



00306869 1

На правах рукописи

ДЕРЯБИНА ВАЛЕНТИНА ИВАНОВНА

**РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ СПОСОБОВ
ПРОБОПОДГОТОВКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И
ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ИНВЕРСИОННО-
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ
МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА**

02.00.02. – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2007

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского
политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ доктор химических наук,
с.н.с. Слепченко Г.Б.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ доктор химических наук,
профессор Майстренко В.Н.


кандидат химических наук,
доцент Баталова В.Н.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ Казанский государственный
университет, г. Казань.

Защита диссертации состоится " 28 " марта 2007 г. в 14.30
на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томск
политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического
университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан "26" февраля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент  Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Перед аналитиками-исследователями ставятся задачи разработки новых высокочувствительных методик, позволяющих определять с высокой точностью и селективностью как вредные примеси, так и жизненно ценные вещества в интервалах определяемых содержаний 10^{-10} – 10^{-8} моль/дм³ с небольшими временными и материальными затратами. Поставленные задачи решаются на основании закона РФ № 29-ФЗ "О качестве и безопасности пищевых продуктов" от 2 января 2000 г. и раздела "Разработка быстрых и надежных методов контроля" правительственной общероссийской программы "Концепция здорового питания населения России до 2005 года", утвержденной постановлением Правительства № 247.

Среди многочисленных методов анализа для определения As и Se широко распространены электрохимические методы и, в первую очередь, такой его высокочувствительный вариант, как инверсионная вольтамперометрия (ИВ). Метод ИВ имеет статус арбитражного. Для определения массовой концентрации селена и мышьяка в различных типах вод и напитках приняты ГОСТ Р 52315 -2005 и ГОСТ Р 52180 -2003 . Для определения мышьяка в пищевых продуктах и продовольственном сырье – ГОСТ Р 51962-2002.

Однако, используемые способы пробоподготовки для определения мышьяка и селена в растительном сырье и пищевых продуктах методом ИВ длительны, требуют применения агрессивных реагентов, не исключают потерь и загрязнения проб. Поэтому, на сегодняшний день, совершенствование методов пробоподготовки для ИВ - анализа является важной и актуальной темой исследования.

Цель работы. Разработать новые и оптимизировать некоторые известные способы пробоподготовки для определения общего содержания мышьяка, селена и его форм в водах, пищевых продуктах и растительном сырье методом ИВ

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие *задачи*.

- Изучить вольтамперометрическое поведение амальгамных систем на основе As(III) и Se(IV) в присутствии Cu(II)

- Разработать алгоритм и оптимизировать условия пробоподготовки. для определения общего содержания мышьяка, селена и его форм с учетом природы матрицы и различных воздействий (физических и химических) на систему, позволяющих проводить ИВ - измерения в исследуемых объектах без удаления или с частичным разложением матрицы либо с выделением аналита.
- Исследовать влияние ультразвукового воздействия на этапе растворения пробы в процессе мокрой минерализации для определения общего содержания мышьяка и селена методом ИВ.
- Изучить влияние физических воздействий (УЗ, МВ, температура) и различных реагентов на выход растворимых форм селена в экстракт.
- Разработать и метрологически аттестовать методики определения массовой концентрации селена в растительном сырье методом ИВ.

Научная новизна:

- Для оценки систематической погрешности при ВА-определении As и Se исследовано взаимодействие в тройных амальгамных системах As–Cu–Hg и Se–Cu–Hg и проведена оценка параметров этого взаимодействия (состав интерметаллических соединений, константы равновесия).
- Изучены оптимальные условия и предложен алгоритм пробоподготовки для определения общего содержания мышьяка и селена в водах, растительном сырье и пищевых продуктах методом ИВ. Показано, что альтернативой способу минерализации любой матрицы является отгонка хлорида мышьяка и бромид селена из вод, растительного сырья и пищевых продуктов. Для определения растворимых форм селена предложен способ их кислотной и ферментативной экстракции из растительного сырья.
- Предложен более эффективный способ разделения органических и неорганических форм селена с использованием ионного обмена с последующим ИВ - измерением аналитического сигнала селена в форме Se(IV).
- Выявлены факторы (УЗ - и МВ - воздействия, замораживание, кислотная и ферментативная экстракции) увеличивающие или снижающие (нагрев, щелочной

гидролиз) выход общего селена и (УЗ - и МВ - воздействия, замораживание) его органических форм в водный экстракт из растительного сырья.

Практическое значение. Разработана и метрологически аттестована методика количественного химического анализа " Растительное сырье, экстракты и напитки на его основе. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации селена". Достигнуто сокращение числа используемых реактивов и времени анализа до 2,5 часов вместо 8-16часов, за счет отгонки бромида селена, пробоподготовки.

Разработанные способы пробоподготовки определения общего содержания мышьяка, селена и его форм в растительном сырье и пищевых продуктах к ИВ-анализу использованы в практике Кемеровской межобластной ветеринарной лаборатории, Томской областной ветеринарной лаборатории, Томского центра стандартизации, метрологии и сертификации, учебном процессе Томского Государственного университета и Кемеровского технологического института пищевой промышленности, что подтверждается соответствующими актами о внедрении.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Оценка параметров взаимодействия в тройных амальгамных системах As-Cu-Hg и Se-Cu-Hg и возможный механизм процессов разряда-ионизации Se(IV) и As(III) на РГЭ, сформированном в режиме "in situ".
2. Рабочие условия пробоподготовки, основанные на отгонке $AsCl_3$ и $SeBr_4$, исключающие стадию минерализации пробы, для определения общего содержания мышьяка и селена в объектах сложного состава методом ИВ.
3. Рабочие условия использования физических воздействий (УЗ, МВ, замораживания) на стадии пробоподготовки для определения общего содержания селена и его форм в растительном сырье с последующим ИВ - измерением
4. Условия использования ионного обмена на анионите АВ-17-8 в CH_3COO^- - форме и катионите КУ-2-8 в H^+ - форме для определения органических и неорганических форм селена методом ИВ в водных экстрактах растений и растворах БАД.

5. Условия ИВ- определения общего содержания мышьяка и селена в пищевых продуктах и форм селена в растительном сырье с оптимизированными способами пробоподготовки. Диапазон определяемых концентраций для мышьяка 0,001-2,0 мг/кг, для селена 0,01 -1,0 мг/кг.

Апробация работы. Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на: V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды " Экоаналитика –2003" (г. Санкт-Петербург), VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004" (г. Новосибирск); VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа " ЭМА -2004 " (г.Уфа); III Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (г. Томск, 2004); Всероссийской научной конференции с международным участием "Экоаналитика-2005" (г. Екатеринбург); Региональной научно-практической конференции "Современные проблемы и достижения аграрной науки в животноводстве, растениеводстве и экономике" (г.Томск, 2005, 2006); Интернациональном конгрессе " International Congress on Analytical Scimces ICAS – 2006 " (г.Москва); VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006" (г.Самара); Международной научной конференции "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий" (г. Томск, 2006), а также на объединенных научных семинарах, кафедры физической и аналитической химии и проблемной лаборатории микропримесей Томского политехнического университета; кафедры физики и химии Томского сельскохозяйственного института.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, 14 тезисов докладов.

Структура диссертации. Работа изложена на 160 страницах, иллюстрирована 37 рисунками и содержит 22 таблицы. Диссертация состоит из введения и шести глав, включая литературный обзор. Список цитируемой литературы содержит 245 библиографических названий работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, определены цели и задачи исследования.

В **главе 1** представлены общие сведения о мышьяке, селене и его формах, а также обзор литературы, в котором показаны аналитические возможности современных физико-химических методов определения данных микроэлементов в различных объектах. Выделены особенности и способы пробоподготовки для определения общего содержания мышьяка, селена и его форм в различных объектах; сформулированы задачи исследования.

Глава 2 содержит характеристики используемой аппаратуры и типов электродов, описаны объекты исследования и методики проведения измерений.

При выполнении измерения Se(IV) и As(III) на РПЭ в состав индифферентного электролита входит Cu(II) и при электровосстановлении на электроде образуются сложные тройные амальгамные системы Se-Cu-Hg и As-Cu-Hg . В **главе 3** нами экспериментально изучены концентрационные зависимости Se , As и Cu полученные на РГЭ (режим "in situ"). Изучение взаимодействия компонентов на РГЭ проводили путем построения градуировочного графика определяемого элемента в присутствии второго. Экспериментальные данные по сложной тройной системе: Se-Cu-Hg и условия получения аналитического сигнала Se(IV) , показаны на рис.1.

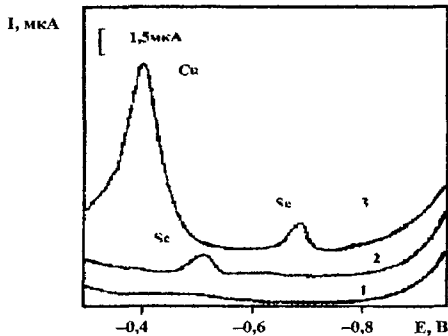


Рис. 1. Вольтамперограммы Se(IV) и Cu(II) в системе Se-Cu-Hg
фон - $0,6 \text{ M HCl} + 5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Hg(II)}$;
 $E_n = -0,2 \text{ В}$; $\tau_n = 60 \text{ с}$
1- фон; 2 - фон + $0,02 \text{ мг/дм}^3 \text{ Se(IV)}$;
3 - фон + $0,02 \text{ мг/дм}^3 \text{ Se(IV)} + 2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu(II)}$

Зависимость катодного тока Se(IV) от его концентрации в растворе в присутствии Cu(II) показана на рис. 2. Как видно, аналитический сигнал Se(IV) возрастает и сохраняет линейность в широком интервале концентраций.

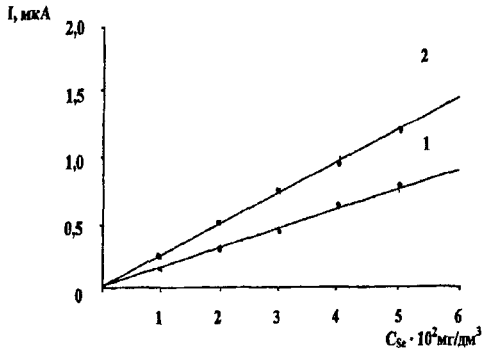


Рис. 2. Зависимость катодного тока Se(IV) от его концентрации в растворе.

1 — $C_{\text{Cu(II)}} = 0$;

2 — $C_{\text{Cu(II)}} = 2 \text{ мг/дм}^3$

Экспериментальные данные по сложной тройной системе As-Cu-Hg и условия получения аналитического сигнала As(III) , показаны на рис. 3.

$I, \text{ мкА}$

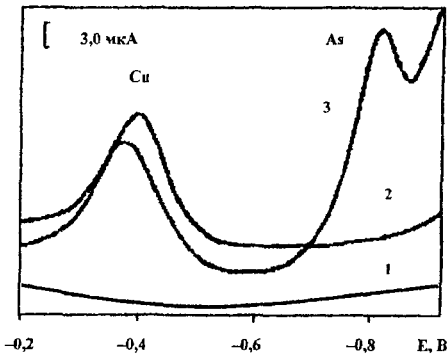


Рис. 3. Вольтамперограммы Cu(II) и As(III) в системе As-Cu-Hg

Условия: фон — $0,6 \text{ М HCl} + 5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Hg(II)}$; $E_n = -0,2 \text{ В}$; $\tau_s = 60 \text{ с}$

1 — фон; 2 — фон + $2,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu(II)}$;

3 — фон + $2,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu(II)}$ + $0,02 \text{ мг/дм}^3 \text{ As(III)}$

Зависимость катодного тока As(III) от его концентрации в растворе в присутствии Cu(II) показана на рис. 4. В этом случае линейность сохраняется в небольшом интервале концентраций (до 3 мг/дм^3), затем наблюдается снижение за счет распада образовавшегося соединения.

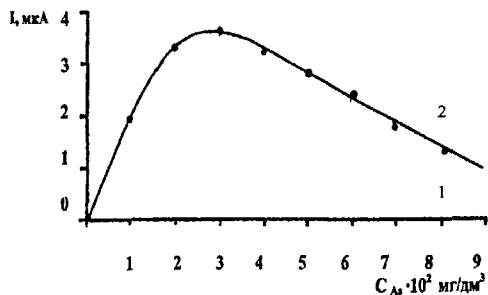


Рис. 4. Зависимость катодного тока As(III) от его концентрации в растворе.

1 - $C_{Cu(II)} = 0$;

2 - $C_{Cu(II)} = 2,0$ мг/дм³

Проведен анализ градуировочных зависимостей в тройных системах установлено, что эффект образования ассоциатов-кластеров наблюдается для системы Se-Cu-Hg, которые и разрушаются при введении другого компонента, что приводит к возрастанию тока I_n и систематической погрешности ρ_1 (рис. 5 и 6).

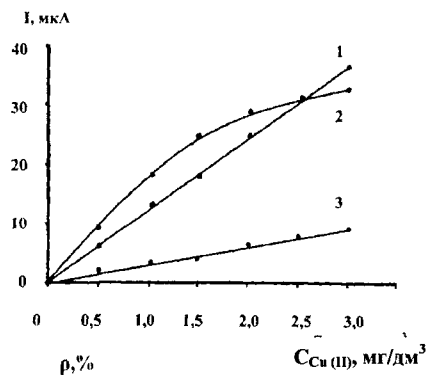


Рис. 5. Зависимость катодного тока электровосстановления Cu(II) от ее концентрации в растворе.

1 - $C_{Cu(II)}$; 2 - добавка Se(IV);

3 - добавка As(III)

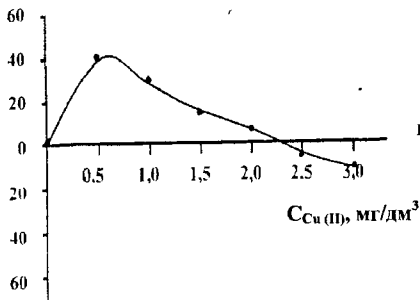


Рис. 6. Зависимость систематической погрешности определения Cu(II) от ее концентрации в растворе в присутствии Se(IV)

Используем выражение тока обратимого электроокисления сложной амальгамы (1), для случая взаимодействия металлов с учетом процесса ассоциации раствора по схемам $A_n + B_m \leftrightarrow A_nB_m$ и $nA \leftrightarrow A_n$, полученное А.А.Каплиным с сотрудниками

$$I_n = 0.25 \frac{zF}{RT} WQ \left\{ 1 + \frac{\ell(\ell-1)(C^{\circ}_B)^{\ell-1} \left[C_A - \frac{m(C^{\circ}_A)^m}{K_1} \right]^n \right\} \quad (1)$$

Выражение для систематической погрешности $\rho = \frac{I_1 - I_0}{I_0}$ при малых содержаниях электроотрицательного компонента запишется в виде:

$$\rho_1 = \frac{m(m-1)(C^{\circ}_A)^{m-1}}{2^m K_1} \quad (2)$$

Проведены расчеты состава и.м.с. (n, m) и константы равновесия (K_1). Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

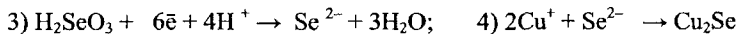
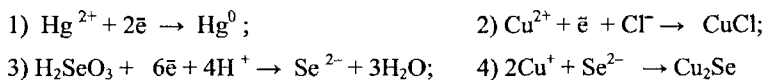
Экспериментальная оценка состава и констант равновесия и.м.с. сложных амальгамных систем Se-Cu-Hg и As-Cu-Hg

Система	n	m	K_1 , см ³ /г-ат	Состав и. м.с.	Сравнение с литерат. данными
Se-Cu-Hg	2,1	1,2	0,21	Cu ₂ Se	Cu ₂ Se
As-Cu-Hg	2,8	2,3	3,1·10 ⁻⁶	Cu ₃ As ₂	Cu ₃ As ₂

На основании полученных данных, нами предложен возможный механизм процессов разряда-ионизации Se(IV) и As(III) на РГЭ и выбраны условия определения As(III) и Se(IV) в присутствии Cu(II) на РГЭ с погрешностью не более 30%.

Для системы Se-Cu-Hg

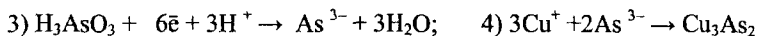
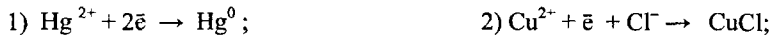
концентрирование селена



растворение концентрата $\text{Cu}_2\text{Se} + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ + 2\text{Hg} \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{Se}$

Для системы As –Cu–Hg

концентрирование мышьяка



растворение концентрата $\text{Cu}_3\text{As}_2 + 3\bar{e} + 6\text{H}^+ + 3\text{Hg} \rightarrow 3\text{Cu}^0 \text{Hg} + 2\text{H}_3\text{As}$

В главе 4 представлены исследования по разработке способов пробоподготовки для ИВ - определения общего содержания мышьяка в различных объектах. Для группы растворимых пищевых продуктов: соль, сахар, ванилин, бензоат натрия, сорбит – электрохимически не активных и не являющихся поверхностно-активными веществами возможно проведение анализа пробы без пробоподготовки. Однако, присутствующий в растворе кислород искажает или маскирует аналитический сигнал. При использовании вращающегося (или вибрирующего) золотографитового электрода (ЗГЭ) в дифференциально-импульсном режиме в растворе 0,02 – 0,1 М Трилона Б кислород не влияет на сигнал As (III) в диапазоне концентраций 0,005 – 0,5 мг/кг. В указанных условиях проанализировали растворимые в воде пищевые продукты (рис. 7.).

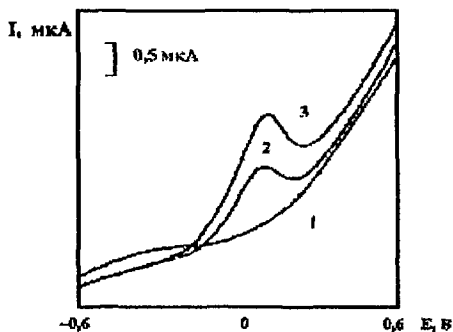


Рис. 7. Вольтамперограммы аналитических сигналов As(III) на ЗГЭ в растворе сахара в присутствии растворенного кислорода без пробоподготовки.
фон – 0,1М Трилон Б; $E_n = -1,0$ В;
 $\tau_n = 60$ с; 1– фон; 2– проба; 3– проба с добавкой.

По данной методике время анализа не превышает 20 мин., вся пробоподготовка сводится к растворению пробы.

Предложена упрощенная схема пробоподготовки, для определения общего содержания мышьяка при ИВ- анализе вод, суть которой заключается в окислении всех форм мышьяка до $As(V)$ с помощью УФ-облучения (O_3) в среде 1 М HCl (достаточно 10 мин УФО и 20 с озонирования) с последующим восстановлением SO_2 (при добавлении 0,2г Na_2SO_3 в 10см^3 пробы) в течении 30 мин при $70^\circ C$. В полученном растворе измеряют аналитический сигнал $As(III)$ методом АИВА на ЗГЭ при $E_n = -0,35В$, $\tau_s = 60$ с или на фоне Трилона Б (при мешающем влиянии меди).

Для ускорения процесса мокрой минерализации исследуемых объектов, при определении общего содержания мышьяка предложена УЗ-интенсификация на стадии растворения и окисления проб. Показано, что применение УЗ на стадии растворения пробы (массой 0,2-0,5 г) ускорило разложение только продуктов растительного происхождения.

При определении мышьяка любым методом альтернативой способу минерализации матрицы является отгонка мышьяка в виде его летучих соединений. Предложена схема анализа, основанная на отгонке мышьяка в виде $AsCl_3$ с последующим измерением аналитического сигнала $As(III)$ методом ИВ. Для стадии перегонки предложена установка, показанная на рис. 8 .

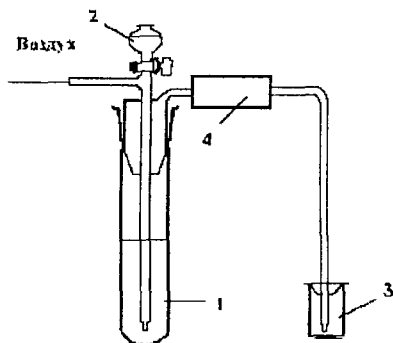


Рис. 8. Установка для отгонки мышьяка в виде $AsCl_3$

- 1 - реакционная пробирка;
- 2 - насадка для ввода реагентов и перегонки; 3 - приемник;
- 4- холодильник,

Схема анализа с отгонкой $AsCl_3$ включает: предварительную химическую обработку пробы смесью H_2O_2 и H_2SO_4 (1:2); восстановление $As(V)$ до $As(III)$ добавкой $N_2H_2 \cdot H_2SO_4$; получение HCl (KCl (нас.) + H_2SO_4) и отгонку $AsCl_3$ при

140-160°C в течение 30-120 мин. с последующим измерением аналитического сигнала As(III) на ЗГЭ методом АИВА. Методика опробована на водах и на пробах пищевых продуктов (табл. 2). Показано, что отгонка мышьяка в указанных условиях составила более 90% и предложенный способ пробоподготовки не вносит систематических погрешностей.

Таблица 2.

Результаты ИВ – определения общего содержания мышьяка в различных объектах с использованием отгонки AsCl₃ на стадии пробоподготовки

(n=4, P=0,95)

Объект	Содержание мышьяка, мг/кг (мг/дм ³)	Концентрация мышьяка, мг/ дм ³	
		Введено As(III)	Найдено
Минеральная "Чажемто"	Менее 0,005	0,100	0,091±0,018
Минеральная «Омега»	Менее 0,005	0,050	0,044±0,011
Природная вода	Менее 0,01	0,050	0,051±0,012
Напиток малиновый	Менее 0,01	0,100	0,089± 0,021
Белок, соя	Менее 0,03	1,00	1,03 ± 0,26
Белок яйца	Менее 0,002	1,00	0,94± 0,21
Белковый концентрат	Менее 0,05	1,00	0,97 ± 0,23
Крахмал	Менее 0,02	0,100	0,098± 0,024
Мука	Менее 0,02	0,200	0,18 ± 0,04

Правильность разработанных методик определения мышьяка подтверждена сравнением с различными методами (табл. 3.), а также методом "введено-найдено".

Таблица 3.

Сравнение методов количественного определения мышьяка, мг/кг

Анализируемая проба	ИВА	ААС
БАД "Дискавери"	0,045±0,012	0,038±0,013
БАД "Кошачий коготь"	0,039 ± 0,011	0,041±0,011
БАД "Ренсеит"	0,0037±0,0011	0,0039±0,0008

Глава 5. посвящена исследованиям по разработке способов пробоподготовки для определения общего содержания селена в растительном сырье и БАД. Исследовано влияние УЗ- воздействия при кислотном разложении

растительного сырья, водных экстрактов и растворов БАД на время минерализации и выход селена при анализе методом ИВ. Применение УЗ-воздействия на стадии растворения пробы (массой 0,2-0,5 г) ускорило разложение только продуктов растительного происхождения.

Для повышения выхода общего селена в водный экстракт, на примере донника лекарственного, исследовано влияние физических воздействий (температура, УЗ-, МВ- воздействия) и различных реагентов (вода, растворы HCl, лимонной кислоты, NaOH, Протосубтилина ГЗх и Целлюлозы ГЗх) с последующей минерализацией и измерением аналитического сигнала селена методом ИВ. Показано, что применение физических воздействий (УЗ, МВ, заморозка) и растворов ферментов и кислот увеличивает выход растворимых форм селена в экстракт до 77% и 85%, соответственно.

Для определения содержания общего селена в модельных растворах предложена схема анализа, исключая стадию минерализации, основанная на отгонке общего селена в виде SeBr_4 с последующим получением сигнала Se (IV) на РГЭ сформированном в режиме "in situ" методом КИВА. Для стадии перегонки предложена установка, показанная на рис. 8. Поиск оптимальных условий отгонки SeBr_4 проведен нами с помощью факторного планирования эксперимента. Исследуемые факторы представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Условия факторного планирования эксперимента

Фактор	Основной уровень	Интервал варьирования	Верхний уровень	Нижний уровень
X_1	x_{01}	Δx_1	$x_{01} + \Delta x_1$	$x_{01} - \Delta x_1$
Объем серной кислоты (X_1), см ³	4,5	1,5	6,0	3,0
Объем пробы (X_2), см ³	1,5	0,5	2	1
Температура отгонки (X_3), °C	250	50	300	200
Время отгонки (X_4), мин	60	30	90	30

В качестве функции отклика Y^* выбрана концентрация селена, полученная после отгонки общего селена в виде $SeBr_4$. Для поиска оптимума функции отклика применяли метод крутого восхождения и исследование поверхности отклика в районе экстремума проводили используя центральное ортогональное композиционное планирование. После проверки значимости коэффициентов по критерию Стьюдента и адекватности модели по критерию Фишера, получено уравнение регрессии, адекватно описывающее поведение исследуемой системы:

$$Y^* = 0,253 + 0,016X_1 + 0,103X_3 + 0,057X_4 + 0,039X_3X_4 - 0,089X_1^2 - 0,036X_3^2 - 0,031X_4^2 \quad (4)$$

Используя оптимальные условия пробоподготовки: объем пробы 2 см³, объем серной кислоты 5-6 см³, температура отгонки 250-280 °С, время отгонки 60 мин, проведен анализ модельных растворов и реальных объектов (табл 5)

Таблица 5.

Результаты определения общего содержания селена с различной пробоподготовкой (P=0,95; n=3)

Объект анализа	Содержание селена, мг/дм ³ (мг/кг)	
	Минерализация (МУ 08-47/132)	Отгонка $SeBr_4$
Вода бидистилл. + 0,10 мг/дм ³ Se (IV)	0,096 ± 0,024	0,097 ± 0,021
Вода бидистилл. + 0,20 мг/дм ³ Se (IV)	0,20 ± 0,04	0,19 ± 0,04
Экстракт травы донника лекарственного	1,4±0,3	1,33 ± 0,24
Экстракт мяты перечной	0,056 ± 0,014	0,052 ± 0,009
Раствор "Селен-Актив"	196 ± 22	191 ± 17
Раствор "Сел-Плекс"	108 ± 15	105 ± 14

Показано, что более 90% общего селена отгоняется в течение 60-90 мин. Погрешность методики составляет не более 26%.

На основании проведенных исследований разработаны схема оптимизации пробоподготовки для определения общего содержания мышьяка и селена в растительном сырье и пищевых продуктах методом ИВ (рис. 9) и методика "Растительное сырье, экстракты и напитки. Вольтамперометрический метод

определения массовой концентрации селена", которая прошла метрологическую аттестацию в аккредитованной метрологической службе Томского политехнического университета.

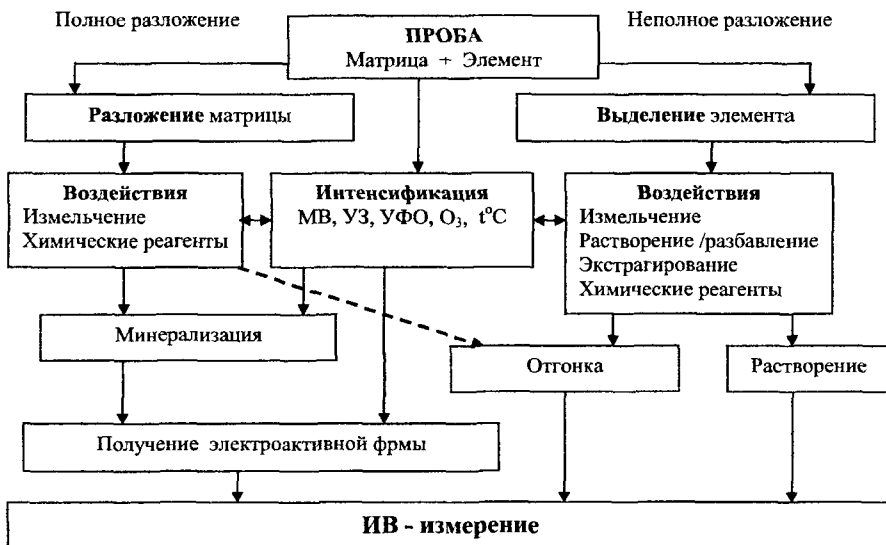


Рис. 9. Общая схема оптимизации пробоподготовки при определении общего содержания мышьяка и селена в пищевых продуктах

В главе 6 проведены исследования по разработке способа пробоподготовки для определения методом ИВ органических и неорганических форм селена в растениях и БАД. Разработана схема ионообменного разделения органических и неорганических форм на сильноосновном анионите АВ-17-8 в CH_3COO^- - форме и сильнокислотном катионите КУ-2-8 в H^+ - форме (рис. 10).

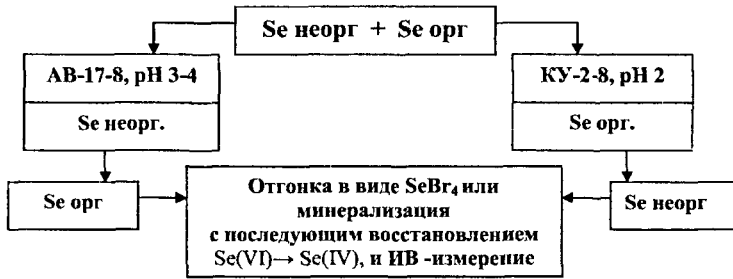


Рис. 10. Схемы ионного обмена для ИВ-определения форм селена в водных экстрактах (растворах) растительного сырья и пищевых добавок

Показано, что ионы Se(IV) количественно поглощаются на анионите и практически не сорбируются катионитом при заданных значениях pH. Селен в органической форме, наоборот, выделяется на катионообменнике и проходит в фильтрат при пропускании раствора через колонку с анионитом.

Для определения форм селена, в растениях и БАД предложена методика извлечения растворимых форм селена водной экстракцией в сочетании с ионным обменом, с последующей минерализацией элюата и измерением аналитического сигнала Se(IV) на РГЭ сформированном в режиме "in situ" методом КИВА. Полученные результаты показаны в табл. 6.

Таблица 6.

Сравнение выхода форм селена после различных способов пробоподготовки
($P=0,95$, $n=3$)

Объект	Получено Se в водном экстракте (растворе), мг/кг в пересчете на сухое вещество		
	До ионного обмена	После ионного обмена	
		на АВ-17-8* pH 3-4	на КУ-2-8** pH 2
Донник лекарст.	$1,4 \pm 0,3$	$0,85 \pm 0,15$	$0,45 \pm 0,09$
Мята перечная	$0,056 \pm 0,014$	$0,036 \pm 0,008$	$0,019 \pm 0,005$
"Сел-Плекс"	108 ± 15	91 ± 11	19 ± 4
"Селен-Актив"	196 ± 26	189 ± 23	$0,005 \pm 0,001$

* В элюате определяли Se орг., ** В элюате определяли Se неорг.

На примере донника лекарственного, исследовано влияние физических воздействий (УЗ, МВ, замораживание) на выход органических форм селена в водный экстракт травы. Показано, что при использовании исследуемых физических воздействий разрушаются органические соединения селена и выход органических форм уменьшается примерно в 2 раза (до 32%).

На основании проведенных исследований разработаны общие схемы оптимизации пробоподготовки для определения общего содержания селена и его форм в растительном сырье и пищевых продуктах методом ИВ (рис. 11 .)

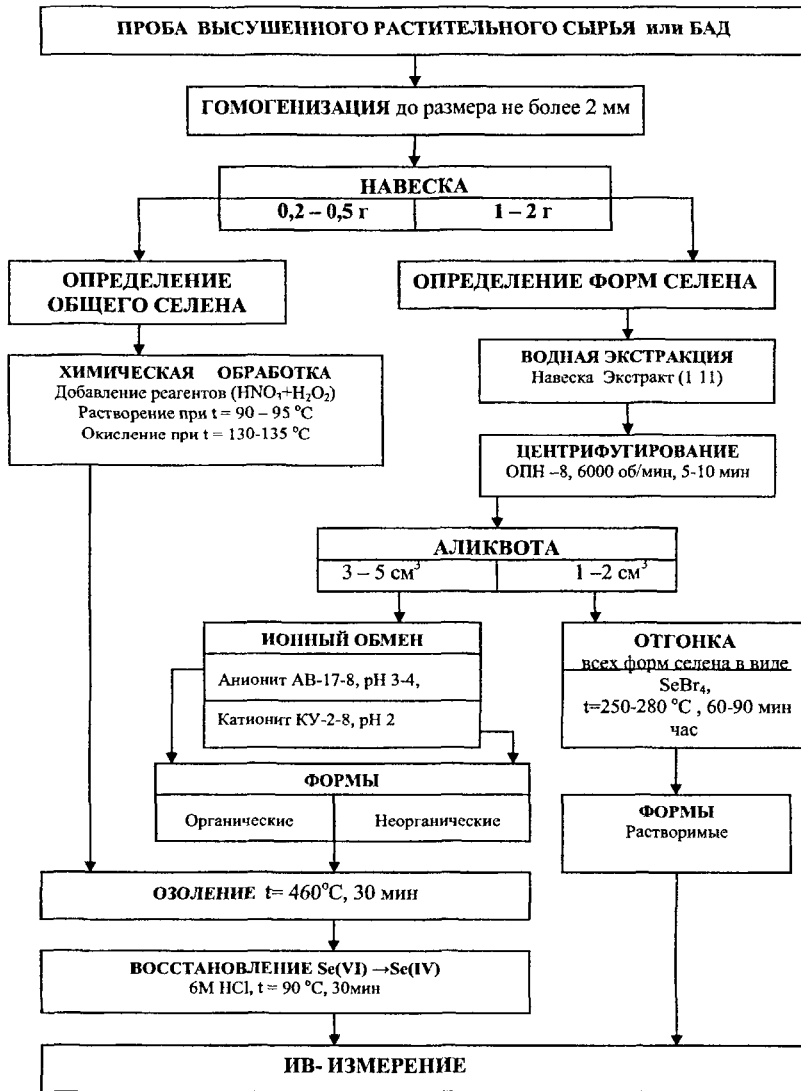


Рис. 11. Общая схема пробоподготовки для определения общего селена и его органических и неорганических форм в смеси сухой травы и БАД методом ИВ

Разработанная методика дает возможность, при соответствующей пробоподготовке определить методом ИВ : общий селен в исходной смеси сухих трав и БАД после минерализации; общий растворимый селен в экстрактах; растворимые селеноаминокислоты после водной экстракции и отделения неорганических форм селена на анионите; неорганические формы Se (IV) и Se (VI) после водной экстракции и отделения органических форм на катионите или по разности результатов растворимых форм селена в экстракте и растворимых аминокислот после ионного обмена на анионите; селен, содержащийся в белках, по увеличению органических форм селена после экстракции ферментами, остаточные формы – по разности результатов общего селена в исходной смеси и общего растворимого селена в экстракте рис.12 .

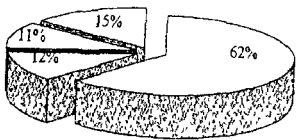


Рис. 12. Формы селена в сухой смеси травы донника лекарственного:

11% – неорганический селен; 12% – селен, содержащийся в белках; 15% – нерастворимый селен (осадок); 62% – растворимые селеноаминокислоты.

По данной методике время пробоподготовки с учетом проведения экстракции составляет от 4 до 12 часов, время ионообменного разделения – 8-10 мин, погрешность определения форм селена 15 -26 %. Правильность разработанных методик определения общего содержания селена и его форм подтверждена сравнением с различными методами (табл. 7.), а также методом "введено-найдено".

Таблица 7.

Сравнение методов количественного определения селена, мг/кг

Анализируемая проба	ИВА	ААС	Кинетический метод
Раствор H_2SeO_3	17 ± 5	23 ± 3	$17,4 \pm 2,6$
Раствор H_2SeO_4	18 ± 5	$18,9 \pm 2,5$	$18,2 \pm 2,7$
БАД"Селен-Актив"	198 ± 26	207 ± 30	193 ± 27
БАД"Сел-Плекс", проба 1	122 ± 17	Нет данных	124 ± 18
БАД"Сел-Плекс", проба 2	920 ± 138	1220 ± 260	Нет данных

Выводы

1. Исследовано взаимодействие в тройных амальгамных системах As–Cu–Hg и Se–Cu–Hg . Показано, что степень отклонения градуировочного графика определяемого элемента в присутствии второго зависит от параметров взаимодействия и концентрации компонентов в амальгаме. Проведена оценка параметров этого взаимодействия: состава и.м.с. и константы равновесия ассоциата.
2. Разработана методика определения As(III) методом ИВ в присутствии растворенного кислорода для электрохимически неактивных пищевых продуктов без пробоподготовки. Время анализа не превышает 20 мин. Диапазон определяемых массовых концентраций мышьяка Кемеровского технологического института пищевой промышленности Кемеровского технологического института пищевой промышленности 0,005-0,5 мг/кг с относительной погрешностью не более 25%.
3. Предложена упрощенная схема пробоподготовки, основанная на УФО(O₃) - окислении мышьяка до As (V) в среде HCl с последующим восстановлением As(V) до As(III) в присутствии сульфата натрия для ИВ- определения общего содержания мышьяка в водах.
4. Проведены исследования по изучению влияния УЗ – интенсификации на этапе растворения пробы (белки, жиры и углеводы) в процессе мокрой минерализации. Показано, что применение УЗ позволяет на 30 минут сократить длительность пробоподготовки растительного сырья при массе навески 0,2 –0,5 г.
5. Найден оптимальные условия отгонки мышьяка в виде AsCl₃ и селена в виде SeBr₄. Разработаны алгоритм и методики пробоподготовки исключая минерализацию на основе отгонки AsCl₃ и SeBr₄ , для ИВ- определения общего содержания мышьяка и селена в сложных объектах с относительной погрешностью не более 26% в диапазонах определяемых массовых концентраций мышьяка 0,001-2,0 мг/кг и селена 0,01 -1,0 мг/кг.
6. На примере донника лекарственного изучены закономерности использования различных реагентов (вода, растворы кислот, щелочи, ферментов) и физических

воздействий (УЗ, МВ, замораживания) на стадии пробоподготовки для определения общего содержания селена в растительном сырье с последующим ИВ - измерением. Показано, что применение дополнительных физических воздействий на стадии экстрагирования, а также кислотной и ферментативной экстракции увеличивает выход растворимых форм селена в водный экстракт растений до 77% и 85 % соответственно. Однако, с помощью ионного обмена доказано, что физические воздействия разрушают органические формы селена.

7. На основе ионного обмена (на анионите АВ-17-8 и катионите КУ-2- 8) найдены условия разделения неорганических и органических форм селена. Предложен алгоритм прямого определения органических и неорганических форм селена из водных экстрактов растительного сырья и растворов БАД.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Захарова Э.А., Слепченко Г.Б., Дерябина В.И. Особенности пробоподготовки пищевых продуктов, биологических и некоторых экообъектов к анализу методами вольтамперометрии. Определение неорганических примесей (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. –Т. 70, №7.– С. 3 –18.
2. Дерябина В.И. Методы определения неорганических веществ в пищевых продуктах. //Сб. трудов региональной научно-практической конференции "Современные проблемы и достижения аграрной науки в животноводстве, растениеводстве и экономике". – г.Томск, 2003. – С. 216- 224.
3. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Дерябина В.И. Интенсификация пробоподготовки пищевых продуктов, биологических и некоторых экообъектов к анализу методами вольтамперометрии.//Тез. докладов V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды " Экоаналитика –2003" с международным участием.– г. С.Пб., 2003г. – С.345.
4. Захарова Э.А., Дерябина В.И., Чучунова Н.А. Ускоренная пробополготовка для определения мышьяка в водах методом вольтамперометрии.// Тез докл. VII Конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004". – г. Новосибирск , 2004. – С. 97.

5. Захарова Э.А., Слепченко Г.Б., Дерябина В.И. Сравнение способов пробоподготовки для определения мышьяка в водах методом вольтамперометрии.//Тез. докл. Всероссийская конференция "Аналитика России" – г. Москва, 2004 – С. 54 - 55.
6. Захарова Э.А., Дерябина В.И., Десятов В.А., Слепченко Г.Б. Достижения в вольтамперометрическом анализе при определении мышьяка в водах и пищевых продуктах. // Тез. докл. VI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа " ЭМА -2004 " с международным участием. –Уфа, 2004 г. – С. 181 -183.
7. Дерябина В.И., Захарова Э.А.. Определение мышьяка в пищевых продуктах методом вольтамперометрии (обзор)// Материалы III Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий". – г. Томск, 2004. –С.165 - 170.
8. Захарова Э.А, Дерябина В.И., Слепченко Г. Б., Чучунова Н.А.. Определение мышьяка в водах методом инверсионной вольтамперометрии с разными способами пробоподготовки.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 2006.–Т. 72, №1. – С.3- 8.
9. Захарова Э.А., Дерябина В.И., Слепченко Г.Б.. Пути оптимизации вольтамперометрического определения мышьяка в пищевых продуктах.// Журн. аналит химии.– 2005. –Т.60, №6. – С.571-575.
10. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Дерябина В.И. К вопросу электрохимического определения форм селена в природных объектах, пищевых продуктах, биологически активных добавках. // Тез. докл. Всероссийской научной конференции с международным участием "Экоаналитика-2005" – г. Екатеринбург,2005. – С. 42.
11. Дерябина В.И., Шигина Е. В., Захарова Э.А., Маюрникова Л.А.. Влияние содержания селена в почве на содержание его в растениях на примере донника лекарственного.// Тез докл. Всероссийской научно-практической конференции " Уралэкология. Природные ресурсы-2005" – г. Уфа, 2005.–С. 161-162.

12. Дерябина В.И. Определение общего селена в доннике лекарственном, обогащенном селенитом натрия, методом вольтамперометрии. //Сб. трудов региональной научно-практической конференции "Современные проблемы и достижения аграрной науки в животноводстве, растениеводстве и экономике". – Томск. –2005. –С. 216 - 219.
13. Deryabina V.I., Skvortsova L.N., Zakharova E.A.. Selenium speciation in plants using extraction and ionic exchange procedures with voltammetric detection. International Congress on Analytical Sciences ICAS - 2006.– Moscow, Russia, 2006 – P. 379-380.
14. Шигина Е.В., Маюрникова Л А, Дерябина В И., Гореликова Г.А , Пермякова А В Функциональные напитки антиоксидантного действия // Пиво и напитки – 2006 № 4 – С. 41 - 43
15. Дерябина В И., Захарова Э.А., Скворцова Л.Н., Слепченко Г. Б. Определение содержания селена и его форм в растениях методом ИВ с различной пробоподготовкой. // Тез. докл. VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2006" - г. Самара, 2006. – С.134.
16. Дерябина В.И., Захарова Э А., Слепченко Г. Б Вольтамперометрический контроль содержания общего селена с использованием отгонки $SeBr_4$ на стадии пробоподготовки. // Материалы международной научной конференции "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий" – г. Томск, 2006 – С.212.
17. Захарова Э.А., Дерябина В.И., Каминская О В., Филичкина О.Г. Методология определения химических форм элементов методами вольтамперометрии: формы селена и азота.// Материалы международной научной конференции "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий" – г. Томск, 11-16 сентября 2006г. – С.230-231.
18. Дерябина В.И. Определение неорганических и органических форм селена в растительном сырье и БАД методом инверсионной вольтамперометрии. // Сб. трудов региональной научно-практической конференции "Современные

проблемы и достижения аграрной науки в животноводстве, растениеводстве и экономике". –Томск. –2006. –С. 170 - 173.


19. Дерябина В.И., Скворцова Л.Н., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б.. Вольтамперометрический контроль содержания селена и его форм в растениях (донник лекарственный) с использованием экстракции и ионного обмена // Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 2006.–Т. 72, №11. – С.7-10.

Подписано к печати 22.02 2007. Формат 60x84/16 Бумага «Классика»
Печать RISO Усл печ.л 1,45 Уч.-изд.л. 1,3211.
Заказ 68 Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.