

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ КАПІЛЯРНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ ДЛЯ КОНТРОЛЮВАННЯ ЯКОСТІ ВОДИ ТА НАПОЇВ

Ковальчук В.П., Олійник С.І., Олійнічук С.Т., Резвіна Л.М., Опанасюк Т.І
УкрНДІспиртбіопрод

Аннотация. Изучена возможность применения капиллярного электрофореза для контроля качества воды и напитков. Приведена электрофореграмма градуировочных растворов, воды и напитков при определении катионов, анионов, кофеина, сорбиновой, аскорбиновой и бензойной кислот, их границы определения, относительные погрешности и длительность проведения измерений.

Ключевые слова: Капиллярный электрофорез, вода, водка, алкогольные и безалкогольные напитки, катионно-анионный состав, сорбиновая, аскорбиновая, бензойная кислоты, кофеин

За останні роки значно збільшилась кількість підприємств, що виробляють лікєро-горілку та безалкогольну продукцію та значно розширився асортимент води питної фасованої та напоїв. Однак, виконання обов'язкових вимог державних стандартів на алкогольну та безалкогольну продукцію не завжди в повній мірі гарантує якість алкогольних та безалкогольних напоїв.

Чинні методи дослідження горілок, горілок особливих направлені на виявлення мікродомішок, які вносяться зі спиртом, але не враховують іонного складу горілок і горілок особливих, який визначається складом підготовленої води та іншими інгредієнтами напоїв. Комплексне контролювання якості води, горілок і лікєро-горілчанних напоїв – гарантія їх безпечності та нешкідливості здоров'ю людей.

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

Методи газової хроматографії (ГХ) та рідинної хроматографії (РХ) дозволяють за короткий час проводити розділення, ідентифікацію та кількісне визначення складу складних систем. Умови застосування методів ГХ та РХ

обмежується вимогами, що пред'являються до проби в кожному з цих аналітичних методів. Проблеми застосування рідинної хроматографії виникають за необхідності швидкого та ефективного дослідження полярних та іоногенних зразків, особливо зразків, що мають високу основність. Для їх дослідження краще застосовувати метод капілярного електрофорезу. За допомогою цього методу можливо здійснити розділення як іони малих молекул, так і крупних міцелярних і полімерних сполук.

Капілярний електрофорез не потребує прецизійних насосів високого тиску, які необхідні для рідинної хроматографії, має значно меншу витрату високо чистих розчинників, об'єми проби можуть становити 100 мкл. Відсутність твердого сорбенту в капілярі виключає можливість його "старіння", хімічної та фізичної деструкції та неспецифічного зв'язування з ним компонентів проби.

При дослідженнях методом капілярного електрофорезу пробу вводять в кварцовий капіляр, який заповнений електролітом. При цьому на стінках капіляра утворюється подвійний електричний шар, причому вся рідина, яка заповнює капіляр являє собою дифузійну частину подвійного електричного шару. При накладанні електричного поля, яке направлено вздовж каналу капіляра, виникає рух носіїв електричних зарядів з різною швидкістю, яка залежить від їх структури, заряду і молекулярної маси, і відповідно, в різний час досягають детектора. Одержана електрофореграма це послідовність піків, за якими, як і у хроматограмі, можна ідентифікувати і кількісно визначати конкретну сполуку.

Так як сполуки, які визначають різні за своїми хімічними властивостями і можуть бути у вигляді аніонів, катіонів і незаряджених молекул, тому були проведені дослідження по встановленню факторів оптимізування визначення катіонно-аніонного складу воді вихідної і підготовленої, горілок, лікоро-горілчаних 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 визначання катіонів та аніонів, ґрунтується на розділенні катіонів або аніонів внаслідок їх неоднакової рухомості (швидкості) в процесі міграції по кварцовому капіляру в електроліті під дією електричного поля з наступною реєстрацією різниці оптичного поглинання електроліту та катіону (аніону) в ультрафіолетовій області спектру.

Ідентифікацію та кількісне визначення масової концентрації катіонів та аніонів проводять непрямим методом.

При визначанні масової концентрації катіонів в склад провідного електроліту вводиться поглинаючий катіон бензимидазолу в означеній концентрації, яка забезпечує необхідну оптичну густину вихідного розчину. Ведучий електроліт готується на основі винної кислоти, аніони якої мають малу рухливість, і тому збільшують спротив електроліту, а співвідношення

кислоти та основи підбирають таким чином, щоб було досягнуто необхідного компромісу між тривалістю аналізу та величиною струму.

При електрофорезі катіони реєструються у послідовності, яка визначається їх електричною рухливістю. Першим виходить пік цезію, потім майже одночасно з ним виходить пік рубідію. Наступними виходять піки амонію та калію. Їх електричні рухливості однакові, тому для розділення амонію та калію в склад провідного електроліту вводиться спеціальна добавка краун-ефіра, який зменшує електричну рухливість іонів калію, не оказуючи в той же час помітного впливу на рухливість інших іонів. Внаслідок чого стає можливим повне розділення катіонів лужних та лужно-земельних елементів. Далі, один за іншим виходять піки натрію, магнію, літію, стронцію, барію, кальцію. При дослідженні природної та підготовленої води, лікєро-горілочаних напоїв можуть спостерігатися додаткові піки, що належать іншим катіонам, наприклад, катіонам марганцю та заліза.

На рисунку 1 представлена електрофореграма визначення катіонів.

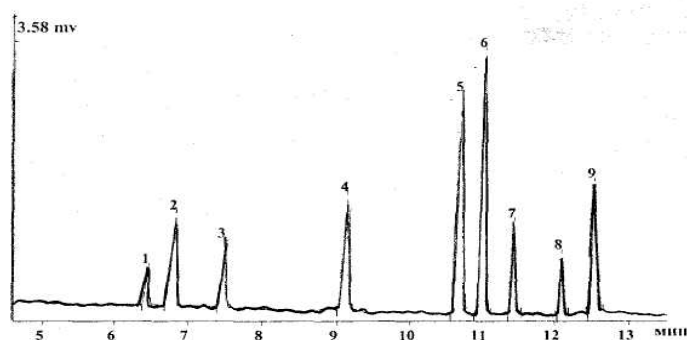


Рисунок 1 – Електрофореграма градуовального розчину катіонів
Концентрація кожного катіону -1 мг/дм³.

1 - цезій; 2 - амоній; 3 - калій; 4 - натрій; 5 - магній; 6 - літій; 7 - стронцій; 8 - барій; 9 - кальцій.

Встановлено, що діапазон визначання масових концентрацій неорганічних катіонів у воді без розбавлення та концентрування проби становить від 0,5 мг/дм³ до 50 мг/дм³.

Тривалість проведення дослідження становить 15 хвилин.

Відносна похибка вимірювань масової концентрації катіонів не перевищує 20%.

Для визначення масової концентрації аніонів встановлюється джерело високої напруги негативної полярності. Тоді електрод на вхідному кінці капіляра буде катодом, а електрод вихідного кінця – анодом, і аніони будуть мігрувати в сторону вихідного кінця, тобто детектору.

Порядок виходу аніонів наступний: хлорид, нітрит, сульфат, нітрат, фтори, фосфат. Усі піки розділяються повністю. Після виходу фосфату через деякий час виходить пік гідрокарбонату.

На рисунку 2 представлена електрофореграма визначення аніонів.

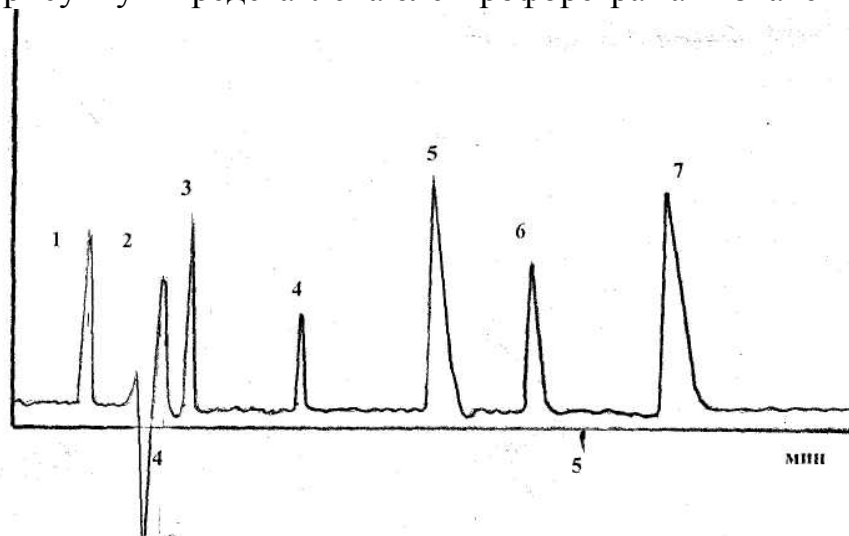


Рисунок 2 - Електрофореграма градуовального розчину аніонів

1 - хлорид; 2 - нітрит; 3 - сульфат; 4 - нітрат; 5 - фторид; 6 - фосфат, 7 - гідрокарбонат

Діапазон визначення масових концентрацій неорганічних аніонів: хлорид-іонів, нітрит-іонів, сульфат-іонів, нітрат-іонів, фосфат-іонів, гідрокарбонат-іонів у воді без розбавлення та концентрування – від $0,5 \text{ мг/дм}^3$ до $50,0 \text{ мг/дм}^3$, масової концентрації фторид-іонів без розбавлення та концентрування становить від $0,25 \text{ мг/дм}^3$ до 25 мг/дм^3 .

Тривалість аналізування масової концентрації аніонів становить не більше 10 хвилин. Метод забезпечує виконання з відносними похибками, що не перевищують 20%.

Визначання масової концентрації катіонів та аніонів за допомогою капілярного електрофорезу були апробовані при дослідженнях води питної, мінеральної, підготовленої та розроблений і затверджений стандарт організацій України СОУ 15.9-37-238:2005 “Вода підготовлена для лікero-горілочного виробництва. Методи визначання катіонів та аніонів”.

Дослідження горілок, лікero-горілочаних і безалкогольних напоїв показали, що наявність у них цукру, мікрокомпонентів спирту не впливає на результати аналізування. Таким чином встановлено можливість безпосереднього визначання катіонно-аніонного складу алкогольної продукції. Який дозволяє прогнозувати стійкість продукції або визначати причини її зниження.

У виробництві безалкогольних та слабоалкогольних напоїв на сьогодні дуже широко застосовують харчові добавки: консерванти (сорбінова кислота E220 та бензоат натрію E211), барвники, антиоксиданти (аскорбінова кислота E300), підкислювачі. Для харчових добавок головним критерієм використання є їх безпечність.

Відомчий контроль за належним застосуванням харчових добавок на підприємстві, їх якістю, вмістом у харчових продуктах покладено на технологічну службу підприємства та виробничу лабораторію. У зв'язку з підвищенням вимог до якості продукції особливу значимість набуває розроблення нових, об'єктивних, надійних та доступних методів контролювання, що дозволяють визначати одночасно декілька показників складу продукції. До перспективних методів, що задовольняє наведеним вище вимогам, належить капілярний електрофорез.

Цей метод оснований на мігруванні та розділенні під дією електричного поля аніонів аскорбінової, сорбінової і бензойної кислот внаслідок їх різної електричної рухомості. Нейтральні молекули кофеїну мігрують при взаємодії з зарядженими міцеллами додецидисульфата натрію, що рухаються під дією електричного поля в сторону аноду. Для ідентифікації і кількісного визначання компонентів реєструють оптичну густину розчину при довжині хвилі 254 НМ, використовуючи як фоновий боратний електроліт. Діапазон вимірювання концентрацій без розбавлення та концентрування проби становить від 1 мг/дм³ до 50 мг/дм³. Тривалість дослідження становить не більше 10 хвилин.

Приклад електрофореграми отриманий при градуюванні системи і аналізуванні реального напою наведені на рисунку 3.

Відносна похибка вимірювань становить не більше 25%.

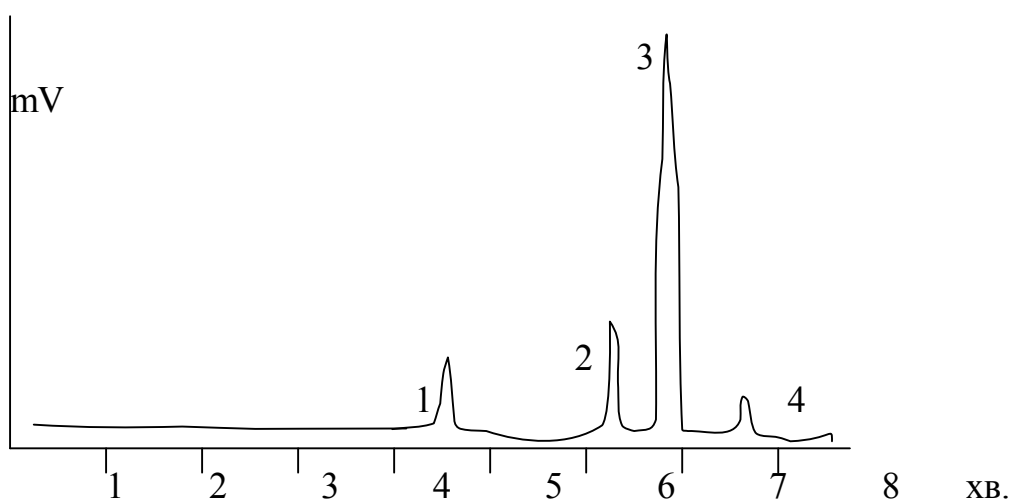


Рисунок 3 - Електрофореграма градуювального розчину

1 - кофеїн; 2 – аскорбінова кислота; 3 – сорбінова кислота; 4 – бензойна кислота

В УкрНДІспиртбіопрод проводяться дослідження прямого визначання органічних кислот (винної, яблучної, лимонної, янтарної, оцтової, молочної) методом капілярного електрофорезу. Орієнтовний час виходу кислот становить, хвилин: винної - від 9,0 до 9,5, яблучної – 10, янтарної - 10,5, лимонної – 12, оцтової – 14, молочної – 18.

Розроблення методу дозволить визначати органічні кислоти, які широко використовуються у приготуванні горілок, горілок особливих, лікеро-горілчаних та безалкогольних напоїв.

Застосування методу капілярного електрофорезу дозволить проводити комплексні дослідження катіонно-аніонного складу води, горілок, горілок особливих, лікєро-горілочаних і безалкогольних напоїв, визначання кофеїну, антиоксиданту аскорбінової кислоти, консервантів (сорбінової та бензойної кислот), органічних кислот, що дасть змогу підвищити якість та стійкість продукції та забезпечить надійність ідентифікації алкогольної продукції.

Література

1. Помазанов В.В., Петров А.П. Проблемы контроля качества подлинности и безопасности алкогольной продукции.// Партнеры и конкуренты. – 1999.-№2 – С. 22-26
2. Арбузов В.Н., Савчук С.А., Алешкин Б.М., Фролова И.В. Комплексное применение методик для определения подлинности водок.// Партнеры и конкуренты. – 2001. - №8 – С. 22-25
3. Волщук А.М. Руководство по капиллярному электрофореzu. – М.: ЦНИИТЭИТракторсельхозмаш, 1996. – 232 с.
4. Heiger D., Herold M., Grimm R. Applications of the HP^{3D}Capillary Electrophoresis System. – Germany.: - Hewlett-Packard Company, - 1996. – 84 с.
5. Heiger D. High Performance Capillary Electrophoresis - an introduction. – Germany.: - Hewlett-Packard Company, - 1992. – 136 с.
6. СОУ 15.9-37-238:2005 Вода підготовлена для лікєро-горілочаного виробництва. Методи визначення катіонів та аніонів. – Київ: - Мінагрополітики України, - 2006. – 26 с.
7. МВВ 081/12-4568-00 Методика выполнения измерений массовой концентрации кофеина и сорбиновой, аскорбиновой, бензойной кислот в безалкогольных и алкогольных напитках с использованием системы капиллярного электрофореzu «Капель». – Санкт-Петербург: - Люмэкс, - 2000. – 31 с.