

УДК 543.25.257.1

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2010 О. И. Юрченко, Н. П. Титова, Е. Е. Качура, М. А. Добриян

Пробоподготовку образцов пищевых продуктов проведено кислотной минерализацией и микроволновой обработкой. Методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии проведено определение меди и цинка в образцах. Показано, что применение микроволновой обработки образцов значительно уменьшает время анализа и улучшает метрологические характеристики методики анализа. Сопоставлены результаты, полученные двумя независимыми методами. Установлено, что расхождение средних значений незначительно и обусловлено случайным разбросом.

Ключевые слова: продукты питания, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная с индуктивно-связанной плазмой спектрометрия, методика, поверхностно-активные вещества, метрологические характеристики.

Минеральные вещества, составляющие в среднем 1 % свободной части пищевых продуктов, условно подразделяются на две группы: макроэлементы (кальций, фосфор, магний, натрий, калий, сера) и микроэлементы (железо, медь, цинк и др.). Минеральные вещества не обладают такой энергетической ценностью, как белки, жиры и углеводы, но участвуют в обмене веществ практически любой ткани организма, поддерживают водно-солевое и кислотно-щелочное равновесия. Многие ферментативные процессы протекают с участием тех или иных ионов металлов. Например, цинк входит в состав почти 100 ферментов и, следовательно, играет важную роль в обмене белков и углеводов. Избыток микроэлементов и тяжелых металлов в продуктах питания приводит к интоксикации. Основным источником поступления этих веществ (около 70 %) в организм человека являются пищевые продукты. Следовательно, определение минеральных веществ в пищевых продуктах необходимо для оценки их качества с точки зрения пищевой ценности, а также для осуществления гигиенического контроля.

Для пробоподготовки пищевых продуктов используют озоление [1] – долгий, трудоёмкий процесс с возможными потерями определяемых элементов и загрязнения образцов. Известно, что в химическом анализе используют ультразвуковую обработку для инициирования и интенсификации гидролиза, окисления и восстановления, полимеризации, электроосаждения металлов, молекулярных преобразований, старения осадка, растворения и извлечения компонентов, диспергирования, коагуляции и т.д. [2-7].

Наиболее распространёнными методами определения металлов в продуктах питания являются атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная с индуктивно-связанной плазмой спектрометрия [8-9].

Целью данной работы явилась проверка правильности определения содержания меди и цинка, полученных двумя независимыми методами.

Экспериментальная часть.

Определение меди и цинка в продуктах питания проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой TRACE SKAN Advantage (США).

Микроволновую обработку образцов пищевых продуктов выполняли, используя систему MDS - 2000. Мощность СВЧ-излучателя изменялась в интервале 0 – 630 Вт, максимальная температура – 200 °С, максимальное контролируемое давление – 8 атм. Вмонтированный компьютер позволял программировать пятистадийный процесс обработки проб, каждая стадия которого не превышала 60 мин работы при максимальных значениях давления и температуры.

К навеске пищевых продуктов массой 0.5 г, взвешенной с погрешностью не более 0.0002 г, добавляли 5 мл конц. HNO₃, помещали в контейнер микроволнового излучателя и задавали необходимую программу минерализации (табл. 1).

Таблица 1. Программа минерализации проб пищевых продуктов.

Условия	Stage			
	1	2	3	4
% power	60	60	60	60
PSI	20	40	70	90
Time	10 : 00	10 : 00	10 : 00	10 : 00
TAP	5 : 00	5 : 00	5 : 00	8 : 00
FAN	100	100	100	100

Примечание: power – мощность излучателя, Вт; PSI = $6.8948 \cdot 10^{-3}$ МПа; Time – общее время, мин., TAP – время работы микроволнового излучателя при общем давлении, мин; FAN – скорость движения системы, об/мин.

После завершения этой программы контейнеры вынимали, добавляли в каждый по 2 мл пероксида водорода, помещали в микроволновой излучатель и устанавливали следующую программу (табл. 2).

Таблица 2. Программа минерализации проб пищевых продуктов.

Условия	Stage
% power	100
PSI	80
Time	10 : 00
TAP	10 : 00
FAN	100

После этого пробы переносили в мерные колбы вместимостью 10 мл, добавляли 0.2 мл додецилсульфата натрия ($\omega = 4\%$), доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Готовили 3 параллельных пробы.

Градуировочные растворы готовили путем разбавления исходных водных растворов: медь МСО 0523:2003 (ДСЗУ 022.47-96); цинк МСО 0032:1998 (ДСЗУ 022.63-96) с концентрацией металлов 1 г/л. В мерные колбы вместимостью 10 мл пипеткой переносили 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мл раствора меди или цинка с концентрацией 0.01 г/л, 0.2 мл додецилсульфата натрия ($\omega = 4\%$), доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Полученные растворы соответственно содержат 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мг/л меди или цинка.

Кислотная пробоподготовка. Минерализация проб сырья и пищевых продуктов, кроме растительных масел, маргарина, пищевых жиров. В мерную колбу вместительностью 25 см³ вносили азотную кислоту из расчёта 10 см³ на каждые 5 г продукта и выдерживали не менее 15 мин, затем вносили 2-3 стеклянных шарика, закрывали грушевидной пробкой и нагревали на электроплите вначале слабо, затем сильнее, упаривая содержимое колбы до объёма примерно 5 см³. Колбу охлаждали, вносили 10 см³ азотной кислоты, упаривали до 5 см³. Этот цикл повторяли 2-4 раза до прекращения выделения бурых паров. В колбу вносили 10 см³ азотной кислоты и 2 см³ серной кислоты (минерализацию молочных продуктов проводили без добавления серной кислоты). Не допускается изменять последовательность внесения кислот. Пероксид водорода добавляли всегда последним. Содержимое колбы упаривали до 5 см³, не допуская образования коричневой окраски жидкости. При появлении коричневой окраски нагревание прекращали. Охлаждали колбу до комнатной температуры. Минерализацию считали законченной, если раствор после охлаждения оставался бесцветным. Полученные растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 5 см³ и доводили до метки дистиллированной водой.

Результаты и их обсуждение.

После кислотного разложения содержание меди и цинка в продуктах питания определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 3). Время анализа до 10 часов.

Таблица 3. Содержание меди и цинка (мг/кг) в продуктах питания, определенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии (кислотное разложение), n=5, P=0.95

Название продукта	ААС			
	Cu		Zn	
	$\bar{x} \pm \varepsilon$	S_r	$\bar{x} \pm \varepsilon$	S_r
Конфеты "Скворцы"	2.11±0.01	0.03	10.3±0.4	0.02
Сырок "Детский" РОМОЛ	1.88±0.05	0.01	3.8±0.5	0.05
Йогурт "Вишневый" ВИМ-БИЛЬ-ДАН	0.75±0.02	0.01	5.8±0.5	0.03
Молоко "ТОТОШКА"	0.71±0.09	0.05	5.9±0.3	0.02
Сыр "Российский" ДОБРЯНА	0.96±0.04	0.02	15.3±0.4	0.01

Проверку правильности результатов анализа проведено методом "введено – найдено" (табл. 4).

Таблица 4. Проверка правильности результатов определения содержания меди и цинка в продуктах питания методом "введено – найдено" ААС, кислотное разложение, n=5, P=0.95

Наименование продукта	C(Cu)·10 ⁻⁴ г/л			C(Zn)·10 ⁻⁴ г/л		
	"Введено"	"Найдено"	S_r	"Введено"	"Найдено"	S_r
Конфеты "Скворцы"	4.00	4.04±0.06	0.01	5.61	5.65±0.4	0.03
Сырок "Детский" РОМОЛ	7.0	7.06±0.1	0.01	3.30	3.35±0.05	0.01
Йогурт "Вишневый" ВИМ-БИЛЬ-ДАН	2.60	2.62±0.07	0.01	5.70	5.72±0.1	0.01
Молоко "ТОТОШКА"	2.90	2.95±0.5	0.07	4.90	4.92±0.09	0.01
Сыр "Российский" ДОБРЯНА	3.50	3.46±0.1	0.01	6.50	6.56±0.09	0.01

Результаты определения содержания меди и цинка после микроволновой обработки двумя методами приведены в табл. 5. Время анализа 1,5 - 2 часа.

Таблица 5. Результаты определения содержания (мг/кг) меди и цинка в пищевых продуктах методами ААС и АЭС-ИСП (микроволновое разложение), n=5, P=0.95

Наименование продукта	ААС					АЭС-ИСП				
	Cu			Zn		Cu		Zn		
	$x \pm \varepsilon$	S_r	ПДК, мг/кг	$x \pm \varepsilon$	S_r	$x \pm \varepsilon$	S_r	$x \pm \varepsilon$	S_r	ПДК, мг/кг
Конфеты "Скворцы"	6.9±0.1	0.01	15.0	12.1±0.1	0.01	7.0±0.1	0.01	12.2±0.1	0.01	100.0
Сыр "Российский" ДОБРЯНА	2.5±0.1	0.02	4.0	22.5±0.1	0.01	2.57±0.06	0.01	22.4±0.1	0.01	50.0
Йогурт "Вишневый" ВИМ-БИЛЬ-ДАН	1.13±0.09	0.04	1.0	7.9±0.01	0.01	1.12±0.01	0.01	7.9±0.1	0.01	5.0
Молоко "ТОТОШКА"	1.40±0.09	0.03	1.0	9.9±0.1	0.01	1.45±0.02	0.01	9.9±0.1	0.01	5.0
Сырок "Детский" РОМОЛ	2.25±0.05	0.02	1.0	8.1±0.1	0.01	2.28±0.02	0.01	8.1±0.1	0.01	5.0

Проведено сопоставление результатов определения содержания меди и цинка в продуктах питания, полученных методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии, согласно работы [10].

Результаты исследований представлены в табл. 6.

Таким образом, показано, что применение микроволновой обработки образцов значительно уменьшает время анализа и улучшает метрологические характеристики методик. Сопоставлено результаты, полученные двумя независимыми методами. Установлено, что расхождение средних значений незначительно и оправдано случайным разбросом.

Таблица 6. Сопоставление результатов определения содержания меди и цинка в пищевых продуктах методами ААС и АЭС - ИСП по критериям Стьюдента и Фишера ($P=0.95$, $n=3$) (микроволновое разложение)

Критерий	Наименование продукта	Cu	Zn
$F_{кр}=19$	Конфеты «Скворцы»	4.2	3.9
	Сыр «Российский»ДОБРЯНА	1.4	16.3
	Йогурт «Вишневый» ВИМ-БИЛЬ-ДАН	15	2
	Молоко «ТОТОШКА»	3	3
	Сырок «Детский» РОМОЛ	5	2.33
$S_{1,2}$	Конфеты «Скворцы»	0.089	0.042
	Сыр «Российский» ДОБРЯНА	0.047	0.051
	Йогурт «Вишневый» ВИМ-БИЛЬ-ДАН	0.028	0.017
	Молоко «ТОТОШКА»	0.028	0.014
	Сырок «Детский» РОМОЛ	0.017	0.022
$t_{1,2кр}=2,57$	Конфеты «Скворцы»	1.24	2.33
	Сыр «Российский»ДОБРЯНА	2.35	1.92
	Йогурт «Вишневый» ВИМ-БИЛЬ-ДАН	2.19	1.44
	Молоко «ТОТОШКА»	2.19	1.75
	Сырок «Детский» РОМОЛ	2.16	2.23

Литература

- ГОСТ 30198-96. Сырьё и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определение токсичных элементов. К.: Госстандарт Украины, 1996. 16 с.
- Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Сидорова Л.П. Использование ультразвука в химическом анализе // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, №6. С. 550-556.
- Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Чуйко В.Т. Определение микропримесей тяжелых металлов в рассолах с ультразвуковой подготовкой пробы // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, №11. С. 1039-1042.
- Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в пробоподготовке при определении цинка в водах, рассолах и поваренной соли // Химия и технология воды. 1992. Т. 14, №2. С. 109-114.
- Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Чуйко В.Т. Применение ультразвука при непламенном атомно-адсорбционном определении ртути в природных водах // Химия и технология воды. 1991. Т. 13, №1. С. 62-64.
- Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук и интенсификация мокрой минерализации различных видов пищевых продуктов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, №7. С. 52-58.
- Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Атомно-абсорбционное определение токсичных и биологически активных микроэлементов в молокопродуктах с использованием ультразвука для ускорения минерализации // Журн. аналит. химии. 1992. Т.47, №7. С. 1322-1327.
- Алемасова А.Н., Рокун А.М., Шевчук І.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. Севастополь: Вебер, 2003. 308 с.
- Беликов К.Н., Михайлова Л.И., Шевцов Н.И., Бланк А.Б. Особенности определения микропримесей в неорганических материалах методом ICP-AES // Вестник Харьк. нац. ун-та. 2003, №596, вып. 10 (33). С. 99-105.
- Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Ленинград: Химия, 1984. 168 с.

Поступила в редакцию 19 августа 2010 г.

О. І. Юрченко, Н. П. Титова, О. Є. Качура, М. О. Добріян. Співставлення результатів визначення Купруму та Цинку в харчових продуктах методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопії.

Пробопідготовку зразків продуктів харчування проведено кислотною мінералізацією та мікрохвильовою обробкою. Методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопії проведено визначення Купруму та Цинку в зразках. Показано, що використання мікрохвильової обробки зразків значно зменшує час аналізу та покращує метрологічні характеристики методики аналізу. Співставлено результати, одержані двома незалежними методами. Установлено, що розбіжність середніх значень незначна та виправдана випадковим розкидом.

Ключові слова: продукти харчування, атомно-абсорбційна та атомно-емісійна з ідуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопія, методика, поверхнево-активні речовини, метрологічні характеристики.

O. I. Yurchenko, N. P. Titova, E. E. Kachura, M. A. Dobriyan. Comparative determination of copper and zinc in food by atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma.

Samples of food have been prepared by acid mineralization and microwave treatment. Copper and zinc in these samples have been determined by atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma. Application of the microwave treatment of the samples is shown to significantly decrease the duration of the analysis, as well as improving its metrological characteristics. Results obtained using two independent methods have been compared. It was shown that discrepancy between the mean values is not significant and can be explained by a random data spread.

Key words: food products, atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma, method, surfactants, metrological characteristics.