

Таким образом, эфиры изобутилалюминийдихлорида, благодаря плавному регулированию их акцепторной способности, являются эффективными комплексообразователями в чередующейся сополимеризации пентадиена-1,3 с метилметакрилатом.

1. Аракелян Г.Г., Фролов И.М., Клейнер В.И., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т.32. №11. С.2303.
2. Антипова А.М., Морозова Т.К., Кулевская И.В., Мардыкин В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т.26. №3. С.170.
3. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С.92, 217.
4. Фурукава Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т.21. №11. С. 2591.
5. Мардыкин В.П., Павлович А.В., Ирхин Б.Л., Морозова С.Г. // ЖОХ. 1986. Т.56. №10. С.2311.
6. Beabe D., Jordon C., Thudium R. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. V.16. №14. P.2285.
7. Bamford C., Xiao-zu Han. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1982. V.78. P. 855, 869.
8. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // Успехи химии. 1989. Т.58. №3. С.383.
9. We G., Oi. J., Lu G., Wei Y. // Polym. Bull. 1989. V.22. №4. P.393.
10. Эммануэль Н.М., Кноппе Д.Т. Курс химической кинетики. М., 1968. С.51.
11. Roqueda C., Polton A., Tardi M., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1989. V.25. №12. P.1251.
12. Мардыкин В.П., Павлович А.В., Гапоник П.Н., Ирхин Б.Л. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1986. №1. С.89.
13. Smith M. // J. Organometal. Chem. 1974. V.76. №2. P.171.
14. Afchar-Momtaz J., Polton A., Tardi M., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1985. V.21. №6. P.583.

Поступила в редакцию 24.04.97.

УДК 341.183.5:543.70

С.А.МЕЧКОВСКИЙ, Л.В.НЕОКЛАДНОВА, Ю.В.ЗАНЕВСКАЯ, В.В.КАПЦЕВИЧ

СОРБЦИОННО-КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД В ПРИЛОЖЕНИИ К АНАЛИЗУ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

The influence of complexforming substances and pH of the solution on functions of sorbtion-fotometric sensors which are selective to ions of heavy metals was investigated. It was revealed that in using these sensors in analysis of food-stuffs close resemblance of the colibration solution composition to the testing one must be taken into account.

Значительную долю угрожающих здоровью человека загрязнителей антропогенного происхождения, поступающих из окружающей среды с пищевыми продуктами, составляют тяжелые металлы. Для аналитического контроля за поступлением этих компонентов требуются высокочувствительные методы, среди которых наибольшее распространение получили фотометрические, атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные, полярографические и потенциометрические. Полностью решить задачу определения микроэлементов в продуктах питания не может ни один из названных методов. Необходимо комплексное исследование, что требует значительных материальных затрат на приобретение оборудования и его обслуживание. По этой причине медленно идет создание системы всеобъемлющего контроля качества пищевых продуктов, тормозятся исследования, которые позволили бы прогнозировать опасные уровни поступления токсичных компонентов в биогеохимические цепочки миграции.

В последнее время в аналитической химии все большее внимание уделяется разработке тест-методов, различных вариантов датчиков и сенсорных устройств, их адаптации к анализу объектов окружающей среды и пищевых продуктов [1]. Такие методы анализа просты по своему исполнению, не требуют сложной аппаратуры, затрат электро- и теплотенергии. При этом расходы реактивов в десятки раз меньше, чем при других аналитических методах, они применимы как в производственных, так в полевых и бытовых условиях. Особый интерес представляют проточные сенсорные системы [2], основанные на сочетании эффективного концентрирования микроэлементов сорбентами селективного действия с непосредственным детектированием на твердой фазе.

Нами предложен титрометрический вариант детектирования хроматографических зон в микромасштабных колонках, функционирующих по принципу афинной хроматографии [3]. Разработана портативная установка (сорбционно-колористический анализатор СКАН-1), пригодная для проведения анализов жидких сред без сложных операций пробоподготовки. Конструкция включает сорбционно-колористический датчик (СКД), измерительный цилиндр и поршень, обеспечивающий забор пробы и стимулирование потока через СКД с заданной скоростью. Селективное определение микроэлементов достигается использованием сорбционно-активных материалов индивидуального действия.

Принцип определения состоит в концентрировании микроэлемента на верхнем срезе слоя сорбента, содержащегося в датчике, в результате чего образуется узкая окрашенная зона. В момент появления окрашенной зоны регистрируется отсчет прошедшего через СКД раствора по измерительной шкале цилиндра. Для удобства наблюдения используется СКД сравнения. Оба датчика располагаются на фоне белого экрана.

Градуировка датчиков осуществляется по сериям стандартных растворов микроэлементов в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-9} моль/л с использованием сред, близких по составу к анализируемым растворам. В качестве сред иногда используются растворы кислот, оснований или комплексообразующих веществ, цель применения которых состоит в устранении помех, обусловленных присутствием посторонних металлов, близких по свойствам к определяемому.

Градуировочные графики в логарифмической форме обычно прямолинейны и отвечают уравнению:

$$\lg V = \lg V_0 - n \lg C_m, \quad (1)$$

где C_m – концентрация определяемого металла, V – объем прошедшего через датчик раствора до появления окрашенной зоны, V_0 и n – константы. Значения констант уравнения для датчиков, изготавливаемых из сорбентов селективного действия и используемых нами при анализе артезианских и поверхностных вод, приведены в табл.1.

Таблица 1

Сорбенты для селективного определения металлов и режимы их применения

Металлы	Сорбент	Фон	Определяемые концентрации, моль/л	Константы уравнения (1)	
				$\lg V_0$	n
Hg(II), Pb(II), Cu(II)	A-SZ	0,001 M HCl	$10E-3$ – $10E-9$	-1,52	0,36
Hg(II)	—«—	0,01 M ЭДТА	$10E-3$ – $10E-8$	-2,18	0,45
Hg(II), Cu(II)	—«—	0,0001 M Na_2HPO_4	$10E-3$ – $10E-9$	-1,76	0,35
Pb(II)	—«—	0,001 M HCl	$10E-3$ – $10E-9$	-2,27	0,43
Cu(II)	Д-ДТК	0,01 M NaF	$10E-3$ – $10E-9$	-2,95	0,55
Co(II)	Ц-НРС	—	$10E-3$ – $10E-8$	-2,85	0,50
Cr(VI)	Д-ДФАС	0,1 M HCl	$10E-3$ – $10E-6$	-3,00	0,70
Bi(III)	R-1	1,0 M HCl	$10E-3$ – $10E-7$	-2,80	0,47
Ni(II)	Д-РВК	0,01 M NH_3	$10E-3$ – $10E-6$	-2,85	0,51
Fe(III)	Д-Т	—	$10E-3$ – $10E-6$	-3,06	0,78

Как показывают приведенные данные, селективное определение металлов достигается в широком интервале концентраций. Используемые для маскировки электролиты доступны.

При анализе объектов, отличающихся более сложным составом, рекомендуется проводить градуировку датчиков по стандартным растворам, приготовленным на средах, идентичных анализируемому объекту.

Для этой цели среду предварительно следует очищать от определяемого компонента путем фильтрации через сорбент, селективный к данному компоненту.

Как показали исследования, важнейшими факторами, влияющими на градуировочные функции, являются pH среды и присутствие комплексообразующих веществ. Ионная сила раствора оказывает заметное влияние лишь при высоких ее значениях (2 и выше), что не характерно для пищевых продуктов.

Датчики на основе сорбентов (см. табл.1) дают практически постоянные показания в интервале pH 4–10. При более низких и более высоких значениях pH

наблюдаются отклонения, как правило, в сторону более низких значений V (рис.1). Однако в ряде случаев с целью расширения области определенных концентраций целесообразно подкисление раствора, например при определении суммарного содержания ртути, свинца и меди на сорбенте А-SZ, хрома (VI) на сорбенте Д-ДФАС и др. (см. табл.1). Для ионов $Ni(II)$ с применением сорбента Д-Р наиболее подходящей является аммиачная среда.

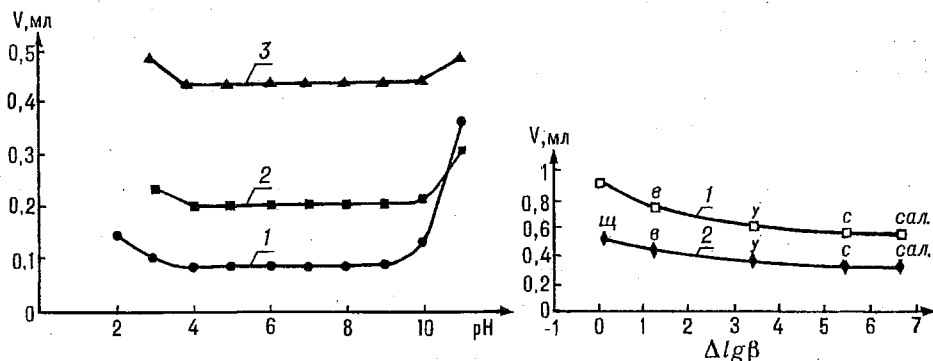


Рис.1. Зависимость измеряемого объема от pH среды при фиксированных концентрациях ионов меди (II): 1 – 3 мг/кг; 2 – 0,3; 3 – 0,03 мг/кг

Рис.2. Зависимость измеряемого объема от разности логарифмов констант устойчивости и констант протонирования для растворов сульфата меди (II) 10^{-8} (1) и 10^{-6} (2) моль/л в присутствии 0,1 моль/л кислот: щавелевой (щ), винной (в), уксусной (у), сульфосалициловой (с) и салициловой (сал).

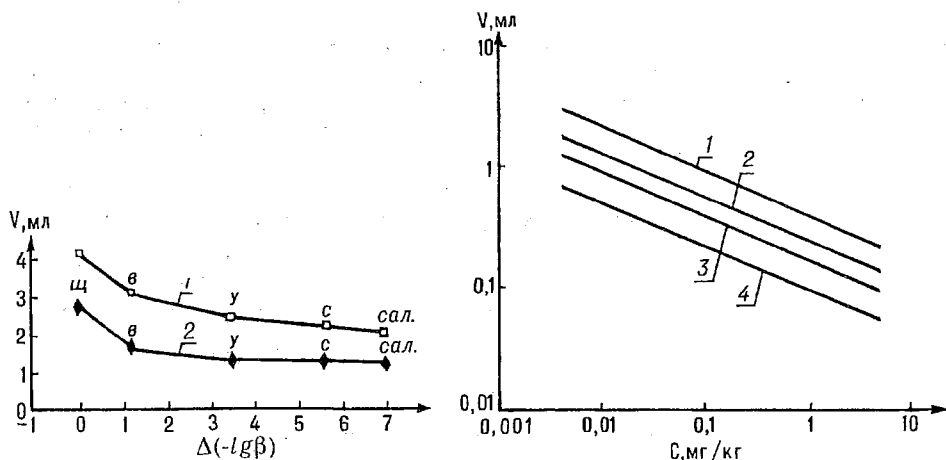


Рис.3. Зависимость V от $\Delta \lg \beta$ для растворов сульфата кадмия 10^{-8} (1) и 10^{-6} (2) моль/л (обозначения те же, что и на рис.2)

Рис.4. Градуировочные графики для ионов меди (II) в средах молочной сыворотки (1), 10%-го р-ра сахара-песка (2), сока яблочного (3), дистиллированной, грунтовой и минеральной (Минск-4) вод (4)

Рис.2 и 3 иллюстрируют влияние органических кислот на результаты измерений. Действие таких веществ в нашем случае может быть вызвано их способностью влиять на кислотность среды, а также связывать в комплексные соединения ионы металлов (как определяемые, так и конкурирующие при ионном обмене на данном сорбенте). Нам не удалось установить корреляции между константами образования определяемого металла с анионами исследуемых кислот и показаниями измерений. Сорбент представляет собой сульфид цинка, иммобилизованный на оксид алюминия. В данном случае Zn^{2+} является макрокомпонентом по отношению к сорбируемому (определяемому) металлу M^{2+} согласно ионообменному равновесию:



Связывание цинка в комплекс способствует смещению равновесия вправо, т.е. усилению сорбции M^{2+} и, следовательно, повышению степени его концентри-

рования. В результате уменьшается объем исследуемого раствора, требуемого для образования окрашенной зоны на микроколоне.

Степень закомплексованности цинка возрастает с увеличением констант устойчивости ZnL и уменьшением констант образования NL . Поэтому разница логарифмов констант $\Delta \lg \beta = \lg \beta ML - \lg \beta NL$ может служить критерием при оценке степени влияния органических кислот, входящих в состав пищевых продуктов на результаты измерений.

Приведенные данные указывают на возможность адаптации сорбционно-колористического метода определения токсичных металлов к анализу пищевых продуктов. В качестве примеров такой возможности на рис.4 приведены градуировочные графики для ионов меди (II), полученные на датчиках с сорбентом Д-ДТК при использовании стандартных растворов, приготовленных на основе минеральной воды "Минск-4", артезианской воды (из скважин в районе Солигорского калийного комбината), яблочного сока, молочной сыворотки и 10%-го раствора сахара. Как видно из рисунка, линейность логарифмической функции, связывающей объем раствора, требуемый для образования окрашенной зоны в датчике, с концентрацией меди в растворе, для всех исследованных сред соблюдается в интервале концентрации меди (II) от 0,002 до 10 мг/л. Следовательно, значения ПДК для пищевых продуктов по меди находятся примерно в середине рабочей области метода.

Графики для минеральной и грунтовых вод практически совпадают с графиками, полученными для растворов на основе дистиллированной воды. Это означает, что компоненты природных вод с низким содержанием минеральных и органических веществ мало влияют на показания датчика. Заметное влияние на эти показания отмечается для яблочного сока, сахара, молочной сыворотки. В этих средах прямые идут значительно выше по сравнению с водными растворами. Основной причиной этого является связывание ионов меди в комплексы в жидкой фазе. Чем меньше доля свободных ионов меди (II) в растворе, тем больший объем раствора требуется для образования продукта сорбции в концентрации, достаточной для визуальной индикации.

В табл.2 приведены результаты определения меди (II) и железа (III) в образцах воды и пищевых продуктов.

Таблица 2

Содержание меди и железа в образцах, мг/кг

Образец	Содержание Cu(II)		Содержание Fe(III)
	сорбционно-колориметрический метод	метод атомно-абсорбционной спектроскопии	сорбционно-колористический метод
Грунтовые воды			
№1	0,076 ± 0,003	0,084 ± 0,006	—
№2	0,121 ± 0,012	0,107 ± 0,050	—
№3	0,750 ± 0,020	0,790 ± 0,080	—
Сок яблочный	0,062 ± 0,004	—	0,012 ± 0,001
Сок ананасный	0,540 ± 0,070	—	0,370 ± 0,030
Сахар-песок	0,036 ± 0,005	—	—
Картофель	0,052 ± 0,004	—	—

Удовлетворительная воспроизводимость приведенных в табл. 2 результатов определений и сходимость с данными выборочно проведенных определений методом атомно-абсорбционной спектроскопии служат дополнительным аргументом в пользу целесообразности включения рассмотренного метода в арсенал химико-аналитического контроля качества продуктов питания.

Для адаптации метода к конкретным продуктам потребуется проведение дополнительных исследований по выбору сорбентов селективного действия и отработки приемов пробоподготовки, включая, вероятно, и методы сорбционно-го концентрирования особо токсичных компонентов, например ртути, кадмия.

1. Золотов Ю.А. // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Химические проблемы экологии. Мн., 1993. Т.2. С.15.

2. Саввин С.В., Трутнева Л.М., Швоева О.П. // Там же. Т.3. С.148.

3. Мечковский С.А., Овсянко Л.М., Акинчиц Е.А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1991. С.25.

Поступила в редакцию 10.02.97.