

Polarographische Methode zum Blei- und Cadmiumnachweis in Fleisch und Fleischwaren

I.A.SCHUMKOWA und I.N.KARPOWA

Allunions-Forschungsinstitut für Fleischindustrie, Moskau, UdSSR

Es wurde eine Methode zum gleichzeitigen Blei- und Cadmiumnachweis in Fleisch und Fleischwaren angeboten. Die Methode basiert auf der trockenen Musterveraschung mit nachfolgender polarographischer Messung der Metallkonzentrationen im Orthophosphor- und Phenolsäuren-Gemisch beim Wechselstromregime.

Die angebotene Methode zur Probenvorbereitung in Gegenwart von Alkohollösung des Magnesiumnitrates unter Verwendung der Infrarotlampe fördert die Trocknungsbeschleunigung, die Vorverkohlung - und Veraschung der Probe sowie verringert beträchtlich Metalleverluste.

Die Methode wurde durch Metallzusätze ins Rindmuskelgewebe geprüft. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten: Empfindlichkeit - 0,01 mg/kg, Blei- und Cadmiumnachweis nicht unter 94% bzw 79-102%; Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nach dem Variationskoeffizient in Abhängigkeit von Metallekonzentrationen in der Probe - 2,4-18,0%.

A polarographic method for determining lead and cadmium in meat and meat products

I.A.SHUMKOVA and I.N.KARPOVA

The All-Union Meat Research Institute, Moscow, USSR

A method is suggested to determine lead and cadmium simultaneously in meat and meat products, it being based upon sample dry ashing followed with measuring polarographically the concentration of the metals under the alternative current regime in the mixture of orthophosphoric and perchloric acids.

The suggested procedure of sample preparation in the presence of an alcoholic solution of magnesium nitrate and using an infra-red lamp allows to accelerate sample drying, pre-carbonization and ashing, as well as to reduce metal losses.

The method was tested by means of these metals addition to the beef muscle tissue. The results were as follows: the sensitivity of the determination 0.01 mg/kg; lead recovery, at least, 94%; cadmium recovery 79-102%; reproducibility (judged by the coefficient of variation) 2.4-18.0% depending on the concentration of metals in the samples.

L 6:2

Méthode polarographique pour déterminer le plomb et le cadmium dans la viande et les produits carnés

I.A.CHOUMKOVA et I.N.KARPOVA

Institut de recherches scientifiques de l'Industrie de Viande de l'URSS, Moscou, URSS

Proposition de la méthode commune pour déterminer le plomb et le cadmium dans la viande et les produits carnés, qui est basée sur l'encendrement sec de l'échantillon et sur le mesurage polarographique postérieur de la concentration des métaux à courant alternatif dans le mélange des acides orthophosphorique et perchlorique.

La procédure proposée de la préparation des échantillons en présence de la solution alcoolique du magnésium nitrique à l'utilisation de la lampe infrarouge assure l'accélération du séchage, de la carbonisation préliminaire et de l'encendrement de l'échantillon aussi bien que diminue considérablement la perte en métaux.

La méthode est contrôlée par moyen d'addition des métaux aux échantillons des tissus musculaires du bovin. On a obtenu les résultats suivants: sensibilité 0,01 mgr/kg; ouverture du plomb non moins que 94 %, du cadmium - 72-102 %; reproductibilité des résultats selon le coefficient de variation de 2,4 à 18,0 % en fonction de concentration des métaux dans l'échantillon.

Полярграфический метод определения свинца и кадмия в мясе и мясопродуктах

И.А.ШУМКОВА, И.Н.КАРПОВА

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, г.Москва, СССР

Предлагается метод совместного определения свинца и кадмия в мясе и мясопродуктах, основанный на сухом озолении образца и последующем полярграфическом измерении концентрации металлов в переменноточковом режиме на фоне, состоящем из смеси ортофосфорной и хлорной кислот.

Принятая процедура подготовки проб в присутствии спиртового раствора азотнокислого магния и с применением инфракрасной лампы обеспечивает ускорение процесса на стадии сушки, предварительного обугливания и озоления пробы, а также значительно сокращает потери металлов. Метод проверен способом добавок металлов на образцах мышечной ткани крупного рогатого скота. В результате установлены: чувствительность 0,01 мг/кг, открытие свинца не менее 94%, кадмия - 79-102%, воспроизводимость результатов по коэффициенту вариации от 2,4 до 18,0% в зависимости от концентрации металлов в пробе.

Полярграфический метод определения свинца и кадмия в мясе и мясопродуктах

И.А. ШУМКОВА, И.Н. КАРПОВА

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, г.Москва, СССР

Наблюдающееся в последние годы значительное загрязнение окружающей среды свинцом и кадмием может явиться причиной увеличения содержания этих металлов в продуктах питания. Способность животных кумулировать в тканях указанные металлы вызывает опасность загрязнения ими мяса и мясопродуктов.

Возникает необходимость в простых, достаточно точных и чувствительных методах определения содержания свинца и кадмия в мясе и мясопродуктах.

Для определения этих металлов в мясе и мясопродуктах в качестве начального этапа производят минерализацию образца сухим озолением или обработку растворами сильных кислот. Если применение первого способа требует принятия особых мер, предотвращающих потери металлов, то при втором возможно загрязнение проб за счет используемых в большом количестве кислот.

Концентрацию металлов в минерализате чаще всего измеряют атомно-абсорбционной спектрофотометрией [1,2,3], полярграфией [4,5,6,7] или колориметрией дитизоновых производных [1,6].

Целью приведенных ниже исследований явилась разработка метода, пригодного для точного и чувствительного определения свинца и кадмия в мясе в условиях производственных лабораторий.

При отработке метода за основу был выбран принцип полярграфии в переменноточковом режиме, поскольку он позволяет достичь необходимого уровня чувствительности при относительно недорогом приборном оснащении.

При этом особое внимание было обращено на подбор электролитного фона, позволяющего снимать полярграммы свинца в присутствии олова без их предварительного разделения. Подобранные условия анализа должны были также обеспечить возможность совместного определения свинца и кадмия.

При анализе биологических объектов, не содержащих олова, полярграфия свинца чаще всего осуществляется на солянокислом фоне [1,8,9]; при наличии олова - на аммиачном фоне [1,5]. Вместе с тем в литературе имеются указания о возможности успешного разделения ряда металлов при переменноточковой полярграфии на фоне, состоящем из 1М фосфорной и 0,5М хлорной кислот [10]. Мануйлова Т.А. и Спектор Л.А. [7] использовали этот фон для определения свинца в плодово-овощных консервах, содержащих значительное количество олова.

Предварительные исследования, проведенные на стандартных растворах, показали возможность четкого разделения на этом фоне свинца - $E = -0,5$ в и кадмия - $E = -0,7$ в (рис.1).

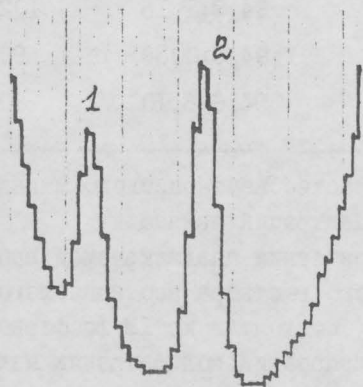


Рис. 1. Полярграмма свинца и кадмия:

1 - свинец, $E = -0,5$ в2 - кадмий, $E = -0,7$ в

Fig.1. A polarogram of lead and cadmium:

1 - lead, $E = -0.5$ v2 - cadmium, $E = -0.7$ v

Для предварительной подготовки образца был выбран способ сухого озоления, и работа была направлена на ускорение процесса при условии наибольшего сохранения определяемых металлов. Исследовали возможность применения на стадии озоления двух вспомогательных средств: серной кислоты [5] и азотнокислого магния [11,12].

Френд М. и др. [11] рекомендовали при озолении проб пищевых продуктов для последующего атомно-абсорбционного анализа свинца использовать 10%-ный спиртовой раствор азотнокислого магния.

Проведенные исследования показали, что при таком сжигании в исходном растворе для полярографии, полученном после обработки золы, образуется избыток солей магния, мешающий качественному разделению пиков свинца и кадмия. Четкое разделение пиков этих металлов получено только при снижении концентрации раствора магния до 2,5% (рис.2).

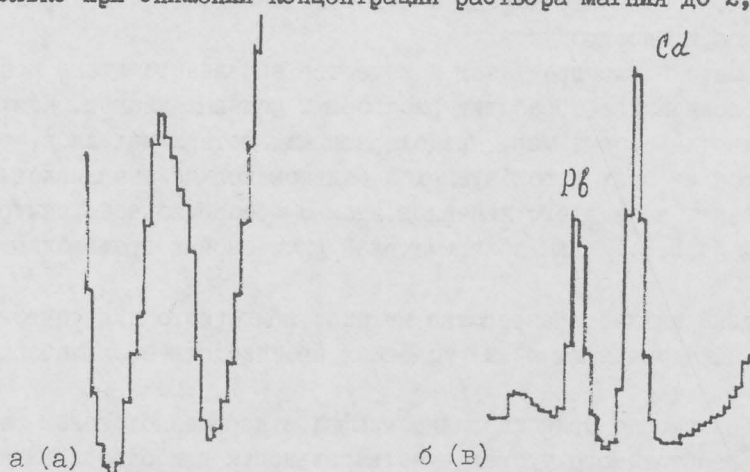


Fig.2. Polarograms of lead and cadmium in case of 10% (a) and 2.5% solution of magnesium nitrate added (b)

Рис.2. Полярограммы свинца и кадмия при добавлении 10%-ного (а) и 2,5%-ного (б) спиртового раствора азотнокислого магния

Результаты изучения влияния вспомогательных средств, использованных при озолении, на открытие в мышечной ткани свинца и кадмия (в % к внесенному количеству) представлены в таблице.

Table

Таблица

$n = 3 + 8$

Внесено металлов, мг/кг Amount of metal added, mg/kg	Концентрированная серная кислота Concentrated sulfuric acid		2,5%-ный спиртовой раствор азот- нокислого магния 2.5% alcoholic solution of mag- nesium nitrate	
	Свинец Lead	Кадмий Cadmium	Свинец Lead	Кадмий Cadmium
1,0	80,8±6,59	59,1±2,11	94,9±1,15	102,2±5,00
0,4	-	-	94,8±0,89	90,9±2,18
0,1	53,1±4,55	53,0±7,27	94,6±6,10	80,6±7,61

Полученные данные свидетельствуют о явном преимуществе азотнокислого магния, что особенно заметно в отношении открытия кадмия и низких концентраций свинца.

Сущность предлагаемого метода. Метод основан на озолении анализируемой пробы с использованием в качестве вспомогательного средства спиртового раствора азотнокислого магния, растворении солей свинца и кадмия в фоновом электролите, состоящем из 1М фосфорной и 0,3-0,6М хлорной кислот, и полярографическом количественном измерении концентрации металлов. Метод предназначен для контроля сырья и продукции мясной промышленности.

Аппаратура. Полярограф ППТ-1 /СССР/; аналитическая чувствительность по кадмию в хлоридно-аммиачном фоне при использовании трапецидального напряжения, ртутно-капельного электрода и тастрежима регистрации равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и при использовании трапецидального напряжения и стационарного ртутного электрода /с предварительным накоплением/ - $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Реактивы. Использовали кислоты марки "осч", не содержащие измеримых количеств тяжелых металлов.

Магний азотнокислый предварительно очищали от следов свинца и кадмия и перекристаллизовывали: в делительную воронку на 1 л помещали 500 мл насыщенного раствора азотнокислого магния, доводили аммиаком рН до 9,5 и встряхивали с небольшими порциями раствора дитизона /0,01%/ до тех пор, пока его слой не сохранял зеленой окраски. Доводили рН до 4-5 концентрированной азотной кислотой и избыток дитизона экстрагировали хлороформом до получения бесцветного нижнего слоя. Водный слой отделяли и упаривали в роторном испарителе до начала кристаллизации, осадок сушили при 40-45°C, а затем досушивали в эксикаторе над хлористым кальцием.

Озоление. К 25 г измельченного образца в кварцевом тигле добавляли 20 мл 2,5%-ного спиртового раствора азотнокислого магния, тщательно перемешивали стеклянной палочкой и смывали ее 5 мл того же раствора. Отгоняли растворитель на кипящей водяной бане и подсушивали образец в сушильном шкафу при 140-150°C в течение 1-2 часов. Подсушенную пробу обжигали сначала под инфракрасной лампой, после начала обугливания ее переносили на электроплитку с регулируемой температурой и медленно увеличивали нагрев с периодическим включением инфракрасной лампы. Когда образец переставал дымиться, его помещали в холодную муфельную печь и постепенно повышали температуру до 450°C, прибавляя по 50° каждые 30-40 мин. После разрушения основной массы органического вещества образец охлаждали и смачивали несколькими каплями концентрированной азотной кислоты. Кислоту полностью испаряли на электроплитке при слабом нагреве и снова помещали в муфельную печь /300°C/. Обработку кислотой проводили еще 1-2 раза до получения белой золы.

Подготовка раствора для полярографирования. Зола дважды обрабатывали 1-2 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривали досуха на водяной бане с водоструйным насосом. Остаток растворяли при нагревании в 5 мл разбавленной /1:1/ соляной кислоты и выпаривали до состояния влажных солей, как описано выше. Затем в тигель добавляли 1 мл 30%-ной хлорной кислоты и нагревали на водяной бане до появления белых паров. Раствор охлаждали, добавляли 3 мл разбавленной фосфорной кислоты /1:3/ и переносили в градуированную пробирку на 10 мл. Тигель смывали несколько раз бидистиллированной водой, доводили объем до 10 мл и тщательно перемешивали. Через 10-15 мин фильтровали через маленький плотный беззольный фильтр, предварительно промытый фоновым электролитом /1 М фосфорная кислота, содержащая 0,3 М хлорной кислоты/. Фильтрат использовали для полярографирования.

Полярографирование. Анализ проводили в переменноточковом режиме с ртутно-капельным электродом. Аликвоту фильтрата /2-4 мл/ помещали в электролизер полярографа емкостью 10 мл, доводили объем до 5 мл бидистиллированной водой, пропускали азот в течение 10-15 мин и полярографировали в диапазоне от -0,35 до -0,9 в. Содержание металлов в пробе определяли методом добавок. Для этого к выбранной аликвоте фильтрата в электролизера добавляли стандартный раствор анализируемых металлов, доводили объем до 5 мл и после удаления кислорода вновь полярографировали. Количество металлов, добавляемых со стандартным раствором, подбирали так, чтобы высота пиков на полярограмме примерно удвоилась.

Расчет осуществляли общепринятым способом с учетом разности пиков на первой и второй полярограммах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Official Methods of Analysis. 1975, 12th Ed., Washington, p. 25.031-25.034
2. Roschnik R.K. The determination of lead in foods by atomic-absorption spectrometry. "Analyst", 1973, 98, N° 1169, 596-604.
3. Dalton E.F., Melanoski A.J. Atomic-absorption analysis of cuprum and lead in meat and meat products. "J.A.O.A.C.", 1969, 52, N° 5, 1035-38.

L 6:6

4. Collet P. Die Bestimmung von Schwermetallspuren in mit Hilfe der Inverspolarographie.
1. Die Bestimmung von Blei, Cadmium und Kupfer. "Deutsche Lebensmittel-Rundschau",
1975, 21, № 7, 249-253.
5. Гржиwo В.С., Берх М.С. Полярoграфический метод в химико-техническом контроле пищевого
производства. М, ГОСИНТИ, 1959, 88.
6. Charlanpowiez Z., Wozniak W. Przydatnose metody polarograficznej de oznaczaniamedzi i
ctewin. "Przemysl Spozywczy", 1971, 25, № 3, 1146-20.
7. Мануйлова Т.А., Спектор Л.А. Полярoграфический метод одновременного определения содер-
жания меди, цинка и свинца в плодах, овощах и продуктах их переработки. "Консервирован-
ная и овощесушильная промышленность", 1974, № 3, 35-36.
8. Архипова О.Г. Определение свинца в моче и крови. "Лаб.дело", 1977, № 3, 131-133.
9. Жирова В.В., Гудовская Н.П. Вектор-полярoграфическое одновременное определение цинка,
свинца и меди в пробах крови. "Гигиена труда и профессиональных заболеваний", 1973, № 6,
33-36.
10. Пац Р.Г., Васильева Н.Н. Методы анализа с использованием полярoграфии переменного тока.
М., 1967, Изд-во "Металлургия".
- II. Friend M.F. et al. Ashing and wet oxidation procedures for determination of some vola-
tile trace metals in foodstuffs and biological materials by atomic-absorption spectro-
metry. "Atomic-Absorption Newsletter", 1977, 16, № 2, 46-49.
2. Gorsuch T.T. The destruction of organic matter. Pergamon Press, 1970, 152.