

УДК 543.064:543.422:541.183

Є. Є. Костенко, канд. хім. наук, **О. М. Бутенко** канд. техн. наук,
С. І. Усатюк, канд. техн. наук, **Л. В. Цабілева**, **І. М. Філіпченко**

Національний університет харчових технологій

04033 Київ, вул. Володимирська, 68; kee @ nift.edu.ua

ДО ПИТАННЯ ПРО КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ КОВБАСНИХ ВИРОБІВ

Запропонована схема твердофазного спектрофотометричного визначення іонів $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Fe(III)$ з використанням азо- і сульфоталеїнових барвників, іммобілізованих на аніонообміннику АВ-17×8 і фотометричного визначення NO_2^- - іонів у зразках ковбасних виробів.

***Ключові слова:** твердофазна спектрофотометрія, іммобілізовані на іонообміннику барвники, харчові продукти, фотометричний аналіз.*

© Є. Є. Костенко, О. М. Бутенко, С. І. Усатюк, Л. В. Цабілева,
І. М. Філіпченко, 2012.

Контроль якості ковбасних виробів передбачає, серед інших показників, визначення вмісту катіонів металів (Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III), тощо) і аніонів (NO_2^- і Cl^-). З цією метою застосовують стандартні методики фотометричного, полярографічного і атомно-абсорбційного аналізу. Основними недоліками стандартних методів визначення зокрема іонів металів є складна пробопідготовка, необхідність використання коштовного обладнання (атомно-абсорбційний, полярографічний), для обслуговування якого необхідні стаціонарна лабораторія та висококваліфікований персонал [1, 2].

Для визначення мікроелементного складу зразків варених ковбас вперше був застосований метод твердофазної спектрофотометрії, який дозволяє поєднувати сорбційне концентрування і наступне фотометричне визначення у твердій фазі [3-22].

Нині ковбаси виробляються багатьма приватними підприємствами, які не оснащені новітніми приладами для проведення контролю якості, тому застосування такого доступного методу, як твердофазна спектрофотометрія (ТФС), дозволить визначати вміст іонів металів на рівні 0,1 – 0,5 ГДК безпосередньо на підприємствах.

Експериментальна частина

Реагенти. Вихідні 0,1 моль/дм³ розчини солей Cu (II), Pb (II), Zn (II), Fe (III), Hg (II), Cd (II) готували розчиненням наважок: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Zn^0 і Cd^0 (ос.ч.) в 0,1 і 1,0 моль/дм³ 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) у 0,1 моль/дм³ HNO_3 [23]; Стандартизацію проводили: йодометрично (Cu) [24], комплексометрично (Pb) [25], (Zn) [26], гравіметрично (Fe) [23], перманганатометрично (Fe) [23], меркуриметрично (Hg) [27].

В роботі використовували 10^{-3} моль/дм³ водні розчини металохромних індикаторів: ксиленолового оранжевого (КО), пірокатехінового фіолетового (ПКФ), хромазурила S (ХАЗ), сульфоназо III (СФАЗ), 2-(4-сульфофенілазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-дісульфоїкислоти (СПАДНС) ч.д.а. (Chemapol),

еріохромчорного Т (ЕХЧ), кислотного хромтемносинього К (КХТС), ч.д.а. (Reanal). Використовували розчини HCl , HNO_3 , NaOH , NaCl , ацетон, етанол ос.ч; 35 % розчин пероксиду водню фірми Solvay. Вихідні $1,0 \text{ моль/дм}^3$ розчини калію йодиду, нітрату, тіоціанату і хлориду, а також натрію фториду та хлориду готували розчиненням точних наважок відповідних препаратів кваліфікації х.ч. у воді. Вихідні $1,0 \text{ моль/дм}^3$ розчини аміаку, нітратної (азотної) та хлоридної (соляної) кислот; $0,2 \text{ моль/дм}^3$ розчин сульфатної (сірчаної) кислоти готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в роботі [28]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Методики експерименту. В роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 з розмірами зерен $0,30 \text{ мм}$, який готували до роботи за рекомендаціями, наведеними в публікаціях [29,30]. Імобілізацію барвників на підготовлений АВ-СІ проводили в статичному режимі з їх водних або водно-спиртових (у випадку ЕХЧ) розчинів з розрахунку $\sim 0,01 \text{ г}$ барвника на 1 г АВ-СІ з $V = 150 \text{ см}^3$. Стандартизацію твердофазних реагентів не проводили, оскільки для синтезу їх використовували стандартні аніонообмінник і барвники, склад яких визначений технічними умовами (ТУ) виробника. Крім того, дослідження хіміко-аналітичних властивостей іммобілізованих барвників показали, що для різних партій АВ и КО, ПКФ, ХАЗ, СПАДНС, ЭХЧ, КХТС кількісні характеристики сорбційних та комплексоутворювальних властивостей барвників залишаються незмінними [19-22].

Переміщення розчинів проводили на магнітній мішалці.

pH розчинів створювали за допомогою розведених розчинів HNO_3 , NaOH , CH_3COOH та уротропіну_{крист.}

Концентрат переносили за допомогою піпетки в кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-СІ або контрольною пробою. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали

після досягнення максимально можливої щільності упаковки гранул в кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбенту кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [31]. Підготовка твердої проби до фотометрирування полягала в одержанні світлопоглинального шару концентрату, що рівномірно розташований в кюветі. Для вимірювань використовували прямокутні кварцеві кювети.

Контрольну пробу готували наступним чином. У мірний стакан місткістю 150 см³ вносили всі компоненти, що і в першу пробу, крім розчину солей після пробопідготовки та проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Методи вимірювань та обробки результатів описані в роботі [20-22].

Пробопідготовка зразків для ТФС визначень

Пробу зразка масою 25 г двічі перемелювали на м'ясорубці, вносили у порцелянову чашку, висушували у сушильній шафі при $t = 100^{\circ}\text{C}$ до сталої маси, вносили 10 см³ HNO₃ концентрованої, 5 см³ 35 % розчину H₂O₂, ставили у муфельну піч на 2,5 години, збільшуючи t° кожні 15 хвилин на 50⁰С до 500⁰С. Отриману золу розчиняли в 10 см³ 1 М HNO₃ (у випадку ТФС визначень) і в 10 см³ 1 М HCl (в випадку вольтамперометричних визначень), переносили в мірну колбу місткістю 100,0 см³ і доводили до риски водою.

Пробопідготовка зразків та методика визначення нітритів

Для осадження білків готували розчини:

1. Для приготування 1 М розчину гексаціаноферату (II) калію K₄[Fe(CN)₆]·3 H₂O 106 г реагенту розчиняли у 1000 см³ дистильованої води;
2. Для приготування 0,1 М розчину ацетату цинку (CH₃COO)₂Zn·2 H₂O у мірну колбу місткістю 1000 см³ вносили 220 г солі цинку і 30 см³ льодяної оцтової кислоти і доводили дистильованою водою до риски;
3. Для приготування насиченого розчину тетраборату натрію Na₂B₄O₇ ·

10 H₂O 50 г солі розчиняли у невеликій кількості теплої дистильованої води, декантацією переносили у мірну колбу місткістю 1000 см³ і доводили до риски дистильованою водою кімнатної температури.

Для серії стандартних розчинів готували вихідний розчин нітриту натрію NaNO₂ наступним чином: 1 г нітриту натрію розчиняли дистильованою водою у мірній колбі місткістю 100 см³. 5 см³ приготовленого розчину вносили у мірну колбу місткістю 1000 см³ і доводили до риски. Концентрація розчину становила 4 мкг/см³.

Для приготування серії стандартних розчинів з останнього розчину відбирали 0,4; 0,8; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 см³ у мірні колби місткістю 100 см³ і доводили до риски дистильованою водою. Ці розчини відповідно містять 1,6; 3,2; 4,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 мкг/100 см³. Розчини готували в день проведення експерименту.

Для проведення фотометричного визначення готували розчини:

1. Розчин амінобензолу сульфаміду (NH₂C₆H₅SO₂NH₂) готували розчиненням 2 г цього реагенту у 800 см³ дистильованої води при нагріванні на водяній бані. Отриманий розчин охолоджували і при постійному перемішуванні додавали 100 см³ HCl_{конц.} (ρ = 1,19 г/см³), розчин доводили до 1000 см³ дистильованою водою.

2. Розчин N-1-нафтилетилендіамін дигідрохлориду (C₁₀H₂NHCH₂CH₂NH₂ · 2 HCl) готували розчиненням 0,25 г цього реагенту у 250 см³ дистильованої води. Отриманий розчин зберігали у холодильнику у щільно закоркованій темній склянці протягом тижня.

3. Розчин HCl готували розведенням 445 см³ HCl_{конц.} дистильованою водою в об'ємі 1000 см³.

4. Реактив Грісса: до 10 см³ розчину амінобензолу сульфаміду додавали 6 см³ розчину HCl, перемішували і залишали на 5 хвилин у темному місці при кімнатній температурі. До отриманого розчину додавали 2 см³ розчину N-1-нафтилетилендіамін дигідрохлориду, перемішували і залишали на 10 хвилин у темному місці при кімнатній температурі. Отриману суміш доводили до

риски водою у мірній колбі місткістю 1000 см^3 . В роботі використовували 1% - ний розчин.

Методика визначення. Для аналізу використовували наважки ковбасних виробів масою 200 г, двічі подрібнювали на м'ясорубці лабораторного типу з перфорованою пластиною (діаметр отворів $\geq 4 \text{ мм}$) і перемішували. Зважували по 10 г подрібнених зразків варених ковбас з точністю 0,01 г. Зразки вносили у конічні колби місткістю 300 см^3 і додавали послідовно по 5 см^3 розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}_{\text{насич.}}$ і по 100 см^3 теплої ($t \sim 70^\circ\text{C}$) води. Колби нагрівали на киплячій водяній бані при постійному перемішуванні протягом 15 хвилин і додавали послідовно по 2 см^3 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і по 2 см^3 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, ретельно перемішуючи після додавання кожного з розчинів.

Отриману суміш переливали у мірну колбу місткістю 200 см^3 , доводили дистильованою водою до риски і перемішували. Розчин витримували 30 хвилин при кімнатній температурі. Обережно зливали верхній шар рідини і фільтрували його крізь гофрований фільтрувальний папір, отримуючи прозорий розчин.

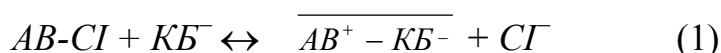
Піпеткою відбирали 20 см^3 фільтрату у мірну колбу місткістю 100 см^3 , додавали $20 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ і 20 см^3 1% - ного розчину реактива Грісса, доводили до риски, перемішували і залишали на 15 хвилин у темному місці. Оптичну густину розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-2 при $\lambda = 540 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$, розчин порівняння – дистильована вода.

Апаратура. Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46, світлопоглинання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 в кюветі з $\lambda = 0,1 \text{ см}$ при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) відносно іонообмінника. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом. Полярографічне визначення металів виконували за допомогою вольтамперометричного аналізатора АВА-2. Атомно-абсорбційне безполуменеve визначення меркурію проводили за допомогою аналізатора

«Юлія-2». Ультразвукову обробку концентратів проводили у відповідності до рекомендацій, викладених у роботі [32], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI (акустична потужність 20 Вт/см², частота 43 кГц).

Обговорення результатів

Раніше [3-22] було показано, що присутність сульфогруп у молекулах СПАДНС, КХТС, ЕХЧ, ПКФ, ХАЗ, КО та інших барвників призводить до сорбції їх аніонних форм на поверхні аніонообмінника за схемою:



в інтервалі рН 2,5 – 5 [20,21]. Тому іммобілізацію СПАДНС, КХТС, ЕХЧ, ПКФ, ХАЗ, КО на АВ проводили в діапазоні 3,0 < рН < 4,0 з метою досягнення високих ступенів вилучення барвника та його одно- або двохцентрового зв'язування тільки за рахунок депротонованих сульфогруп за схемою (1). Для прискорення іммобілізації барвників (до $\tau = 20$ хвилин) застосовували короткотривалу (30 секунд) дію ультразвуку [32].

В роботі [19-21] було показано, що сорбція використаних барвників аніонообмінником описується ізотермами L – та Н - типів, що свідчить про їх високу спорідненість до іонообмінника.

$\overline{КХТС}$, $\overline{ЕХЧ}$, $\overline{СПАДНС}$, $\overline{КО}$, $\overline{ХАЗ}$, $\overline{ПКФ}$ добре зберігаються під водою щонайменше 6 місяців.

Розроблені методики отримання іонообмінників з іммобілізованими хромофорними реагентами можуть бути легко реалізовані в заводських лабораторіях харчових та інших підприємств.

Далі досліджували вилучення іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II) за допомогою $\overline{КХТС}$, $\overline{ЕХЧ}$, $\overline{СПАДНС}$, $\overline{КО}$, $\overline{ХАЗ}$, $\overline{ПКФ}$ [3, 13, 16, 19, 24]. Дослідження комплексоутворення з іммобілізованими барвниками включало: вивчення залежностей ступеню вилучення від рН, концентрації металу, об'єму розчину, часу контакту фаз і знаходження оптимальних умов сорбції;

побудову ізотерм сорбції; визначення складу та обчислення констант стійкості комплексів, утворених у фазі іоніту; прогнозування селективності сорбційно-спектрофотометричного визначення іонів. У випадку відсутності даних літератури щодо фотометричного визначення іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II) з КХТС, ЕХЧ, СПАДНС, КО, ХАЗ, ПКФ у розчині, ця інформація уточнювалась[3-21] і використовувалась для прогнозування хіміко-аналітичних властивостей барвників у фазі іонообмінника.

Встановлено, наприклад, що сорбційна рівновага в системах $\overline{Pb-ПКФ}$, $\overline{Cd-ЕХЧ}$, $\overline{Cu-СПАДНС}$ встановлюється при контакті фаз протягом 2 – 12 годин, що створює проблеми при практичному застосуванні аніонообмінників з іммобілізованими барвниками. Для подолання цієї проблеми застосовували дію ультразвуку (УЗ). Нами показано, що у випадку застосування 2-х секундної дії УЗ у всіх системах термін встановлення сорбційної рівноваги скорочується до 20 хвилин [20,21]. Ступінь вилучення іонів металів також зростає на 5 – 26%. Це можна пояснити конформаційними змінами в структурі іонообмінників з іммобілізованими барвниками та посиленням масообміну в їх порах. Збільшення ступеня вилучення під впливом УЗ можна пояснити зміною локального оточення центрів зв'язування, при якій більша їх кількість стає доступними для іонів металу, тобто полімерний ланцюг під впливом УЗ набуває конформаційної рухомості.

Враховуючи отримані результати, можна припустити, що з двох можливих схем сорбції іонів металів на поверхні $\overline{H_mR}$ (специфічна і неспецифічна) переважає перша: за рахунок комплексоутворення з іммобілізованими барвниками. Подальше збільшення рН для всіх досліджуваних іонів металів призводить до посилення впливу конкурентної реакції утворення $M(OH)_n^{+i-n}$ і тому погіршує вилучення.

Встановлено, що ефективність використаних твердофазних хромофорних реагентів характеризується високими значеннями коефіцієнтів розподілу, зокрема, після дії УЗ ($D \geq 10^4$) [20,21] при оптимальних значеннях кислотності середовища.

За цією ознакою досліджувані іони металів поділяються на дві групи: ті, що можна концентрувати та розділяти на аніонообмінниках з іммобілізованими барвниками у кислому середовищі (рН 0,5 – 2,5) і у слабко кислому та нейтральному середовищі (рН 3,0 – 7,0) [20,21].

Порівняння сорбційних властивостей іонів з іммобілізованими барвниками за значеннями рН, при яких спостерігається вилучення 50 % іонів металів ($pH_{1/2}$) показало, що вони можуть бути використані як для групового концентрування іонів металів, так і для їх розділення [20,21].

Для прогнозування селективності визначення іонів металів використовувались також коефіцієнти селективності ($K = \beta_{M1}/\beta_{M2}$) [20,21].

Отримані результати були використані для встановлення мікроелементного складу ковбасних виробів за схемою (рис. 1) і методиками, що представлені.

Методики ТФС-визначення іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), в окремих порціях розчинів золи ковбасних виробів:

Визначення Pb (II). У мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину після пробопідготовки за схемою (рис. 1), додавали 10 см^3 дистильованої води, створювали рН 1,5 за допомогою 0,1 М р-ну CH_3COOH і уротропіну_{крис.}, додавали $1 \text{ см}^3 10^{-3} \text{ М}$ розчину NaF для зв'язування іонів Fe^{3+} , доводили об'єм суміші до 50 см^3 , вносили 0,3 г $\overline{\text{ПКФ}}$ і перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли ультразвуком (УЗ) впродовж 2 с. і перемішували ще 10 хв. Світлопоглинання гранул іонообмінника вимірювали на КФК-3 у кюветі з $\lambda = 0,1 \text{ см}$ при $\lambda_{\text{опт}} = 640 \text{ нм}$ відносно контрольної проби.

СХЕМА АНАЛІЗУ

Висушування зразків у сушильній шафі при $t = 100^{\circ}\text{C}$

Прожарювання у муфельній печі в присутності HNO_3 конц. і 35 % розчину H_2O_2 протягом 2,5 годин.

Приготування азотнокислих і солянокислих розчинів солей металів

Визначення металів у окремих порціях розчинів зразків

Фотометричне визначення Fe(III) з тіоціанатом амонію.

Визначення Cu(II): вилучення іонів Cu(II) у фазу $\overline{\text{СПАДНС}}$ при рН 6,0 і ТФС визначення.

Визначення Pb (II): вилучення іонів Pb (II) у фазу $\overline{\text{ПКФ}}$ при рН 1,5 і ТФС визначення.

Визначення Zn (II): вилучення заважаючих катіонів у фазу $\overline{\text{КО}}$ при рН 1,5 і відокремлення твердої фази; відокремлення Zn (II) від Cd (II) у рідкій фазі, що залишилась, (вилучення Cd (II) у фазу $\overline{\text{КХТС}}$ при рН 4,0 і відокремлення твердої фази); визначення Zn (II) у рідкій фазі з КО при рН 5,5

Визначення Cd (II): вилучення заважаючих катіонів у фазу $\overline{\text{ЕХЧ}}$ при рН 4,0 і відокремлення твердої фази; вилучення іонів Cd (II) з рідкої фази, що залишилась у нову порцію $\overline{\text{ЕХЧ}}$ при рН 9,0 і ТФС визначення.

Визначення Hg (II): вилучення іонів Hg (II) у фазу $\overline{\text{ХАЗ}}$ при рН 1,5 і ТФС визначення.

Визначення K (I), Na (I), Ca (II) методом полуменевої фотометрії.

Рис. 1. Схеми визначення іонів металів у варених ковбасах.

У інший мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Pb (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Визначення Cd (II). Для відокремлення заважаючих іонів у мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину солей після пробопідготовки, додавали 10 см^3 дистильованої води, створювали рН 4,0, доводили об'єм суміші до 50 см^3 , вносили 0,3 г $\overline{EXЧ}$ і перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Розчин відфільтровували у інший стакан, створювали в об'ємі 50 см^3 рН 9,0 за допомогою 0,01 М розчину NaOH, вносили 0,3 г $\overline{EXЧ}$, перемішували 10 хв. Діяли на розчин УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Світлопоглинання гранул іонообмінника вимірювали на КФК-3 у кюветі з $\lambda = 0,1 \text{ см}$ при $\lambda_{\text{опт}} = 640 \text{ нм}$ відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Cd (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Визначення Hg (II). У мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину солей після пробопідготовки, додавали 10 см^3 дистильованої води, створювали рН 1,5 за допомогою 0,1 М розчину CH_3COOH і уротропіну_{крист.}, додавали $1,0 \text{ см}^3 10^{-3} \text{ М}$ розчину NaF для зв'язування іонів Fe^{3+} , доводили об'єм суміші до 50 см^3 , вносили 0,3 г \overline{XAZ} і перемішували 20 хв. Світлопоглинання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 у кюветі з $\lambda = 0,1 \text{ см}$ при $\lambda_{\text{опт}} = 580 \text{ нм}$ відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Hg (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Визначення Fe (III). У мірну колбу місткістю 50 см^3 вносили 5 см^3 розчину солей після пробопідготовки, додавали 5 см^3 20%-ного розчину NH_4SCN , доводили до риски дистильованою водою, перемішували. Оптичну

густину вимірювали на КФК-3 у кюветі з $\lambda = 2$ см при $\lambda_{\text{опт}} = 490$ нм відносно контрольної проби. У іншу мірну колбу місткістю 50 см^3 вносили 5 см^3 розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Fe (III) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Визначення Zn (II). Для відокремлення заважаючих іонів у мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину після пробопідготовки, додавали 10 см^3 дистильованої води, створювали рН 1,5, доводили об'єм суміші до 50 см^3 , вносили $0,3 \text{ г } \overline{KO}$ та перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Розчин відфільтровували у інший стакан, створювали рН 4,0 за допомогою $0,01 \text{ М NaOH}$, вносили $0,3 \text{ г } \overline{KXTC}$, перемішували 10 хв. Діяли на розчин УЗ (впродовж 2 с.) і перемішували ще 10 хв. Розчин відфільтровували у інший стакан, створювали в об'ємі 50 см^3 рН 5,5, вносили $2 \text{ см}^3 10^{-3} \text{ М}$ розчину KO, перемішували і вимірювали оптичну густину розчину на КФК-3 у кюветі з $\lambda = 2$ см при $\lambda_{\text{опт}} = 580$ нм відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Zn (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Визначення Cu (II): у мірний стакан місткістю 150 см^3 вносили 10 см^3 розчину солей після пробопідготовки, додавали 10 см^3 дистильованої води, $1 \text{ см}^3 10^{-3} \text{ М}$ розчину NaF для зв'язування іонів Fe^{3+} , створювали рН 6,0 за допомогою $0,01 \text{ М NaOH}$, доводили об'єм суміші до 50 см^3 дистильованою водою, додавали $0,3 \text{ г } \overline{СПАДНС}$ і перемішували 10 хв. Після того на розчин діяли УЗ (впродовж 2 с.), та перемішували ще 10 хв. і вимірювали оптичну густину твердого концентрату на КФК-3 у кюветі з $\lambda = 0,1$ см при $\lambda_{\text{опт}} = 580$ нм відносно контрольної проби. У інший мірний стакан місткістю 50 см^3 вносили 10 см^3 розчину солей після пробопідготовки, стандартну добавку розчину Cu (II) і проводили ті ж самі операції, що і з пробєю без добавки.

Визначення K^+ , Na^+ і Ca^{2+} виконували полуменевофотометричним методом, використовуючи вихідні розчини солей після пробопідготовки грибів. У табл. 1 представлені результати визначення катіонів у досліджуваних ковбасах. Видно, що зразки характеризуються великим вмістом калію, натрію і кальцію, що свідчить про високу харчову цінність їх. Вміст цих іонів у ковбасах не нормується. В ковбасі «Докторська» вміст цих елементів більший, що пояснюється різною рецептурою ковбас.

Аналіз отриманих результатів визначення вмісту іонів купруму, плюмбуму, меркурію, цинку, кадмію, феруму показали, що для обох зразків ковбас вміст: $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Hg(II)$, $Cd(II)$ знаходиться в межах ГДК. Вміст $Zn(II)$ майже в 2 рази перевищує ГДК. Цей метал мало токсичний. Між кількістю цинку, що надходить в організм з харчовими продуктами, та кількістю, що здатна викликати кумулятивну токсичну дію, існує велика розбіжність. Проте контроль цинку зумовлений його великою біологічною цінністю. Отже, на нашу думку, 2-х кратне перевищення ГДК за вмістом $Zn(II)$ навряд чи здатне суттєво негативно вплинути на якість досліджуваних зразків ковбас. Вміст $Fe(III)$ у ковбасі «Фермерська» становить 0,164 ГДК, а у ковбасі «Докторська» практично знаходиться в межах ГДК.

Правильність отриманих даних визначена методом «внесено-знайдено». Збіжність результатів, отриманих за допомогою нових методик і стандартних (полярнографічних) підтверджує достовірність їх. Значення $S_r < 0,1$, що свідчить про задовільну відтворюваність результатів.

Далі з метою більш повної характеристики якості варених ковбас нами були досліджені зразки на присутність в них нітритів.

Суть методики визначення нітритів полягає у екстрагуванні проби гарячою водою. Приготування вихідних розчинів, пробопідготовка, умови експерименту проводили за методом Грісса у відповідності до затвердженого в Україні ГОСТ 29299 [33]. Визначення вмісту нітритів проводили за методом градуувального графіка. Встановлено, що залежність має лінійний характер в інтервалі концентрацій від 0 до 10 мкг/100 см³.

У таблиці 2 наведені результати визначення нітриту в зразках ковбаси.

Таблиця 2.

Результати визначення нітрит-іонів у варених ковбасах

№ зразка	Назва зразка ковбаси, гатунок, виробник	Вміст нітрит-іонів, мкг/кг ковбаси
1.	«Молочна», в/г, Кременчуцький м'ясокомбінат	180 ± 4
2.	«Докторська», 3 г, білкова, Кременчуцький м'ясокомбінат	160 ± 5
3.	«Лікарська», в/г, Кременчуцький м'ясокомбінат	90 ± 3
4.	«Докторська», в/г, білкова, Кременчуцький м'ясокомбінат	120 ± 5
5.	«М'ясна», екстра, Кременчуцький м'ясокомбінат	330 ± 4
6.	«Лікарська», в/г, «М'ясо Полісся»	50 ± 2
7.	«Фермерська», в/г, «М'ясо Полісся»	90 ± 3

ГДК = 30 мг/кг, в/г – вищий гатунок.

За вмістом нітритів досліджені зразки можна розташувати у наступний ряд: 6 < 3 = 7 < 4 < 2 < 1 < 5. Видно, що найбільший вміст нітритів у ковбасі «М'ясній», екстра, Кременчуцького м'ясокомбінату, але не виходить за межі ГДК. З таблиці 2 видно, що вміст у жодному із досліджених зразків не перевищує ГДК. Найбезпечнішою щодо вмісту нітритів виявилась ковбаса «Лікарська», в/г ТОВ «М'ясо Полісся».

Висновки

Запропонована схема твердофазного спектрофотометричного визначення іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) у зразках варених ковбас з використанням іммобілізованих на аніонообміннику АВ-17×8 барвників: кислотного хромтемносинього, СПАДНС, ксиленолового оранжевого, пірокатехінового фіолетового, хромазурила S. Використані методики визначення іонів металів характеризуються задовільною правильністю і відтворюваністю результатів; високою чутливістю і селективністю; за експресністю вони перевищують відомі аналогічні і стандартні методики за умов використання УЗ для пробопідготовки і прискорення встановлення рівноваги у гетерофазних системах. Схема

характеризується простотою експерименту, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання, для обслуговування якого потрібні висококваліфікований персонал і стаціонарна лабораторія.

Вміст нітриту визначений за стандартною методикою.

За результатами визначення іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III) і NO_2^- встановлено, що всі зразки варених ковбас є екологічно безпечними.

Таблиця 1. Результати аналізу варених ковбас за новими (А) і стандартними (Б) методами (n=3, P=0,95; Методи: (А)-ТФС; (Б) зі стандартною пробопідготовкою за [2]: - (Ф)-фотометрія, (ПФ) – полуменева фотометрія; (П) – полярографія, ААС-атомна абсорбція.

Аналіт	Реагент методу (А)	Методи (А)/(Б)	Об'єкт аналізу	ГДК, мг/кг продукту [1]	Внесено катіону, мг/кг	Знайдено катіону (А), мг/кг	Sr	Знайдено катіону (Б), мг/кг	Sr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu(II)	$\overline{СПАДНС}$	ТФС/П	Фермерська	5	–	5,2 ± 0,6	0,04	5,6 ± 0,4	0,03
			Лікарська		5,0	10,1 ± 0,5	0,03	10,5 ± 0,2	0,05
					–	3,2 ± 0,4	0,05	3,9 ± 0,2	0,03
Zn(II)	$\overline{КО}, \overline{КХТС}, \overline{КО}$	ТФС,Ф/П	Фермерська	70	–	190 ± 2	0,03	186 ± 1	0,03
			Лікарська		50	240 ± 4	0,04	240 ± 5	0,02
					–	120 ± 6	0,05	117 ± 8	0,06
Pb(II)	$\overline{ПКФ}$	ТФС/П	Фермерська	0,5	–	0,15 ± 0,03	0,03	0,14 ± 0,04	0,03
			Лікарська		5	5,20 ± 0,04	0,06	5,15 ± 0,05	0,05
					–	0,30 ± 0,02	0,05	0,28 ± 0,01	0,03
Cd(II)	$\overline{ЕХЧ}$	ТФС/П	Фермерська	0,05	–	< 0,08	–	< 0,08	–
			Лікарська		5	5,0 ± 0,2	0,03	5,0 ± 0,1	0,05
					–	< 0,08	–	< 0,08	–
Hg(II)	$\overline{ХАЗ}$	ТФС/ААС	Фермерська	0,03	–	Не знайдено	–	Не знайдено	–
			Лікарська		5	5,2 ± 0,2	0,03	5,0 ± 0,1	0,05
					–	Не знайдено	–	Не знайдено	–
Fe(III)	NH ₄ SCN / фенантролін	Ф/Ф	Фермерська	5,0	–	0,80 ± 0,01	0,03	0,80 ± 0,02	0,03
			Лікарська		5,0	5,80 ± 0,02	0,01	5,80 ± 0,02	0,02
					–	5,6 ± 0,5	0,02	5,5 ± 0,6	0,04
					5,0	10,5 ± 0,5	0,04	10,5 ± 0,5	0,06

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K(I)	–	ПФ	Фермерська Лікарська	–	–	30 ± 1 90 ± 3	0,02 0,04	–	–
Na(I)	–	ПФ	Фермерська Лікарська	–	–	210 ± 4 300 ± 5	0,03 0,02	–	–
Ca(II)	–	ПФ	Фермерська Лікарська	–	–	500 ± 6 700 ± 5	0,05 0,03	–	–

СПАДНС - 2 -(4-сульфобенілазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-дісульфо кислота; КО – ксиленоловий оранжевий; КХТС – кислотний хромтемносиній; ПКФ – пірокатехіновий фіолетовий; ХАЗ – хромазуrol S. $m_{\text{зразка}} = 25$ г. В роботі використані зразки ковбас ТОВ «М'ясо Полісся»

ЛІТЕРАТУРА

1. СанПиН. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. –М.: Минздрав СССР, 1986.
2. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. М.: Госстандарт СССР, 1986.
3. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. - 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1158 – 1164.
4. Костенко Є.Є. Визначення Fe (III) з хромазуолом S // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75, № 3-4. – С. 107 - 112.
5. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с хромазуолом S // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 4. – С. 377 – 381.
6. Матко С.В., Костенко Є.Є., Мельник Л. М., Марценюк О.М. Сорбенти різних типів // Харчова і переробна промисловість – 2008. - № 8-9. - С. 16 – 17.
7. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение Си (II) с применением метилтимолового синего // Заводская лаборатория. - 2008. – Т. 74, № 1. – С. 9 - 13.
8. Костенко Є.Є. Твердофазне спектрофотометричне визначення плюмбуму з використанням ксиленолового оранжевого // Вісник Харківського нац. ун-ту. Серія: Хімія. – 2007. – Вип. 15 (38), № 770. – С. 104 – 108.
9. Костенко Є.Є. Взаємодія Zn (II) з іммобілізованим на аніонообміннику АВ-17×8 ксиленоловим оранжевим // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2007. - № 3/4 (27). – С. 65 – 65.
10. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием метилтимолового синего // Современные

- наукоемкие технологии. Журн. Российской Академии естествознания. – 2007. - № 12. – С. 13 – 19.
11. *Костенко Е.Е.* Определение Zn (II) с помощью метилтимолового синего методом твердофазной спектрофотометрии // Изв. Вузов. Химия и хим. технология.– 2007. - Т. 50, № 10. – С. 45 – 48.
12. *Костенко Є.Є.* Визначення Cd (II) за допомогою метилтимолового синього методом твердофазної спектрофотометрії // Укр. хім. журн. – 2007. – Т. 73, № 10. – С.113 – 117.
13. *Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Иванова С.М.* Комплексоутворення токсичних металів з твердофазним кислотним хромтемносинім К та його аналітичне застосування // Наук. записки Тернопільського нац. пед.ун-ту. Сер. Хімія. – 2006. – Вип. 10. – С.20 – 27.
14. *Костенко Є.Є., Штокало М.Й.* Дослідження взаємодії Cu (II), Pb (II), Cd (II) з твердофазним еріохромом чорним Т // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2006. – Т. 6, № 24. – С. 45 – 48.
15. *Костенко Є.Є., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П.* Фотометричне визначення мікрокількостей купруму в нових харчових продуктах // Наукові праці УДУХТ. – 2002. - № 11 – С. 75-76.
16. *Kostenko E.E.* Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials. – 2003. – Vol.10, № 4, P. 671 - 675.
17. *Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н.* Фотометрическое определение микроколичеств свинца в питьевой воде с помощью сульфоназо III // Химия и технология воды. – 2002. - № 6. – С. 324 - 328.
18. *Костенко Е.Е.* Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III // Журн. аналит. химии. –1998. – Т. 55, № 7. – С. 719 – 722.
19. *Костенко Є.Є.* Хіміко-аналітичні властивості іммобілізованих на АВ-17×8 барвників та використання їх в аналізі // Тр. Сесії наукової ради з проблем аналітичної хімії. – Крим, Новий Світ, 2009. – С. 28.

20. *Костенко Є. Є.* Хіміко-аналітичні властивості азобарвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8, та використання їх в аналізі харчових об'єктів // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77, № 8. – С. 107 - 115.
21. *Костенко Є.Є.* Хіміко-аналітичні властивості сульфоталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та використання їх в аналізі харчових об'єктів // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 58 - 72.
22. *Костенко Е.Е.* Визначення мікроелементного складу грибів методом твердофазної спектрофотометрії // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 186 - 196.
23. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М: Химия, 1967.
24. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия элементов. Медь. - М.: Наука, 1990. - 274 с.
25. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец. - М.: Наука, 1986. -352 с.
26. *Живописцев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. - М.: Наука, 1975. - 193 с.
27. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М.* Аналитическая химия ртути. - М.: Наука, 1974. - 224 с.
28. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
29. *Айвазов Б.В.* Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968. – 279 с.
30. *Тулупов П.Е.* Стойкость ионообменных материалов. - М.: Химия, 1984. – 231 с.
31. *Николаева Т.М., Лазарев А.И.* Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // Заводск. лабор. - 1992. - Т. 58, № 10. - С. 10 - 19.
32. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Ультразвук в аналитической химии.

Теория и практика. – Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. – 263 с.

33. ГОСТ 29299-92 (ИСО 2918-75) «Мясо и мясные продукты. Метод определения нитрита», введен 01.01.94.