

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, КАДМИЯ, МЕДИ И ЦИНКА В СОКАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Гиль Е.В., Механикова Е.Г., Дубоделова Е.В., канд. техн. наук,
Дубовская Л.Ю., канд. техн. наук

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»
(Республика Беларусь, Минск)

Реферат. Показаны результаты практического применения метода инверсионной вольтамперометрии для совместного определения свинца, кадмия, меди и цинка в восстановленных соках, обращааемых на территории Евразийского экономического союза. Разработана методика выполнения измерений, включая особенности режимов и способов пробоподготовки, условий проведения анализа методом инверсионной вольтамперометрии.

Ключевые слова: восстановленные соки, инверсионная вольтамперометрия, свинец, кадмий, медь, цинк, совместное присутствие, пробоподготовка, условия измерений

Summary. The results of practical application of the method of inversion voltammetry in the joint definition of lead, cadmium, copper and zinc in juices, which are circulating on the territory of the Eurasian economic union, are shown. Measurement procedure has been developed and it includes the regimes and methods of preparation of juice samples, conditions of inversion voltammetry analysis.

Key words: reconstituted juices, inversion voltammetry, lead, cadmium, copper, zinc, joint presence, sample preparation, conditions of measurement

Введение. Токсичные элементы в виде металлов с атомной массой превышающей 50 а.е.м. относятся к основным загрязнителям окружающей среды и поэтому подлежат контролю и государственному надзору [1]. К ним относятся медь, хром, цинк, молибден, марганец, свинец, кадмий, никель, мышьяк, ртуть, которые могут оказывать вредное воздействие на организм человека, способны накапливаться в тканях, вызывая ряд заболеваний. Однако такие металлы, как железо, медь, цинк, молибден в определенных количествах являются необходимыми для функционирования растений, животных и человека микроэлементами, участвующими в биологических процессах. В связи с этим, в настоящее время разработано значительное количество методик выполнения измерений по определению содержания токсичных элементов [2].

Свинец – это опасное вещество (II класс опасности), которое согласно рекомендациям ВОЗ, следует исключать из рациона питания человека. Однако, он содержится в большинстве растительных и животных продуктов в количестве 0,5–1,0 мг/кг. Больше всего свинца содержится в хищных рыбах (в тунце до 2,0 мг/кг), моллюсках и ракообразных (до 10 мг/кг) [3]. Следует отметить, что источником повышенного содержания свинца в продуктах питания является используемая при производстве и хранении жестяная тара. Попадая в клетки организма человека, свинец (как и многие другие токсичные элементы) дезактивирует ферменты, где реакция идет по сульфгидрильным группам белковых составляющих ферментов с образованием $-S-Pb-S-$. В результате чего увеличивается кровяное давление, что вызывает сердечно-сосудистые болезни и изменения в нервной системе. Свинец может заменять кальций в костях, становясь постоянным источником отравления [2].

Кадмий – это опасное вещество (II класс опасности), которое также следует исключать из рациона питания человека согласно рекомендациям ВОЗ. В продуктах питания его содержится примерно в 5–10 раз меньше, чем свинца. Повышенные концентрации его наблюдаются в какао-порошке (до 0,5 мг/кг), почках животных (до 1,0 мг/кг) и рыбе (до 0,2 мг/кг). Источником повышенного содержания кадмия также является используемая при производстве и хранении жестяная тара. Кроме того, он может попадать в сельскохозяйственные культуры при выращивании на территории, загрязненной кадмием [4]. В этом случае группой риска являются овощи, фрукты, мясо, молоко. Кадмий по химическим свойствам родственен цинку, может замещать цинк в ряде биохимических процессов в организме, нарушая их (например, выступать как псевдоактиватор белков); поражать центральную нервную систему; вызывать дисфункцию половых органов [2].

Медь относится к умеренно опасным веществам (III класс опасности), однако она является важнейшим микроэлементом, необходимым организму для целого ряда функций – от формирования костей и соединительной ткани до выработки специфических ферментов. По рекомендации ВОЗ, суточная потребность в меди для взрослых составляет 1,5 мг. Повышенное содержание меди наблюдается в печени животных, орехах, зерновых и бобовых культурах, морепродуктах. Чрезмерное потребление меди может стать причиной болей и колик в животе, тошноты, диареи, рвоты, поражения печени. К тому же некоторые эксперты считают, что повышенный уровень меди, особенно при дефиците цинка, может быть фактором, провоцирующим шизофрению, гипертензию, депрессию, бессонницу, раннее старение и предменструальный синдром [2].

Цинк относится к умеренно опасным веществам (III класс опасности), он действует на наш организм на уровне клеток, напрямую участвуя в обмене веществ: этот важнейший микроэлемент является частью всех витаминов, ферментов и гормонов, по сути, занимая 98 % всех наших клеток. По рекомендации ВОЗ, суточная потребность в цинке для взрослых составляет 9–11 мг. Наличие этого микроэлемента в организме обеспечивает человеку нормальную жизнедеятельность и хорошее самочувствие [2].

В целом, следует отметить, что основными источниками поступления в продукты питания рассматриваемой группы элементов является загрязненная вода и воздух, нарушение правил применения ядохимикатов при внесении удобрений в почвы и несоблюдение требований ведения технологического процесса их производства [2].

Распространенные на рынке Евразийского экономического союза (ЕАЭС) восстановленные соки требуют особого внимания на предмет содержания в них токсичных элементов. Кроме того, необходимы методы, позволяющие совместно определять несколько токсичных элементов одновременно без затрат на это большого количества времени. Решение этой проблемы обеспечит повышение безопасности восстановленных соков.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследований нами были выбраны яблочные и апельсиновые соки, которые массово производятся и потребляются различными группами населения на территории ЕАЭС. Кроме того, рассматриваемые токсичные элементы входят в минералогический состав яблок и апельсинов, из которых были получены анализируемые образцы соков. Так, на 100 г яблок приходится 110 мкг меди и 0,15 мг цинка; на 100 г апельсинов – 70 мкг меди и 0,2 мг цинка [5].

Для анализа были взяты 5 образцов восстановленного сока, обращаемого на территории ЕАЭС, в технологии которого предусмотрено использование питьевой воды. Отбор образцов сока был произведен с рынка случайным образом. При этом образцы 1, 3–5 – образцы яблочного сока; образец 2 – апельсинового сока.

ТР ТС 021/2011 из изучаемых токсичных элементов нормирует содержание свинца в количестве не более 0,4 мг/кг и кадмия – не более 0,03 мг/кг. Однако, СанПиН № 52 и СТБ 1824, действующие на территории Республики Беларусь, ограничивают содержание

свинца в количестве не более 0,3 мг/кг, кадмия – не более 0,02 мг/кг, цинка – не более 5 мг/кг, меди – не более 5 мг/кг.

При выборе метода проведения исследований были проанализированы следующие межгосударственные стандарты по определению рассматриваемой группы токсичных элементов:

- ГОСТ 26931 Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди;
- ГОСТ 26932 Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца;
- ГОСТ 26933 Сырье и продукты пищевые. Методы определения кадмия;
- ГОСТ 26934 Сырье и продукты пищевые. Метод определения цинка.

Обсуждение результатов. Согласно ГОСТ 26931 определение меди в пищевом сырье и продуктах осуществляется полярографическим и колориметрическим методом. При этом колориметрический метод с дибензилдитиокарбаматом цинка распространяется только на винодельческую продукцию и пиво.

Согласно ГОСТ 26932, свинец определяют полярографированием в режиме переменного тока. При этом пробоподготовка осуществляется методом сухого озоления пробы с использованием вспомогательного средства азотной кислоты.

Согласно ГОСТ 26933, определение содержания кадмия в пищевых продуктах осуществляется полярографированием в режиме переменного тока. Пробоподготовка основана на использовании метода сухого озоления.

Согласно ГОСТ 26934, количественное содержание цинка определяется полярографированием в режиме переменного тока.

Видно, что токсичные элементы в продуктах питания рекомендовано определять полярографированием в режиме переменного тока. Проведение анализа этим методом осуществляется с применением ртутного капаящего электрода. При этом согласно статьи 38 ТР ТС 021/2011, на определение индивидуального токсичного элемента существует отдельный стандарт, так как условия проведения определения индивидуальных элементов значительно отличаются друг от друга. Эти отличия заключаются в различных интервалах напряжений, при которых записывают полярограмму. Так, для определения меди при записи полярограммы используют напряжение от минус 0,1 до минус 0,5 В, для определения свинца – от минус 0,4 до минус 0,8 В, для определения кадмия – от минус 0,6 до минус 1,0 В, а для определения цинка – от минус 1,0 до минус 1,4 В.

Важной стадией анализа электрохимическими методами является пробоподготовка с переводением анализируемого соединения в раствор и удалением мешающих полярографическому определению примесей. Большие неудобства для полярографирования создают вещества с характеристичными потенциалами, близкими к потенциалу восстановления определяемого элемента или более низкими потенциалами. Заметно мешает определению и растворенный кислород. Для удаления мешающих веществ широко применяют осаждение, комплексообразование, окисление, восстановление и другие. Например, для удаления растворенного кислорода, восстанавливающегося на катоде, через раствор пропускают водород. В щелочные растворы добавляют сульфит натрия. Следует отметить, что стандартом рекомендовано сухое озоление. Среди его достоинств можно выделить простоту реализации и технического оснащения, недостатки – снижение точности определения вследствие улетучивания элементов, их адсорбции на тиглях и загрязнения пробы материалом тигля, материалом муфельной печи, пылью из воздуха лаборатории. Немаловажное значение при пробоподготовке для последующего анализа имеют также особенности материала сжигаемого образца – матрицы. От соотношения элементов и от того, в какой химической связи они находятся с другими элементами в каждой матрице, зависит степень их потери. Время озоления для разных элементов очень различ-

но, поэтому стандартизацию этой процедуры для всех элементов провести невозможно. Ошибки, вносимые этим методом пробоподготовки, снижают воспроизводимость и правильность анализа полярографическим методом [6].

Анализ стандартов на методы определения токсичных элементов в пищевых продуктах показал, что полярографический метод анализа дает возможность определять примеси металлов, содержащиеся в образцах в количестве порядка 0,001 % с точностью в среднем до 1 % [7]. Несмотря на высокие метрологические характеристики данного метода, интерпретация полярограмм является сложным и длительным процессом. Для расшифровки полярографических кривых персонал должен иметь не только соответствующую квалификацию, но и стандартные эталонные образцы анализируемых элементов [6]. Также среди недостатков полярографии следует отметить работу с ртутным капаящим электродом, который является источником повышенной опасности, так как пары металлической ртути, как и большинство ее химических соединений, обладают чрезвычайно высокой токсичностью [8].

По нашему мнению, более перспективным и безопасным методом анализа токсичных элементов в продуктах питания является инверсионная вольтамперометрия, заключающаяся в предварительном концентрировании определяемого компонента на поверхности индикаторного электрода с последующим электрохимическим растворением концентрата и регистрацией величины тока электро растворения. Такой способ регистрации вольтамперограммы, позволяющий снизить нижнюю границу определяемых концентраций для органических веществ до 10^{-10} – 10^{-9} моль/дм³, а для неорганических веществ до 10^{-11} моль/дм³, и лежит в основе метода инверсионной вольтамперометрии. В настоящее время данный метод стандартизирован и может быть применим для большого диапазона пищевых продуктов [9].

Регистрация аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии включает четыре стадии согласно действующего ГОСТ Р 51301:

- подготовка электродов;
- концентрирование (накопление) определяемого элемента на поверхности рабочего электрода при заданном потенциале электрода;
- регистрация тока растворения концентрата определяемого элемента при изменении потенциала рабочего электрода;
- расшифровка полученной зависимости тока от потенциала.

При этом расшифровка полученной вольтамперограммы осуществляется с использованием компьютерной программы, что значительно ускоряет процесс обработки полученных результатов.

Также среди достоинств вольтамперометрического определения следует выделить возможность применения метода мокрого озоления, который основан на полном окислении органических веществ сильными окислителями при температуре 150–450 °С. Особенностью данного метода является использование реагентов-окислителей, среди которых наибольшее распространение получили HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 и их комбинации. При выборе реагентов необходимо принимать во внимание их чистоту, возможное образование мешающих веществ и пригодность способа озоления для данного метода определения [10].

При проведении исследований нами были выдержаны общие требования ГОСТ Р 51301 в части пробоподготовки соков с сочетанием как мокрого, так и сухого озоления. Среди особенностей проведения пробоподготовки следует отметить использование программируемой двухкамерной печи ПДП. Она имела закрытую камеру озоления проб и размещенную на ней полужакрытую камеру – плитку для выпаривания проб. Мокрое озоление проводили азотной кислотой, перекисью водорода и их смесями. Однако полное окисление органических веществ одной азотной кислотой протекает с трудом.

Ускорение процесса озоленич можно достичь введением перекиси водорода, но работа со смесью окислителей может привести к значительным потерям пробы и увеличивает продолжительность пробоподготовки. При этом предварительно высушенную пробу после обработки смесью азотной кислоты и перекиси водорода необходимо выдерживать первоначально при комнатной температуре в течение не менее 30 – 60 минут, затем – до 8 – 12 часов. В связи с этим, была принята следующая схема пробоподготовки: для предотвращения вспенивания раствора сначала пробу высушивали, затем обрабатывали концентрированной азотной кислотой и производили выпаривание, на следующем этапе использовалась мокрое озоление смесью азотной кислоты и перекиси водорода. Нами были скорректированы этапы пробоподготовки (табл. 1) для массы навесок проб соков 5 г.

Таблица 1 – Этапы проведения пробоподготовки

№	Операции	Камера	Программа	Температура, °С	Время, мин.
1	Высушивание	Выпаривания	1	150	25
2	Окисление 2,5-3,0 см ³ HNO ₃ , растворение и упаривание до 1/3 объема	Выпаривания	2	250	60
3	Окисление 2,0-2,5 HNO ₃ + 1,0-1,5 см ³ H ₂ O ₂	Выпаривания	2	300	70
4	Озоление	Озоления	1	450	30
5	Окисление 2,0-2,5 HNO ₃ + 0,5-1,0 см ³ H ₂ O ₂	Выпаривания	2	350	60-70
6	Озоление	Озоления	1	450	30
7	Повтор операций 5-6 до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета				

При проведении анализа использованы реактивы марки «ос.ч.». Посуда для пробоподготовки проходила проверку на чистоту: ополаскивалась водой и фоновым раствором с последующим анализом смывов на содержание цинка, кадмия, свинца и меди. Для выявления наличия загрязнений пробы проводили холостой опыт, результаты расчета которого вычитали из результата анализа пробы. При этом результат холостого опыта был рассчитан на массу навески анализируемой пробы.

Важной стадией вольтамперометрического анализа является выбор фонового электролита для подавления миграционного тока. Известно, что фоновый электролит должен характеризоваться значительно более отрицательным потенциалом выделения, чем у анализируемого иона и присутствовать в анализируемом растворе в достаточной концентрации [9]. Наилучшие результаты были получены при использовании фонового электролита, содержащего нитрат калия и ортофосфорную кислоту, который готовили следующим образом: навеску нитрата калия массой 10–11 г растворяли в мерной колбе на 1000 см³ далее вносили 10 см³ раствора ортофосфорной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм³ и доводили дистиллированной водой до метки.

В дальнейшем полученную на этапе пробоподготовки золу растворяли в азотной кислоте (соотношение воды и концентрированной кислоты составляло 2:3) и упаривали полужакрытой камере печи ПДП до влажных солей. После этого добавляли 10 см³ бидистиллированной воды и снова упаривали до влажных солей (процедура проводилась два-

жды). К полученному остатку добавляли 10 см³ фонового электролита и количественно переносили в мерную колбу на 25 см³ и доводили до метки фоновым электролитом.

Установили следующие условия проведения анализа для определения цинка, кадмия, свинца и меди в соках при их совместном присутствии:

1 стадия – регенерация индикаторного электрода: E=+350 мВ, длительность – 20 с (для стекло-углеродного электрода);

2 стадия – накопление определяемых элементов: E=(-1200)-(-1300) мВ, длительность – 60-80 с.;

3 стадия – успокоение раствора: E=(-1200)-(-1300) мВ, длительность – 20 с;

4 стадия – измерительная. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/с.

Испытания проводили следующим образом. В электрохимическую ячейку вносили 10 см³ фонового электролита и 2 капли раствора ионов ртути (II) и снимали вольтамперную кривую фона в условиях, приведенных выше. Затем проводили регистрацию вольтамперной кривой пробы, которую вносили в количестве 10 см³, отобранной из мерной колбы объемом 25 см³. Далее в пробу вносили добавку в количестве 0,2 см³ стандартных растворов определяемых элементов и вновь регистрировали вольтамперограмму. Для каждого образца сока проводилось два параллельных измерения. В табл. 2 приведены усредненные значения полученных результатов.

Таблица 2 – Результаты испытаний образцов восстановленных соков

Номер образца	Обнаруженные элементы	Содержание металла в образце, мг/л
1	свинец	0,5200±0,0141
	медь	не обнаружен
	кадмий	не обнаружен
	цинк	не обнаружен
2	свинец	0,0028±0,0006
	медь	0,0018±0,0001
	кадмий	не обнаружен
	цинк	не обнаружен
3	свинец	1,6000±0,0071
	медь	0,0220±0,0014
	кадмий	не обнаружен
	цинк	не обнаружен
4	свинец	не обнаружен
	медь	0,6700±0,0071
	кадмий	не обнаружен
	цинк	не обнаружен
5	свинец	не обнаружен
	медь	не обнаружен
	кадмий	не обнаружен
	цинк	0,0550±0,0021

Из данных табл. 2 видно, что соблюдение разработанной методики выполнения измерений позволило достичь поставленную цель, заключающуюся в совместном определении свинца, кадмия, меди и цинка в соках методом инверсионной вольтамперометрии. Отклонения от рекомендаций ГОСТ Р 51301, проведенные на эталонных соединениях

определяемых элементов, не привели к снижению метрологических характеристик, регламентированных стандартом для этого метода. В анализируемых образцах выявлено наличие свинца, меди, цинка в количестве, входящем в диапазоны определения токсичных элементов.

Выводы. Таким образом, на основании проведенных исследований можно рекомендовать метод инверсионной вольтамперометрии для совместного определения свинца, кадмия, меди и цинка к широкому применению в производственном контроле выпускаемых на территории ЕАЭС восстановленных соков.

Литература

1. Теплая, Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды / Г.А. Теплая // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – № 1. – С. 182–192.
2. Сульдина, Т.И. Содержание тяжелых металлов в продуктах питания и их влияние на организм / Т.И. Сульдина // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. – 2016. – № 1. – С. 136 – 140.
3. Жидкин, В.И. Пути загрязнения продовольствия / В.И. Жидкин, А.М. Семушев // Третьи чтения памяти профессора О.А. Зауралова: материалы Междунар. науч.-практ. конф. (Саранск, 13 мая 2011 г.). – Саранск, 2011. – С. 20-23.
4. Семушев А.М. Влияние загрязнителей на качество продовольственных товаров растительного происхождения // Кооперация в системе общественного воспроизводства: материалы Междунар. науч.-практ. конф. (Саранск, 9-10 апр. 2013 г.) в 2 ч. – Саранск: Принт-Издат, 2013. – Ч. 2. – С. 221-223.
5. Химический состав пищевых продуктов: Справ. табл. содерж. аминокислот, жир. кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, орган. кислот и углеводов / под ред. М. Ф. Нестерина, И. М. Скурихина. – М.: Пищ. пром-сть, 1979. – 247 с.
6. Полярографический анализ // Библиотека специализированной литературы [Электронный ресурс]. – 2018. – Режим доступа: <http://www.spec-kniga.ru/obuchenie/praktikum-po-tehnicheskomu-analizu-i-kontrolu-proizvodstva-himiko-farmaceuticheskikh-preparatov-i-antibiotikov/elektrohimicheskie-metodi-analiza-poljarograficheskii-analiz.html> (дата обращения: 31.03.2018).
7. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков; под ред. Л.Н. Овсянниковой. – 3-е изд. – Ленинград: Химия, 1971. – 456 с.
8. Источники опасности при работе с ртутью // Биотехнологический факультет химико-фармацевтической академии [Электронный ресурс]. –2009. – Режим доступа: http://www.fptl.ru/tehnika_bezopasnosti/rtut_01.html (дата обращения: 30.03.2018).
9. Шачек, Т.М. Химико-аналитический контроль промышленных и продовольственных товаров. Химические и электрохимические методы: тексты лекций / Т.М. Шачек, Е.В. Дубоделова. – Минск, 2012. – 125 с.
10. Особенности пробоподготовки для многоэлементного анализа // Медицинский сайт [Электронный ресурс]. –2018.– Режим доступа: <http://medbe.ru/materials/bioneorganika/osobennosti-probopodgotovki-dlya-mnogoelementnogo-analiza/> (дата обращения: 25.03.2018).