

УДК 543.422

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb И Cd В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНИКИ КАРБОНИЗАЦИИ И АТОМИЗАТОРА «ПЕЧЬ-ПЛАМЯ»

© 2008 Алемасова А. С.*, Луговой К. С.

Предложена методика прямого анализа карбонизатов пищевых продуктов с атомизатором «печь-пламя», что позволило исключить стадию приготовления суспензии карбонизатов и их стабилизацию. Время определения сокращено в 5-10 раз по сравнению со стандартной методикой при сохранении параметров сходимости.

Введение

Одним из эффективных методов определения токсичных металлов в пищевых продуктах растительного и животного происхождения является электротермический атомно-абсорбционный метод с применением техники неполной минерализации (карбонизации) проб. Сухая минерализация проб по ГОСТ [1] является наиболее длительной стадией, она может продолжаться до 40 часов, поэтому применение техники карбонизации позволяет существенно сократить время анализа [2].

Описанные методики анализа с применением стадии карбонизации не лишены недостатков. Так, карбонизат пробы пищевых продуктов вносится в электротермический атомизатор в виде водной суспензии. Эти суспензии, как правило, являются недостаточно устойчивыми, что может негативно влиять на сходимость результатов анализа, требуют дополнительной стабилизации, например, с помощью ультразвуковой обработки [3].

Цель данной работы – исследование возможности атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в пищевых продуктах с использованием прямого анализа карбонизатов проб с атомизатором «печь-пламя».

Экспериментальная часть

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-3 с серийным атомизатором «печь-пламя» и дейтериевым корректором неселективного поглощения. Регистрацию и обработку аналитического сигнала проводили при помощи модуля связи, преобразующего снимаемый со спектрофотометра сигнал в цифровой код и по последовательному интерфейсу передающего его на персональный компьютер. Измеряли интегральную величину абсорбционных сигналов определяемых элементов. В качестве горючего газа использовали ацетилен марки Б по ГОСТ 5457-75. Нагрев атомизатора проводили по двухстадийной программе – сушка и пиролиз. Предварительно оптимизировали условия определения свинца и кадмия, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. Оптимальные условия атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия с атомизатором «печь-пламя»

Элемент	Нагрев графитового стержня				Расход, л/ч	
	сушка		пиролиз		ацетилен	воздух
	T, °C	время, с	T, °C	время, с		
Pb	100	20	650	60	100	1000
Cd	100	20	300	40	100	1000

Дозирование твердых проб на графитовый стержень атомизатора проводили с помощью разработанного нами дозатора [4], погрешность дозирования которого для 0.002 – 0.003 г составляет $\pm 2\%$, что не превышает общую погрешность измерения аналитического сигнала с атомизатором «печь-пламя». Для приготовления градуировочных растворов свинца(II) и кадмия(II) использовали стандартные образцы состава растворов ионов металлов (СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины, Одесса).

* Донецкий национальный университет

Методика приготовления карбонизатов пищевых продуктов была следующая. Навески исследуемых пищевых продуктов (были выбраны крупы) массой 7 г, взвешенные с точностью до четвертого знака, помещали в фарфоровые тигли, предварительно прокаленные в муфельной печи при 800°C до постоянной массы, осторожно обугливали на электроплитке до прекращения выделения дыма, помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до 200°C. Постепенно повышали температуру до 300°C по методике [3] и выдерживали пробы в муфельной печи определенное время. Затем тигли с пробами охлаждали и повторно взвешивали. Полученные карбонизаты тщательно измельчали в ступке. С помощью ручного дозатора навески карбонизатов помещали на графитовый стержень атомизатора «печь-пламя» и проводили измерение аналитического сигнала Pb и Cd в оптимальных условиях. Термодинамическое моделирование термохимических процессов, происходящих в атомизаторе, проводили с помощью программного комплекса «Астра-4» с термодинамической базой данных ИВТАНТЕРМО по методике [5].

Результаты и их обсуждение

Степень правильности результатов определения Pb и Cd в карбонизатах пищевых продуктов зависит от температуры карбонизации. Известно, что максимально допустимая температура сухого озоления при пробоподготовке, при которой еще не наблюдается потеря определяемых элементов, составляет для Pb – 650°C, для Cd – 500°C [6]. С этой точки зрения проведение карбонизации при 300°C не приводит к улетучиванию соединений Pb(II), Cd(II) и возникновению систематической погрешности. Однако следует учитывать также длительность стадии карбонизации, что влияет на полноту пиролиза органических соединений пищевых продуктов. Твердые и газообразные продукты пиролиза, в свою очередь, влияют на протекание высокотемпературных процессов атомизации соединений определяемых элементов.

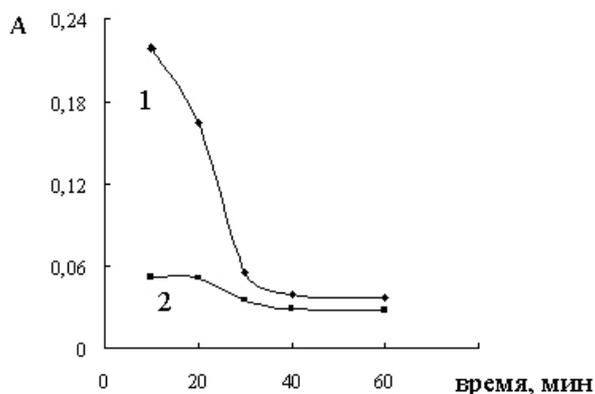


Рисунок 1. Влияние продолжительности стадии карбонизации (300°C) кукурузной крупы на интенсивность аналитического сигнала свинца (1) и кадмия (2)

о значительном влиянии органической составляющей матрицы карбонизированного образца на атомизацию свинца и кадмия. По-видимому, этот вывод справедлив не только для полузакрытого электротермического атомизатора – печи Массмана, но и для открытого атомизатора «печь-пламя». Для подтверждения этого нами исследовано влияние углеводов – лактозы, сахарозы – на величину аналитического сигнала Pb и Cd. Для этого на графитовый стержень атомизатора дозатором твердых проб наносили 0.0020 г углевода, сверху дозатором растворов наносили 10 мкл растворов Pb(II) и Cd(II) с концентрацией, соответственно, 10 и 0.2 мкг/мл. В ряде опытов перед дозированием растворов Pb(II) и Cd(II) проводили предварительный пиролиз углевода на стержне при температуре 500°C в течение 60 секунд. Измеряли величины аналитических сигналов в оптимальных условиях и оценивали относительное изменение сигнала по сравнению с растворами Pb(II) и Cd(II) без добавки. Учитывали также величину холостого опыта. Полученные данные представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что присутствие углеродсодержащих добавок оказывает значительное влияние на сигнал Pb и незначительно влияет на сигнал кадмия. Предварительное озо-

Нами исследовано влияние длительности стадии карбонизации пробы кукурузной крупы «Кашовар» (ГОСТ 6002-69, ООО «Мекрос», Донецк) на величину аналитического сигнала Pb и Cd.

Авторы [7] рекомендуют проводить карбонизацию сахара, молока и ряженки – 40 минут, остальных продуктов – 20 минут. Мы варьировали время карбонизации крупы в диапазоне 10-60 минут при температуре 300°C (рис. 1).

Из данных рис. 1 видно, что с увеличением продолжительности карбонизации интенсивность сигнала кадмия меняется незначительно, в то время как для свинца – резко падает. Полученные данные согласуются с выводами авторов [3]

ление лактозы и сахарозы ведет к значительному уменьшению сигнала свинца, что может свидетельствовать о влиянии газообразных продуктов пиролиза на процессы образования свободных атомов Pb. Однако даже предварительно прокаленные углеводы увеличивают величину абсорбционности свинца в 1.6-1.7 раза.

Таблица 2. Влияние добавки углеводов на аналитические сигналы Pb и Cd

Добавка	$(A-A_x)/A_0$ *			
	Pb		Cd	
	без предварительного пиролиза углевода	с предварительным пиролизом	без предварительного пиролиза углевода	с предварительным пиролизом
Лактоза	8.0	1.7	1.1	1.0
Сахароза	7.9	1.6	1.0	1.0

* A, A₀ и A_x – значения аналитических сигналов в присутствии углевода, без него и в холостом опыте

Известно, что образующийся в результате деструкции органических соединений активный углерод может служить платформой и препятствовать диффузии элементов в графит, а также способствовать восстановлению соединений определяемых элементов, предотвращая их потери при сравнительно низких температурах [8]. Различия в поведении свинца и кадмия могут, вероятно, объясняться различным механизмом образования и переноса свободных атомов в атомизаторе «печь-пламя». Для подтверждения этого нами проведено термодинамическое моделирование атомизационных процессов соединений свинца(II) и кадмия(II) в присутствии лактозы. Программный комплекс «Астра-4» позволяет рассчитать долю преобладающих соединений аналита в конденсированной и газовой фазах условной аналитической зоны при заданной температуре. Температура 500°C была выбрана в качестве модельной, при которой уже наблюдается появление атомов свинца и кадмия в газовой фазе. Результаты моделирования представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты термодинамического моделирования термохимических процессов в атомизаторе «печь-пламя» при T = 500°C

Исследуемые системы	Исходный заданный состав, моль	Состав фаз (основные компоненты) условной аналитической зоны, моль	
		конденсированная	газовая
Стандартные растворы Pb(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂	Pb - 2.4·10 ⁻¹⁰ , Cd - 2.4·10 ⁻¹⁰ , N - 4.8·10 ⁻¹⁰ , O - 1.4·10 ⁻⁹	PbO - 1.9·10 ⁻¹⁰ Pb - 5·10 ⁻¹¹	Pb - 1·10 ⁻¹¹ Cd - 2.3·10 ⁻¹⁰ N ₂ - 2.3·10 ⁻¹⁰ O ₂ - 6·10 ⁻¹¹ NO - 1·10 ⁻¹¹
Стандартные растворы Pb(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂ в присутствии лактозы	Pb - 2.4·10 ⁻¹⁰ , Cd - 2.4·10 ⁻¹⁰ , N - 4.8·10 ⁻¹⁰ , O - 5·10 ⁻⁸ , H - 1.2·10 ⁻⁴ , C - 7·10 ⁻⁵	Pb - 1.4·10 ⁻¹⁰ C - 1·10 ⁻⁶	Pb - 1·10 ⁻¹⁰ Cd - 2.3·10 ⁻¹⁰ CO ₂ - 2·10 ⁻⁸ CO - 1·10 ⁻⁸ CH ₄ - 3·10 ⁻⁵

Из табл. 3 видно, что при температуре пиролиза 500°C свинец находится в конденсированной фазе преимущественно в виде оксида PbO. Соединения кадмия при этой температуре в конденсированной фазе отсутствуют – кадмий полностью находится в состоянии атомного пара. Газовая фаза имеет преимущественно окислительный характер. При добавлении лактозы содержание свинца в газовой фазе увеличивается на порядок, что связано, очевидно, с увеличением восстановительных свойств аналитической зоны. Таким образом, основной механизм образования свободных атомов при анализе карбонизата пищевых продуктов с атомизатором «печь-пламя» для кадмия сводится к процессу $Cd_{me} \rightarrow Cd_{gaz}$, а для свинца $PbO_{me} + CO_{gaz} \rightarrow Pb_{me} \rightarrow Pb_{gaz}$.

В дальнейшем при атомно-абсорбционном определении свинца и кадмия с атомизатором «печь-пламя» карбонизацию кукурузной крупы проводили в течение 10 минут при температуре 300°C, что позволяет повысить чувствительность определения Pb. Градуировку прибора проводили методом добавок. Полученные результаты сравнивали с результатами стандартного пламенного атомно-абсорбционного определения по ГОСТ [9] после сухой минерализации крупы. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты атомно-абсорбционного определения Pb и Cd в кукурузной крупе с использованием карбонизации и атомизатора «печь-пламя» (I) и стандартного пламенного атомно-абсорбционного метода после сухого озоления по [9] (II) (n=4; P=0.95)

Определяемый элемент	Метод анализа			
	I		II	
	$\bar{c} \pm \delta$, мг/кг	S_r	$\bar{c} \pm \delta$, мг/кг	S_r
Pb	3.1±0.5	0.095	2.7±0.2	0.088
Cd	0.11±0.01	0.091	0.093±0.009	0.091

Сравнение дисперсий по F-критерию и средних результатов по t-критерию показало, что разница результатов двух методов статистически незначима, т. е. они удовлетворительно согласуются.

Согласно действующим на территории Украины санитарным правилам и нормам [10] предельно допустимые концентрации свинца и кадмия в зерновых и крупах составляют (в мг/кг): свинец – 0,5; кадмий – 0,1. Видно, что в проанализированном нами образце кукурузной крупы наблюдается шестикратное превышение ПДК для свинца и концентрация на уровне ПДК для кадмия, что свидетельствует о необходимости и актуальности разработки и внедрения экспрессных и точных методик экологического мониторинга тяжелых металлов не только в продовольственном сырье и пищевых продуктах, но и в почвах.

Применение техники карбонизации и атомизатора «печь-пламя» позволяет сократить время анализа по сравнению с использованием классического сухого озоления в 5-10 раз при сохранении параметров сходимости. Кроме того, при прямом анализе твердых карбонизатов исключается дополнительное загрязнение пробы, например, стабилизаторами суспензий.

Литература

- ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных металлов. - Минск: ИПК Издательство стандартов, 1995. - 17 с.
- Бурштейн А.И. Методы исследования пищевых продуктов. – К.: Госмедиздат, 1991. - 643 с.
- Бакланов А.Н., Бохан Ю.В., Чмиленко Ф.А. // Журн. аналит. химии, 2003. - Т. 58, № 5. - С. 546–550.
- Пат. Укр. № 8147, МКИ G01F11/24. Дозатор сипких проб для атомизатора пич-полум'я в атомно-абсорбційній спектроскопії / Алемасова А.С., Луговий К.С. – Заявл. 27.01.2005; Опубл. 15.07.2005. Бюл. № 7.
- Пупышев А.А., Губанова А.Н. Термодинамическое моделирование термохимических процессов. – Екатеринбург: УГТУ, 1996. - 36 с.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. - 432 с.
- Бурый М.Ю., Темердашев З.А., Малинин Е.В. // Известия вузов. Пищевая технология, 2000. - № 2–3. - С. 73–75.
- Вольнский А.Б. // Журн. аналит. химии, 1995. - Т. 50, № 1. - С. 4.
- ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. - Минск: ИПК Издательство стандартов, 1997. - 12 с.
- Медиико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. – М.: Минздрав СССР, 1990. – 184 с.

Поступила в редакцию 12 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. S. Alesiasova, K. S. Lugo-voi. Carbonization technique using flame-furnace atomizer for atomic absorption determination of Pb and Cd in food.

The food carbonizes direct analysis approach using flame-furnace atomizer was proposed and this allowed to avoid slurry preparation and stabilizing stage. The duration of the analysis is 5-10 times less than that of the standard approach and their reproducibility is similar.