5. **Определение Fe(III)**: Фотометрическое определение Fe(III) с тиоцианатом аммония.

6. **Определение Cu(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, фотометрическое определение с помощью СПАДНС при pH 6,0.

7. **Определение Pb(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, ТФС определение с применением $\overline{\text{ПКФ}}$ при pH 2.

8. **Определение Zn(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{КО}}$ при pH 2–2,5 и отделение твердой фазы. Создание pH 3 в жидкой фазе, ТФС определение Zn(II) с $\overline{\text{МТС}}$.

9. **Определение Cd(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{КО}}$ при pH 2–2,5 и отделение твердой фазы. Создание pH 3 в жидкой фазе, отделение Zn(II) с $\overline{\text{ЮН}}$. Создание pH 7 в жидкой фазе и ТФС определение Cd(II) с $\overline{\text{ЮН}}$.

10. **Определение Hg(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, ТФС определение с применением $\overline{\text{ХАЗ}}$ при pH 2.

11. **Определение K(I), Na(I), Ca(II)** методом пламенной фотометрии.

СХЕМА АНАЛИЗА № 5:

1. Ультразвуковая деструкция образцов.

2. Выпаривание деструктатов до влажных солей.

3. Приготовление азотнокислых растворов солей металлов.

4. Приготовление растворов реагентов и синтез твердофазных красителей: $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{МТС}}$.

5. **Определение P(V):** Фотометрическое определение P(V) в виде ионного ассоциата молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты с малахитовым зеленым.

6. **Определение Fe(III):** Фотометрическое определение Fe(III) с тиоцианатом аммония.

7. **Определение Cu(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, фотометрическое определение с помощью СПАДНС при pH 6,0.

8. **Определение Pb(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, ТФС определение с применением $\overline{\text{ПКФ}}$ при pH 2.

9. **Определение Zn(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{КО}}$ при pH 2–2,5 и отделение твердой фазы. Создание pH 3 в жидкой фазе, ТФС определение Zn(II) с $\overline{\text{МТС}}$.

10. **Определение Cd(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{КО}}$ при pH 2–2,5 и отделение твердой фазы. Создание pH 3 в жидкой фазе, отделение Zn(II) с $\overline{\text{ЮН}}$. Создание pH 7 в жидкой фазе и ТФС определение Cd(II) с $\overline{\text{ЮН}}$.

11. **Определение Hg(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, ТФС определение с применением $\overline{\text{ХАЗ}}$ при pH 2.

12. **Определение K(I), Na(I), Ca(II)** методом пламенной фотометрии.

СХЕМА АНАЛИЗА № 6:

1. «Мокрая» пробоподготовка с использованием HNO_3 конц. и 35 % H_2O_2 .

2. Приготовление азотнокислых растворов солей металлов.

3. Приготовление растворов реагентов и синтез твердофазных красителей: $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{МТС}}$.

4. **Определение P(V):** Фотометрическое определение P(V) в виде ионного ассоциата молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты с малахитовым зеленым.

5. **Определение Fe(III):** Фотометрическое определение Fe(III) с тиоцианатом аммония.

6. **Определение Cu(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, фотометрическое определение с помощью СПАДНС при pH 6,0.

7. **Определение Pb(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, ТФС определение с применением $\overline{\text{ПКФ}}$ при pH 2.

8. **Определение Zn(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{КО}}$ при pH 2–2,5 и отделение твердой фазы. Создание pH 3 в жидкой фазе, ТФС определение Zn(II) с $\overline{\text{МТС}}$.

9. **Определение Cd(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{КО}}$ при pH 2–2,5 и отделение твердой фазы. Создание pH 3 в жидкой фазе, отделение Zn(II) с $\overline{\text{ЮДН}}$. Создание pH 7 в жидкой фазе и ТФС определение Cd(II) с $\overline{\text{ЮДН}}$.

10. **Определение Hg(II):** связывание ионов Fe(III) в бесцветный фторидный комплекс, ТФС определение с применением $\overline{\text{ХАЗ}}$ при pH 2.

11. **Определение K(I), Na(I), Ca(II)** методом пламенной фотометрии.

СХЕМА АНАЛИЗА № 7:

1. «Мокрая» пробоподготовка с использованием HNO_3 конц. и 35 % H_2O_2 .

2. Приготовление азотнокислых растворов солей металлов.

3. Приготовление растворов реагентов и синтез твердофазных красителей: $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{АОХ}}$, $\overline{\text{ЕООН}}$, $\overline{\text{АДН}}$, $\overline{\text{НІААІН}}$.

4. **Определение металлов** в отдельных порциях растворов образцов.

5. **Определение Fe(III):** извлечение ионов Fe(III) в фазу $\overline{\text{АДН}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.

6. **Определение Zn (II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{ЕІ}}$ при pH 1,5 и отделение твердой фазы; отделение Zn(II) от Cd(II) в жидкой фазе, которая осталась, (извлечение Cd(II) в фазу $\overline{\text{ЕООН}}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы); определение Zn(II) в жидкой фазе с КО при pH 5,5.

7. **Определение Cu(II):** извлечение ионов Cu(II) в фазу $\overline{\text{НІААІН}}$ при pH 6,0 и ТФС определение.

9. **Определение Pb(II):** извлечение ионов Pb(II) в фазу $\overline{\text{ІЕО}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.

10. **Определение Cd(II):** извлечение мешающих катионов в фазу $\overline{\text{АОХ}}$ при pH 4,0 и отделение твердой фазы; извлечение ионов Cd(II) из жидкой фазы, которая осталась, в новую порцию $\overline{\text{АОХ}}$ при pH 9,0 и ТФС определение.

11. **Определение Hg(II):** извлечение ионов Hg(II) в фазу $\overline{\text{ОАС}}$ при pH 1,5 и ТФС определение.

12. **Определение K(I), Na(I), Ca(II)** методом пламенной фотометрии.

4. Обсуждение схем микроэлементного анализа пищевых объектов

Видно, что схемы № 1 и № 2 отличаются пробоподготовкой анализируемых образцов. В первом случае применяется ультразвуковое

воздействие на пробы. Это дает возможность значительно сократить время эксперимента. Так, в работе [17] схема № 1 применена для анализа грибов. При этом ультразвуковая деструкция (УЗД) происходит в течение 30...40 минут. Увеличение мощности УЗ излучения дает сокращение времени на пробоподготовку в 2 раза. Использование твердофазных реагентов $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{АОХ}}$, $\overline{\text{ЕООН}}$, $\overline{\text{АДН}}$, $\overline{\text{НІААІН}}$ для определения микроколичеств ионов металлов позволяет концентрировать их из больших объемов растворов и таким образом увеличить чувствительность определения.

Схема № 3 предусматривает кроме ускоренной пробоподготовки простое фотометрическое определение Cu(II) и Fe(III) в растворе.

В анализе по схеме № 4 используются твердофазные реагенты $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{МТС}}$, фотометрическое определение Cu(II) и Fe(III) в растворе, как и в схеме № 3. Изменены методики разделения и определения Zn(II) и Cd(II) . В схему введена высокочувствительная методика определения фосфора. Схема № 4 успешно опробована для анализа семян мака.

Анализ по схеме № 5 отличается от схемы № 4 применением ультразвуковой пробоподготовки.

В случае анализа по схемам № 6 и № 7 предусмотрена «мокрая» пробоподготовка. В схеме № 6 применяются твердофазные реагенты $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{АОХ}}$, $\overline{\text{ЕООН}}$, $\overline{\text{АДН}}$, $\overline{\text{НІААІН}}$. В схеме № 7 – используются реагенты $\overline{\text{ПКФ}}$, $\overline{\text{ХАЗ}}$, $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{МТС}}$.

5. Выводы (Conclusions)

Рассмотрены подходы к разработке схем микроэлементного анализа пищевых объектов, которые заключаются в следующем: получение информации о взаимодействии определяемых элементов с различными реагентами в растворе. Затем изучить возможность проведения подобных реакций в фазе сорбента. На основе полученных данных создать твердофазные реагенты (ТФР). После изучения химико-аналитических характеристик последних использовать их для разработки методик определения различных элементов в объектах.

На основе систематизации информации о взаимодействии определяемых элементов с различными реагентами в растворе и фазе полимерного анионообменника АВ-17×8 разработано 7 схем микроэлементного микроэлементного анализа пищевых продуктов.

В случае определения Hg(II) следует использовать схемы анализа, которые предусматривают ультразвуковую или «мокрую» пробоподготовку. При этом температура значительно ниже, чем при «сухой» (термической) пробоподготовке и потери Hg(II) будут наименьшими, а результаты наиболее достоверными.

Наиболее эффективными для разделения и определения Zn(II) и Cd(II) являются $\overline{\text{КО}}$, $\overline{\text{МТС}}$.

Концентрирование и отделение мешающих ионов с целью определения токсичных металлов (Pb(II), Cd(II), Hg(II)) наиболее эффективно с $\overline{КО}$ в кислой среде.

В схемах использованы наиболее чувствительные и селективные реагенты ($\overline{ПКФ}$, $\overline{ХАЗ}$, $\overline{КО}$, $\overline{АОХ}$, $\overline{ЕООН}$, $\overline{АДН}$, $\overline{НІААІН}$, $\overline{МТС}$, СПАДНС, МЛЗ) для определения Pb(II), Cd(II), Hg(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), P(V).

Разработанные схемы анализа дадут возможность осуществлять контроль за качеством пищевых продуктов простыми и доступными методами в заводских лабораториях. Использованные твердофазные реагенты могут быть легко синтезированы в условиях заводской лаборатории.

Литература

1. Ятманова А.А. Формирование качества пищевых продуктов в процессе производства. ФГБОУ ВПО «ПГТУ», 2015, № 7-1. Новая наука: От идеи к результату. 253 с.

2. Михиенкова А.И., Росада М.А., Сурмашева Е.В., Березовчук С.М., Никонова Н.А. Европейские подходы к оценке безопасности пищевых продуктов по микробиологическим показателям // Гигиена и санитария, 2013. № 5, С.48–53.

3. Туватова В.Е. Контроль качества и безопасности продукции из рыбного сырья // Инновационная наука, 2016, № 6-2. С.153–155.

4. Методи визначення фальсифікації товарів [Текст]: підручник / А.А. Дубініна [та ін.]. – К.: «Професіонал». 2010. – 272 с.

5. Костенко Є.Є. Хіміко-аналітичні властивості азобарвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8, та використання їх в аналізі харчових об'єктів // Укр. хим. журн. 2011. Т. 77. № 8. С. 107.

6. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів // Методи та об'єкти хім. аналізу. 2011. Т. 6 № 1–2. С. 56.

7. Camel V. Solid-phase extraction of trace elements // Spectrochimica Acta, Part B 58 (2003). P.1177–1233.

8. Liska I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview // J.Chromatogr. A 885 (2000). 3.

9. Poole C.F. Solid-phase extraction, Encyclopedia of Separation Science, 3, Academic Press, 2000, P.1405.

10. Rocha F.R.P., Raimundo I.M.Jr., Teixeira L.S.G. Direct Solid-phase Optical Measurements in Flow Systems: A Review // Analytical Letters, (2011): 44, 1-3, 528–559.

11. Arena Matteo P., Porter Marc D., James S., Fritz Rapid. Specific Determination of Iodine and Iodide by Combined Solid-phase Extraction/Diffuse Reflectance Spectroscopy // Anal. Chem. 2002, 74, 185–190.

12. Lubbad S., Steiner S.A., Fritz J.S., Buchmeiser M.R. Metathesis polymerization-derived monolithic membranes – for solid-phase extraction coupled with diffuse reflectance spectroscopy // J.Chromatogr. A. № 1. 2006. 86–91.

13. Sukhan, V.V., Trokhimenko, O.M., Zaitsev, V.N. Direct and indirect atomic absorption methods of determining various forms of iodine in waters and in aqueous solutions// *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2010 32 (2) pp. 78-89.

14. Трохименко О.М. Фотометричне визначення фосфору (V) у вигляді іонного асоціату молібдофосфату з діамантовим зеленим. *Укр. хім. журн.* 2002, 68(6), 88–91.

15. Аналітична хімія. Оптичні та електрохімічні методи аналізу / Костенко Є. Є. та ін.: навч. посіб. Київ: НУХТ, 2009. 283 с.

16. Чмиленко Ф. А. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика / Ф. А. Чмиленко, А. Н. Бакланов. – Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. – 263 с.

17. Костенко Є. Є. Визначення мікроелементного складу грибів методом твердофазної спектрофотометрії / Є. Є. Костенко // *Методы и объекты хим. анализа.* – 2011. – Т. 6, № 4 – С. 186–196.