

И. В. Юрьева, ассистент; Е. В. Радион, доцент; В. В. Сурымто, студент

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АЛЮМИНИЯ (III) В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТИЛТИМОЛОВОГО СИНЕГО

Conditions of carrying out of Al(III) with methylthymolic blue photometric reaction as well as conditions of carrying out of measurements have been investigated. On this basis a simple and rapid procedure of Al(III) quantity determination in foodstuffs has been proposed. The determination limit is equal to $\sim 0,24$ mg/l. The developed procedure has been tested on sour milk stuffs.

Несмотря на то, что алюминий является легким металлом, его в последнее время считают токсичным. Al(III) поглощается организмом и может стать причиной появления нарушения психомоторных реакций у детей, анемии, заболеваний почек и печени, слабоумия у пожилых пациентов, неврологических изменений. Однако до сих пор его используют при изготовлении кухонной посуды, а в документации по безопасности продуктов питания не зафиксированы данные о предельно допустимой концентрации (ПДК) Al(III) в пищевых продуктах. Методики определения Al(III) в пищевых продуктах также отсутствуют [1].

Основной недостаток существующих методик анализа на содержание алюминия в воде, физиологических жидкостях и растительном сырье – невозможность определения микроколичеств и длительность анализа [2].

Таким образом, задача определения микроколичеств Al(III) в продуктах питания представляется весьма актуальной.

С целью выбора наиболее перспективных направлений разработки нами проведен литературный поиск по оптическим методам определения алюминия [3], на основании чего установлено, что наиболее перспективными методами определения алюминия в продуктах питания являются спектрофотометрические [3, 4]. Для спектрофотометрического определения алюминия предложено большое количество органических реагентов, которые образуют с ним устойчивые комплексы [5, 6]. Один из них – метилтимоловый синий (R) – имеет в составе молекулы комплексоновые группировки, благодаря которым образует очень прочные комплексы с Al(III), которые не разрушаются даже в присутствии ЭДТА. Кроме того, R широко используется в спектрофотометрии и имеет низкую себестоимость, поэтому он был выбран в качестве фотометрического реагента для разработки методики определения Al(III).

Методики определения Al(III) в виде комплекса с R были разработаны преимущественно для анализа металлов и сплавов, технологических растворов [2, 5, 7]. Для анализа продуктов питания они не применялись. Цель настоящего исследования – модифицировать методику и адаптировать ее для нового объекта анализа.

В этой связи необходимо было решить следующие задачи:

– *оптимизация условий проведения фотометрической реакции.* Было проведено исследование влияния ряда факторов на фотометрическую реакцию – способа создания оптимальной среды, концентрации аналитического реагента, условий образования устойчивых комплексов Al(III) с реагентом (время развития окраски, pH, температурно-временные параметры предварительной обработки растворов);

– *оптимизация условий проведения измерения.* Проведены исследования по обоснованию выбора $\lambda_{\text{опт}}$ и нахождению области концентраций, в которой зависимость $A = f(C)$ является линейной;

– *устранение мешающих ионов.* Метилтимоловый синий образует комплексы не только с Al(III), но и с Cu(II) и Fe(III). Необходимо было найти рациональный способ устранения влияния ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на основе существующих методов маскирования [5, 8];

– *выбор наиболее рационального приема нахождения неизвестной концентрации по величине аналитического сигнала.* Было решено проводить анализ с использованием метода добавок, который позволяет устранить влияние состава пробы на результаты анализа. В этом случае методика анализа становится более универсальной. Главным условием применимости метода добавок является строгое соблюдение линейной зависимости A от C .

Исследования проведены на модельных растворах Al(III) в области концентраций $(1-10) \cdot 10^{-5}$ моль/л. В работе использованы следующие реактивы и растворы: стандартный раствор Al(III): 0,01 моль/л, приготовленный по точной навеске $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ согласно [9]; раствор метилтимолового синего: 10^{-3} моль/л, приготовленный по методике [5]; ацетатные буферные растворы со значениями pH от 2,0 до 6,5, приготовленные из ледяной уксусной кислоты и CH_3COONa [5]. Для регулирования pH применяли 2 М раствор CH_3COOH . Все реактивы имели квалификацию «ч. д. а.»

Контроль значений pH осуществляли с помощью иономера И-160 с микропроцессором (индикаторный электрод – стеклянный ЭСЛ-43-07; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ).

Методика определения состояла в следующем: пробу нейтрального раствора подкисляли, создавали требуемое значение pH, добавляли фотометрический реагент, затем вносили буферный раствор и нагревали на водяной бане для развития окраски. После охлаждения фотометрировали относительно раствора холостой пробы в кварцевых кюветках с толщиной слоя 1 см при $\lambda = 525$ нм. Измерения светопоглощения (A) выполнены на спектрофотометре СФ-46 со встроенной микропроцессорной системой. По значению светопоглощения определяли концентрацию Al(III) в исследуемом растворе, используя графический метод серии добавок [8]. Все результаты анализа рассчитаны как средние из результатов 5 параллельных определений для одной и той же пробы в одинаковых условиях. При исследовании фотометрической реакции измерения A выполняли относительно дистиллированной воды в интервале длин волн 350–650 нм.

Определение оптимального интервала значений pH и $\lambda_{\text{опт}}$. В результате проведенных исследований было установлено, что раствор метилтимолового синего при pH 3,5–5,5 имеет $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм (рис. 1).

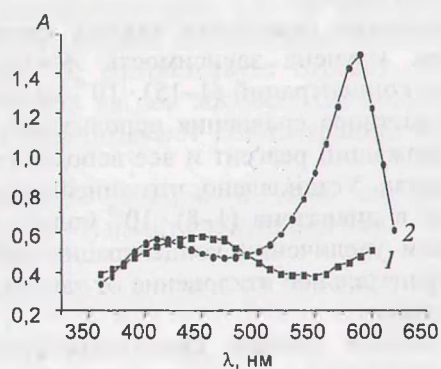


Рис. 1. Спектры поглощения метилтимолового синего (1) и комплекса Al(III) с ним (2) при pH 3,5–5,5

Для комплекса алюминия с метилтимоловым синим значение λ_{max} зависит от pH и количества реагента. Если вводить стехиометрическое количество (для состава комплекса 1:1) или небольшой избыток реагента по отношению к алюминию (~2-кратный), то независимо от значения pH (от 3,5 до 5,5) $\lambda_{\text{max}} = 590$ нм (рис. 1). Точка пересечения спектров поглощения для различных значений pH (изобестическая точка) соответствует длине волны 540 нм [2]. В то же время в литературе указано, что если вводить большой (5–10-кратный) избыток реагента, то максимальная разница между поглощением окрашенного комплекса и раствора реагента для pH 3,5; 4,5 и 5,5 наблюдается при 580, 530 и 520 нм соответственно.

По нашим данным, при значениях pH растворов 3,6; 4,75 и 5,75 максимум поглощения

комплексов совпадает ($\lambda_{\text{max}} = 580$ нм), а изобестическая точка соответствует $\lambda = 525$ нм (рис. 2). Если избыток реагента превышает более чем на порядок концентрацию Al(III) в растворе, максимум поглощения комплекса сдвигается в область меньших длин волн, что объясняется постепенным переходом комплекса состава 1:1 с $\lambda_{\text{max}} = 590$ нм в комплекс состава 1:2, для которого предположительно $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм [2, 5]. Чем больше значение pH и концентрация метилтимолового синего, тем в большей степени образуется комплекс состава 1:2.

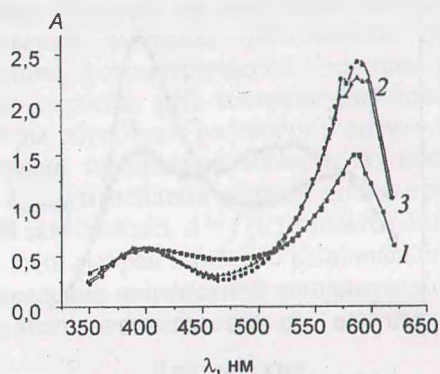


Рис. 2. Спектры поглощения комплекса Al(III) с R: 1 – pH 3,6; 2 – pH 4,75; 3 – pH 5,75

Влияние pH на величину светопоглощения комплекса алюминия с метилтимоловым синим проявляется по-разному в зависимости от того, при какой длине волны проводить измерения. Так, при 520 нм с увеличением pH оптическая плотность раствора возрастает, а при 590 нм – убывает. Это объясняется переходом комплексов из одного состава в другой. В изобестической точке (525 нм) оптическая плотность раствора с изменением pH меняется незначительно. Следовательно, оптические плотности целесообразно измерять при 525 нм, а оптимальным для определения алюминия следует считать интервал pH 3–3,5, так как в этих условиях влияние других металлов сказывается в меньшей степени, чем при больших pH.

Условия образования устойчивых комплексов алюминия (III) с метилтимоловым синим. Что касается условий проведения фотометрической реакции, то при комнатной температуре комплекс алюминия с метилтимоловым синим образуется медленно [2, 5]. Для полного развития окраски требуется около 2 сут. Через 15 мин после приготовления раствор R имеет большее поглощение, чем раствор Al(III) – R (рис. 3). Спектр последнего представляет собой широкую полосу из-за наложения полос поглощения R и комплекса, причем максимумы обеих полос выражены очень слабо. Со временем поглощение комплекса Al(III) увеличивается по сравнению с поглощением R. Нами установлено, что если измерять поглощение ком-

окраска непосредственно через 3 ч после приготовления раствора и через 2 сут, то оптическая плотность раствора увеличивается на 40%. Нагревание ускоряет образование комплекса. При нагревании на кипящей бане в течение 3 мин достигается максимальная окраска, которая затем остается практически постоянной в течение часа (за это время окраска ослабляется всего на 2%).

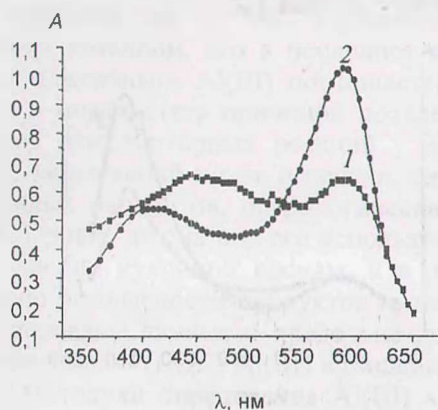


Рис. 3. Спектры поглощения комплекса Al(III) с R: 1 – через 15 мин; 2 – через 2 сут после приготовления раствора

Следует отметить, что поглощение комплекса в изобестической точке (525 нм) меньше подвержено изменению во времени, чем поглощение в области максимума (580 нм), следовательно, выгоднее использовать именно эту длину волны при проведении анализа, что хорошо согласуется с нашими данными по выбору оптимальной длины волны.

Реакция образования окрашенного комплекса требует некоторого избытка фотометрического реагента, так как в этом случае лучше выполняется основной закон светопоглощения и повышается устойчивость комплекса.

Пробоподготовка и устранение мешающих ионов. Чаще всего для пробоподготовки продуктов питания используют мокрое или сухое озоление. Однако при прокаливании продукта с целью удаления органической матрицы (сухое озоление) возможна потеря легколетучих солей Al(III). Мокрое озоление представляется нецелесообразным в связи с большой вредностью операции, а также сложностью последующей работы с пробой, обусловленной высокими остаточными концентрациями кислот.

Для определения алюминия в сырах на стадии пробоподготовки нами было применено сухое озоление с помощью программируемой двухкамерной печи ПДП-18 М. Были проведены исследования по разработке оптимальных температурно-временных режимов

выпаривания и озоления. Разработанная программа озоления состояла из нескольких этапов: высушивание продукта при 100–110°C (30 мин), затем его предварительная обработка при 200–250°C для удаления остатков влаги (30 мин), сжигание белков и углеводов при градиентном увеличении температуры от 250 до 580°C (1 ч), а затем удаление жиров и полное озоление навески продукта до пеплообразного состояния при 620°C (1 ч).

Что касается устранения мешающих ионов, то влияние Fe(III) можно устранить восстановлением его до Fe(II). Fe(II) не мешает определению микроколичеств Al(III) в достаточно больших количествах лишь при pH 3. Однако при измерении оптической плотности в изобестической точке погрешность, вносимая избыточной концентрацией как ионов Fe(III), так и ионов Fe(II) практически нивелируется. Ионы Cu(II) можно замаскировать тиомочевинной [5].

Для дальнейшего определения Al(III) полученный после озоления порошок растворяли в 1 н. соляной кислоте.

Выполнение основного закона светопоглощения. Изучена зависимость $A = f(C)$ в диапазоне концентраций $(1-15) \cdot 10^{-5}$ моль/л. В качестве раствора сравнения использован раствор, содержащий реагент и все вспомогательные вещества. Установлено, что линейность соблюдается в диапазоне $(1-8) \cdot 10^{-5}$ моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается отрицательное отклонение от закона светопоглощения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что измерения светопоглощения A лучше всего проводить при 525 нм, поскольку значение коэффициента чувствительности $S = \Delta A / \Delta C$ при $\lambda_{\text{опт}} > 520$ нм и 580 нм.

Методика определения Al(III). Отбирают 9 проб массой ~8,0 г в 9 кювет для пробоподготовки, озоляют в соответствии с методикой пробоподготовки. Затем полученный порошок из всех 9 кювет переносят в мерную колбу (100,0 мл), растворяют в небольшом количестве 1 н. HCl и доводят дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора отбирают аликвоты 10,0 мл, переносят их в стаканы (150 мл), добавляют в каждый растворы R и Al(III) в соответствии с табл. 1.

Растворы разбавляют дистиллированной водой, доводят значение pH до $3,5 \pm 0,2$, переносят в колбы вместимостью 100,0 мл и доводят до метки. Для полного развития окраски растворы нагревают на водяной бане при 90°C в течение 3 мин, а затем охлаждают до комнатной температуры.

Таблица 1
Приготовление растворов для проведения анализа методом добавок

№ раствора	Назначение раствора	Введено, мл	
		10^{-4} моль/л $AlCl_3$	10^{-4} моль/л R
1	Раствор сравнения	—	—
2	Анализируемый раствор без добавки	—	50,0
3	Растворы со стандартной добавкой	1,0	50,0
4		2,5	50,0
5		5,0	50,0
6		7,5	50,0

Измеряют поглощение растворов № 2–6 в кварцевых кюветках с толщиной слоя 1 см относительно приготовленного раствора сравнения (раствор № 1) при $\lambda = 525$ нм. Строят зависимость светопоглощения (A) от концентрации добавки ($C_{доб}$) (рис. 4). Значение искомой концентрации C_x соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс. По полученным данным рассчитывают концентрацию $Al(III)$ в пробе.

Уравнение прямой в этом случае (при $P = 0,95$, $n = 5$) имеет следующий вид:

$$A_{525} = (0,11 \pm 0,08) + (2,03 \pm 1,02) \cdot 10^3 C$$

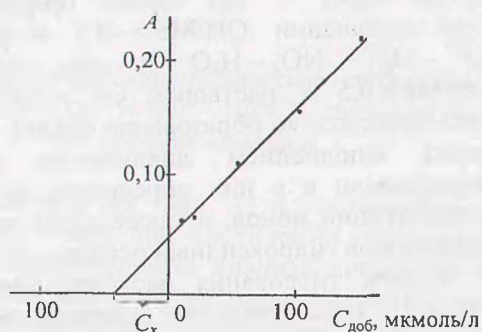


Рис. 4. Графическое определение концентрации $Al(III)$ в растворе методом серии добавок

Линейность соблюдается до $7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Предел определения составляет $0,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($0,24$ мг/л) $Al(III)$. Время, затрачиваемое на анализ серии из 5–6 проб, составляет около 3 ч без учета времени на пробоподготовку.

По данной методике проведено определение $Al(III)$ в модельных растворах (табл. 2).

Таблица 2
Результаты определения $Al(III)$ в модельных растворах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Введено $Al(III)$, моль/л	Найдено $Al(III)$, моль/л	S_r
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \pm 0,09 \cdot 10^{-4}$	$0,025 \cdot 10^{-4}$
$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,81 \pm 0,12 \cdot 10^{-4}$	$0,036 \cdot 10^{-4}$
$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,22 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$	$0,044 \cdot 10^{-4}$

Методика была апробирована на твердых кисломолочных продуктах (сыры сычужные).

Таким образом, на основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия проведения фотометрической реакции (время развития окраски, pH, температурно-временные параметры обработки растворов), оптимизированы условия проведения измерений: обоснован выбор $\lambda_{опт}$ и найдена область концентраций, в которой зависимость $A = f(C)$ является линейной. Кроме того, выбран наиболее рациональный прием нахождения неизвестной концентрации по величине аналитического сигнала – метод добавок.

Литература

1. www.medcare.ru. По материалам С. Шеннон «Питание в атомном веке, или как уберечь себя от малых доз радиации», Минск, «Беларусь», 1991.
2. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. – 266 с.: ил.
3. Юрьева И. В., Радион Е. В. Концентрирование и определение микроколичеств алюминия в продуктах питания // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 25–34.
4. Юрьева И. В., Радион Е. В., Сафонов С. А. Спектрофотометрическое определение алюминия (III) в продуктах питания // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – 2003. – Вып. XI. – С. 124–134.
5. Тихонов В. Н., Яковлев П. Я. Определение алюминия в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1978. – 264 с.
6. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 224 с.
7. Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
8. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
9. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев, Е. Ф. Яковлева. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.

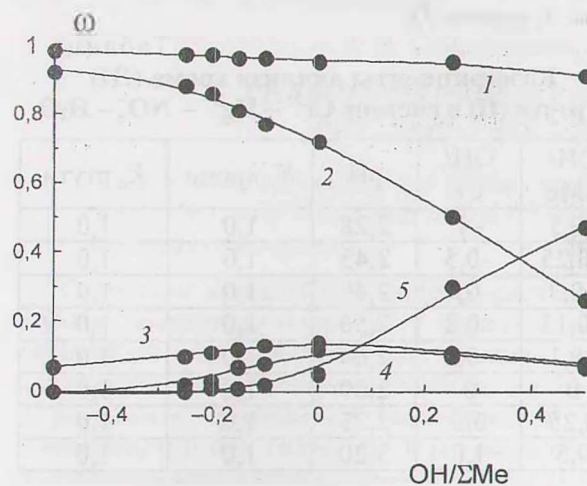


Рис. 3. Распределение комплексных форм хрома (III) и ртути (II) в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 - $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 - $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; 3 - $\text{HgOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$; 4 - $\text{Hg}(\text{OH})_2$; 5 - осадок HgO

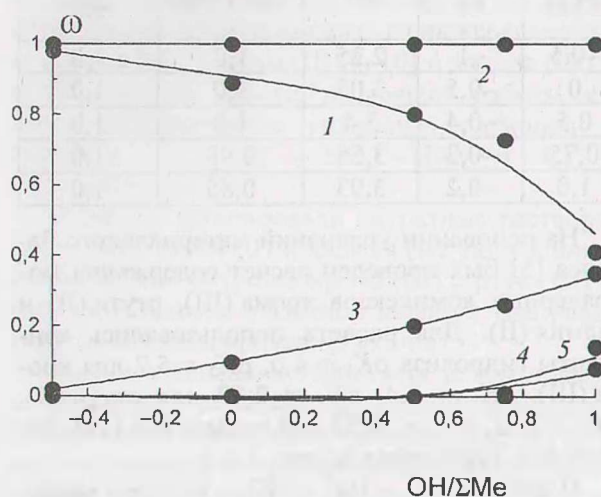


Рис. 4. Распределение комплексных форм хрома (III) и кадмия (II) в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 - $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 - $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; 3 - $\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$; 4 - полиядерные комплексы; 5 - осадок

Образование осадка происходит почти одновременно с образованием в растворе полиядерных форм. По данным химического анализа в осадок выпадают только гидроксоформы хрома (III). Кадмий (II) в изученной области pH гидроксокомплексов не образует и в осадок не выпадает.

Таким образом, нами установлено отсутствие гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системах $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$.

Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Электронные спектры поглощения гидроксокомплексов хрома (III) // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1992. - № 1. - С. 54-59.

2. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Потенциометрическое исследование гидролиза железа (III) и хрома (III) в нитратных растворах // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1994. - № 1. - С. 7-14.

3. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Особенности формирования и область существования гетерополиядерного гидроксокомплекса железа - хрома // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1989. - № 4. - С. 3-5.

4. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Спектрофотометрическое исследование гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1992. - № 3-4. - С. 7-13.

5. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Al}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖНХ. - 1995. - Т. 40, № 6. - С. 1037-1041.

6. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1994. - № 4. - С. 5-7.

7. Соколовская Д. М., Радион Е. В., Баев А. К. Гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Cr}(\text{III}) - \text{Sc}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 1994. - № 2. - С. 5-9.

8. Телущенко Е. А., Кириллов А. М., Копылович М. Н., Баев А. К. Физико-химические параметры полиядерного гидролиза ионов Cr^{3+} и Co^{2+} // ЖНХ. - 2001. - Т. 46, № 6. - С. 1045-1048.

9. Залевская Т. Л., Радион Е. В., Баев А. К., Шеремет Е. Н. Взаимодействие биомассы гриба вешенки обыкновенной с гидролизованной формами катионов железа (III) и ртути (II) // Координац. химия. - 1998. - Т. 24, № 5. - С. 339-342.

10. Соколовский А. Е., Радион Е. В., Рудаков Д. А. Гидроксокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. - 2002. - Т. 75, № 11. - С. 1780-1783.

11. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. - 2003. - Т. 76, № 3. - С. 379-382.

12. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. - М.: Мир, 1975. - 533 с.

13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия, 1970. - 264 с.

14. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. - Мн.: Наука и техника, 1978. - 223 с.