

УДК 543.063:546.623

И.В. Юрьева, ассистент; Е.В. Радион, кандидат хим. наук

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АЛЮМИНИЯ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

The paper is devoted to an urgency of development of a procedure of concentrating and definition of microquantities of aluminum in foods of power supply. It is bound that the aluminum, getting in an organism of the man with nutrition negatively influences his health. The literary review on electrochemical and photometric methods of aluminum definition is given; the most perspective directions of investigation are selected.

Пищевые объекты с точки зрения элементарного состава представляют собой сложные системы. Количество методов определения примесей металлов в пищевых продуктах весьма ограничено, методики анализа полного минерального состава пищевых продуктов немногочисленны. До последнего времени анализ пищевых объектов остается одной из наименее разработанных областей аналитической химии [1].

Весьма актуальное значение в настоящее время приобрела проблема контроля пищевых продуктов на содержание в них токсических металлов (ртути, мышьяка, кадмия, свинца, а в последнее время и алюминия), попадающих в продукты питания вследствие загрязнения окружающей среды, в процессе технологической обработки, при хранении в металлической таре. Накопление их в организме может привести к серьезным заболеваниям. Так, например, основные последствия воздействия алюминия на человеческий организм – изменения в клетках мозга и средней нервной системы, анемия, нарушение функций щитовидной железы, болезни печени и почек, головные боли, повышенная возбудимость у детей [2]. Тем не менее до сих пор в документации по безопасности продуктов питания не зафиксированы данные о предельно допустимой концентрации (ПДК) алюминия в пищевых продуктах. Методики определения алюминия в пищевых продуктах отсутствуют. Более того, недостаточно разработаны методы концентрирования и определения малых количеств алюминия в других объектах анализа. Задача аналитиков усложняется тем, что в связи с требованиями по повышению качества продукции приходится определять все меньшее и меньшее содержание алюминия в материалах, и поэтому нужны надежные высокочувствительные методы определения. Для успешного контроля технологического процесса часто возникает необходимость выполнять анализ быстро, при этом нужны эффективные методы маскирования мешающих элементов или быстрые методы их отделения [3].

На сегодняшний день уже разработаны методики анализа на содержание алюминия в воде, физиологических жидкостях и растительном сырье. Но основной их недостаток – невозможность определения микроколичеств алюминия и длительность анализа.

С учетом обострения неблагоприятной экологической ситуации, усиления воздействия радиации на человеческий организм, недостаточно безопасных условий труда на производствах, а также особой популярности среди населения алюминиевой посуды задача определения микроколичеств алюминия в продуктах питания, питьевой воде, объектах окружающей среды представляется весьма актуальной. Поэтому целью нашей работы является систематизация имеющихся методов анализа и выбора наиболее перспективных направлений разработки по теме.

Таблица 1

Данные РЖХ за 1990 – 2000 гг. по электрохимическим методам определения алюминия (III)

Объект анализа	Вид метода	Реагент	Фон	Индикаторный электрод	Пик, время накопления	Мешающие ионы	Метрологические характеристики	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Адсорбционная ИВА	Кулферон						[4]
	Импульсная полярография и адсорбционная импульсная ИВА	Комплекс с эрихромовым фиолетовым С	0,2 М ацетатный буферный раствор	Стационарный и катодный пающий Hg-электрод				[5]
	Косвенная ИВА							[6]
Гемодиализные концентраты	Адсорбционная катодная ИВА	Комплекс с 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфоновой кислотой	$C_{Ca}=12$ мкг/мл $C_{Al}=5$ мкг/мл Са: Al как 500:1	Стационарный Hg-электрод при $-0,9$ В	Необратимый катодный пик при $-1,01$ В	Zn ПДК 68 нг/мл; маскировка Zn с KCN до 7 г/л	ПРО 0,29 нг/мл ОСО 0,021	[7]
Диализная вода	Полярографическое титрование Методики минерализации и дифференциальная импульсная полярография ВА	Комплекс с сохромовым фиолетовым RS				ГЛЮКОЗЫ		[8]
		Комплекс с эрихромовым красным (I) в присутствии катионных ПАВ, Al:I=1:1	Каталитическое восстановление азотной группы, 0,005 М уксусная кислота + 0,1 М ацетат натрия с pH 5,8		При $-0,34$ В и $-0,66$ В		Al 0,06 – 4,00 мкг/л, ОСО 0,0017–0,075, мера привильности 92–100%	[10]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
I-диализная вода II-диализат III-костные ткани	Сравнение дифференциальной импульсной полярографии и СФМ	Хелатирующий агент солюхромовый фиолетовый RS					ПРО I-3,3 II-3,3 III-4,4 мкг/мл Al	[11]
NaAlCl ₄ + NaCl _{нас.}	ВА, хроноамперометрия, макроэлектроанализ ВА	Пирокатехиновый фиолетовый (I) 1,0 мкмоль/л	Ток от 0,7 до 10 мА/см ²	Стеклоуглеродный катод Статический Hg-электрод	-0,7 В для восстановления (I), -0,9 В для восстановления комплекса Al с (I), время накопления 60 с	Ga, In, Sn ²⁺ U ⁶⁺ при с>0,01; 0,13; 0,2; 0,02 мкг/мл соответственно; с (Cr)> 0,02 мкг/мл; добавляют 200 мкг/мл NH ₂ OH·HCl	ПРО0,1 нг/мл	[12] [13]
Вода, снег, медицинские растворы, легочная ткань	Адсорбционная ИВА	Комплекс с солюхромовым фиолетовым RS (I)	0,2 М ацетатный буфер рН 4,2; содержит 10 ⁻⁵ моль/л I	Hg-макроэлектрод	Катодный пик при -0,25 -0,8 В, время накопления 1 мин при -0,25 В	СОС 0,01-0,07	Чувствительность 10 (мг/мл) ⁻¹ для Al и Cu; 3 (мг/мл) ⁻¹ для Pb. Fe ³⁺ устраняется восстановлением с помощью N ₂ H ₄ ·HCl. Тяжелые металлы удаляют электролизом	[14]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вода	Адсорбционная ИВА	Комплекс с купферном ($4 \cdot 10^{-5}$ М раствор)	Ацетатный буферный раствор рН 5,2		Пик при $-0,6$ В			[15]
Физиологические жидкости	Адсорбционная ИВА	Концентрированное комплексане $Al(III)$ с I-окси-4-метил-2-фенил-азо (2-окси-4-нафталисульфоновой кислотой) (I)	Высота пика при $-0,44$ В. Концентрация $Al \approx$ в интервале от 1 до 20 мкг/л, рН 4,2	Hg-электрод типа «висячая капля»	10 мин при $90^\circ C$. Потенциал накопления $-0,24$ В в течение 45 с		Fe^{3+}, Cu^{2+}	[16]
	Катодная ИВА	Солохромовый фиолетовый RS (I)	0,5 мл 1 М аммиачного буферного раствора с рН 8,8 + 1-2 мл $2 \cdot 10^{-4}$ М (I)	Hg-электрод типа «висячая капля»	Через 15 с после пере-мешивания скорость развертки = 50 мВ в с, потенциал накопления $-0,2$ В.	ПРО $4,5 \cdot 10^{-9}$ М (с $I=10^{-5}$ М), ОСО 0,05 (n=8) при концентрации $Al=2 \cdot 10^{-8}$ М		[17]
Листья чая, зерна кофе, заваренный чай	Адсорбционная ИВА	Комплекс с кальмагитом	0,04 М ацетатный буфер рН 4,2, содержащий 10^{-5} М кальмагита	Hg-электрод типа «висячая капля»	Катодный от $-0,24$ до $-0,8$ В; адсорбционное накопление в течение 1 мин при $-0,24$ В		Fe^{3+} устраниется NH_4OH с HCl	[18]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Океаническая вода	ВА с высокой скоростью разветки	Комплекс Al с 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфо-новой кислотой (I) $2 \cdot 10^{-6}$ М	Буферный раствор N,N-бис (2-гидроксизтил)-2-аминоэтансульфоновой кислоты	Стационарный каплюющий Hg-электрод	При $-0,95$ В 30 с (обнаружение составляет 2 нг/мл)	Скорость сканирования 30 В/с		[19]
	ВА, кулонометрия, потенциометрия, локальный электронный анализ	С помощью малуглового рентгеновского дифрактометра при потенциалах положительнее равновесного из расплавов $AlCl_3 + NaCl$		Золотой электрод	Накопление при 200–300°C			[20]
Диализные жидкости	Адсорбционная ВА	Комплекс с купференом (I)	PLPES буфер с рН 7 содержащий $2 \cdot 10^{-4}$ М (I)	Hg-электрод пленочный на стеклоуглеродной подложке ($4,9 \text{ мм}^2$)	Потенциал накопления $-0,4$ В при 3 мин	ПРО ~ 1 мкг/л ОСО при концентрации 20 мкг/л = 0,025		[21]
Природная питьевая вода	Катодное повторное растворение, ИВА	Комплекс Al с лумогаллином		Hg-электрод типа «висячая капля»		ПРО $1,5 \cdot 10^{-9}$ М		[22]

Таблица 2

Сравнительная характеристика фотометрических методов определения Al (III)

Реагент	Характеристики комплекса Al (III) с реагентом R						pH определения	Чувствительность	Селективность
	Состав (Al:R)	λ_{max} , нм	Молярный коэффициент отгашения	Константа устойчивости					
Алюминий	1:1	525 — 540	$2,3 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^4$			4,5 — 4,7; 5,3 — 5,4	Зависит от условий приготовления комплекса	Средняя
Хромазуrol S	1:1	570	—	$1,6 \cdot 10^6$			2,5 — 3,0	Высокая	Средняя
	1:2	545	$5,93 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^{11}$			5,7 — 5,8		
Эриохромциан ин R	1:1 — 1:3	535	$6,75 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^{13}$			6,0 — 6,5	Высокая	Средняя
Пирокатехи- новый фиоле- товый	1:1	580	$2,3 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^{16}$			4,9 — 5,2	Высокая	Средняя
	1:2	580	$6,8 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{19}$			5,9 — 6,1		
8-оксихино- лин	1:3	395	$7,3 \cdot 10^3$	—			5 и 9	Средняя	Высокая
Арсеназо I	—	575 — 580	$1,2 \cdot 10^4$	—			5,8	Низкая	Средняя
Ализарин S	1:1	500	$4,1 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^5$			4,4 — 4,65	Низкая	Средняя
	1:2	—	$1,8 \cdot 10^4$	—			—		

В связи с этим был проведен анализ литературных данных из реферативных журналов по химии за период с 1990 по 2000 гг. по электрохимическим методам определения алюминия, сделан обзор литературы по оптическим методам определения, а также методам концентрирования алюминия.

Литературные данные последних лет по электрохимическим методам анализа алюминия представлены в табл. 1. За последние 10 лет разработкой и поиском оптимальных методов определения Al(III) занимались в основном зарубежные исследователи. В большинстве случаев алюминий определяется методами адсорбционной инверсионной вольтамперометрии в сочетании с другими методами. Следует обратить внимание на то, что алюминий анализировали в виде комплексов с красителями органического происхождения, что согласуется с данными [3, 23]. В основном Al(III) определяли при волне восстановления с помощью ртутных электродов различных модификаций и насыщенного хлорсеребряного в качестве электрода сравнения. После накопления при определенных условиях (температура и время накопления) регистрировались пики в отрицательной области напряжений. Предел обнаружения Al(III) этими методами колеблется в интервале от 0,1 до 4000 нг/мл. В целом полярографические методы определения весьма точны и позволяют концентрировать и анализировать микроколичества Al(III) за один прием, что сокращает время анализа, однако они имеют ряд недостатков. Например, на определение Al(III) влияет большое количество мешающих ионов, от которых необходимо избавляться при пробоподготовке (табл. 1, столбец 7). Кроме того, эти методы весьма сложны, что, несомненно, снижает их положительные качества [23].

Наиболее перспективными методами определения алюминия, на наш взгляд, являются фотометрические. Для фотометрического определения алюминия предложено большое количество органических реагентов, которые образуют с ним устойчивые комплексы. Сравнительная оценка реагентов-комплексобразователей представлена в табл. 2. Как видно из приведенных данных, первое место по значению принадлежит фенолметановым красителям, наиболее чувствительными из которых являются хромазуrol S, эриохромцианин R и пирокатехиновый фиолетовый. При применении этих реагентов получить воспроизводимые результаты можно только при строгом соблюдении условий приготовления окрашенных растворов: значение pH, количество реагента и буферного раствора, порядок прибавления реагентов, кислотность раствора перед введением реагента, концентрация солей щелочных металлов, которые образуются при нейтрализации анализируемых растворов кислотой или щелочью [3, 23, 24]. При соблюдении этих условий можно добиться высокой точности анализа. Другое ценное свойство этих трех реагентов в том, что окрашенный комплекс алюминия с ними образуется быстро уже при комнатной температуре. Со всеми остальными трифенилметановыми красителями окрашенные комплексы алюминия образуются медленно, для ускорения реакции требуется нагревание до кипения.

Высокой чувствительностью обладают трехкомпонентные комплексы, образуемые алюминием, трифенилметановым красителем (хромазуrolом S или эриохромцианином R) и высокомолекулярным органическим основанием или спиртом. Молярные коэффициенты погашения этих комплексов в 1,5–2 раза выше, чем у соответствующих двойных комплексов. Особый интерес для фотометрического определения алюминия представляют трехкомпонентные комплексы его с хромазуrolом S и высокомолекулярными органическими основаниями или другими соединениями — хлоридом (бромидом) цетилтриметиламмония, зефирамином (хлоридом тетрадецилбензиламмония), алкилфенолом ОП-10 и поливиниловым спиртом [23, 24].

Наряду с трифенилметановыми красителями для фотометрического определения алюминия широко применяется 8-оксихинолин. Чувствительность фотометрических методов с ним значительно меньше, чем с трифенилметановыми красителями, однако при выполнении определения в щелочной среде можно применять ряд эффективных маскирующих веществ, вследствие чего определение с 8-оксихинолином оказывается значительно селективнее, чем с трифенилметановыми красителями.

Для фотометрического определения алюминия существует ряд азокрасителей (из табл. 2 арсеназо 1). Общий недостаток их в том, что растворы красителей сами сильно окрашены, длины волн максимумов поглощения реагента и комплекса алюминия, как правило, близки друг к другу. Поэтому в большинстве случаев измерение оптической плотности на фотоколориметре не дает удовлетворительной чувствительности и точности вследствие наложения окраски избытка реагента. Измерения лучше проводить на спектрофотометре, притом при длинах волн, несколько отличающихся от λ_{\max} окрашенного комплекса.

Что касается методов концентрирования микроколичеств алюминия в продуктах питания, то они на сегодняшний день практически не разработаны. Работу в этом направлении можно вести в русле основных методов концентрирования элементов из органических веществ и биологических объектов:

- сухая минерализация, в том числе озоление на воздухе, термическое разложение;
- мокрая минерализация азотной, хлорной, серной, другими кислотами и их смесями, в том числе в присутствии пероксида водорода или других окислителей;
- экстракция, сорбция [1, 3, 25].

Исходя из представленного обзора литературных данных, можно выделить следующие перспективные направления разработки:

- 1) инверсионная вольтамперометрия с накоплением (метод позволяет определять до 10 нг/мл количества элементов с одновременным концентрированием);
- 2) спектрофотометрическое определение алюминия (III) с помощью трифенилметановых красителей в сочетании с каким-нибудь эффективным и экспрессным методом концентрирования.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

- ВА – вольтамперометрия
 ИВА – инверсионная вольтамперометрия
 СФМ – спектрофотометрия
 ПДК – предельно допустимая концентрация
 ПРО – предел обнаружения
 ПАВ – поверхностно-активные вещества
 ОСО – относительное стандартное отклонение

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева Е.И. Новые физико-химические методы исследования консервированных продуктов. – М.: ЦИНТИ пищ. пром-ти, 1968. – 53 с.
2. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров, врачей. Т. III. Неорганические и элементоорганические соединения / Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. – 658с.
3. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971, 266 с. с ил.

4. Wang J., Lu J.M., Sefiadji R. Adsorptive stripping measurement of trace aluminum in the presence of cupferon // *Talanta*. – 1993. – V.40. – № 3. – P.351–354.
5. Сорокина Н.В., Урусов Ю.И., Петрухин О.М. // *Ж. анал. химии*. – 1994. – Т. 49. – № 8. – P. 808–812.
6. Esteban M., Arino C., Ruisanchez I., Larrechi M.S., Rius F.X. Expert system for the voltammetric determination total iron, manganese(II), aluminium and titanium // *Anal. chim. acta*. – 1994. – V. 285. – № 3. – P. 377–389.
7. Carrera M.E., Rodriguez V., Toral M.I., Richter P. Voltammetric determination of aluminum in haemodialysis concentrates using the adsorption of the Al(III)-1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulphonic acid complex in presence of calcium // *Anal. Lett.* – 1993. – V. 26. – № 12. – P. 2575–2585.
8. Lin Wenru (*на кит. языке*) // *Ehvitron. Chem.* – 1990. – V. 9. – № 3. – P. 77–83.
9. Romero R.A., Moronta A.J., Tahan J.E. Mineralization procedures to permit the total aluminum determination in clinical fluids by differential pulse polarography // *J. Heyrovsky Centennial Congr. Polarogr. organ. jointly 41st Meet. Int. / Soc. Electrochem., Prague, Aug. 20 – 25, 1990: Proc. 1. Aug. 20–21. – Praha, 1990. – P. 124.*
10. Li Ping, Wang Xiaocai, Jin Meidi, Li Xiuping (*на кит. языке*) // *Phys. Test. Chem. Anal. Chem. Anal.* – 1991. – V. 27. – № 2. – P. 90–91, 111.
11. Tahan J.E., Moronta A.J., Romero R.A. Polarography vs spectrometry for the determination of aluminum in biological materials // *Heyrovsky Centennial Congr. Polarogr. organ. jointly 41st Meet. Int. / Soc. Electrochem., Prague, Aug. 20 – 25, 1990: Proc. 1. Aug. 20–21. – Praha, 1990. – P. 147–147a.*
12. Li Qingfeng., Hjuler H.A., Berg R.W., Bjerrum N.J. Electrochemical deposition of aluminum from NaCl-AlCl₃ melts // *Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137. – № 2. – P. 593–598.
13. Vukomanovic V., Page J.A., Vanloon G.W. Voltammetric determination of Al(III) with adsorptive preconcentration of the pyrocatechol violet complex // *Can. J. Chem.* – 1991. – V. 69. – № 9. – P. 1418–1426.
14. Sfryjewska E., Rubel S., Kusmierczyk K. Adsorptive stripping voltammetry for determination of trace amount of aluminum using sochrome violet RS complex // *Chem. Anal.* – 1992 – V. 37. – № 1. – P. 43–49.
15. Dostal A., Hoang Bach Duong, Kalvoda R. Stanoveni hliniku metodou adsorpcivni rozpousteci voltammetric // *Chem. Listy*. – 1992. – V. 86. – № 11. – P. 847–850.
16. Sfryjewska E., Rubel S., Wilgos J. Metoda voltamperometrii adsorpcyjny do oznaczania sladowych ilosci glinu w hlynach do dializy // *Chem. Anal.* – 1991. – V. 36. – № 5–6. – P. 941–944.
17. Downard A.J., Powell H.J., Xu S. Modification of the Solochrome Violet RS method for the cathodic stripping voltammetric determination of aluminum // *Anal. Chim. acta*. – 1992. – V. 262. – № 2. – P. 339–343.
18. Sfryjewska E., Rubel S., Sadowska J., Karpiuk M. Adsorptive stripping voltammetry for determination of aluminum in plant samples // *Chem. Anal.* – 1993. – V. 38. – № 2. – P. 175–178.
19. Gelado-Gaballero Ma. D., Hernandez Brito J.J., Cardona-Castellano P., Peres-Pena J. High speed voltammetric method for aluminum. Determination in oceanic waters // 43rd

Meet., Cordoba, Sept. 20–25, 1992: Abstr. / Int. Soc. Electrochem (15 c). – Cordoba, 1992. – P. 195.

20. Sfryjewska E., Rubel S., Sadowska J. Осаждение алюминия при потенциалах положительнее равновесного из расплавов NaCl–AlCl₃ на золотые электроды // J. Electroanal. Chem. – 1997. – V. 428. – № 1–2. – P. 113–121.

21. Lo BalBo A., Campo Dall, Orto V., Sobral S., Rezzaho I. J. Определение следов алюминия в диализных жидкостях методом адсорбционной вольтамперометрии на тонкопленочном электроде // Int. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 14–21. 1997: Abstr. Vol. 1. – Moscow, 1997. – P. 6–35.

22. Quentel F., Elleouet C., Madec C.L. Determination of the trace of aluminum(III) in natural fresh-water by cathodic redissolution following the adsorption of the aluminum-lumogallion complex // Analisis. – 1997. – V. 25. – № 7. – P. 222–225.

23. Тихонов В.Н., Яковлев П.Я. Определение алюминия в металлах и сплавах. – М: Металлургия, 1978. – 264 с.

24. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. – М.: Химия, 1967. – 168 с.

25. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.

УДК 543.33:547.466

Е.В. Радион, кандидат хим. наук; Т.Л. Залевская, доцент

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (II,III) В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОН III

Different factors influence on accuracy of Fe (II,III) determination with sulfosalicylic acid has been studied. The possibility of this method using in the presence of considerable plenty of EDTA has been shown. On this basis express method of Fe (II,III) determination has been recommended for control of complexonic cleaning of heat energetics equipment.

Композиции на основе комплексона III (ЭДТА) широко применяются для решения задач химической очистки (отмывки) теплоэнергетического оборудования: предпусковая химическая очистка парогенерирующего оборудования ТЭС и АЭС, эксплуатационная очистка от отложений «на ходу» без снижения мощности в парогенераторах АЭС, котлах средних давлений и со снижением мощности в паровых турбинах любых давлений, эксплуатационная химическая очистка котлов любых давлений, дезактивация оборудования АЭС, обработка промывочных вод реакторов с целью повышения эффективности работы ионообменных установок по очистке продувочной воды от примесей, консервация паровых котлов с целью защиты от коррозии при остановке оборудования [1–3].

Процесс отмывки парогенераторов контролируется по ряду показателей. На завершение очистки указывает стабильность во времени концентраций ионов железа и комплексона, а также значения рН. Важнейшим из показателей является содержание железа (II,III) [1]. В связи с этим возникает задача определения железа в растворах, содержащих комплексон III.

В качестве штатной широко используется известная методика фотометрического определения железа (II,III) с сульфосалициловой кислотой (H₃SSal), основанная на об-