

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра аналитической химии

Образовательная программа: Химия

Направление подготовки: 04.03.01

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Атомное спектральное определение макро- и микроэлементов в соках

Студент 4 курса

Разживин Александр Владимирович

Степень образования:

бакалавриат

Научный руководитель:

ассистент, к.х.н. Савинов С.С.

Заведующий кафедрой:

проф., д.х.н. Ермаков С.С.

Санкт-Петербург

2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1. СОК КАК ОБЪЕКТ АНАЛИЗА	7
1.1. Рынок соковой продукции.....	7
1.2. Классификация соков.....	8
1.3. Химический состав сока и факторы, влияющие на него	13
1.4. Сок как источник поступления элементов в организм человека	16
1.5. Методы, применяемые для анализа соков на микроэлементы	17
2. ДУГОВОЕ И ПЛАМЕННОЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ СОКА	34
2.1. Экспериментальная установка для дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа	34
2.2. Экспериментальная установка для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа	38
2.3. Построение градуировочных зависимостей для определения макро- и микроэлементов	40
3. ОПТИМИЗАЦИЯ СХЕМЫ АНАЛИЗА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СОКАХ БЕЗ КИСЛОТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ	46
3.1. Оценка возможности хранения отобранных проб сока.....	46
3.2. Определение оптимального количества пробы для анализа методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии	48
3.3. Проверка отсутствия матричного влияния при анализе методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии	49
3.4. Определение влияния спектрального буфера на анализ методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии.....	54
3.5. Изучение воспроизводимости градуировочных зависимостей при анализе методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии	56
3.6. Выбор степени разбавления образцов сока для анализа методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии.....	57

3.7. Оптимизированные условия методики анализа	59
3.8. Анализ серии образцов сока	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	65
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	66

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГОСТ – межгосударственный стандарт

ИВС – источник возбуждения спектров

МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров

ПДК – предельно-допустимая концентрация

ПО – предел обнаружения

СанПиН – санитарные правила и нормы

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

AES – атомно-эмиссионный спектральный анализ

CP – хронопотенциометрия

ET-AAS – атомно-абсорбционный спектральный анализ с электротермической атомизацией

F-AAS – атомно-абсорбционный спектральный анализ с пламенной атомизацией

F-AES – пламенный атомно-эмиссионный спектральный анализ

ICP-AES – атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой

ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

a – ширина входной щели

A – вероятность спонтанного перехода

C – концентрация

C_{max} – максимальное значение концентрации

C_{min} – минимальное значение концентрации

C_{cp} – среднее значение концентрации

E – энергия

g – статистический вес

h – межэлектродное расстояние

i – сила тока

I – интенсивность спектральной линии

m – масса определяемого элемента

n – количество параллельных измерений

N – число спектров

r – коэффициент корреляции

S – стандартное отклонение

t – коэффициент Стьюдента

T – температура плазмы

T_B – время базовой экспозиции

T_H – время полной экспозиции

x – среднее значение

λ – длина волны

ВВЕДЕНИЕ

Соки являются одними из самых популярных напитков в мире. Их вкусовые качества, а также значительное количество содержащихся в них компонентов, способствующих правильному функционированию человеческого организма, делают их востребованными как среди детей, так и среди взрослых. Однако помимо полезных веществ, соки могут содержать и токсичные соединения, которые пагубно влияют на состояние здоровья потребителя, поэтому контроль качества соковой продукции является актуальной задачей.

Непосредственное влияние на процессы, происходящие в организме человека, оказывает элементный состав соков. Метод, применяемый для контроля содержания элементов, выбирается, исходя из множества различных факторов, основными среди которых являются чувствительность, экспрессность и экономичность. Значительно увеличивает продолжительность анализа стадия кислотного разложения пробы, используемая в большинстве современных методик. Она также может сказаться на правильности получаемых результатов в силу загрязнения пробы примесями используемых реагентов. В связи с этим целесообразно использовать методы многоэлементного анализа с низкими пределами обнаружения и возможностью анализа пробы без стадии пробоподготовки, например, атомно-эмиссионный спектральный анализ с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока и атомно-эмиссионный спектральный анализ с возбуждением спектра в пламени.

Целью данной работы явилась разработка и апробация способа количественного анализа соков без разложения пробы. Для этого были поставлены следующие задачи: оценить возможность хранения отобранных проб сока; проверить отсутствие матричного влияния образца на ход анализа; определить необходимое количество наносимой пробы на электрод при работе методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым разрядом; установить влияние спектрального буфера на результаты анализа при применении атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра в пламени; изучить воспроизводимость градуировочных зависимостей; количественно оценить элементный состав соков на основе анализа серии образцов.

1. СОК КАК ОБЪЕКТ АНАЛИЗА

1.1. Рынок соковой продукции

На сегодняшний день соки являются одними из самых потребляемых напитков в мире. Согласно статистическим данным, объем потребления соковой продукции на душу населения в России составляет 24 литра в год. Для сравнения в лидирующей по этому показателю Германии человек ежегодно потребляет в среднем 45 литров сока [1]. Целевыми потребителями соков в России являются люди в возрасте от 25 до 45 лет, а также семьи с детьми в возрасте от 4 до 15 лет. Особый интерес представляет статистика, демонстрирующая долю определенного типа соковой продукции в производстве на территории РФ. Согласно официальным данным, наибольший процент приходится на нектары – 38% от общего объема производства. Далее следуют яблочные (13%), томатные (5%) и апельсиновые (3%) соки. Оставшийся 41% приходится на другие типы соков и соковой продукции [2].

Современный рынок соковой продукции в России в большинстве своем представлен крупными компаниями, осуществляющими производство на территории РФ. Однако уровень конкурентоспособности российской соковой продукции относительно невелик ввиду необходимости использования большими производителями готового концентрата, который поставляется из-за рубежа или из-за использования значительного количества импортированного сырья, что обусловлено неспособностью российских агрохолдингов обеспечить производства необходимым количеством фруктов и овощей ввиду неблагоприятных климатических условий. А относительно недавно введенное эмбарго, влияющее на качество импортируемого сырья, привело к снижению и качества отечественной соковой продукции [3].

В современных реалиях большое количество выпускаемой соковой продукции, а, следовательно, и большое число потенциальных потребителей, а также значительное разнообразие поставщиков производственного сырья делает актуальной задачу улучшения уже существующих и создания новых систем контроля качества сырья и конечного продукта.

1.2. Классификация соков

Сок – жидкий пищевой продукт, который несброжен, способен к брожению, получен из съедобных частей доброкачественных, спелых, свежих или сохраненных свежими либо высушенных фруктов и (или) овощей путем физического воздействия на эти съедобные части [4]. Сохранение фруктов и овощей свежими осуществляется на основе государственных стандартов (ГОСТ) [5]. Классификацию соков можно произвести по нескольким признакам [4, 6]:

- по процентному содержанию сока:
 - сок (близко к 100%);
 - нектар (варьируется в зависимости от типа сырья в интервале 20% – 50%);
 - фруктовый и (или) овощной сокосодержащий напиток (не менее 10%).

Нектары и сокосодержащие напитки производятся путем смешивания сока или концентрированного сока или пюре с питьевой водой.

- по способу обработки фруктов и овощей:
 - сок прямого отжима (произведен путем механической обработки непосредственно свежих или сохраненных свежими фруктами или овощами);
 - свежееотжатый сок (сок прямого отжима, произведенный из свежих или сохраненных свежими фруктами или овощами в присутствии потребителей и не подвергавшийся консервированию);
 - концентрированный сок (произведен путем физического удаления из сока прямого отжима части содержащейся в нем воды в целях увеличения содержания растворимых сухих веществ не менее чем в два раза по отношению к исходному соку прямого отжима);
 - восстановленный сок (произведен из концентрированного сока или концентрированного сока и сока прямого отжима и питьевой воды);
 - диффузионный сок (произведен путем извлечения с помощью питьевой воды экстрактивных веществ из свежих фруктов или овощей либо высушенных фруктов или овощей одного вида, сок из которых не может быть получен путем их механической обработки).

- по количеству используемых видов фруктов или овощей:
 - из одного вида;
 - смешанные (два и более).
- в зависимости от технологии изготовления:
 - прямого отжима без мякоти;
 - прямого отжима осветленные (удалены взвешенные частицы);
 - прямого отжима с мякотью.
- соки могут изготавливаться обогащенными (с использованием пищевых или биологически активных добавок).

Требования, предъявляемые к органолептическим показателям соков, согласно [7], приведены в таблице 1.

Таблица 1. Требования, предъявляемые к органолептическим показателям соков [7]

Наименование показателя	Характеристика
Внешний вид и консистенция: - соков прямого отжима и восстановленных	однородная непрозрачная жидкость с тонкоизмельченной мякотью или без нее - допускается флотация и осадок на дне упаковки - допускается наличие цветного маслянистого кольца на поверхности соков, содержащих цитрусовые, облепиху, манго, морковь, тыкву и/или наличие темного кольца - для соков из темноокрашенных фруктов
- соков прямого отжима и восстановленных осветленных	прозрачная жидкость, стабильная в процессе хранения - допускается легкая опалесценция - не допускается в виноградном соке наличие кристаллов винного камня

Таблица 1. Требования, предъявляемые к органолептическим показателям соков [7] (продолжение)

Наименование показателя	Характеристика
<p>- соков прямого отжима и восстановленных с мякотью</p>	<p>однородная жидкость с равномерно распределенной тонкоизмельченной фруктовой (овощной) мякотью соответствующих фруктов (овощей) или их смесей</p> <ul style="list-style-type: none"> - для соков, содержащих клетки цитрусовых фруктов - наличие объемных клеточных структур, формирующих внутренние сегменты съедобной части цитрусовых фруктов допускаются - единичные точечные вкрапления кожицы темного цвета - для соков из темноокрашенных фруктов - незначительные флотация и расслаивание, небольшой осадок мякоти на дне упаковки, а в вишневом и сливовом соках - оседание мякоти - наличие камедистых (твердых) частиц мякоти в соках из груш и айвы - наличие цветного маслянистого кольца на поверхности соков, содержащих цитрусовые, облепиху, манго и/или наличие темного кольца - для соков из темноокрашенных фруктов

Таблица 1. Требования, предъявляемые к органолептическим показателям соков [7] (продолжение)

Наименование показателя	Характеристика
- нектаров	<p>естественно мутная жидкость, прозрачность необязательна допускаются:</p> <ul style="list-style-type: none"> - осадок на дне упаковки - наличие цветного маслянистого кольца на поверхности нектаров, содержащих цитрусовые, облепиху, манго и (или) наличие темного кольца - для нектаров из темноокрашенных фруктов - для нектаров из цитрусовых и тропических фруктов наличие частиц мякоти указанных фруктов (за исключением цедры и альбедо) - наличие камедистых (твердых) частиц мякоти в нектарах из груш и айвы
- нектаров осветленных	<p>прозрачная жидкость, допускается легкая опалесценция</p> <ul style="list-style-type: none"> - не допускается в виноградном нектаре и купажированных нектарах, содержащих виноградный сок, наличие кристаллов винного камня
- нектаров с мякотью	<p>однородная жидкость с тонкоизмельченной фруктовой (овощной) мякотью соответствующих фруктов (овощей) или их смесей</p> <p>для нектаров, содержащих клетки цитрусовых фруктов - наличие объемных клеточных структур, формирующих внутренние сегменты съедобной части цитрусовых фруктов допускаются:</p> <ul style="list-style-type: none"> - незначительное расслаивание и флотация частиц мякоти, наличие незначительного осадка на дне упаковки - единичные точечные вкрапления кожицы темного цвета - для нектаров из темноокрашенных фруктов

Таблица 1. Требования, предъявляемые к органолептическим показателям соков [7] (продолжение)

Наименование показателя	Характеристика
Вкус и запах	<p>натуральные, хорошо выраженные, свойственные использованным фруктам (овощам) или их смесям, прошедшим тепловую обработку допускаются:</p> <ul style="list-style-type: none"> - вяжущий вкус в соках и нектарах с использованием граната, облепихи, черноплодной рябины - естественная горечь в соках с добавлением брусники, рябины, клюквы, моркови - естественная горечь и привкус эфирных масел для соков, изготовленных из цитрусовых - для обогащенных соков и нектаров привкус и запах вносимых биологически активных веществ - не допускаются посторонние привкус и запах
Цвет	<p>однородный по всей массе, свойственный цвету используемых фруктов (овощей) или их смесей, или смесей овощей и фруктов с использованными ингредиентами, прошедших тепловую обработку</p> <ul style="list-style-type: none"> - допускаются более темные оттенки для соков и нектаров из светлоокрашенных овощей, фруктов и незначительное обесцвечивание соков и нектаров из темноокрашенных овощей и фруктов

Подобное обилие требований, предъявляемых к соковой продукции, обусловлено стремлением государства обезопасить граждан-потребителей от фальсификации продукта. Некачественно произведенный напиток может стать причиной проблем со здоровьем, что делает необходимым проведение процедур контроля состава соков.

1.3. Химический состав сока и факторы, влияющие на него

Основным компонентом соковой продукции является непосредственно сок плода, из которого готовится напиток, а потому именно его состав определяет компоненты сока. К настоящему моменту проведено множество исследований, посвященных изучению фруктов, позволивших установить, что натуральные соки являются очень полезными для здоровья человека [8-10]. Это свойство продукта объясняется значительным содержанием в плодах таких органических составляющих как аминокислоты и витамины, которые необходимы организму для нормального функционирования, однако не синтезируются им [8], органических кислот и углеводов [9]. Также существенную для здоровья человека роль играют фенольные соединения, содержащиеся в некоторых видах фруктов. Данные органические молекулы выступают в качестве антиоксидантов, предотвращая чрезмерное разрушительное воздействие окислительных процессов, которые связаны со старением человека и являются причиной таких заболеваний как рак, атеросклероз и ревматоидный артрит [8, 10].

Кроме органических соединений в соке содержится большое количество минеральных компонентов. На данный момент приблизительно 30 элементов выведено в категорию необходимых для жизни человека и большинство из них присутствует в соках в виде различных веществ [11]. При рассмотрении элементного состава соков выделяют два типа элементов по их количественному содержанию в продукте – макро- и микроэлементы. Из названия следует, что относительное содержание первых в объекте анализа будет заметно больше, нежели последних – десятки мг/л и более для макроэлементов и от нескольких единиц мг/л и менее для микроэлементов. К макроэлементам можно отнести Ca, K, Mg, P, Na, а к микроэлементам – такие, как Fe, Zn, Cu, Mn, B, Mo, Co, Cd, Ni и прочие [12].

Необходимо учитывать, что содержания элементов в соках значительно варьируются в зависимости от многих параметров. Основным является природа напитка, так как каждый фрукт или овощ имеет свой уникальный состав. Таким образом, значительные различия в элементном составе продукта могут быть вызваны сортом фруктов или овощей, из которых был сделан сок.

Кроме того на их состав оказывают влияние такие факторы как:

- материал упаковки [13, 14];
- способ обработки сока [15];
- место сбора производственного сырья [16].

В настоящий момент исследование влияния веществ, содержащихся в материале упаковки, на элементный состав соков является широко изучаемой темой [13, 14]. Данный факт обусловлен тем, что упаковка зачастую содержит токсичные для организма человека элементы. В литературе приводятся данные, свидетельствующие, что деформация алюминиевой тары, в которой производится хранение соков, приводит к более чем двукратному увеличению содержания Al в составе сока [13].

Для устранения перехода токсичных для человека элементов в сок из материала упаковки стала активно изучаться возможность применения полимерных материалов, модифицированных при помощи металлов и их оксидов. Вдобавок это способствует предотвращению сорбции питательных веществ на таре – сохранению его исходного состава, а, следовательно, и органолептических свойств сока. Так, например, использование в качестве упаковки полиэтилена, модифицированного ксерогелем состава Ag-TiO₂-Fe позволяет сохранять апельсиновый сок без значительных изменений его микробиологического состава и вкуса, цвета и запаха по сравнению со свежеприготовленным соком в течение 10 дней, что объясняется сильной противомикробной активностью ионов Ag и Fe [14].

Как было показано выше, материал упаковки влияет на допустимый срок хранения сока. Действующий срок годности соковой продукции устанавливает сам производитель. Согласно ГОСТ, рекомендуемые сроки хранения со дня изготовления составляют [17]:

- в стеклянной упаковке – 12 месяцев при температуре от 0 °С до 25 °С;
- в потребительской полимерной упаковке для соков, фасованных асептическим способом (условия повышенной стерильности оборудования и технологических помещений) – не более 9 месяцев;
- в пакетах из комбинированных материалов на основе бумаги или картона, полиэтиленовой пленки и алюминиевой фольги при температуре от 0 °С до 25 °С, для соков:

- фасованных способом асептического розлива – 12 месяцев;
- фасованных способом "горячего розлива" (розлив горячего сока) – 6 месяцев;
- в пакетах из комбинированных материалов на основе алюминиевой фольги и полиэтиленовой пленки при температуре от 0 °С до 10 °С для соков, фасованных способом "горячего розлива", – 9 месяцев.

Учитывая важность для здоровья человека качества (безвредности) потребляемых им продуктов питания, а также количество литературных данных и проводимых исследований, посвященных изучению влияния состава упаковки на содержание элементов в соке и созданию новых материалов тары, можно сделать вывод, что создание оптимальных условий хранения продукта является одной из наиболее остро стоящих задач современной химии в области соковой продукции.

На состав анализируемого объекта оказывает непосредственное влияние и способ приготовления сока. Так при сравнении свежеежатого сока и сока, приобретенного в магазине с маркировкой «фруктовый напиток», полученного из аналогичных фруктов или овощей, можно проследить тенденцию к уменьшению общего содержания фенольных соединений и антиоксидантной активности [15].

Минеральные соединения, входящие в состав соков, являются важными компонентами процесса развития растения, из плодов которого в последствие изготавливаются соки. Эти вещества усваиваются растениями через корневую систему из почвы, а также из осадочной и поливной воды и воздуха. По такому же принципу в растения попадают и токсичные металлы, такие как Cd, Cu, Pb, Zn [18]. Поступление токсичных веществ в растения происходит в виду близкой расположенности автодорог, а также из-за накопления пестицидов, используемых в качестве удобрения [16].

Принимая в расчет, что состав напитков очень сильно варьируется и точные содержания того или иного элемента предсказать можно только в достаточно широком диапазоне концентраций, который порой может выходить за рамки предельно-допустимых концентраций (ПДК), можно заключить, что контроль качества продукции и по сей день является актуальной темой исследований.

1.4. Сок как источник поступления элементов в организм человека

Концепция оптимального питания гласит, что содержание макро- и микроэлементов в организме должно соответствовать физиологическим потребностям человека [19]. Таким образом, потребление имеющих многообразный элементный состав соков в необходимых количествах позволяет восполнять недостаток многих элементов, расходующихся в ходе жизнедеятельности человека. Основываясь на знаниях о количественном содержании тех или иных элементов в соке, можно определить необходимое потребление данного напитка в течение определенного промежутка времени. Основанием этому служат нормы физиологических потребностей человека в энергии и пищевых веществах, установленные Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека в том числе для макро- и микроэлементов (таблица 2) [19].

Таблица 2. Установленный уровень потребности и верхний допустимый уровень потребления элементов [19]

Элемент	Установленный уровень потребности, мг/сут		Верхний допустимый уровень потребления, мг/сут	
	Мужчины	Женщины	Мужчины	Женщины
Макроэлементы				
Ca	500-1200		2500	
Mg	200-500		не установлен	
K	1000-4000		не установлен	
Na	1300-1600		не установлен	
Микроэлементы				
Fe	8-10	15-20	не установлен	
Zn	9,5-15		25	
Cu	0,9-3		5	
Mn	2-5		5	
Cr	0,03-0,1		не установлен	
Mo	0,044-0,5		0,6	

Токсичные элементы, находясь в объектах питания даже в малых количествах, являются крайне опасными для здоровья, а потому их концентрации в пище – наиболее важный параметр по отношению к человеку [11]. В виду этого содержание некоторых тяжелых металлов в соках строго контролируется в ходе производства. Для определения допустимых для человека норм того или иного отравляющего вещества введен параметр ПДК, значения которого установлены государственными стандартами согласно нормам органов здравоохранения. Диапазоны установленных значений ПДК токсичных элементов для соков приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения ПДК токсичных элементов в соках в мкг/г [9, 20, 21]

Элемент	Россия	Европейский союз	США
Pb	0,4	0,05	0,05
As	0,2	–*	–
Cd	0,03	–	–
Hg	0,02	–	–
Sn	200	100	200
Cr	0,5	–	–

* - не установлено для соков

В силу того, что микро- и макроэлементы являются важной составляющей процессов жизнедеятельности, а нарушение их оптимальных количеств неблагоприятно сказывается на работе человеческого организма, контроль элементного состава соков является необходимой стадией производственного процесса. Таким образом, совершенствование способов анализа с целью улучшения их метрологических и экономических характеристик – актуальная задача аналитической химии.

1.5. Методы, применяемые для анализа соков на микроэлементы

В анализе соковой продукции разработка и создание методик определения элементного состава сока является активно развивающимся направлением. Основные используемые методы количественного анализа – атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) [12, 22, 23] и масс-спектрометрия

с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) [24], атомно-эмиссионный спектральный анализ (F-AES) [25] и атомно-абсорбционный спектральный анализ (F-AAS) [26] с пламенем, атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией (ET-AAS) [27], а также хронопотенциометрия (CP) [28].

- ICP-AES – метод, основанный на подаче аэрозоля анализируемого раствора в индуктивно-связанную аргоновую плазму, в которой происходит последовательное испарение вводимого образца, его атомизация и возбуждение атомов с последующей регистрацией их эмиссионного излучения [29]. Согласно количеству научных работ, приведенных в литературе, применение метода ICP-AES для анализа элементного состава соков в наши дни получило самое широкое распространение [12, 22, 23]. Данный метод предназначен для анализа проб в жидком агрегатном состоянии, в которое любая проба должна быть переведена в обязательном порядке. Таким образом, важным этапом анализа проб становится стадия пробоподготовки [30]. Самыми распространенными из применяемых в ICP-AES методов подготовки проб являются следующие способы: разложение пробы конц. HNO_3 с последующим нагреванием в микроволновой печи [22] или на электронагревательной плите [23], разложение смесью $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ также при дальнейшем нагревании [12], разбавление пробы HNO_3 (2%-3%) в различном соотношении проба/кислота с последующим центрифугированием [23]. Создание и разработка новых методов пробоподготовки актуальны, так как варьирование способов разложения пробы на данной стадии работы позволяет изменять такие важные для анализа параметры как: продолжительность, степень загрязнения пробы реагентами и материалом посуды, экономическая составляющая и прочие.

В наши дни проводят множество исследований, посвященных изучению зависимости значений прецизионности, точности и пределов обнаружения от варианта пробоподготовки. Одним из таких исследований является [23], в котором была изучена указанная выше зависимость на основе данных, полученных при анализе семи различных соков. В нем оценивалась возможность определения таких элементов как Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr и Zn. В ходе работы были рассмотрены четыре метода пробоподготовки: разложение пробы под действием HNO_3 , H_2O_2 и нагревания (25 мл пробы, 15 мл HNO_3 , 10 мл H_2O_2); разбавление пробы 2% HNO_3 (1:1) с последующим центрифугированием в течение

10 мин при 12000 об/мин; разбавление пробы 2% HNO₃ (1:1) с последующим фильтрованием; центрифугирование исходной пробы с дальнейшим непосредственным анализом. Величина предела обнаружения (ПО), являющаяся одной из важнейших при выборе методики, которая будет использована для проведения анализа, была установлена в ходе исследования для всех четырех способов пробоподготовки (таблица 4). Результаты определения количественного содержания различных элементов в пробе грейпфрутового сока представлены в таблице 5.

Таблица 4. ПО (в мкг/л) элементов, определенные методом ИСП-АЭС с различными способами пробоподготовки: кислотное разложение (P1), разбавление 2% HNO₃ и центрифугирование (P2) или фильтрация (P3) и центрифугирование без разбавления (P4) [23]

Элемент	ПО			
	P1	P2	P3	P4
Al	10,6	6,6	12,3	12
Ba	2,24	1,72	2,64	2,29
Ca	128	108	171	191
Cd	2,67	2,49	2,71	3,84
Cr	2,88	1,82	3,16	2,66
Cu	1,72	1,26	1,91	2,02
Fe	3,97	2,4	2,98	4,55
Mg	4,43	3,12	5,42	5,07
Mn	1,64	1,14	1,76	2,8
Ni	9,56	6,58	13,4	14,2
P	188	182	204	284
Pb	56,4	40,4	77,2	60,3
Sr	0,12	0,11	0,13	0,13
Zn	4,03	2,15	2,39	2,21

Таблица 5. Концентрации (в мкг/л) элементов, определенных в образцах грейпфрутового сока методом ИСП-АЭС с различными способами пробоподготовки: кислотное разложение (P1), разбавление 2% HNO₃ (в соотношении 1:1) и центрифугирование (P2) или фильтрация (P3) и центрифугирование без разбавления(P4) [23]

Элемент	Метод пробоподготовки			
	P1	P2	P3	P4
Al	0,193 ± 0,019	0,173 ± 0,008	0,083 ± 0,018	0,165 ± 0,011
Ba	0,103 ± 0,005	0,093 ± 0,002	0,092 ± 0,003	0,105 ± 0,005
Ca	147 ± 4	154 ± 1	149 ± 2	103 ± 2
Cd	0,038 ± 0,005	0,041 ± 0,004	0,032 ± 0,004	0,015 ± 0,002
Cr	0,017 ± 0,002	0,012 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,013 ± 0,001
Cu	0,198 ± 0,008	0,201 ± 0,004	0,205 ± 0,005	0,199 ± 0,009
Fe	0,587 ± 0,028	0,576 ± 0,008	0,540 ± 0,019	0,430 ± 0,021
Mg	92,6 ± 3,3	96,3 ± 0,8	73,2 ± 2,4	51,8 ± 0,9
Mn	0,211 ± 0,010	0,217 ± 0,005	0,198 ± 0,014	0,213 ± 0,012
Ni	0,118 ± 0,005	0,122 ± 0,003	0,101 ± 0,012	0,025 ± 0,004
P	154 ± 4	159 ± 1	153 ± 3	132 ± 2
Pb	0,232 ± 0,011	0,228 ± 0,010	0,126 ± 0,025	0,165 ± 0,031
Sr	1,18 ± 0,02	1,17 ± 0,02	0,769 ± 0,072	0,710 ± 0,062
Zn	0,264 ± 0,011	0,284 ± 0,006	0,251 ± 0,024	0,294 ± 0,015

Однако полученные значения ПО для ИСП-АЭС сильно разнятся даже для одного метода пробоподготовки в зависимости от соотношения объема используемого компонента и пробы. Например, в [22] приведены значения ПО,

полученные для ICP-AES с разбавлением образца яблочного сока 2% HNO₃ в соотношении 1:20 (таблица 6). Результаты определения содержания элементов (определялись только Ca, K, Mg, Na) в 19 различных образцах яблочных соков указаны в таблице 7.

Таблица 6. ПО (в мкг/л) для образцов, разбавленных HNO₃ в соотношении (1:20) [22]

Элемент	ПО	Элемент	ПО
Ag	23,8	K	110
Al	130	Mg	31,4
Ba	6,41	Mn	140
Ca	50,6	Na	120
Cd	18,3	Ni	79,1
Co	40,3	Pb	250
Cr	51,4	Sr	21
Cu	100	Zn	36,2
Fe	120		

Таблица 7. Максимальные (C_{max}) и минимальные (C_{min}) значения концентраций (в мг/л) макроэлементов в различных образцах яблочных соков после разбавления пробы 2% HNO₃ (1/20) [22]

Элемент	C_{min}	C_{max}
Ca	3	347
K	455	8088
Mg	12	349
Zn	0,97	1,93
Ni	0,492	1,339
Fe	0,014	1,05
Mn	0,25	1,136

Из вышесказанного можно сделать вывод, что метод ICP-AES является достаточно удобным в силу своей многоэлементности, а сам анализ не занимает

много времени. Но данный метод является дорогостоящим из-за высокой стоимости расходных материалов и очень чувствительным по отношению к способу пробоподготовки.

- ICP-MS – метод, основанный на разделении ионов, образующихся при ионизации атомов, по их соотношению масса/заряд. Данный способ анализа позволяет определять концентрации элементов и некоторых изотопов в пробе на уровне от сотых долей нг/л до сотен мг/л [31].

В работе [32] при совместном использовании методов ICP-AES и ICP-MS были проанализированы 482 образца австралийских и бразильских апельсиновых соков. Для этого 15 г образца сока было подвергнуто воздействию 4 мл конц. HNO_3 и затем разлагалось в микроволновой печи в течение 12 мин. Полученный раствор был разбавлен деионизированной водой до 40 мл и проанализирован посредством методов ICP-AES и ICP-MS. Использование двух методов обусловлено тем, что ICP-MS позволил определить содержания малых концентраций элементов, однако для снижения стоимости одного анализа определение содержания элементов с большими концентрациями производилось при помощи ICP-AES. В результате исследования были определены концентрации 22 элементов (таблица 8), на основании сравнения которых были установлены четкие различия в количественном элементном составе (Na, Rb, Co, Ca, B, K, Sr) бразильских и австралийских соков, что позволило говорить о возможности определения географической принадлежности объектов анализа. Однако в данной работе не приводятся значения ПО метода, использованного для анализа серии образцов апельсиновых соков, что лишает возможности оценить чувствительность использованного авторами способа анализа.

Таблица 8. Максимальные (C_{max}), минимальные (C_{min}) и средние (C_{cp}) значения концентраций элементов (в мг/л) в австралийских апельсиновых соках, полученных из сортов апельсинов Навел и Валенсия (290 образцов) [32]

Элемент	Навел			Валенсия		
	C_{min}	C_{max}	C_{cp}	C_{min}	C_{max}	C_{cp}
Al	0,001	0,55	0,09	0,001	0,97	0,15
Ba	0,007	0,41	0,16	0,01	0,44	0,15
B	0,75	2,91	1,5	0,57	2,37	1,39
Ca	35	131	80,3	46,1	160	82,8
Co	<0,001	0,02	0,003	<0,001	0,015	0,003
Cu	0,04	0,9	0,36	0,06	0,84	0,35
Fe	0,02	1,5	0,61	0,32	1,8	0,72
K	269	2320	1696	777	2345	1676
Li	<0,002	0,034	0,004	<0,002	0,041	0,003
Mg	82	145	114,1	55,1	170	106,6
Mn	0,1	0,44	0,19	0,11	0,47	0,22
Mo	<0,001	0,01	0,003	<0,001	0,026	0,003
Na	1,4	71	9,4	0,58	66	8,69
Ni	<0,001	0,18	0,03	0,004	0,16	0,03
P	110	270	179	78	266	183
Rb	0,18	5,24	0,91	0,15	11	0,96
Si	<0,1	1,68	0,54	<0,001	4,53	0,88
Sr	0,07	1,47	0,63	0,07	2,6	0,71
Sn	<0,001	0,14	0,002	<0,001	0,004	0,002
Ti	<0,001	0,02	0,005	<0,001	0,004	0,01
V	<0,001	0,01	0,001	<0,001	0,006	0,001
Zn	0,21	0,68	0,34	0,12	0,67	0,33

Схожие результаты были получены в работе [24], в которой методом ICP-MS были проанализированы образцы яблочного сока из 5 регионов Словении. Для анализа 0,5 мл пробы сока разбавлялись 9,4 мл 1% HNO_3 . К полученной смеси добавлялся 0,1 мл внутреннего стандарта с концентрациями Ga, Gd, Y, Sc 300 мкг/л.

В ходе работы были определены ПО метода (таблица 9). Полученные результаты количественного содержания 20 элементов (P, S, Cl, K, Ca, Rb, Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Tl, Pb) (таблица 10), позволили говорить о возможности использования 9 элементов-маркеров (S, Cl, Fe, Cu, Zn, Sr, Rb, K и Ti) для определения географической принадлежности образцов яблочного сока.

Таблица 9. ПО в мкг/л для образцов, разбавленных 1% HNO₃ и проанализированных методом ICP-MS [24]

Элемент	ПО	Элемент	ПО
As	0,13	Ni	4,0
Cd	0,2	Pb	0,30
Co	0,20	Sb	0,12
Cr	0,50	Se	1,3
Cu	5	Sr	0,3
Fe	10,0	Ti	1,7
Mg	90	Tl	0,04
Mn	0,7	V	0,9
Mo	0,80	Zn	5

Несмотря на явные преимущества, данный метод имеет и некоторые недостатки, как, например, жесткие требования, предъявляемые к вязкости образца и солевому фону [33].

Таблица 10. Максимальные (C_{max}), минимальные (C_{min}) и средние (C_{cp}) значения концентраций элементов в словенских яблочных соках в зависимости от года и региона сбора урожая [24]

Регион	Год	Величина	P	S	Cl	Rb	Mg	K	Ca
Средиземно-море	2011	C_{cp}	8,65	5,54	3,79	1,23	30,2	556	17,9
		C_{min}	7,69	3,94	2,69	0,54	19	418	10
		C_{max}	9,91	7,34	4,99	2,1	41,8	784	22,6
	2012	C_{cp}	12,79	7,09	6,63	0,86	26,4	700	13,2
		C_{min}	7,52	4,72	3,01	0,48	17,7	456	11,5
		C_{max}	15,99	10,03	9,19	1,71	40,6	876	17,7
Субсредиземно-море	2011	C_{cp}	9,55	4,83	3,85	0,61	34,3	661	26,9
		C_{min}	5,83	2,83	2,6	0,22	25,5	445	22,2
		C_{max}	13,56	7,53	6,26	0,91	62,3	1053	36,6
	2012	C_{cp}	10,25	6,04	6,78	1,61	26,1	696	11,8
		C_{min}	8,81	4,41	2,76	0,76	21,4	465	9,5
		C_{max}	13,46	7,8	13,77	2,4	29,7	1046	13,1
Альпы	2011	C_{cp}	9,8	4,46	3,43	1	31	508	17,2
		C_{min}	7,96	3,86	2,43	0,49	22,2	314	11,2
		C_{max}	12,33	5,16	5,62	1,59	36,3	625	30,6
	2012	C_{cp}	10,85	4,51	2,71	0,9	26,1	520	12,7
		C_{min}	8,14	3,49	2,55	0,48	21	343	9,7
		C_{max}	14,49	5,92	2,95	1,41	33,4	896	16,2
Паннон	2011	C_{cp}	10,15	5,05	4,51	0,95	32,1	512	20,4
		C_{min}	6,75	3,24	2,27	0,35	21,7	362	11,9
		C_{max}	14,75	10,19	7,34	2,31	44,4	738	30,7
	2012	C_{cp}	25,39	7,83	7,63	0,94	27,3	685	11,8
		C_{min}	8,53	4,08	3,88	0,35	18,7	500	8,3
		C_{max}	132,44	30,52	13,86	2,28	43,9	924	19,2
Динар	2011	C_{cp}	8,86	4,46	5,81	1,14	39,1	537	20,4
		C_{min}	6,72	3,31	2,34	0,31	22	323	11,5
		C_{max}	12,3	6,08	8,75	1,93	48,4	801	23,6
	2012	C_{cp}	9,89	4,78	4,47	1,26	23,1	545	11,7
		C_{min}	5,33	2,61	2,47	0,36	14	309	9
		C_{max}	12,22	8,66	8,73	2	32,5	898	15,2

Таблица 10. Максимальные (C_{max}), минимальные (C_{min}) и средние (C_{cp}) значения концентраций элементов в словенских яблочных соках в зависимости от года и региона сбора урожая (продолжение) [24]

Регион	Год	Величина	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Средиземно-море	2011	C_{cp}	29,2	1,38	203	178	0,89	12,7	374	122
		C_{min}	18	1,13	83,8	51,5	0,43	10	257	99
		C_{max}	46,2	1,93	280	375	1,98	15,8	492	184
	2012	C_{cp}	33,3	1,36	156	133	0,95	9,4	348	119
		C_{min}	24	0,84	129	82,1	0,37	<4,0	180	73
		C_{max}	51,9	2,04	195	211	2,07	13,6	689	160
Субсредиземно-море	2011	C_{cp}	21,4	1,36	169	180	0,58	24,9	320	164
		C_{min}	15,8	0,73	70,1	31,8	0,39	10,6	245	108
		C_{max}	29,9	1,79	278	446	1,11	49,8	369	266
	2012	C_{cp}	25,8	1,03	133	139	0,92	9,4	308	148
		C_{min}	17,1	0,88	115	89,2	0,48	5,6	245	100
		C_{max}	37,9	1,16	164	245	1,43	14,1	376	186
Альпы	2011	C_{cp}	24,3	1,3	146	61	0,47	<4	214	180
		C_{min}	15,5	0,79	98,3	26,2	<0,20		90	85
		C_{max}	32,2	2,11	181	145	0,95		377	293
	2012	C_{cp}	30	1,5	131	72,6	0,91	<4	354	150
		C_{min}	25,5	0,52	92,8	30,1	0,24		233	110
		C_{max}	39,8	5,29	159	114	2,5		506	196
Паннон	2011	C_{cp}	23,2	1,59	223	498	0,84	13,7	359	125
		C_{min}	16,9	<0.50	80,4	15,1	<0.20	6,7	241	66
		C_{max}	36,9	3,67	444	2575	1,93	36,7	646	261
	2012	C_{cp}	36,8	1,22	122	134	0,88	4,4	385	129
		C_{min}	18,8	0,65	88,3	59,9	0,5	<4,0	236	93
		C_{max}	59	3,03	204	263	1,64	4,7	636	219
Динар	2011	C_{cp}	27,4	2,22	243	433	0,59	10	327	120
		C_{min}	20,2	0,95	96,3	50,8	0,2	7,7	277	102
		C_{max}	44,9	5,51	372	1420	1,23	15,8	435	154
	2012	C_{cp}	27,7	1,31	120	176	0,81	10,3	305	243
		C_{min}	16,7	0,89	96	55,5	0,54	<4,0	224	215
		C_{max}	42,6	1,64	165	337	1,08	22,5	473	330

Таблица 10. Максимальные (C_{max}), минимальные (C_{min}) и средние (C_{cp}) значения концентраций элементов в словенских яблочных соках в зависимости от года и региона сбора урожая (продолжение) [24]

Регион	Год	Величина	As	Sr	Mo	Tl	Pb
Средиземно-море	2011	C_{cp}	0,74	31	3,41	0,38	1,72
		C_{min}	0,58	15,1	2,39	0,23	0,86
		C_{max}	1,07	52	4,44	0,45	2,94
	2012	C_{cp}	0,34	10,2	3,77	0,34	0,58
		C_{min}	0,15	2,7	<0.80	0,2	0,32
		C_{max}	0,64	20,7	7,06	0,53	0,78
Субсредиземно-море	2011	C_{cp}	0,64	66,7	2,05	0,06	3,35
		C_{min}	0,44	49,5	1,36	0,04	2,02
		C_{max}	0,89	84,9	3,04	0,1	5,59
	2012	C_{cp}	0,22	7,5	2,73	0,23	0,48
		C_{min}	0,13	5,9	1,65	0,15	<0.30
		C_{max}	0,32	8,6	4,24	0,32	0,63
Альпы	2011	C_{cp}	0,32	18,3	2,04	0,4	1,3
		C_{min}	<0.13	6,2	<0.80	0,19	0,48
		C_{max}	0,55	25,2	4,72	0,66	2,67
	2012	C_{cp}	0,18	4,8	2,41	0,47	0,47
		C_{min}	<0.13	3,5	<0.80	0,24	<0.30
		C_{max}	0,2	7,4	3,7	0,71	0,57
Паннон	2011	C_{cp}	0,47	41,7	2,01	0,18	2,86
		C_{min}	<0.13	16,6	<0.80	<0.04	0,81
		C_{max}	1,13	71,8	4,16	0,42	12,85
	2012	C_{cp}	0,19	6,8	4,04	0,25	0,47
		C_{min}	<0.13	3,3	<0.80	0,14	<0.30
		C_{max}	0,27	13,7	13,05	0,41	0,61
Динар	2011	C_{cp}	0,33	29,3	1,66	0,54	1,78
		C_{min}	<0.13	20,4	<0.80	<0.04	0,9
		C_{max}	0,52	40,9	3,03	0,99	2,61
	2012	C_{cp}	0,23	4,7	1,76	0,99	1,13
		C_{min}	<0.13	3,6	<0.80	0,3	0,46
		C_{max}	0,26	5,7	2,7	2,05	2,18

- F-AAS – метод атомного спектрального анализа, построенный на распылении анализируемого раствора в пламя горелки, в котором происходит атомизация пробы. Затем регистрируется ослабление интенсивности излучения, прошедшего через атомизированную пробу [34]. F-AAS, согласно количеству упоминаний в литературе,

является одним из наиболее распространенных методов, частоту применения которого для осуществления элементного анализа можно сравнить с частотой использования метода ICP-AES.

Метод F-AAS нашел применение в работе [35], посвященной определению Cu, Fe, Zn в образцах 5 различных соков. Проведение подготовки пробы к анализу осуществлялось путем микроволнового разложения смеси 2 мл образца сока и 10 мл конц. HNO₃/H₂O₂ (2:1). После чего избыток кислоты выпаривался до постоянной массы, а остаток разбавлялся дистиллированной водой до 50 мл, получившийся раствор подвергался анализу. По данной методике для определяемых элементов составили: Cu – 22,7 мкг/л; Fe – 3,85 мкг/л; Zn – 3,05 мкг/л. Результаты определения концентраций элементов приведены в таблице 11. По полученным данным было оценено необходимое количество потребления сока в день, основанное на величине установленного уровня потребности элементов человеком.

Таблица 11. Концентрации элементов (в мг/л) в 5 различных соках, определенные методом F-AAS [35]

Тип сока	Cu	Fe	Zn
Манго	0,181 ± 0,011	0,908 ± 0,051	0,296 ± 0,015
Яблоко	0,174 ± 0,007	0,413 ± 0,018	0,187 ± 0,011
Ананас	0,201 ± 0,011	1,55 ± 0,087	0,781 ± 0,049
Тропический	0,222 ± 0,013	1,03 ± 0,061	0,407 ± 0,021
Апельсиновый	0,262 ± 0,011	0,595 ± 0,031	0,315 ± 0,013

К ограничениям метода стоит отнести меньшую чувствительность в сравнении с ICP-AES. Также его недостатком можно назвать одноэлементность анализа, так как для каждого элемента нужен свой источник излучения [34].

- F-AES – метод атомного спектрального анализа, построенный на распылении анализируемого раствора в пламя горелки, в котором происходит атомизация пробы с последующей регистрацией интенсивности излучения, испускаемого возбужденными в пламени атомами образца [34]. Анализ пробы методом F-AES, как и в случае F-AAS, зачастую не требует дополнительной пробоподготовки за исключением

разбавления исследуемой пробы, увеличивая экспрессность [25] и снижая вероятность загрязнения образца.

В работе [25] при помощи метода F-AES производился анализ яблочного сока на содержание Rb. Для осуществления анализа образцы сока подвергались центрифугированию в течение 10 минут со скоростью 12000 об/мин, после чего анализировалась жидкая фаза путем введения образца в пламя горелки методом распыления или испарением с Pt-проволоки (таблица 12). ПО Rb составил 60 мкг/л, но в случае подавления процессов ионизации атомов путем разбавления пробы ацетоном до его 5% концентрации в конечном растворе и добавления раствора К до его концентрации в конечном растворе, равной 50 мг/л, ПО был снижен до 0,4 мкг/л.

Таблица 12. Концентрации Rb (в мг/л) в 4 различных соках, определенные методом F-AES при распылении и при испарении с Pt-проволоки [25]

Тип сока	Распыление	Испарение с Pt-проволоки
Яблочный	0,38 ± 0,09	0,403 ± 0,005
Сок сельдерея	0,46 ± 0,08	0,459 ± 0,051
Морковный	0,58 ± 0,08	0,720 ± 0,007
Свекольный	1,68 ± 0,06	2,645 ± 0,024

F-AES имеют значения ПО большие, чем методы, основанные на использовании ICP-AES, что обусловлено большим самопоглощением по сравнению с ICP-AES, при использовании которого возбуждение происходит в аксиальном канале плазменного факела, а число возбужденных частиц в периферийной оболочке относительно мало. Также ограничением метода, как и для F-AAS, является влияние матричных эффектов за счет меньшей температуры пламени [34].

- СР – метод анализа, основанный на изучении зависимости изменения электродного потенциала во времени при контролируемом значении тока электролиза, полученной в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения [34, 36]. Метод СР применялся для определения содержаний Cd и Pb в 10 различных яблочных и грушевых соках [28]. В данном исследовании было произведено сравнение двух методик подготовки пробы к анализу: термическое разложение пробы в муфельной

печи сначала с конц. H_2SO_4 , затем с конц. HNO_3 с последующим разбавлением 2 М HCl и разложение пробы с конц. HCl на водяной бане с дальнейшим центрифугированием в течение 5 минут со скоростью 3000 об./мин. В результате исследования значения ПО методики составили 2,0 нг/г для Cd и 4,8 нг/г для Pb . Применение данного метода позволило определить наличие и количественно оценить содержание Pb и Cd в реальном образце сока (таблица 13).

СР является конкурентоспособным по отношению к АЕС, а его явное преимущество – возможность одновременного определения содержания сразу нескольких элементов в пробе. Однако необходимая стадия пробоподготовки снижает экспрессность метода, что стоит отнести к недостаткам СР [34].

Таблица 13. Концентрации Pb и Cd (в мкг/л) в 10 различных соках, определенные методом СР при термическом разложении пробы с конц. H_2SO_4 и конц. HNO_3 (А) и разложении пробы с конц. HCl и центрифугировании (Б) [28]

Образец	Cd		Pb	
	А	Б	А	Б
Грушевый 1	<ПО	<ПО	8,9	6,9
Грушевый 2	2,8	2,2	8,2	6,6
Грушевый 3	3,0	2,4	12,3	10,3
Грушевый 4	2,6	2,1	15,6	12,6
Грушевый 5	<ПО	<ПО	18,8	15,8
Яблочный 1	<ПО	<ПО	21,3	16,3
Яблочный 2	<ПО	<ПО	17,2	14,2
Яблочный 3	2,9	2,3	18,4	14,6
Яблочный 4	2,4	2,0	17,8	14,8
Яблочный 5	<ПО	<ПО	21,4	17,4

- ЕТ-ААС – метод атомного спектрального анализа, основанный на измерении ослабления интенсивности излучения, прошедшего через пробу, переведенную в атомизированное состояние при помощи графитовой трубки, в которую изначально помещается жидкий образец, нагреваемой при пропускании через нее тока большой

силы (до 50 А) при низком напряжении. Во избежание протекания процесса окисления графита во время измерений трубка заполняется инертным газом [34].

Рассматриваемый метод применялся в работе [27], в которой производилось определение концентраций Al в различных образцах соков. Для осуществления анализа 5 мл пробы сока подвергали разложению при действии 1 мл HNO₃ и несколькими мг V₂O₅. По истечении 90 мин минерализации при температуре 120°C полученный раствор разбавляли деионизированной водой до объема в 10 мл и анализировали на содержание Al (таблица 14). По данному методу в рассматриваемой работе указаны не были, что затрудняет определение чувствительности способа.

Таблица 14. Концентрации Al в (мкг/л), определенные методом ET-AAS в зависимости от типа соков и их упаковок [27]

Образец	Материал упаковки	<i>C_{ср.}</i>	Диапазон
Апельсиновый	Картон	507,8	69,5–713,5
Ананасовый	Картон	352,2	162,1–407,7
	Стекло	71,5	69,0–73,5
	Жесть	642,6	635,0–670,2
Яблочный	Картон	58,4	49,33–67,4
Персиковый	Картон	625,6	427,2–748,5
Персиково-виноградный	Картон	520,2	313,75–729,9
	Стекло	300,7	262,1–314,4
	Жесть	585,1	430,2–740,0
Томатный	Картон	946,6	848,6–1144,6
	Стекло	884,2	700,1–920,5

Также в [37] при помощи ET-AAS и микроволнового разложения 8 мл пробы апельсинового сока в смеси с 5 мл конц. HNO₃ и 2 мл конц. H₂O₂ с последующим разбавлением полученного раствора деионизированной водой до объема 50 мл было произведено определение в соках Pb, Cd и Sn (таблица 15). Для этих целей применялись модификаторы матрицы образца: Mg(NO₃)₂ для Pb и Cd и NH₄NO₃ для Sn. Также были установлены величины ПО для каждого элемента при анализе данным способом (таблица 16).

Таблица 15. Концентрации C Pb, Cd и Sn (в мг/л) в образце апельсинового сока, определенные посредством ET-AAS [37]

Элемент	C
Pb	0,0621
Cd	0,0478
Sn	118

Таблица 16. ПО (в мкг/л) метода ET-AAS при определении Pb, Cd и Sn [37]

Элемент	ПО
Pb	0,61
Cd	0,16
Sn	25

Замена пламенного источника атомизации на электротермический сделала ET-AAS более чувствительным методом определения концентраций элементов в силу большей эффективности испарения образца, меньших используемых объемов пробы и большим временем пребывания атомных паров внутри кюветы. Также к достоинствам данного способа стоит отнести возможность анализа вязких жидкостей, которые трудно распылить в пламени. К недостаткам метода относится, как правило, одноэлементность анализа и значительный «эффект памяти» графитовых трубок, приводящий к некорректности получаемых значений [34].

Все методы, которые были рассмотрены выше, имеют не только ряд преимуществ, но и те или иные недостатки: дороговизна в ICP-AES, ICP-MS; одноэлементность в F-AAS и ET-AAS и низкая чувствительность в F-AAS и F-AES; необходимость разложения пробы в CP.

Вышеперечисленных недостатков лишен атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуговом разряде [38], что обусловлено невысокой стоимостью, многоэлементностью метода и возможностью проведения анализа без разложения пробы. Данный метод позволяет определять как содержание тяжелых металлов в образце, так и некоторых других элементов, например, P, B и прочих. Для проведения анализа соков на содержание щелочных металлов наиболее удобным методом анализа

можно считать F-AES в виду его экспрессности и возможности исследования образца без этапа пробоподготовки. Это позволяет данным способам быть конкурентоспособными относительно других методов определения концентраций элементов в соковой продукции, в виду чего именно эти два метода и использовались в ходе работы.

2. ДУГОВОЕ И ПЛАМЕННОЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ СОКА

2.1. Экспериментальная установка для дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа

Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектра пробы в дуговом разряде основан на последовательном процессе генерирования электричества для дугового разряда, осуществлении разряда между электродами с протеканием процесса испарения сухого остатка пробы, предварительно нанесенной в виде капли на электрод и высушенной под действием тепла лампы, с торца электрода, ее атомизации и возбуждения атомов образца и дальнейшей регистрации разложенного в спектр эмиссионного излучения возбужденных атомов пробы. Спектральное определение содержаний макро- и микроэлементов, входящих в состав образцов сока, производилось посредством спектрального прибора МФС-МАЭС, блок-схема которого приведена на рисунке 1.

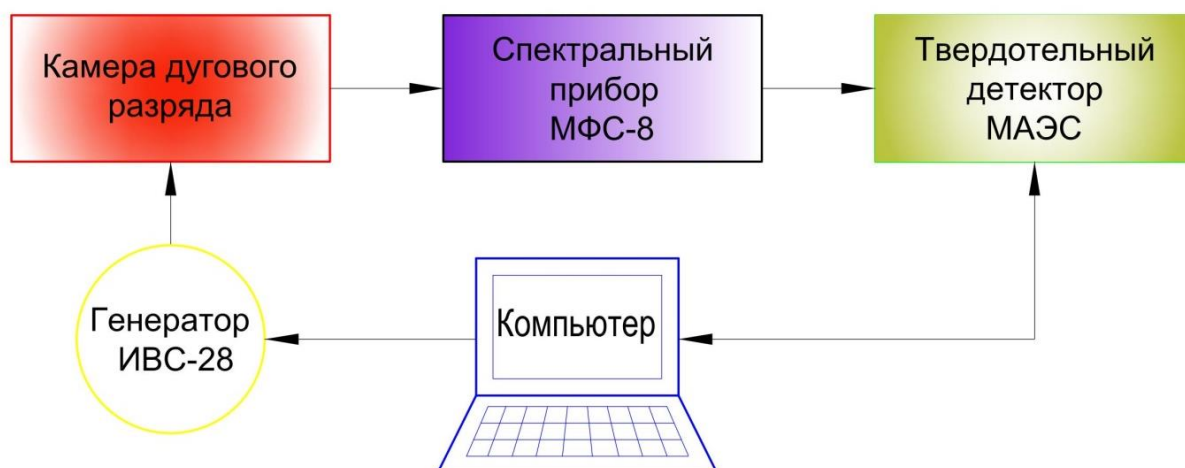


Рисунок 1. Блок-схема спектрального прибора МФС-МАЭС

Питание дуги переменного тока с силой тока 20 А осуществляется генератором ИВС-28 (АОМЗ, Азов, Россия). Электрический разряд формируется между двумя электродами, которые фиксируются в камере дугового разряда посредством зажима в лапках штатива. Положение электродов может варьироваться с использованием

микрометрического винта для выставления необходимого межэлектродного расстояния. Спектральный прибор, используемый в данной установке, – полихроматор МФС-8 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия) с вогнутой дифракционной решеткой 1800 штр/мм с обратной линейной дисперсией $D_l^{-1} = 0,55$ нм/мм, с шириной щели, установленной равной 50 мкм, согласно [39], для увеличения светосилы прибора. В качестве детектора применяется многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) (ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск, Россия). МАЭС преобразует испускаемое электромагнитное излучение в электрические сигналы, затем в цифровую форму и передает их на компьютер, который осуществляет дальнейшую обработку цифрового изображения спектра, обеспечивает управление генератором ИВС-28 [40] и детектором МАЭС [41].

Оптическая схема используемой спектральной установки приведена на рисунке 2. Принцип ее функционирования построен на разложении дифракционной решеткой (4) в спектр света от источника, проходящего через растровый конденсор (2), осуществляющий фокусировку светового потока, и входную щель (3), расположенную на окружности Роуланда с диаметром 1 м. После чего полученный спектр фокусируется на сборке из 8 фотодиодных линеек МАЭС (5) [41, 42].

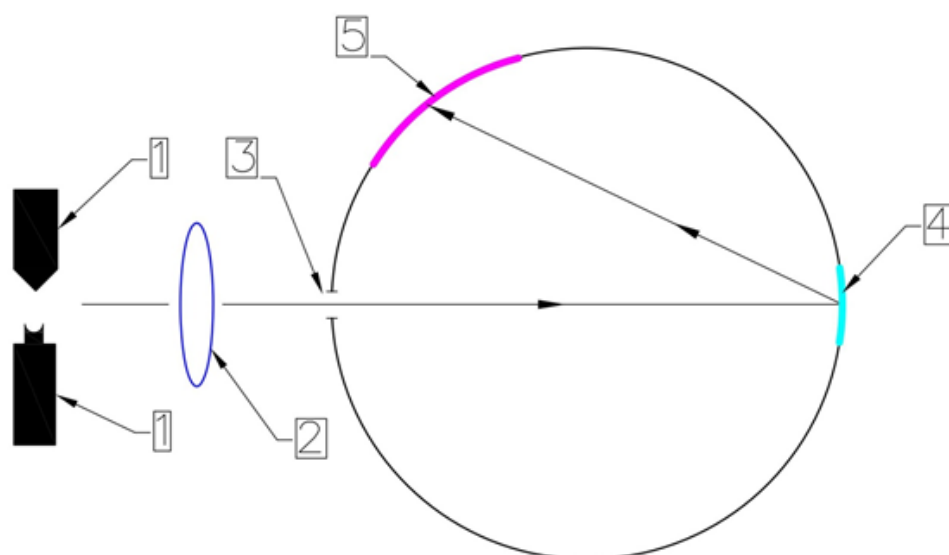


Рисунок 2. Оптическая схема экспериментальной установки (1 – электроды дугового разряда, 2 – растровый конденсор, 3 – входная щель, 4 – вогнутая дифракционная решетка, 5 – сборка из 8 фотодиодных линеек)

К преимуществам использования МАЭС относятся [42]:

- в сравнении с фотоэлектронными умножителями (ФЭУ):
 - более высокая квантовая эффективность;
 - более широкий диапазон спектральной чувствительности;
 - отсутствие ограничений на выбор аналитических спектральных линий;
 - более высокая надежность, большой ресурс работы;
 - возможность учета фона, под спектральной линией;
 - возможность автоматической коррекции температурного сдвига спектров по реперным линиям,
- в сравнении с фотопластинками:
 - более высокая квантовая эффективность;
 - возможность прямого фотоэлектрического преобразования оптического изображения спектра в электрические сигналы с последующим преобразованием и вводом в компьютер;
 - возможность получения результатов в реальном времени;
 - более широкий динамический диапазон;
 - возможность применения развитого многофункционального программного сервиса (ведение базы данных и архивов).

Применение МАЭС дает возможность снизить ПО элементов за счет уменьшения уровня фона и сократить время анализа [43]. Управление работой МАЭС и обработка спектральной информации осуществляются с помощью программного пакета АТОМ, которым комплектуется МАЭС [44].

Для анализа соков применялась методика атомно-эмиссионного цифрового спектрографического определения микроэлементов с возбуждением спектра сухого остатка жидкой пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока [38, 51]. В работе были использованы графитовые стержни марки «Искра» D6 × 300 0,063 (F) (Карботек, Москва, Россия), из которых при помощи вращающихся фрез вытачивались электроды необходимых форм. Использованный для нанесения жидких проб нижний электрод обтачивался на лунку с внутренним диаметром 3 мм и максимальной глубиной 2 мм, верхний электрод затачивался до формы конуса с углом при вершине, равным 60°, и расстоянием от вершины конуса до его основания, равным 5 мм (рисунок 3).

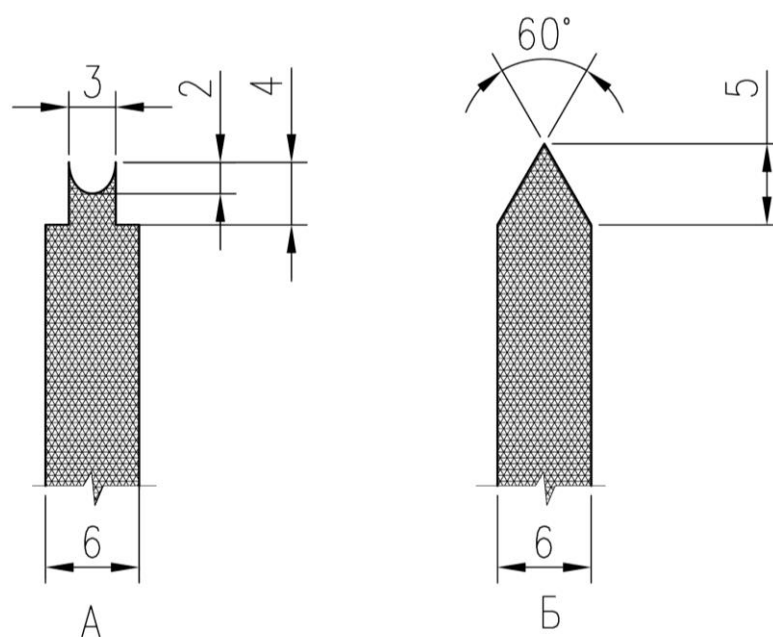


Рисунок 3. Боковые сечения графитовых электродов (размеры приведены в мм): А – нижний электрод, заточенный на лунку, Б – верхний электрод, заточенный на конус

Перед непосредственным нанесением пробы на электрод последний подвергался обжигу в течение 22 с при силе тока $i=20$ А. Данная процедура является необходимой при определении малых содержаний элементов, так как материал электрода содержит анализ в количествах, сопоставимых со значениями его концентраций в пробе [45]. Применение обжига также способствует стабилизации уровня и уменьшению колебаний фонового излучения плазмы дуги [46].

После проведения предварительного обжига на электрод, заточенный в форме лунки, наносилось 20 мкл раствора полистирола (ХЧ, Реахим, Санкт-Петербург, Россия) в толуоле (ОСЧ 22-5, Вектон, Санкт-Петербург, Россия) ($C_{полист}=0,3\%$ масс.), который образует на поверхности электрода тонкую пленку, препятствующую проникновению образца вглубь графитового стержня. Далее при помощи микрошприца М-10Н (Агат, Дзержинск, Россия) на торец электрода наносилась жидкая проба в виде капель объемом 10 мкл. Процесс нанесения капель чередовался с их высушиванием под действием тепла лампы инфракрасного (ИК) света. По окончании вышеуказанных процедур для стабилизации температуры плазмы и концентрации электронов, а также для подавления матричного влияния исследуемого образца [47] на электрод наносилась капля объемом 10 мкл водного раствора NaCl с

концентрацией 15 г/л, приготовленного растворением соли NaCl (ОСЧ, Merck, Дармштадт, Германия) в деионизированной воде (18,2 МΩ·см, деионизатор Д-301, Аквилон, на базе Научного парка СПбГУ «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия»).

Затем электроды устанавливались в камеру дугового разряда, в которой осуществлялось возбуждение пробы и регистрация спектра при следующих параметрах:

- межэлектродное расстояние $h=3$ мм;
- сила тока $i=20$ А;
- ширина входной щели $a=50$ мкм;
- время базовой экспозиции $T_B=2000$ мс;
- время полной экспозиции $T_{II}=22$ с;
- число спектров, регистрируемых за время T_{II} , $N=11$ шт.

Полученные для нескольких параллельных измерений данные из программного обеспечения АТОМ экспортировались в MS Excel. Интенсивности, полученные по всем спектрам ($N=11$ шт.) с временем базовой экспозиции $T_B=2$ с, суммировались для каждого параллельного опыта, после чего из каждой суммы вычитался усредненный по всем параллельным определениям сигнал холостого опыта. Полученная в результате данных математических операций величина интенсивности принималась за аналитический сигнал I .

2.2. Экспериментальная установка для пламенного атомного-эмиссионного спектрального анализа

Применение метода F-AES для определения Na обусловлено расположением его наиболее интенсивных спектральных линий в видимой области спектра, в то время как работа методом дуговой AES проводилась в ультрафиолетовой области в силу рабочего диапазона используемого прибора. Кроме того, в случае дуговой AES в качестве оптимального спектрального буфера использовался NaCl, отказ от которого повлек бы изменение параметров плазмы при переходе от растворов с водной матрицей к более сложному матричному составу, который имеют соки. Это сделало бы необходимым процедуру подбора иного оптимального спектрального буфера, что

потребовало бы проведения дополнительных экспериментов для подтверждения достижения условий стабилизации параметров плазмы, оказываемого новым буфером. В виду сокращения временных и трудовых затрат на изменение спектрального буфера, было принято решение использовать метод F-AES. Данный метод основан на распылении пробы в пламя горелки с протеканием ее испарения, атомизации, возбуждения атомов образца и дальнейшей регистрации разложенного в спектр эмиссионного излучения возбужденных атомов пробы. Спектральное определение содержания Na, входящего в состав образцов сока, производилось посредством спектрального прибора AA-7000 (Shimadzu, Киото, Япония) (на базе Научного парка СПбГУ «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия»), блок-схема которого приведена на рисунке 6.

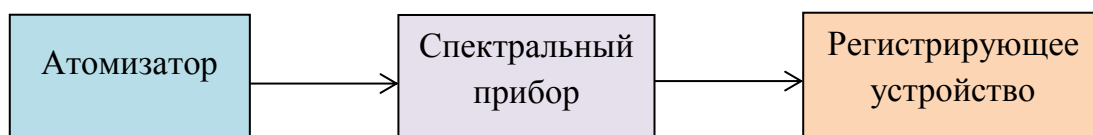


Рисунок 6. Блок-схема спектральной установки AA-7000 Shimadzu

В качестве атомизатора выступает титановая пламенная горелка со щелью длиной 10 см и шириной 0,7 мм, предназначенная для горючей смеси ацетилен-воздух. Для подачи в нее пробы образец засасывается через капилляр, разбивается в распылителе на мельчайшие капли, которые подхватываются током горючей смеси и смешиваются в смесительной камере. Полученный аэрозоль подается в пламя горелки. Спектральный прибор представляет собой монохроматор высокого разрешения типа Черни-Тернера, оснащенный дифракционной решеткой. В качестве детектора используется ФЭУ, который осуществляет преобразование испускаемого электромагнитного излучения в электрические сигналы и далее в цифровую форму и передачу их на компьютер. Для работы с полученными данными использовался программный пакет WizAArd, которым комплектуется спектральный прибор [48].

Оптическая схема используемой спектральной установки приведена на рисунке 7. Принцип ее функционирования основан на фокусировке света источника входной щелью (2) и системой зеркал (3) на дифракционной решетке (4), которая разлагает его в спектр. После чего вырезанный при помощи выходной щели шириной 0,2 нм (5) фрагмент спектра регистрируется при помощи ФЭУ (6) [49].

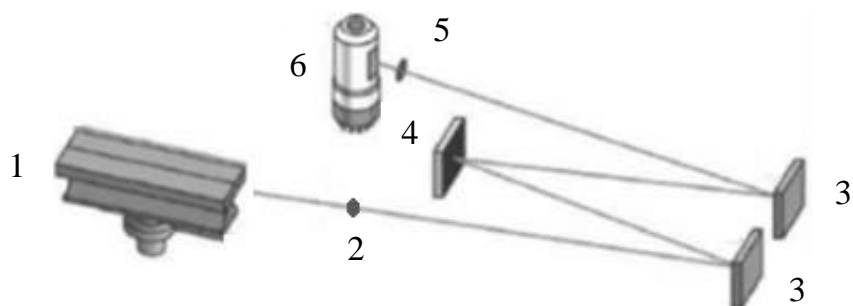


Рисунок 7. Оптическая схема экспериментальной установки (1 – горелка, 2 – входная щель, 3 – зеркала, 4 – дифракционная решетка, 5 – щель, 6 – ФЭУ)

2.3. Построение градуировочных зависимостей для определения макро- и микроэлементов

В основе количественного анализа методами AES лежит зависимость Ломакина-Шайбе, согласно которой при рассмотрении ее логарифмической формы записи логарифм интенсивности спектральной линии определяемого элемента изменяется пропорционально логарифму содержания этого элемента в пробе [34]. Для определения массы (или концентрации) элемента в объекте анализа был использован метод построения градуировочных зависимостей.

$$\lg I = b \cdot \lg m + \lg a$$

где I – интенсивность спектральной линии;

m – масса определяемого элемента на торце электрода;

a, b – параметры, зависящие от условий испарения, атомизации и возбуждения пробы.

При приготовлении градуировочных растворов во избежание возможного загрязнения пробы элементами из материала колб перед каждым использованием они тщательно мылись мыльным раствором, после удаления следов порошка водопроводной водой промывались дистиллированной водой, затем ополаскивались моющей смесью конц. HCl (ОСЧ, Вектон, Россия), конц. H₂O₂ (ОСЧ, Вектон, Россия), деионизированной воды в соотношении 3:1:8 [50], нагретой на плитке ($\geq 60^\circ\text{C}$); после чего трижды ополаскивались порциями дистиллированной воды и одной порцией деионизированной. Вымытая посуда замачивалась в течение одного дня в смеси конц. HNO₃ (ОСЧ, AppliChem, Дармштадт, Германия) с деионизированной водой (1:100).

Для построения градуировочных зависимостей при работе методом дуговой AES использовались 2 стандартных раствора:

- стандартный многоэлементный раствор ICP multi-element standard solution IV 1.11355.0100 (Merck, Дармштадт, Германия), содержащий 23 элемента (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn) в концентрациях 1 г/л;
- стандартный многоэлементный раствор ICP multi-element standard solution V 1.10714.0500 (Merck, Дармштадт, Германия), содержащий 26 элементов (Al, As, Na, Pb, Se, Te (20 мг/л); B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Ti, Zn (2 мг/л); Be, Mg, Mn, Sc, Sr, Y (1 мг/л); Ca, P (10 мг/л); K (98 мг/л); Hg, Ni (5 мг/л)).

В качестве многоэлементного головного раствора в случае применения ICP multi-element standard solution V использовался сам стандартный образец, а для ICP multi-element standard solution IV при помощи мерной пипетки отбиралось 5 мл стандартного раствора, который переносился в колбу на 50 мл и доводился деионизированной водой до метки, полученная концентрация элементов составила 100 мг/л. Из данных растворов методом последовательного разбавления с уменьшением концентрации в 10 раз готовилась серия из 5 стандартных растворов для ICP multi-element standard solution V и серия из двух стандартных растворов в диапазоне концентраций элементов от 10^{-2} до 10^{-1} г/л для ICP multi-element standard solution IV. Для равномерности распределения получаемых данных при построении градуировочных зависимостей в логарифмических координатах в качестве промежуточного шага между двумя градуировочными растворами на электрод наносилось 3 капли раствора для увеличения массы нанесенной пробы в 3 раза. Концентрации элементов в градуировочных растворах, полученных в результате разбавления стандартного образца, соответствовали предполагаемым содержаниям в пробах соков. Макросоставы водных градуировочных растворов и образцов сока существенно различаются, однако использование таких растворов представляется возможным, поскольку было доказано [51], что введение спектрального буфера при большой силе тока дугового разряда нивелирует влияние солевой и органической матрицы.

Для построения градуировочных зависимостей при работе методом F-AES для определения Na на основе водных градуировочных растворов NaCl с различными

концентрациями был приготовлен головной раствор с концентрацией металла 5 г/л. Для этого 1,27 г NaCl (ОСЧ, Merck, Дармштадт, Германия), взвешенные на весах (Ohaus, Нью-Джерси, США) были растворены в 100 мл деионизированной воды. Затем последовательным отбором необходимых аликвот данного раствора и их разбавлением деионизированной водой до необходимой концентрации была приготовлена серия градуировочных растворов в диапазоне концентраций 10^{-6} г/л – 1 г/л. Для равномерности распределения получаемых данных при построении градуировочных зависимостей в логарифмических координатах в качестве промежуточного шага использовались растворы с концентрациями $3 \cdot 10^{-6}$ г/л, $3 \cdot 10^{-5}$ г/л и так далее до 0,3 г/л. Концентрация Na в градуировочных растворах соответствовали предполагаемым содержаниям в пробах соков.

Построение градуировочных зависимостей при работе методом дуговой AES производилось в логарифмических координатах, по оси абсцисс откладывался десятичный логарифм абсолютного содержания элемента на электроде $\lg m$ (г), а по оси ординат – усредненный по всем 8 параллельным десятичный логарифм интенсивности $\lg I$ (отн.ед.) за вычетом результатов холостого опыта. В качестве примера приведены градуировочные зависимости для Cr по линии $\lambda=284,32$ нм и для Cu по линии $\lambda=327,40$ нм на рисунках 4 и 5 соответственно.

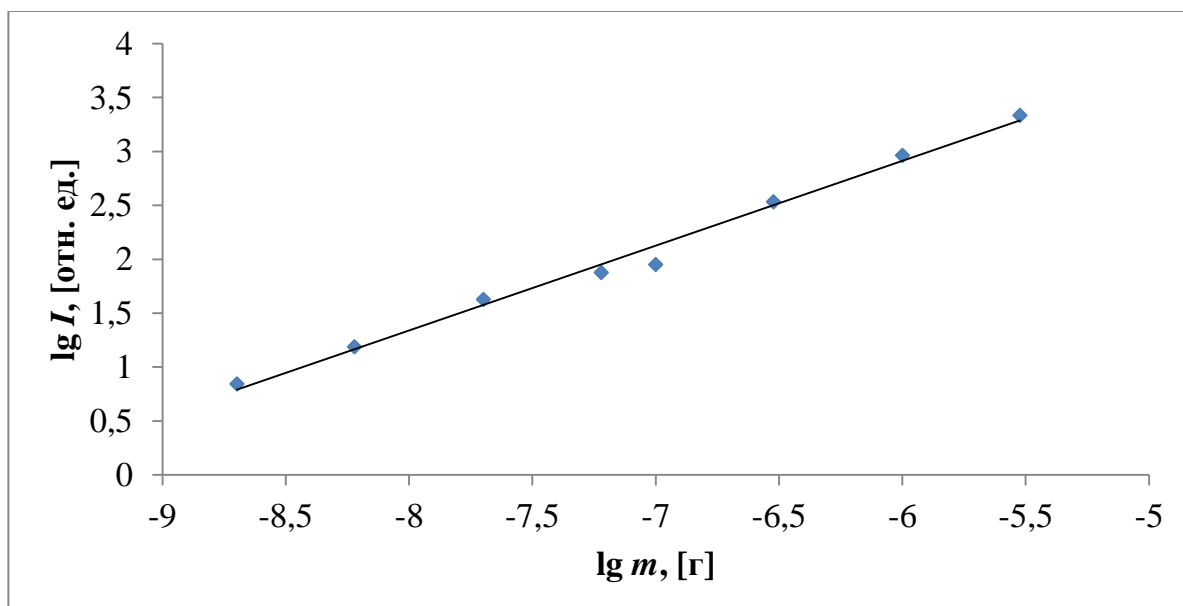


Рисунок 4. Градуировочная зависимость для определения содержания Cr по линии $\lambda=284,32$ нм

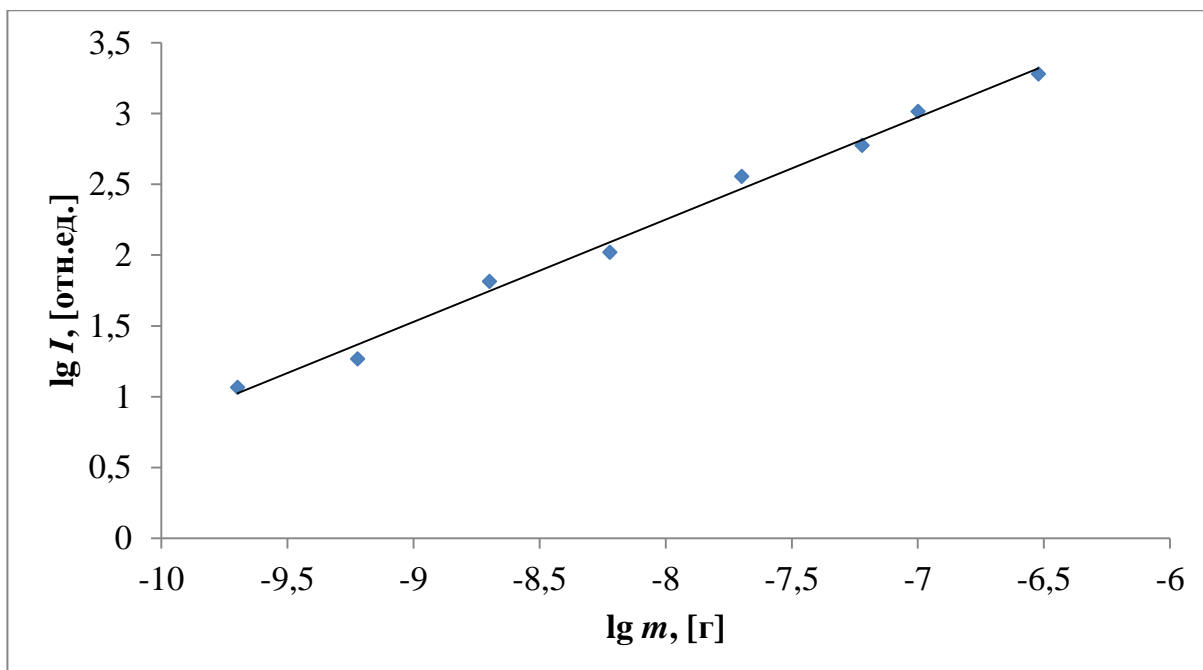


Рисунок 5. Градуировочная зависимость для определения содержания Си по линии $\lambda=327,40$ нм

Для достижения большей чувствительности метода при проведении анализа использовались наиболее интенсивные и по возможности свободные от перекрываний спектральные линии. В таблице 17 приведены коэффициенты градуировочных зависимостей k ($k=lga$), b для выбранных линий элементов, присутствие которых было качественно определено в образцах сока, также указаны коэффициенты корреляции r зависимостей и концентрационные пределы обнаружения $ПО_{\text{конц.}}$, рассчитанные по 3σ -критерию, при условии нанесения на электрод 30 мкл образца [52].

Таблица 17. Характеристики градуировочных зависимостей

Элемент	λ , нм	k	b	r	ПО _{конц.} , мкг/л
Ag	338,29	5,21	0,30	0,995	3
Al	256,80	7,84	0,91	0,998	0,3
B	249,77	11,5	1,30	0,994	30
Ba	230,42	8,61	1,00	0,997	100
Bi	289,80	8,27	1,01	0,998	20
Ca	315,89	8,60	0,95	0,992	3
Cd	214,44	6,80	0,72	0,997	1
Co	340,92	7,66	0,82	0,999	10
Cr	284,32	7,63	0,79	0,995	10
Cu	324,75	7,67	0,64	0,992	1
Fe	259,84	7,64	0,82	0,999	3
Mg	277,67	6,85	0,73	0,996	3
Mn	279,48	7,04	0,61	0,996	0,3
Ni	300,25	8,12	0,86	0,996	0,7
P	213,62	8,72	1,13	0,999	300
Pb	283,31	7,51	0,79	0,995	20
Zn	328,23	7,72	0,98	0,996	1

При анализе градуировочных растворов методом F-AES построение градуировочных зависимостей производилось в логарифмических координатах, по оси абсцисс откладывался десятичный логарифм концентрации элемента в растворе $\lg C$ (мг/л), а по оси ординат – десятичный логарифм интенсивности спектральной линии $\lg I$ за вычетом величины ее интенсивности в холостом опыте. Пример данной зависимости, полученной для серии растворов с использованием спектрального буферного раствора Cs приведен на рисунке 8.

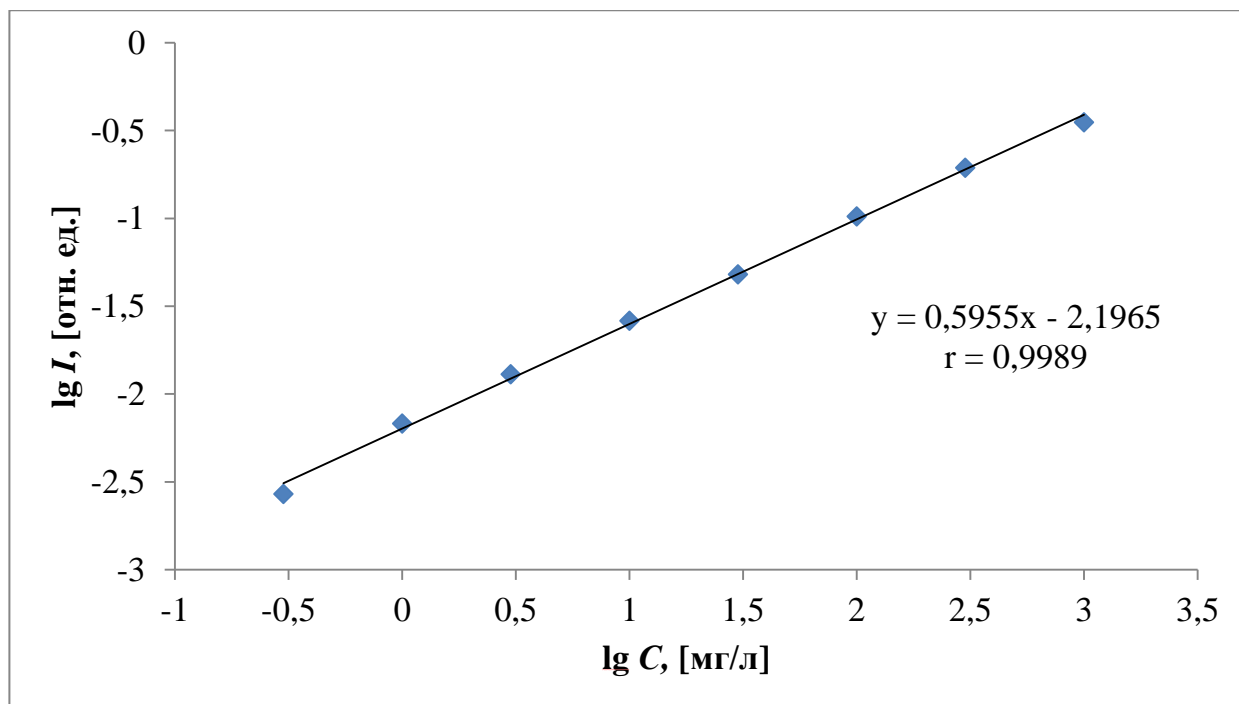


Рисунок 8. Градуировочная зависимость для определения содержания Na ($\lambda=589,0$ нм) с использованием спектрального буферного раствора Cs

3. ОПТИМИЗАЦИЯ СХЕМЫ АНАЛИЗА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СОКАХ БЕЗ КИСЛОТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

3.1. Оценка возможности хранения отобранных проб сока

Анализ любого пищевого объекта подразумевает работу с большим количеством образцов, что зачастую приводит к невозможности проанализировать все пробы за один день. В случае, если невозможно и/или нецелесообразно произвести все необходимые виды анализа в течение короткого промежутка времени, то прибегают к накоплению достаточного количества образцов с целью снижения стоимости одного измерения. Однако в таком случае концентрации элементов в объектах анализа должны оставаться постоянными в течение необходимого промежутка времени. Кроме того, материал посуды, в которой осуществляется хранение образцов, температура хранения и наличие воздуха не должны влиять на элементный состав проб.

Для оценки продолжительности временного периода, в течение которого возможно осуществлять хранение соков без деградации аналитов без применения дополнительных методов обработки образца, были измерены содержания макроэлементов в вишневом соке единожды непосредственно после вскрытия упаковки и еще четырежды с интервалом в несколько дней (спустя 1, 3, 5 и 7 дней с момента вскрытия). Путем варьирования таких параметров как материал посуды (стекло или пластик), температура хранения (+2 - +5°C или 20°C), наличие/отсутствие доступа воздуха было исследовано 8 различных комбинаций условий хранения соков:

- пластиковая посуда, доступ воздуха, комнатная температура;
- пластиковая посуда, без доступа воздуха, комнатная температура;
- пластиковая посуда, доступ воздуха, температура +2 - +5°C;
- пластиковая посуда, без доступа воздуха, температура +2 - +5°C;
- стеклянная посуда, доступ воздуха, комнатная температура;
- стеклянная посуда, без доступа воздуха, комнатная температура;
- стеклянная посуда, доступ воздуха, температура +2 - +5°C;
- стеклянная посуда, без доступа воздуха, температура +2 - +5°C.

Анализ образцов производился в течение 7 дней, в результате были построены зависимости концентрации элементов от числа дней, в течение которых осуществлялось хранение. В качестве примера можно рассмотреть изменение концентрации Са и Р, наблюдавшееся при анализе сока, хранившегося в стеклянной посуде без доступа воздуха при температуре $+2^{\circ}\text{C} - +5^{\circ}\text{C}$ (рисунок 9).

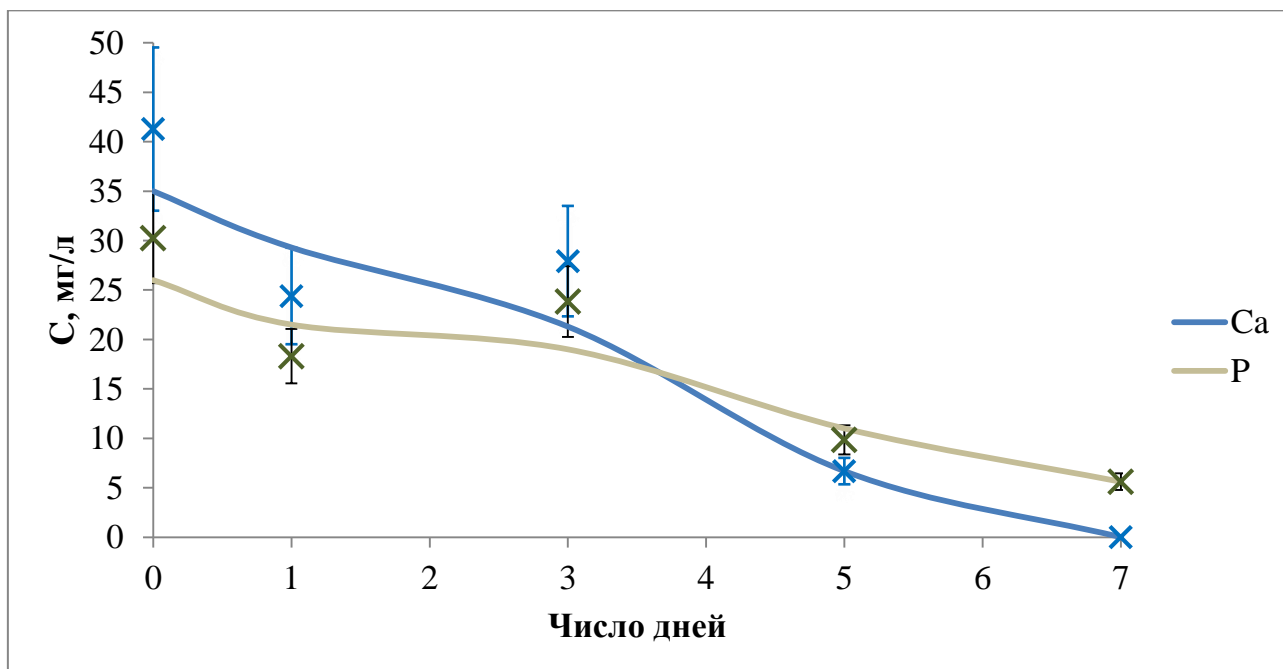


Рисунок 9. Изменение концентрации C Са и Р в зависимости от числа дней, в течение которых осуществлялось хранение образца в стеклянной посуде без доступа воздуха при температуре $+2 - +5^{\circ}\text{C}$

Из рисунка 9 видно, что хранение образца даже на протяжении одного дня свидетельствует о деградации аналита (с учетом пределов погрешности методики, равной 15% отн.). Через неделю содержание макроэлементов в пробе детектируется как очень малое, либо уже не поддается детектированию. Подобная тенденция не изменяется и для других рассматриваемых условий. Для прочих элементов также наблюдается значительное уменьшение концентраций в образце, спустя уже один день хранения. Аналогичные зависимости изменения концентраций по истечении одного дня хранения наблюдались для элементов, содержащихся в яблочном соке. На основе вышесказанного был сделан вывод, что хранение образцов без применения дополнительных методов обработки без деградации пробы невозможно. В виду этого анализ проб осуществлялся только непосредственно после вскрытия упаковки.

3.2. Определение оптимального количества пробы для анализа методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии

Использованный в данной работе способ испарения сухого остатка с торца электрода позволяет добиться концентрирования пробы (увеличения чувствительности) последовательным нанесением нескольких капель сока на электрод [53], что является необходимой стадией анализа, так как в противном случае концентрации некоторых элементов будут меньше ПО.

Для выбора оптимального числа наносимых капель, был проведен эксперимент с нанесением на торец угольного электрода 1, 2 и 3 капель сока с последующим определением возможности качественной идентификации аналита в пробе. Влияние количества пробы наглядно демонстрирует гистограмма спектральной линии Cr при нанесении различного количества пробы на электрод, полученная при анализе яблочного сока (рисунок 12).

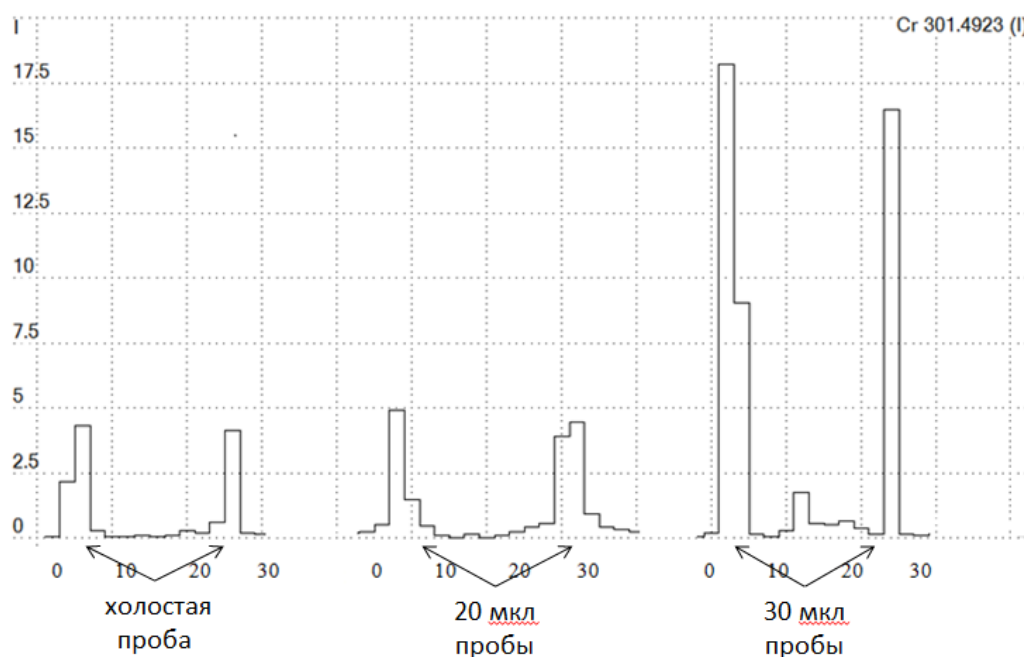


Рисунок 12. Зависимость интенсивностей спектральной линии Cr ($\lambda = 301,4923$ нм) для холостой пробы, 2 капель и 3 капель образца от продолжительности горения разряда

На диаграмме видно, что значение интенсивности спектральной линии Cr при нанесении 2 капель образца на торец электрода близко к показателю в холостой пробе, но для 3 капель детектирование данных элементов в пробе становится возможным.

Однако при концентрировании весомое влияние оказывает содержащийся в образце в значительных количествах сахар, который при испарении капель с торца электрода приводит к образованию сахарной пленки на углеродной поверхности (рисунок 11). Данный процесс крайне не желателен, так как он провоцирует неравномерность процесса испарения и возбуждения атомов, что нарушает правильность детектирования и приводит к заниженным результатам. Экспериментально было установлено, что данное обстоятельство позволяет наносить не более 3 капель образца сока.



Рисунок 11. Внешний вид графитового электрода с сахарной пленкой (слева) и без нее (справа)

Таким образом, было определено, что предпочтительным количеством наносимых капель является то их максимальное число, при котором образование сахарной пленки не происходит или происходит в незначительной степени – 3 капли образца для яблочного сока и апельсинового соков, 2 – для вишневого сока.

3.3. Проверка отсутствия матричного влияния при анализе методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии

Соки являются биологическим объектом, имеющим сложную матрицу. Ее влияние зачастую негативно сказывается на ходе анализа. Одним из таких матричных эффектов является невозможность проведения количественного определения на основе градуировочных зависимостей, построенных с использованием стандартных водных растворов определяемых элементов. Это связано с тем, что преобладающее

количество органических веществ в соке в наибольшей степени определяет остаточное количество энергии, затраченное на возбуждение атомов определяемых элементов пробы. Непостоянство содержания матричных веществ в образцах сока приводит к плохой воспроизводимости параметров дугового разряда, и, следовательно, к изменениям степени атомизации образца.

В качестве параметра, который позволил бы проверить возможность использования водных стандартных растворов, было выбрано значение температуры плазмы, образующейся под действием дугового разряда на сухой остаток стандартных водных растворов в количестве 3 капель (по 10 мкл каждая) на электрод и на образец апельсинового сока в количестве 1, 2 и 3 капель (по 10 мкл каждая) соответственно. Выбор температуры плазмы обусловлен тем, что данная характеристика позволяет оценить воспроизводимость параметров дугового разряда при использовании водных растворов и растворов со сложной матрицей, и, в случае схожести температур, установить тем самым отсутствие матричного влияния образца.

Определение температуры плазмы в условия локального термодинамического равновесия возможно произвести, измерив интенсивность какой-либо из излучаемых плазмой спектральных линий по следующей формуле [54]:

$$I_{ki} = N_0 \cdot (g_k / g_0) \cdot A_{ki} h \nu_{ki} \cdot e^{-E_k / kT}$$

где величины N_0 , g_k , g_0 , A_{ki} , h , ν_{ki} , E_k берутся соответственно для переходов в атоме или ионе.

A_{ki} – вероятность спонтанного перехода

I_{ki} – интенсивность излучения

ν_{ki} – частота спектральной линии

h – постоянная Планка

T – температура

k – постоянная Больцмана

g_k – статистический вес возбужденного состояния

g_0 – статистический вес основного состояния

N_0 – заселенность основного состояния

E_k – энергия возбужденного состояния, отсчитываемая от нулевого уровня

Если заселенности всех этих уровней удовлетворяют распределению Больцмана с одной и той же температурой возбуждения T то, записав предыдущее выражение для двух линий и комбинируя их, получим отношение в виде.

$$I_{ki}/I_{lm} = (A_{ki}/A_{lm}) \cdot (g_k/g_l) \cdot (\lambda_{lm}/\lambda_{ki}) \cdot e^{-(E_k-E_l)/kT}$$

На практике для повышения точности и надежности определения температуры T обычно проводят измерения не для двух, а для большего числа линий с различными ΔE и обработку выполняют графически на основе следующего уравнения.

$$\lg(I_{ki}/I_{lm}) = \lg[A_{ki}g_k\lambda_{lm}/(A_{lm}g_l\lambda_{ki})] - 5040 \cdot (E_k - E_l)/T$$

где k – нижележащий электронный уровень

l – вышележащий электронный уровень

Температура плазмы T входит в состав углового коэффициента z данного графика. После несложных математических преобразований ее вычисление можно осуществить по следующей формуле.

$$E_k - E_l = z \cdot [\lg(k) - \lg(l)]$$

$$z = -T/5040$$

Для расчета значений температуры были выбраны 27 зарегистрированных в спектре линий Fe с определенными длинами волн λ . Выбор Fe обусловлен тем, что данный элемент является наиболее изученным – для него наиболее точно измерены длины волн спектральных линий, а также с большой точностью рассчитаны значения энергий электронных переходов. Для каждой спектральной линии Fe при помощи справочных баз данных [55] были определены энергии соответствующих им электронных уровней E , а также произведение статистического веса и вероятности спонтанного перехода gA . На основе полученных значений интенсивностей и справочных данных для каждой последовательной комбинации двух линий была построена зависимость разности энергий соответствующих им электронных уровней от разности $\lg((I^*\lambda)/gA)$ данных уровней. Полученные зависимости были объединены в одну общую для каждого из параллельных измерений. Пример такой зависимости приведен на рисунке 10.

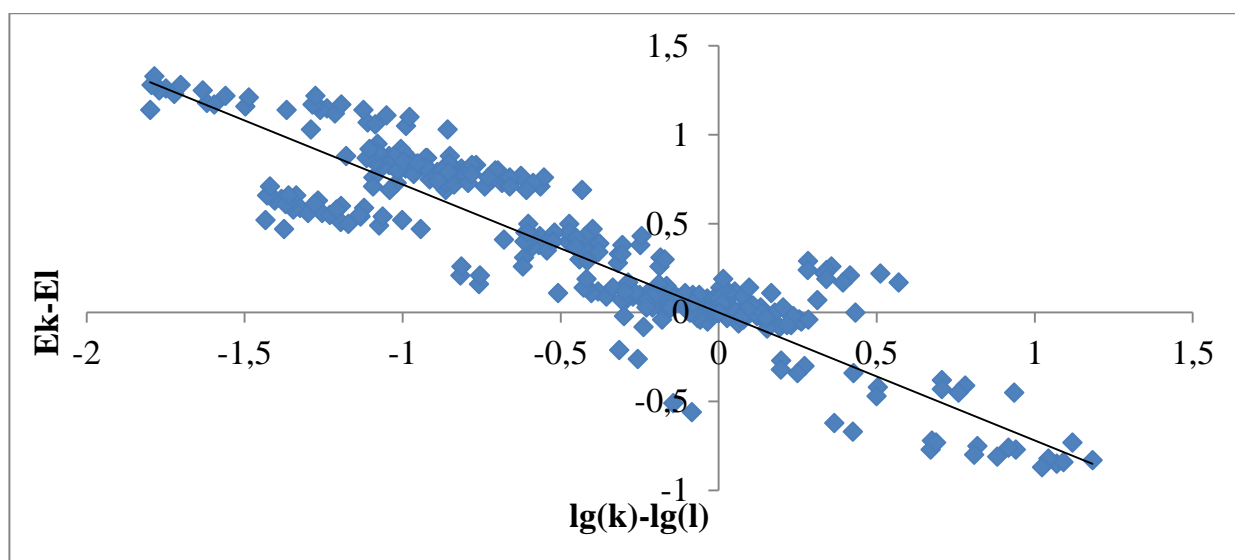


Рисунок 10. Зависимость разности энергий электронных уровней от разности их $\lg((I*\lambda)/gA)$

Значения температуры плазмы, рассчитанные на основе данных, полученных при проведении 9 параллельных измерений для каждой пробы, приведены в таблице 18.

Таблица 18. Значения температуры плазмы, полученные при анализе стандартных водных растворов и апельсинового сока

Образец/Количество капель	T, K
Апельсиновый сок/1 капля	4300 ± 300
Апельсиновый сок/2 капли	4300 ± 200
Апельсиновый сок/3 капли	4200 ± 200
Стандартный раствор/3 капли	4300 ± 200

На основе полученных данных сделан вывод, что значения T для стандартного водного раствора и для различных объемов образца сока различаются незначительно. Это позволило говорить об отсутствии матричного влияния образца на проведение количественного анализа образца по методу градуировочной зависимости на основе водных растворов.

Также проверка отсутствия матричного влияния осуществлялась путем проведения опыта, в ходе которого на электрод наносилось различное количество капель образца – 1 капля и 3 капли (по 10 мкл каждая) для определения наличия или

отсутствия влияния избыточного содержания органических компонентов в плазме дугового разряда на пропорциональность увеличения интенсивности спектральных линий определяемых элементов, как это было сделано в [56]. Таким образом, в случае отсутствия матричного влияния значения концентраций аналитов в образце сока для различного числа нанесенных капель (таблица 19) должны удовлетворительно согласовываться.

С той же целью использовался метод добавок, применение которого обусловлено малыми содержаниями некоторых элементов в соках, что делает невозможным их определение при нанесении на электрод меньшего количества образца. В результате использования метода стандартных добавок рассчитанное значение концентрации элемента после внесения добавки стандартного раствора должно согласовываться с практически полученным значением (таблица 20). Для проведения данного анализа на основе стандартного многоэлементного раствора ICP multi-element standard solution IV готовился раствор добавки концентрацией 4 мг/л, после чего 10 мкл полученного раствора вносилось в 1 мл сока посредством микрошприца.

Подтверждение незначимости расхождений двух серий анализа производилось посредством расчета критерия Стьюдента t и его сравнения со справочным значением критического значения t -критерия, которое составило 2,26 для двух серий из 6 параллельных.

$$t = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

где x_1 и x_2 – средние значения каждой выборки,

S_1 и S_2 – стандартное отклонение каждой серии,

n_1 и n_2 – количество измерений в каждой серии.

Таблица 19. Средние значения концентраций элементов (в мг/л) в соке, полученные при нанесении различного объема пробы

Элемент	Объем пробы, мкл		<i>t</i>
	30 мкл	10 мкл	
В	6,8 ± 1,0	9,6 ± 1,4	2,09
Са	38 ± 6	39 ± 6	0,34
Fe	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,05
Mg	20 ± 3	22 ± 2	1,8
Mn	0,28 ± 0,04	0,28 ± 0,04	0,24
Р	31 ± 5	32 ± 4	0,28

Таблица 20. Концентрации *C* элементов (в мг/л) в соке по методу стандартной добавки

Элемент	<i>C</i> без добавки	<i>C</i> добавки	<i>C</i> пробы с добавкой	<i>t</i>
Cr	0,0090 ± 0,0014	0,025	0,036 ± 0,005	1,20

Результаты определения концентраций элементов в соках при изучении матричного влияния образца, приведенные в таблицах 19 и 20, удовлетворительно согласуются между собой для В, Са, Р, Fe, Mg, Mn и Cr. Это подтверждает отсутствие влияния органических компонентов сока на результаты количественного определения, а также говорит о возможности уменьшения ПО посредством нанесения большего количества пробы на электрод.

3.4. Определение влияния спектрального буфера на анализ методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии

Согласно [57], определение Na в соках методом AAS стоит производить с использованием спектрального буферного раствора Cs для подавления процессов ионизации атомов аналита с целью получения корректного сигнала интенсивности аналитической линии. Использование данного буфера при работе F-AES также имеет смысл, так как в обоих методах буфер выполняет одну и ту же роль. В данной работе

были построены градуировочные зависимости на основе растворов Na с использованием спектрального буфера с концентрацией ионов Cs 4 г/л (согласно [57]) и без него (рисунки 13 и 14). Для приготовления буферного раствора использовался его головной раствор с концентрацией 80 г/л, который готовился путем растворения 9,81 г Cs₂CO₃ (ОСЧ, Новосибирский завод редких металлов, Новосибирск, Россия) в 100 мл деионизированной воды. После чего 5 мл головного раствора помещались в колбу на 100 мл вместе с аликвотой раствора NaCl и доводились до метки деионизированной водой.

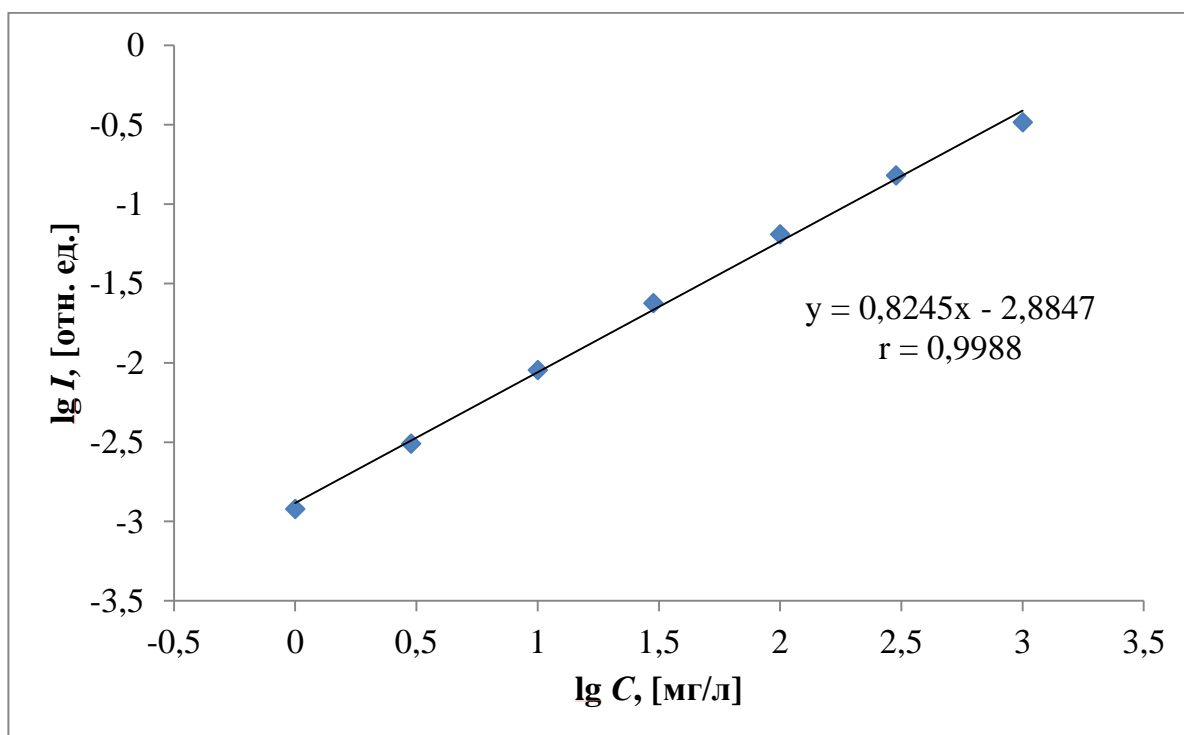


Рисунок 13. Градуировочная зависимость $\lg I$ спектральной линии Na от $\lg C$ его стандартных водных растворов без использования буферного раствора

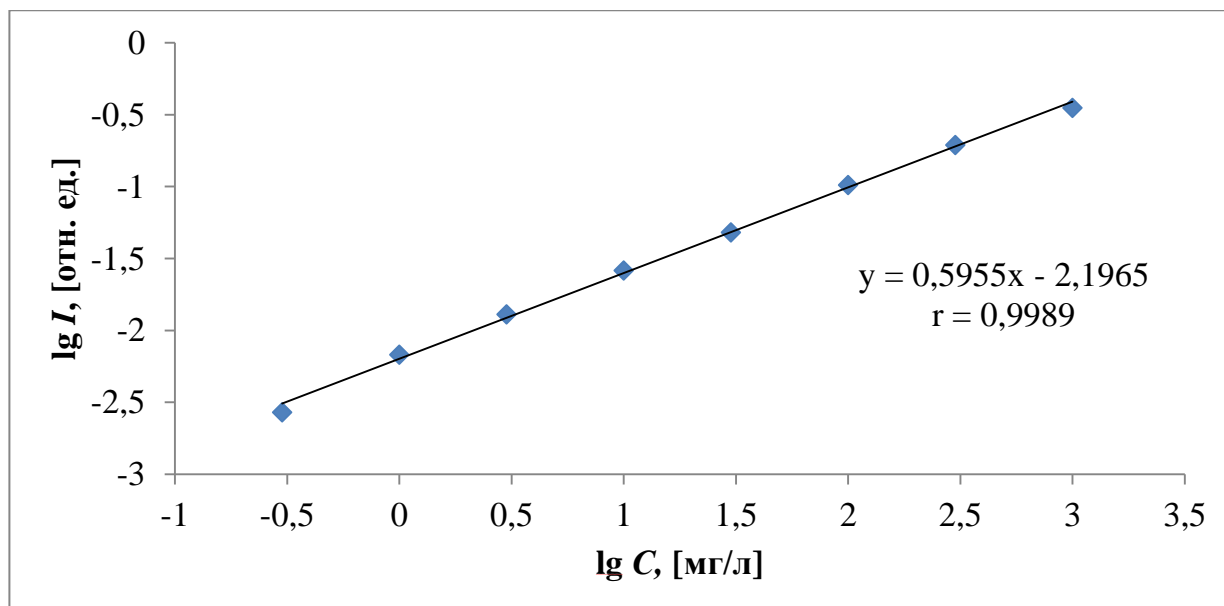


Рисунок 14. Градуировочная зависимость $\lg I$ спектральной линии Na от $\lg C$ его стандартных водных растворов при использовании Cs – спектрального буфера

На основании полученных зависимостей установлено, что больший диапазон линейности наблюдается в случае построения градуировочной зависимости на основе растворов Na со спектральным буфером (0,3 мг/л – 1 г/л). В случае неиспользования буферного раствора величина линейного диапазона уменьшилась (1 мг/л – 1 г/л). Также было определено, что предел определения при работе методом градуировочных зависимостей с градуировочными растворами, содержащими Cs – буфер, составил 0,3 мг/л, а без буфера – 1 мг/л. Результаты эксперимента позволили утверждать, что использование спектрального Cs-буфера является предпочтительным в силу большей чувствительности метода.

3.5. Изучение воспроизводимости градуировочных зависимостей при анализе методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии

В ходе работы была изучена воспроизводимость градуировочных зависимостей с целью оценки возможности осуществления повторного использования градуировочных растворов для уменьшения продолжительности анализа посредством исключения стадии приготовления серии данных растворов, а также возможности использования зависимостей, построенных ранее. Для изучения воспроизводимости водные растворы Na, содержащие Cs – буфер, хранились на протяжении двух дней в

стеклянной посуде при комнатной температуре, после чего подвергались анализу методом пламенной фотометрии (рисунок 15).

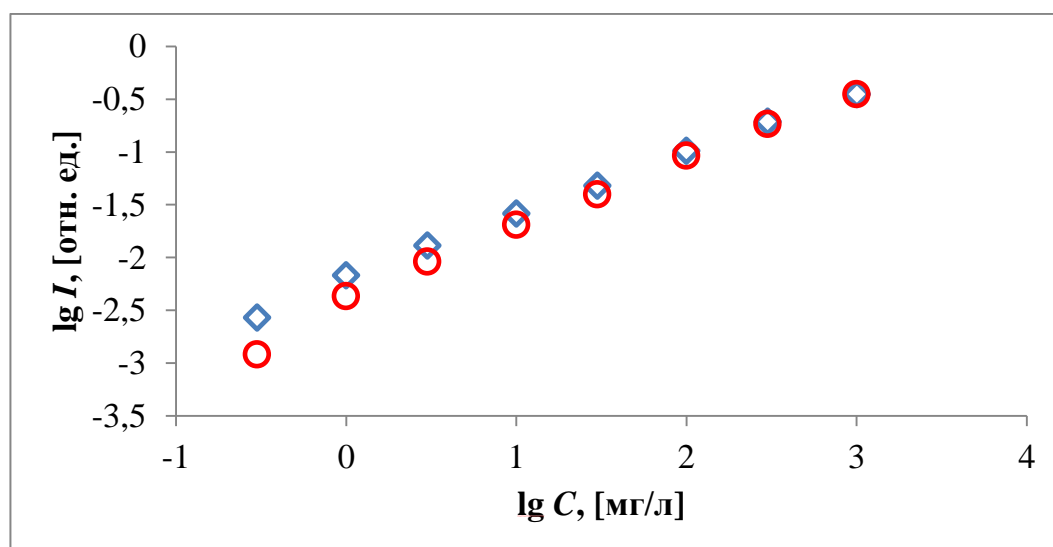


Рисунок 15. Градуировочная зависимость $\lg I$ спектральных линий стандартных водных растворов ионов натрия в смеси с Cs - буферным раствором от $\lg C$ непосредственно после приготовления растворов (\diamond) и 2 дня спустя (\circ)

По результатам анализа установлено, что полученные градуировочные зависимости имеют идентичный диапазон линейности – 0,3 мг/л – 1 г/л, однако в растворах с концентрацией Na меньше 100 мг/л наблюдается уменьшение интенсивности излучения по прошествии 2 дней, что, вероятно, связано с сорбцией аналита посудой. Для растворов с концентрацией 100 мг/л и больше наблюдалось удовлетворительное воспроизведение градуировочной зависимости. Полученные результаты позволили утверждать, что в течение нескольких дней возможно повторное использование градуировочных растворов с концентрацией Na 100 мг/л и больше в виду удовлетворительной воспроизводимости полученных зависимостей.

3.6. Выбор степени разбавления образцов сока для анализа методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии

Для установления факта наличия или отсутствия матричного влияния сока на результаты анализа методом F-AES было применено разбавление образца, так в случае отсутствия определенной зависимости концентрации элемента в соке от степени разбавления образца можно было бы сделать вывод об отсутствии

матричного влияния. Для анализа исходная проба была разбавлена деионизированной водой в 2, 5, 10, 20, 50 и 100 раз. Для этого необходимая аликвота сока помещалась в колбу на 100 мл, к ней прибавлялось 5 мл буферного раствора Cs с концентрацией 80 г/л, после чего раствор доводился до метки деионизированной водой. Серия полученных растворов анализировалась на основе предварительно построенной градуировочной зависимости. По результатам определения содержания Na в разбавленных растворах были рассчитаны значения его концентраций в неразбавленном соке и построена зависимость содержания металла от кратности разбавления образца (рисунок 16).

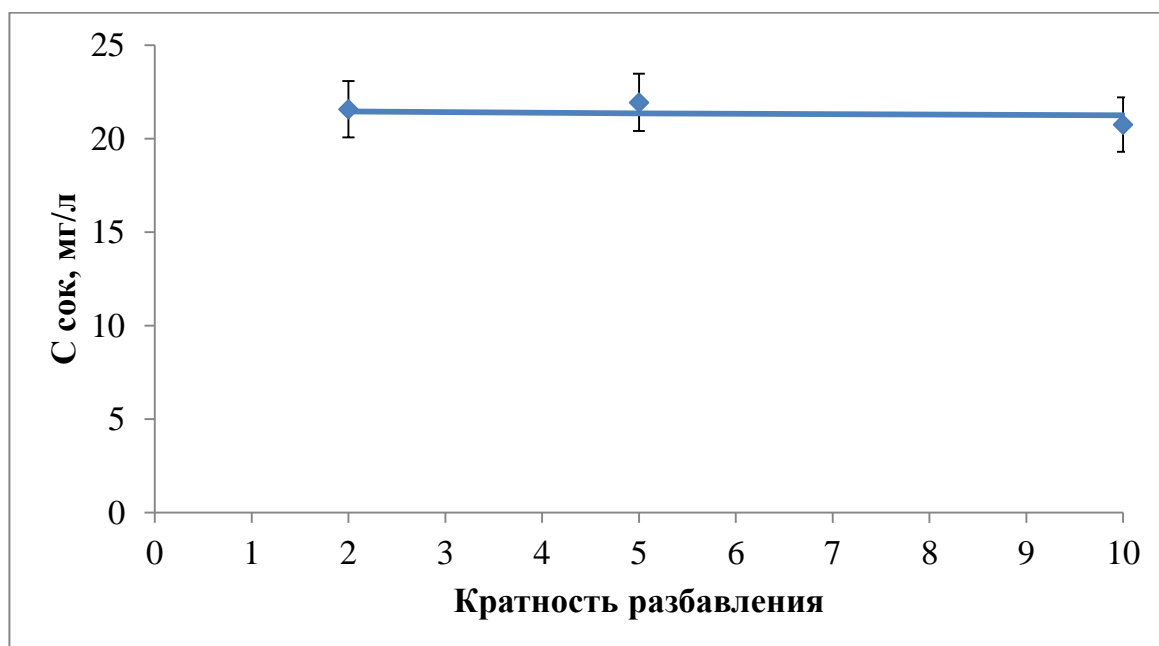


Рисунок 16. Зависимость концентрации Na в соке от кратности разбавления образца

Полученный в результате анализа график демонстрирует постоянство значений концентрации Na в соке при разбавлении пробы в 2, 5 и 10 раз, что говорит об отсутствии матричного влияния при данных степенях разбавления. При разбавлении образца в 20 и более раз интенсивность спектральной линии Na была близка к интенсивности данной линии в холостой пробе. По результатам опыта был сделан вывод, что наблюдаемая тенденция позволяет говорить об отсутствии матричного влияния пробы на ход анализа методом F-AES при ее минимальном разбавлении.

3.7. Оптимизированные условия методики анализа

В ходе работы была разработана следующая методика проведения анализа образцов сока на содержание макро- и микроэлементов методами дуговой AES и F-AES. Анализ образца сока, заранее приобретенного в торговых сетях, производился сразу после вскрытия упаковки с последующим перемешиванием сока встряхиванием, отбором пробы путем переливания из коммерческой тары в пластиковые пробирки [58], которые мылись по общим правилам.

Затем при анализе посредством метода дуговой AES на торец электрода наносилось 3 капли образца (по 10 мкл каждая) при анализе яблочного и апельсинового соков и по 2 капли образца (по 10 мкл каждая) при анализе вишневого сока. Производилось 6 параллельных измерений. Для определения содержания Na методом F-AES к 50 мл исследуемой пробы, помещенным в колбу на 100 мл, добавлялось 5 мл головного раствора буфера с концентрацией 80 г/л, после чего раствор доводился деионизированной водой до метки. По зарегистрированным спектрам анализируемых проб определялась интенсивность спектральных линий в программах АТОМ (для дуговой AES) и WizAard (для F-AES), из которой вычиталась их интенсивность в холостой пробе, после чего рассчитывалась концентрация элементов.

3.8. Анализ серии образцов сока

В данной работе по приведенной выше методике был произведен анализ 10 образцов яблочных соков разных марок, а также одного образца вишневого и апельсинового соков для осуществления сравнительного анализа соков с различными вкусами (таблица 21).

Таблица 21. Концентрации элементов (в мг/л) в образцах соков

Вкус	Марка	Элемент			
		Na	P	Mg	Cr
Яблочный	J7	–*	150 ± 20	47 ± 7	0,29 ± 0,04
	Добрый 1	21,6 ± 1,3	26 ± 4	4,9 ± 0,7	0,0094 ± 0,0014
	Добрый 2	–	150 ± 20	58 ± 9	0,19 ± 0,03
	Лента	–	160 ± 20	57 ± 9	0,21 ± 0,03
	Любимый	–	12,4 ± 1,9	1,7 ± 0,3	0,0058 ± 0,0009
	Моя семья	–	9,0 ± 1,3	1,4 ± 0,2	0,0090 ± 0,0014
	Сады придонья	–	30 ± 4	6,3 ± 1,0	0,035 ± 0,005
	Сочный фрукт	–	25 ± 4	4,5 ± 0,7	0,0062 ± 0,0009
	Фруктовый сад 1	–	17 ± 2	1,9 ± 0,3	0,0076 ± 0,0011
	Фруктовый сад 2	–	127 ± 19	66 ± 10	0,39 ± 0,06
	Я	–	140 ± 20	53 ± 8	0,14 ± 0,02
	365 дней	–	102 ± 15	32 ± 5	0,078 ± 0,011
Вишневый	Добрый	–	36 ± 5	14 ± 2	0,072 ± 0,011
Апельсиновый	Добрый	–	114 ± 17	30 ± 5	0,86 ± 0,13

–* не определялось для данной марки

Таблица 21. Концентрации элементов (в мг/л) в образцах соков (продолжение)

Вкус	Марка	Элемент			
		Fe	Mn	B	Ca
Яблочный	Ј7	2,5 ± 0,4	0,71 ± 0,11	2,4 ± 0,4	26 ± 4
	Добрый 1	0,14 ± 0,02	0,056 ± 0,008	1,07 ± 0,16	1,9 ± 0,3
	Добрый 2	1,7 ± 0,3	0,74 ± 0,11	2,6 ± 0,4	49 ± 7
	Лента	1,3 ± 0,2	0,63 ± 0,09	3,0 ± 0,4	41 ± 6
	Любимый	0,090 ± 0,013	0,021 ± 0,003	0,56 ± 0,08	0,42 ± 0,06
	Моя семья	0,14 ± 0,02	0,012 ± 0,002	0,73 ± 0,11	0,36 ± 0,05
	Сады придонья	0,17 ± 0,03	0,064 ± 0,010	1,5 ± 0,2	2,5 ± 0,4
	Сочный фрукт	0,15 ± 0,02	0,051 ± 0,008	0,79 ± 0,11	2,3 ± 0,3
	Фруктовый сад 1	0,093 ± 0,014	0,019 ± 0,003	0,63 ± 0,09	0,70 ± 0,10
	Фруктовый сад 2	1,9 ± 0,3	0,72 ± 0,11	4,1 ± 0,6	79 ± 12
	Я	1,6 ± 0,2	0,79 ± 0,12	2,5 ± 0,4	44 ± 7
	365 дней	1,4 ± 0,2	0,40 ± 0,06	1,7 ± 0,3	25 ± 4
	Вишневый	Добрый	0,28 ± 0,04	0,101 ± 0,015	0,16 ± 0,03
Апельсиновый	Добрый	3,6 ± 0,5	0,35 ± 0,05	0,64 ± 0,10	13 ± 2

Таблица 21. Концентрации элементов (в мг/л) в образцах соков (продолжение)

Вкус	Марка	Элемент		
		Al	Ni	Pb
Яблочный	J7	$2,1 \pm 0,3$	$0,27 \pm 0,04$	$0,67 \pm 0,10$
	Добрый 1	$0,018 \pm 0,003$	$0,0026 \pm 0,0004$	$0,16 \pm 0,03$
	Добрый 2	$1,6 \pm 0,2$	$0,20 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,07$
	Лента	$1,05 \pm 0,16$	$0,18 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,08$
	Любимый	$0,0044 \pm 0,0007$	$0,0129 \pm 0,0019$	$< 0,02$
	Моя семья	$0,059 \pm 0,009$	$2,3 \pm 0,4$	$< 0,02$
	Сады придонья	$0,022 \pm 0,003$	$0,0025 \pm 0,0004$	$< 0,02$
	Сочный фрукт	$0,0118 \pm 0,0018$	$0,0022 \pm 0,0003$	$< 0,02$
	Фруктовый сад 1	$0,014 \pm 0,002$	$< 0,0007$	$< 0,02$
	Фруктовый сад 2	$1,17 \pm 0,18$	$0,21 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,10$
	Я	$1,4 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,08$
	365 дней	$3,7 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,11$
Вишневый	Добрый	$0,89 \pm 0,13$	$< 0,004$	$< 0,03$
Апельсиновый	Добрый	$0,37 \pm 0,06$	$0,13 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,07$

Полученные результаты определения концентраций элементов в образцах соков были сопоставлены со значениями, приведенными в литературе (таблицы 22-24), на основании чего было установлено, что большинство приведенных данных находится в удовлетворительном согласии. Значительных различий в элементном составе соков в зависимости от производителя выявлено не было. В случае различных вкусовых качеств соков были установлены большие количества Cr и Fe в образце апельсинового сока по сравнению с прочими.

Таблица 22. Концентрации элементов в образцах яблочного сока и литературные значения (в мг/л)

Элемент	Полученные данные	Литературные данные [22-24, 59, 60]
Al	0,0118-3,7	< 0,83
B	0,56-4,1	—
Ca	0,36 – 49	3-347
Cr	0,0058-0,39	0,00052-0,145
Fe	0,090-2,5	0,0151-2,58
Mg	1,4-66	12-349
Mn	0,012-0,79	0,0701-1,14
Na	21,6 ± 1,3	0,5-324
Ni	< 0,0007-2,3	0,492-1,34
P	9,0-160	5,33-132
Pb	< 0,02-0,76	< 0,67

Таблица 23. Концентрации элементов в образцах вишневого сока и литературные значения (в мг/л)

Элемент	Полученные данные	Литературные данные [12, 60, 61]
Al	0,89 ± 0,13	—
B	0,16 ± 0,03	1,32-2,04
Ca	2,8 ± 0,4	19,3-323
Cr	0,072 ± 0,011	—
Fe	0,28 ± 0,04	0,48-3,60
Mg	14 ± 2	25,9-142
Mn	0,101 ± 0,015	0,16-0,53
Ni	< 0,004	0,03-0,08
P	36 ± 5	61,1-122
Pb	< 0,03	< 0,002

Таблица 24. Концентрации элементов в образцах апельсинового сока и литературные значения (в мг/л)

Элемент	Полученные данные	Литературные данные [12, 32, 60, 62]
Al	$0,37 \pm 0,06$	0,0004-18,34
B	$0,64 \pm 0,10$	0,57-3,3
Ca	13 ± 2	12,8-711
Cr	$0,86 \pm 0,13$	—
Fe	$3,6 \pm 0,5$	0,008-16,4
Mg	30 ± 5	7,48-208
Mn	$0,35 \pm 0,05$	0,03-0,56
Na	—	0,58-206
Ni	$0,13 \pm 0,02$	< 0,10
P	114 ± 17	8,91-273
Pb	$0,44 \pm 0,07$	< 0,25

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выпускной квалификационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Зафиксировано отсутствие возможности хранения образцов сока без деградации пробы, анализ возможен только непосредственно после вскрытия тары;

2. Подтверждена возможность увеличения объема пробы до 30 мкл для снижения пределов обнаружения метода дуговой АЭС, что позволяет определять элементы на уровне ПДК; показано отсутствие матричного влияния на результаты анализа без кислотной минерализации образцов сока при использовании водных стандартных растворов;

3. Выявлено увеличение линейного диапазона градуировочной зависимости и снижение предела обнаружения Na методом пламенной АЭС при использовании спектрального буфера на основе Cs; показано отсутствие матричного влияния на результаты анализа без кислотной минерализации образцов сока при использовании водных стандартных растворов;

4. Установлено удовлетворительное воспроизведение градуировочной зависимости при определении Na для растворов с концентрацией 100 мг/л и больше методом F-AES;

5. Разработанные способы использованы для анализа серии образцов сока, полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынок сока России – анализ, реальное положение дел и основные тенденции развития // В производство – журнал бизнес идей. Россия. 2013.
2. О. Андрейченко. Из березки, из рябины, из ракиты под окном // Российский продовольственный рынок. 2014, № 7, с. 147.
3. А. Какушкин. В самом соку: 80% российской переработки фруктов приходится на производство соковой продукции // Агроинвестор. 2016, № 3, с. 98.
4. ТР ТС 023/2011 Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей. 2011.
5. ГОСТ Р 50419-92. Фрукты и овощи. Физические условия хранения в охлаждаемых складских помещениях. Определения понятий и измерения. 1994.
6. ГОСТ 32101-2013 Консервы. Продукция соковая. Соки фруктовые прямого отжима. Общие технические условия. 2014.
7. ГОСТ 32920-2014 Продукция соковая. Соки и нектары для питания детей раннего возраста. Общие технические условия. 2016.
8. Seong-Hee Ko, Seong-Won Choi. Comparison of the antioxidant activities of nine different fruits in human plasma // Journal of medicinal food. 2005, v. 8, is. 1, p. 41-46.
9. СанПиН 2.3.2.1078-01. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. 2001 г.
10. A. Escarpa, M. C. Gonzalez. High-performance liquid chromatography with diode-array detection for the determination of phenolic compounds in peel and pulp from different apple varieties // Journal of Chromatography A. 1998, v. 823, is. 1-2, p. 331-337.
11. Principles of Food Chemistry/ J.M. de Man. – Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc., 1999.
12. M. Harmankaya, S. Gezgin, M. M. Özcan. Comparative evaluation of some macro- and micro-element and heavy metal contents in commercial fruit juices // Environmental Monitoring and Assessment. 2012. v. 184, is. 9, p. 5415-5420
13. S. T. Dantas, B. Soares. Corrosion in Aluminium Cans with Grape Juice – Influence of Mechanical Damage // Packaging technology and science. 2014, v. 27, is. 6, p. 449-456.

14. A. Peter, L. Mihaly-Cozmuta. Testing the preservation activity of Ag-TiO₂-Fe and TiO₂ composites included in the polyethylene during orange juice storage // Food process engineering. 2014, v. 37, is. 6, p. 596-608.
15. Khaw Hui Wern, H. Haron, Chan Boon Keng. Comparison of total phenolic contents (TPC) and antioxidant activities of fresh fruit juices, commercial 100% fruit juices and fruit drinks // Sains Malaysiana. 2016, v. 45, is. 9, p. 1319-1327.
16. M. E. Karadzic, Z. Jacimovic, D. Durovic, T. Vasiljevic, M. Kosovic. Determination of Pesticides and Heavy Metals in Home-made and Commercial Fruit Juices in the Montenegro Area // Journal of Environmental Protection and Ecology. 2014, v. 15, is. 1, p. 93-100.
17. ГОСТ 32103-2013. Соки фруктовые и фруктово-овощные восстановленные. Общие технические условия. 2014.
18. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования / М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова, В.И. Титова // М.: ВВГАС, 2005. – 165 с.
19. Методические рекомендации 2.3.1.2432-08. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. 2008.
20. Commission regulation (EC) No 1881/2006 // Official Journal of the European Union. 2006, v.364, is. 5.
21. А. Московец, Д. Волков, М. Проскурин. Определение тяжелых металлов в яблочных соках без разложения // Аналитические решения. Markets and Applications Programs. Agilent Technologies, Inc. 2014
22. I. Juranovic Cindric, M, Zeiner, M. Kroppl, G. Stinger. Comparison of sample preparation methods for the ICP-AES determination of minor and major elements in clarified apple juices // Microchemical journal. 2011, v. 99, is. 2, p. 364-369.
23. A. Szymczycha-Madeja, M. Welna. Evaluation of a simple and fast method for the multi-elemental analysis in commercial fruit juice samples using atomic emission spectrometry // Food chemistry. 2013, v. 141, is. 4, p. 3466-3472.
24. K. Bizjak Bat, K. Eler, D. Mazej. Isotopic and elemental characterisation of Slovenian apple juice according to geographical origin: Preliminary results // Food chemistry. 2016, v. 203, p. 86-94.

25. L. Kekedy-Nagy, A. R. Zsigmond, E. A. Cordos. Quantification of the rubidium in beverage products micro samples by platinum-wire loop in flame atomization atomic emission spectrometry // *Acta chimica slovenica*. 2010, v. 57, p. 912-915.
26. B. Gomez-Nieto, M. J. Gismera. Determination of essential elements in beverages, herbal infusions and dietary supplements using a new straightforward sequential approach based on flame atomic absorption spectrometry // *Food chemistry*. 2017, v. 219, p. 69-75.
27. F. Lopez, C. Cabrera. Aluminium content of drinking waters, fruit juices and soft drinks: contribution to dietary intake // *Science of the total environment*. 2002, v. 292, is. 3, p. 205-213.
28. F. Lo Coco, P. Monotti. Determination of cadmium and lead in fruit juices by stripping chronopotentiometry and comparison of two sample pretreatment procedures // *Food control*. 2006, v. 17, is. 12, p. 966-970.
29. ГОСТ ISO 22036-2014. Качество почвы. Определение микроэлементов в экстрактах почвы с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС). 2015.
30. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
31. Определение химических параметров в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: Методические указания // М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 56 с.
32. W. A. Simpkins, H. Louie. Trace elements in Australian orange juice and other products // *Food chemistry*. 2000, v. 71, is. 4, p. 423-433.
33. Аналитическая химия. Т.2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / Под редакцией Москвина Л.Н // М.: Академия, 2008. – 304 с.
34. Основы аналитической химии. Т.2. Методы химического анализа: учеб. для вузов / Под редакцией Золотова Ю.А. // М.: Высшая школа, 1996. – 461 с.
35. N. Jalbani, F. Ahmed. Determination of essential elements (Cu, Fe and Zn) in juices of commercially available in Pakistan // *Food and chemical toxicology*. 2010, v. 48, is. 10, p. 2737-2740.

36. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс, Перевод с польского Б. Я. Каплан // М.: Мир, 1974. – 552 с.
37. V. Nour, I. Trandafir, M. E. Ionica. Methods validation for determination of lead, cadmium and tin in fruit juices by means of graphite Furnace atomic absorption spectrometry // Journal of environmental protection and ecology. 2011, v. 12, is. 4A, p. 2046-2055.
38. А.И. Дробышев, С.С. Савинов. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015, т. 81, № 1 (II), с. 142-145.
39. С.С. Савинов, А.А. Анисимов, А.И. Дробышев. Проблемы и оптимизация отбора образцов, их хранения и пробоподготовки при определении микроэлементного состава слюны человека // Журнал аналитической химии. 2016, т. 71, № 10, с. 1063-1068.
40. Источник возбуждения спектров ИВС-28. Техническое описание и инструкция по эксплуатации // М., 1979. – 52 с.
41. В.А. Лабусов, Д.О. Селюнин, И.А. Зарубин. Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС. Средство измерения для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2011, т. 5, № 1.
42. Патент Российской Федерации No 2126986. Оптический растровый конденсор и оптическое изделие с растровым конденсором. 1999.
43. В.А. Лабусов, А.Н. Путьмаков и др. Новый многоканальный спектрометр для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190-450 нм // Аналитика и контроль. 2005, т. 9, № 2, с. 135-140.
44. В.Г. Гаранин, О.А. Неклюдов и др. «Атом» - программное обеспечение анализатора МАЭС // Аналитика и контроль. 2005, т. 9, № 2, с. 116-124.
45. Атомный спектральный анализ. Учебно-методическое пособие к выполнению лабораторных работ по учебной дисциплине / А.И. Дробышев, С.С. Савинов // СПб.: Свое издательство, 2015. – 86 с.
46. О.И. Емелина. Новые аналитические возможности атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником // Диссертация канд. хим. наук. СПб., 1996. – 125 с.

47. Основы атомного спектрального анализа: Учеб. Пособие / Дробышев А.И. – 2-е изд. // М.: Изд-во С.-Петерб. Ун-та, 2005. – 200 с.
48. Атомно-абсорбционный спектрофотометр Shimadzu серии AA-7000. Инструкция пользователя. – М., 2008. – 392 с.
49. Метрология, стандартизация и технические измерения: методические указания к лабораторной работе для студентов специальности 210104 дневной формы обучения/ НГТУ имени Р.Е.Алексеева; сост.: Г.М. Мочалов, А.В. Воротынец. // Н.Новгород, 2013. – 22 с.
50. Методы разложения в аналитической химии. Р. Бок / пер. с англ.: А.И. Бусеева, Н.В. Трофимова // М.: 1984. – 432 с.
51. С.С. Савинов, А.И. Дробышев. Возможности атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра в анализе жидких объектов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: физика, химия. 2013, № 3, с. 98-102.
52. С.С. Савинов. Новые возможности дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии для прямого анализа жидких биопроб // Диссертация канд. хим. наук. СПб., 2014. – 166 с.
53. А.И. Дробышев, О.И. Емелина. Анализ вод и растворов атомно-эмиссионным методом на квантометре МФС-8 // Журнал аналитической химии. 1999, т. 54, № 12, с. 1300-1303.
54. Практикум по курсу физика плазмы. А.В. Вуколов // М.: Изд-во Политехнический ун-т, 2008. – 29 с.
55. Atomic spectra database. National institute of standards and technology (NIST).
56. А.И. Дробышев, Н.А. Рядчикова, С.С. Савинов. Атомно-эмиссионный анализ волос человека на содержание микроэлементов // Журнал аналитической химии. 2016, т. 71, № 7, с. 745-750.
57. ГОСТ Р 51429-99. Соки фруктовые и овощные. Метод определения содержания натрия, калия, кальция и магния с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии. 2001.
58. ГОСТ 26671-85 (СТ СЭВ 4233-83) Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясо-растительные. Подготовка проб для лабораторных анализов. 1986.

59. D.A. Magdas, A. Dehelean. Isotopic and elemental determination in some Romanian apple fruit juices // The scientific world journal. 2012, v. 2012, p. 7.

60. A. Szymczycha-Madeja, M. Welna. Developments and strategies in the spectrochemical elemental analysis of fruit juices // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2014, v. 55, p. 68-80.

61. A. Dehelean, D.A. Magdas. Quality assessment of some commercial Romanian juices // Romanian reports in physics. 2016, v. 68, is. 2, p. 746-759.

62. G.R. Schmutzer, A. Dehelean. Determination of stable isotopes, minerals and volatile organic compounds in Romanian orange juice // Analytical letters. 2016, v. 49, is. 16, p. 2644-2658.