

УДК 591

А.М. Геворгян, А.Л. Дадомагов
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ, СВЯЗАННАЯ С ТОКСИЧНОСТЬЮ ОЛОВА, И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Разработаны экспрессные и селективные инверсионно-вольтамперометрические методики определения содержания олова в различных консервах и продуктах питания, а также дана оценка метрологическим характеристикам и эксплуатационным параметрам.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, олово, угольно-пастовый сенсор, три-дистиллированная вода, дифференцированное определение, фоновые электролиты, диапазон тока, потенциал накопления на электроде.

A.M. Gevorgyan, A.L. Dadomatov
**ECOLOGICAL SAFETY RELATED TO TIN TOXICOLOGICAL
CHARACTERISTICS AND ITS ANALYTICAL DETERMINATION**

We have developed express and selective stripping voltammetry methods for tin content determination in various canned food products and estimated metrological characteristics as well as performance parameters.

Key words: stripping voltammetry, tin, carbon-paste sensors, three distilled water, differentiated determination, background electrolytes, range of the current, accumulation potential on electrode.

Введение

За последние годы расширился круг объектов и материалов, в которых необходимо определять тяжелые токсичные металлы. В эти металлы входит и олово, относящееся к числу приоритетных загрязнителей окружающей нас среды. Загрязнение им природных объектов и промышленных материалов отмечено во многих регионах мира. Наличие его также реально и в пищевых продуктах, поэтому содержание этого канцерогена необходимо систематически и строго контролировать. Согласно санитарно-эпидемиологическим законам и нормативным медицинским документам, принятым Минздравом Республики Узбекистан, концентрация олова и его соединений в природных водах и почве не должна превышать 0,2 и 0,5 мг/л соответственно [1].

У рабочих оловоплавильных заводов при длительном воздействии пыли оксида олова (черное олово SnO) могут развиваться пневмокониозы, у работников, занятых изготовлением оловянной фольги, отмечаются также и случаи хронической экземы. В то же время тетрагидрид олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) при концентрации его в воздухе свыше 90 мг/м^3 раздражающе действует на верхние дыхательные пути, вызывая кашель; попадая на кожу, хлорид олова вызывает сильное раздражение. Острый судорожный яд - оловянистый водород (SnH_4) - также сильно влияет на дыхательные пути человека. Тяжелые отравления при употреблении в пищу давно изготовленных и устаревших по сроку хранения консервов связаны с образованием в консервных банках SnH_4 (за счет действия органических кислот, содержащихся в самих продуктах, на консервные банки) [2].

Повышение уровня токсичности олова и его соединений в окружающей среде, воздухе, почве, водных системах и аналитический контроль за их содержанием важны и необходимы для диагностирования и прогнозирования состояния здоровья человека и всего живого, что является особо актуальной и важной проблемой современной эколого-аналитической химии.

Актуальной является задача определения олова в питьевой воде и пищевых продуктах, так как оно в значительных количествах способно накапливаться в организме человека и животных, а превышение его содержания на уровне предела допустимых концентраций (ПДК) и выше вовсе не допустимо. Известно, что в присутствии нитратов и хлоридов токсическое влияние олова значительно повышается и становится особо опасным. Основные трудности анализа оловосодержащих материалов заключаются в том, что истинная концентрация олова в них находится на уровне $n \cdot 10^{-6}$ М и ниже, соответственно и его точное количественное определение становится трудной аналитической и экологической задачей [3].

В свете поднятых в работе проблем необходима и актуальна модификация угольно-пастовых электродов и разработка с их помощью аналитических методик определения олова и его соединений. Поэтому разработка новых и совершенствование существующих электрохимических методик определения олова для анализа промышленных материалов и природных объектов и пищевых продуктов, обладающих лучшими метрологическими характеристиками, являются актуальными и важными задачами современной электроаналитической химии. Всем этим требованиям удовлетворяет инверсионная вольтамперометрия, являющаяся одной из наиболее мощных и важных по метрологическим показателям и информативности среди других методов анализа.

Экспериментальная часть

Используемая аппаратура, установка, реактивы и растворы. При проведении исследования были использованы полярограф универсальный ПУ-1 с датчиком ДП-1 и планшетным двухкоординатным потенциометром ПДП 4-002; электрод рабочий – модифицированный угольно-пастовый с площадью рабочей поверхности $0,03 \text{ см}^2$; электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный ЭВЛ – 1 М 3 по ГОСТ 5.1382-72; электрод вспомогательный – спектрально чистый графитовый стержень ($\varnothing = 5,5 \text{ мм}$, $l = 70 \text{ мм}$); весы аналитические типа ВЛР-200 и АДВ-200 по ТУ 25-06-1131, второго класса точности; рН-метр ЭВ-74 и потенциометр рН /mv/TEMP m METER P 25 корейского производства.

Исходные стандартные растворы олова готовили по навеске и известной в литературе методике: растворением его хлоридной соли (х.ч.) в 100 мл хлористоводородной кислоты, с последующим разбавлением до 1 л тридистиллированной воды [4]. Точную концентрацию используемых растворов металлов и других стандартов устанавливали титриметрически, по известным в литературе методикам. Растворы же меньших концентраций ($1 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-8}$ М) готовили последовательным разбавлением их крепких растворов тридистиллятом перед началом проведения эксперимента.

Алгоритм проведения анализа. Прежде чем приступить к анализу, необходимо промыть электролизер тридистиллированной водой, заполнить 20 мл фонового электролита (буферной смеси), поместить в него индикаторный, вспомогательный электроды и электрод сравнения, задать оптимальные условия и режимы электролиза: установить потенциал накопления, равный 0,45 В, время накопления деполяризатора 60 с, диапазон тока 1,0 мкА, амплитуду и скорость развертки потенциала и снять вольтамперограмму (пик) не менее четырех раз. Как правило, регистрируется лишь четвертое измерение, поскольку первые три определения являются тренировкой электрода, повышающей воспроизводимость и правильность токов ионизации электроактивного вещества и соответственно результаты инверсионно-вольтамперометрических измерений.

Результаты и их обсуждение

Методики определения олова. Навеску пробы (5,0-10 г), а если жидкость, то ее объем 10-15 мл взвешивают на аналитических весах, после чего помещают в специальный

термостойкий стакан, добавляют в него 4,0-5,0 мл конц. HCl и столько же 5%-го раствора H₂O₂, нагревают (под часовым стеклом) при температуре не выше 80-90 °С в течение 15-20 мин, доводят тридистиллированной водой объем анализируемого раствора до 100 мл и при необходимости (мутность пробы, механические примеси и др.) отфильтровывают. После проведения такой подготовительной работы из стакана с приготовленным к анализу раствора берут аликвотную часть пробы, добавляют необходимое количество фона (буфера), доводят общий объем исследуемого раствора до 20,0 мл и снимают вольтамперограмму (пик) [5].

Методики определения олова(II) и (IV) сводились к следующему: брали 0,25-4,0 мл 2,5·10⁻⁶ М раствора олова, 2,0-3,0 мл 0,2 М фонового электролита или буферной смеси и доводили общий объем анализируемой пробы до 20,0 мл, затем помещали ее в электролитическую ячейку и измеряли его полезный аналитический сигнал.

Исследование вольтамперометрического поведения олова проводили на созданном нами угольно-пастовом электроде, модифицированном серноокислым гидразином.

Как правило, современный контроль полноценности продуктов питания и выдача сертификатов качества продукции требуют разработки экспрессных, селективных, высокочувствительных, точных, простых в эксплуатации, дешевых и достаточно легко поддающихся автоматизации и компьютеризации аналитических методик. Всем этим требованиям полностью удовлетворяют электрохимические методы, в особенности их инверсионные варианты.

При анализе консервированных продуктов нами установлено, что варьированием фонового электролита и буферной смеси вполне возможно достичь высокой избирательности и точности определения олова, поэтому исследована и показана возможность ИВ-определения олова в оптимизированных нами по концентрации и природе фонах, буферных смесях и условиях проведения экспериментов.

Некоторые из полученных нами данных по анализу различных консервов, пищевых продуктов и напитков приведены в табл. 1 и 2.

Из результатов анализа продуктов питания и напитков видно, что полученные концентрации олова вполне соответствуют его паспортным данным и ни в одном случае не выходят за пределы доверительного интервала. Тем самым подтверждается высокая правильность и воспроизводимость результатов анализа, полученных ИВ-методиками с помощью созданных нами УПЭ, модифицированных серноокислым гидразином.

Полученные экспериментальные результаты обработаны правилами и процедурами математической статистики, известными в мировой литературе.

Таблица 1

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения содержания олова в различных консервированных и мясных продуктах

Table 1

The results of stripping voltammetry determination of tin content in various canned and meat products

Природа анализируемого объекта	Содержание Sn по ГОСТу, мг/кг	Найдено Sn, мг (P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$; n = 5)	S	Sr
1	2	3	4	5
Томатный сок	0,30	0,32 ± 0,001	0,01	0,051
Грибы	2,93	2,89 ± 0,08	0,05	0,018
Хлопковое масло	4,32	4,29 ± 0,35	0,12	0,028
Рыбные консервы	0,10	0,09 ± 0,01	0,01	0,111

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
Говядина	0,16	0,18 ± 0,03	0,01	0,067
Баранина	1,52	1,43 ± 0,08	0,08	0,056
Свинина	2,21	2,18 ± 0,12	0,13	0,059
Курятина	0,60	0,56 ± 0,04	0,04	0,080
Шпроты	0,25	0,33 ± 0,08	0,06	0,181

Таблица 2

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения содержания олова в различных по природе напитках

Table 2

The results of stripping voltammetry determination of tin content in various beverages

Природа анализируемого напитка	Содержание Sn по ГОСТу, мг/л	Найдено Sn, мг (P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$; n = 5)	S	Sr
Кока-кола	0,68	0,59 ± 0,09	0,05	0,091
Фанта	0,57	0,49 ± 0,02	0,01	0,030
Спрайт	0,39	0,47 ± 0,14	0,09	0,210
Алмалыкское пиво	0,26	0,33 ± 0,08	0,05	0,160
Сарбаст	0,45	0,38 ± 0,12	0,05	0,134
Балтика	0,48	0,53 ± 0,08	0,04	0,071
Мин. вода «Nestle»	0,49	0,42 ± 0,08	0,03	0,081
Hydrolife	0,26	0,18 ± 0,06	0,04	0,200
«Тошкент-сув»	0,21	0,23 ± 0,07	0,05	0,210

Список литературы

1. Шпигун Л.К., Лунина В.К. Модифицированные стеклоуглеродные электроды для проточно-инжекционного определения неорганических форм олова методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 11. – С. 1200-1207.
2. <http://www.Химик.ru>.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 238 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 488 с.
5. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 234 с.

Сведения об авторах: Геворгян Артур Михайлович, доктор химических наук, профессор;
 Дадоматов Аслиддин Лутфидинович, докторант.