

И.А. ШУМКОВА, И.Н. КАРПОВА

Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР

Т.Г. МАРТИНУК, И.И. СЕВЮСТЬЯНОВА

Научно-производственное объединение "Комплексо", Москва, СССР

Современная аналитическая химия располагает большим арсеналом методов и приборов для определения содержания тяжелых металлов в пищевых продуктах. В целях санитарного и технологического контроля на практике чаще других используют методы, основанные на колориметрии, атомно-абсорбционной спектроскопии и полярографии. Снежка различных методов анализа пищевых продуктов на содержание токсичных металлов и методические подходы выбора наиболее подходящих для серийных определений четко изложены в обзорных *Mattson W.K. (1)* и *Swobdy W.T. (2)*. Полярографические методы при использовании их в промышленных лабораториях обладают рядом преимуществ: необходимое оборудование недорогое, экономично в эксплуатации, позволяет совместить в одном анализе без предварительного разделения элементов определение нескольких металлов. Эффективность использования полярографических методов в значительной степени зависит (помимо аналитических возможностей, обусловленных конструктивными особенностями прибора) от того, насколько оптимально выбран электролитический фон в отношении изучаемого металла и специфичности зольной матрицы анализируемого продукта. При исследовании пищевых продуктов наиболее распространенным фоном являются растворы соляной кислоты различной концентрации: от 0,1 до 2,0 моль/дм³ (3-6). Стояется пока дискуссионным вопрос о возможности и целесообразности использования солянокислого электролитического фона для анализа на содержание свинца продуктов, консервированных в жестяной таре. Рядом исследователей предложено использовать в качестве электролитического фона при анализе пищевых продуктов растворы серной кислоты различной концентрации (7-9), а также смеси ортофосфорной и хлорной кислот (10,11). В данном докладе изложены результаты исследований по полярографическому определению свинца, кадмия, меди и цинка в одной минерализованной пробе мяса, птицы и некоторых продуктов их переработки. Полярографические измерения проведены на полярографах ППТ-1 и ПУ-1 (СССР) в режиме переменного-токового полярографии с прямоугольной формой напряжения. Регистрация аналитических сигналов

принимали и венгерские исследователи (8). Для определения цинка оказались непригодными кислотные электролитические среды, поскольку как показывают экспериментальные и литературные данные (8), величина сигнала цинка резко возрастает при снижении концентрации электролита. Кроме того, на этих фоне наблюдается неадекватность увеличения высоты пика внесенной в полярографируемый раствор соли добавке цинка, что не позволяет получить воспроизводимые результаты. Поэтому для определения цинка использовали только аммонийно-аммиачный фон. Порядок подготовки растворов соли анализируемых проб представлен на схемах 1 и 2. При проведении измерений был использован метод добавок. При отработке и проверке метода полярографического определения свинца, кадмия, меди и цинка использовали говядину, бычью печень, мясо кур, а также мясные консервы и яичный порошок. Масса всех мясных объектов составляла 25 г, яичного порошка - 10 г. Проверку метода осуществляли путем внесения в навески образцов перед озонированием "добавок" - точно известных количеств определенных металлов. Результаты оценки метода представлены в табл. 1, из которой следует, что при определении свинца в различных объектах, содержащих его в количестве 0,07-0,50 мг/г, открытие добавок колебалось в пределах от 50 до 90% при относительном стандартном отклонении не хуже 0,180. Аналитические показатели были получены в отношении кадмия: при его концентрации 0,02 - 0,15 мг/г открытие было 68-88% при относительном стандартном отклонении не более 0,085. Сходные результаты, как видно из табл. 1, получены по меди и цинку. Предлагаемый полярографический метод сравнивали с методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Объектом исследования служили мясные консервы, изготовленные в жестяной таре и хранящиеся свыше 5 лет. Результаты сравнительного определения свинца, кадмия, меди и цинка приведены в табл. 2. Полученные данные показывают почти полную идентичность величин определяемых показателей двумя сравниваемыми методами. Имеющиеся незначительные различия статистически недостоверны (проверка по F - и по t - критериям (12)).

графическая, отсчет временных интервалов цифровой. Предел обнаружения по кадмию в модельных растворах: $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ с ошибкой + 20% и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ с ошибкой не более + 10%. Атомно-абсорбционные определения проводили на приборе фирмы "Perkin Elmer" модель 400 в пламенном и беспламенном вариантах. Все образцы подвергали сухому озонированию в кварцевых тиглях. После высушивания и предварительного обугливания пробы помещали в муфельную печь при температуре 250°C и постепенно с интервалом в 500 повышали температуру до +500°C, при которой их выдерживали 12-16 часов. Для ускорения озонирования и предотвращения потерь металлов пробы на стадии серой золы периодически обрабатывали азотной кислотой общепринятым способом. Процесс минерализации вели до получения белой золы. Полярографические измерения проводили с использованием в качестве электролитических фонов: 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты (определение свинца и кадмия); раствора, содержащего 0,8 моль/дм³ ортофосфорной и 0,4 моль/дм³ хлорной кислот (определение свинца, кадмия и меди); раствора, содержащего по 0,8 моль/дм³ хлористого аммония и аммиака (определение меди и цинка). Предел обнаружения металлов при анализе мясного сырья и мясопродуктов по предлагаемому полярографическому методу в зависимости от состава зольной матрицы и от выбранного электролитического фона составлял для свинца и кадмия 0,02 мг/г, для меди 0,2-0,6 мг/г и для цинка 0,2-0,4 мг/г. Достижимые пределы обнаружения соответствуют требованиям санитарного контроля за содержанием данных металлов в пищевых продуктах. Специальными исследованиями ранее было установлено, что свинец, кадмий, медь и цинк в количествах, реально присутствующих в мясе и мясопродуктах, не оказывают взаимного мешающего влияния при полярографировании на электролитических фонах, состоящих из соляной кислоты и смеси ортофосфорной и хлорной кислот. Так, определению свинца и кадмия, содержащихся в пробе в количестве, близком к пределу обнаружения, не мешают цинк и медь в концентрациях до 90 и 10 мг/г, соответственно. Не обнаружено помех при измерении металлов в тех же концентрациях при наличии в пробе железа в количестве 50-80 мг/г. Определению меди на электролитическом фоне, состоящем из смеси ортофосфорной и хлорной кислот, также не мешали железо и цинк в указанных выше концентрациях и свинец в количестве до 10 мг/г. На аммонийно-аммиачном фоне определение меди было возможно при содержании в пробе железа, хрома и кобальта до 50, 0,5 и 0,5 мг/г, соответственно. Более высокие концентрации мешающих металлов не исследовались, так как вероятность такого их содержания в исследуемых объектах незначительна. На основании проведенных исследований был сделан вывод о непригодности для определения меди солянокислого фона с концентрацией кислоты 0,1 моль/дм³. Это обусловлено наличием на фоне, полученной при полярографировании растворов кислоты, гарантированно не содержащих даже следовых количеств меди, пика в области, характерной для этого металла. К такому же выводу

СХЕМА I
подготовка растворов для полярографирования на электролитическом фоне, состоящем из смеси ортофосфорной и хлорной кислот

Растворение соли в азотной кислоте
конечный объем раствора 10 см³, конечная концентрация кислоты 0,86 моль/дм³
Аликвотная часть 0,5 см³ для определения свинца и кадмия
Удаление азотной кислоты и перевод нитратов соли в хлориды: растворение в фоновом электролите: 1,0 моль/дм³ ортофосфорной и 0,5 моль/дм³ хлорной кислот, конечный объем 10 см³

СХЕМА II
подготовка растворов для полярографирования на электролитическом фоне, состоящем из смеси ортофосфорной и хлорной кислот

Растворение соли в азотной кислоте
конечный объем раствора 10 см³, конечная концентрация кислоты 0,86 моль/дм³
Аликвотная часть 0,5 см³ для определения свинца и кадмия
Удаление азотной кислоты и перевод нитратов соли в хлориды: растворение в фоновом электролите: 1,0 моль/дм³ ортофосфорной и 0,5 моль/дм³ хлорной кислот, конечный объем 10 см³

Во всех случаях используется только бидистиллированная или деионизированная вода.

Таблица I Table 1
Результаты оценки полярнографического метода на некоторых видах сырья и полуфабрикатах и птицеперерабатываемой промышленности
Evaluation of polarographic method on some raw and processed beef, chicken and egg powder

Металл Metal	Объект анализа Test product	n	Нативный уровень, мг/л Native level, mg/l	Уровень проба-вок, мг/л Level of fortification, mg/l	% открытия Recovery	Относительное стандартное отклонение Rel. std. dev.
Pb	Говядина (+) Beef Печень, гусиная (+) Beef liver Консервы мясные (+) Canned meats Яичный порошок (o) Egg powder	5-8 4-8 8 6-7	0,02 0,08 0,02 0,14	0,05-0,25-0,50 0,10-0,25-0,50 0,10-0,25-0,50 0,10-0,25-0,50	92-98-93 94-98-90 96-98-97 98-98-97	0,065-0,021-0,039 0,063-0,062-0,024 0,042-0,041-0,027 0,190-0,080-0,057
Cd	Говядина (+) Beef Печень, гусиная (+) Beef liver Консервы мясные (+) Canned meats Яичный порошок (o) Egg powder	7-9 5-6 4	н.д. 0,05 н.д.	0,02-0,05-0,10 0,02-0,05-0,10 0,02-0,05-0,10	95-94-94 95-98-92 89-97-96	0,033-0,085-0,021 0,053-0,082-0,065 0,068-0,019-0,060
Cu	Говядина (+) Beef Печень, гусиная (+) Beef liver Консервы мясные (+) Canned meats Яичный порошок (o) Egg powder	5-7 3 3	0,77 0,68 2,57	1-5-10 2-5-10 2-5-10	92-97-96 87-101-86 96-99-99	0,069-0,088-0,033 0,018-0,028-0,020 0,009-0,012-0,021
Zn	Говядина (+) Beef Печень, гусиная (+) Beef liver Консервы мясные (+) Canned meat Яичный порошок (o) Egg powder	7-8 3 3	40,5 8,6 56,6	10-20-30 5-9-14 20-40-80	94-95-99 95-98-93 102-105-94	0,055-0,059-0,027 0,048-0,047-0,021 0,037-0,030-0,030

Поларография на электролитических фонах: (+) - $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$; (o) - HCl ; (") - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_4\text{OH}$.

н.д. - не обнаружено.

СХЕМА 2

подготовка растворов зоны анализируемых проб для поларографирования на электролитическом фоне, состоящем из 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты

Растворение зоны в соляной кислоте

с перекисью водорода в хлорид, конечный объем раствора 10 см³, конечная концентрация соляной кислоты 0,125 моль/дм³

Аликвотная часть 9 см³ для определения свинца и кадмия

Аликвотная часть 1 см³ для определения меди и цинка

Удаление соляной кислоты, растворение в фосфатном электролите, хлористый аммоний, анализ по 1 моль/дм³

I поларографирование

остаток раствора: 4 см³ раствора пробы + 4 см³ воды

стандартных растворов натрия + 0,5 см³ воды; (не более 0,5 см³)

удаление кислорода продувкой азотом вне электролита;

измерение на приборе.

II поларографирование

остаток раствора: 4 см³ раствора пробы + 4 см³ воды

стандартных растворов натрия + 0,5 см³ воды; (не более 0,5 см³)

удаление соляной кислоты, растворение в фосфатном электролите, хлористый аммоний, анализ по 1 моль/дм³

измерение на приборе.

III поларографирование

остаток раствора: 4 см³ раствора пробы + 4 см³ воды

стандартных растворов натрия + 0,5 см³ воды; (не более 0,5 см³)

удаление соляной кислоты, растворение в фосфатном электролите, хлористый аммоний, анализ по 1 моль/дм³

измерение на приборе.

IV поларографирование

остаток раствора: 4 см³ раствора пробы + 4 см³ воды

стандартных растворов натрия + 0,5 см³ воды; (не более 0,5 см³)

удаление соляной кислоты, растворение в фосфатном электролите, хлористый аммоний, анализ по 1 моль/дм³

измерение на приборе.

Всех случаях используется только окислительная или восстановительная вода.

Таблица 2 Table 2

Результаты поларографического и атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов в мясных консервах

Heavy metals in canned meat as determined by means of polarography and AAS

Металл Metal	Метод определения Method of detection	Содержание металла, мг/л Metal level, ppm	Среднее стандартное отклонение Mean std. deviation	Относительное стандартное отклонение Rel. std. deviation
Pb	Поларография (+) Polarography Атомно-абсорбционная спектроскопия (o) AAS	6 6	0,053 0,051	0,043 0,098
Cd	Поларография (+) Polarography Атомно-абсорбционная спектроскопия (o) AAS	5 5	н.д. 0,0009	- 0,222
Cu	Поларография (+) Polarography Атомно-абсорбционная спектроскопия (o) AAS	7 6	0,57 0,52	0,059 0,071
Zn	Поларография (++) Polarography Атомно-абсорбционная спектроскопия (oo) AAS	6 5	28,6 30,5	0,063 0,059

Поларография на электролитических фонах: (+) - $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$; (++) - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_4\text{OH}$

Атомно-абсорбционная спектроскопия: (o) - неплеменистый и (oo) - племенистый варианты.

н.д. - не обнаружено

Литература

- Matson W.R. Measuring and detecting trace metals. Food Engineering, 1974, 46, 46-48.
- Crosby H.T. Determination of metals in foods. Analyst, 1977, 102, № 1213, 225-268.
- Говор О.А., Севостьянова Н.И. Поларографическое определение свинца и кадмия в птицепереработках. Труды ВНИИП, 1980, т. XXIV.
- Sinko I., Kosta L. Determination of lead, cadmium, copper and zinc in biological materials by anodic stripping polarography. Analytical aspects of mercury and other heavy metals in environment. Ed. Frei R.W., Hutzinger O. 1975, 111-122.
- Enke M., Matschiner H., Achtzehn M.K. Schwermetallanreicherungen in Pilzen. Nahrung, 1977, 21, 331-334.
- Gajan R.J., Gould J.H., Watts J.O., Fiorino J.A. Collaborative study of a method for the atomic absorption spectrophotometric and polarographic determination of cadmium in food. J.A.O.A.C., 1973, 56, 876-881.
- Collet P. Die Bestimmung von Schwermetallspuren in Lebensmitteln mit Hilfe der Inverspolarographie. 1. Die Bestimmung von Blei, Cadmium und Kupfer. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1975, 71, 249-253.
- Borus-Boszormenyi N. Kénsavak alapelektrolit alkalmazaási és liszerekben rez. ólom. kadmium és cink egymássalletti polarografias meghatározására. Magyar Kémiai folyóirat, 1979, 85, № 12, 542-548.
- Borus-Boszormenyi N. Bestimmung von Kupfer, Blei, Cadmium, Zink und Zinn in Lebensmitteln mittels Square-wave polarographie. Nahrung, 1980, 24, 295-302.
- Малухина Т.А., Спектор Л.А. Поларографический метод одновременного определения содержания меди, цинка и свинца в плодах, ягодах и продуктах их переработки. Консервная и овощесушильная промышленность, 1977, № 3, с. 35-38.
- Шумкова И.А., Карпова И.Н. Поларографический метод определения свинца и кадмия в мясе и мясных продуктах. Доклады XII Европейского конгресса работников ИИИ мясной промышленности. Кульмбах, 1978 г.
- Дорсдель К. Статистика в аналитической химии. М., 1969, 247.