

## Бібліографічні посилання

1. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии / Д. Корбридж. – М., 1982. – 680 с.
2. Трохименко О.М. Спектрофотометрическое определение P(V) в виде ассоциата молибдофосфата с бриллиантовым зеленым / О.М. Трохименко, Т.В. Сотник, Б.И. Набиванец // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 68. – С. 87-105.
3. Трохименко О.М. Сорбция желтых молибдофосфорных гетерополикомплексов на ППУ / О.М. Трохименко, Т.В. Сотник, Б.И. Набиванец // Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69, № 2. – С. 215-218.
4. Abbas M.N. Diffuse reflectance spectroscopic determination of phosphate with applications of chromaticity coordinates and color temperature. // Anal.Sci. – 2003. – V. 19, № 9. – P. 1303-1308.
5. Estela J.M. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview / J.M. Estela, V. Cerda // Talanta. – 2005. – V. 66, № 2. – P. 307-331.
6. Karl D.M. MAGIC: a sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments / D.M. Karl, G. Tien // Limnol. Oceanogr. – 1992. – V. 37. – P. 105-116.
7. Murphy J. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters / J. Murphy, J.P. Riley // Anal. Chim. Acta – 1962. – V. 27. – P. 31-36.
8. Nagai M. Sensitive spectrophotometric determination of P(V) using silica-gel collectors / M. Nagai, M. Sugiyama, T. Hori // Anal. Sci. – V. 20. – P. 341-344.

Надійшла до редколегії 19.01.09

УДК 543.544.14

Я.В. Степневская, А. А. Черемисинова

Украинский государственный химико-технологический университет

### АНАЛИЗ СМЕСИ ОРТО-, ПИРО-, ТРИПОЛИ- И МЕТАФОСФАТОВ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Розроблена проста та експресна методика розділення та кількісного визначення орто-, піро-, триполі-, та метафосфатів методом іонообмінної елюентної хроматографії у харчових продуктах з використанням іонообмінної смоли – аніоніту IF-23 виробництва ДП «Смоли».

Фосфаты используют при различных технологиях производства продуктов [1; 4; 5; 9]. Это мясо- и рыбо- перерабатывающие производства, сыроварение, производства хлебобулочных изделий, алкогольных и безалкогольных напитков, консервирование, в качестве биоактивных добавок и во многих других отраслях пищевой промышленности. Эффект успешного применения фосфатов в пищевой промышленности обусловлен длиной молекулярной цепи полифосфатов и их буферной способностью. Последняя используется для стабилизации мускульного рН-уровня сырого мяса. Более того, полифосфаты с увеличенной длиной цепочки обладают бактериостатическим действием.

Благодаря полианионному эффекту (отрицательному поверхностному заряду) фосфаты способствуют стабилизации дисперсии, эмульсии и суспензии. Высоким специфическим эффектом влагосвязываемости и удержания актомиозина в мясной

ткани обладают дифосфаты (пирофосфаты). Обладают они также уникальной способностью образовывать аналог АТФ и восстанавливать естественную способность актомиозина связывать влагу. Другие фосфаты также эффективны, так как сообщают дифосфатам способность воздействия на энзимы.

Ранее в пищевых производствах чаще всего использовались пирофосфаты, однако растворимость наиболее эффективных дифосфатов в рассолах и других растворах очень низкая, поэтому зарубежными производителями пищевых добавок [3] были специально разработаны их комбинации с легкорастворимыми фосфатами натрия и калия. Специально разработанные фосфатные смеси растворимы даже в рассоле при температуре ниже  $0^{\circ}\text{C}$ , действуют сразу же после добавления в сухом виде в куттер. Применение этих смесей имеет и экономическое преимущество, так как данные фосфаты используются в дозировке 0,3-0,5 % к массе сырья, что более чем в половину меньше добавляемого количества отдельных фосфатов.

Однако с появлением новых композиционных пищевых добавок на основе фосфатов перед производителями пищевой продукции встал вопрос анализа таких смесей в условиях заводских лабораторий. Ранее отдельные пищевые добавки анализировали по стандартной гостированной [6] спектрофотометрической методике, которая позволяет проанализировать содержание одного вида фосфата, но не дает возможности определить содержание каждого из фосфатов в смеси. Теперь перед аналитиками поставлена задача разработки простого, недорогого и экспрессного метода анализа смесей орто- ди-, три и полифосфатов, который позволил бы количественно определять каждый из перечисленных фосфатов в смесях независимо от их соотношения, при проведении как входного контроля пищевых добавок так и в готовой пищевой продукции.

Анализ смеси фосфатов на содержание отдельных компонентов довольно сложная аналитическая задача, для решения которой используют различные методы разделения и анализа – гравиметрические, титриметрические, хроматографические, спектрофотометрические, амперометрические, ферментативные и многие другие [7]. Наиболее перспективным методом разделения и определения миллиграммовых концентраций фосфатов является метод ионообменной хроматографии, который позволяет провести анализ смеси фосфатов с использованием несложного оборудования – хроматографической колонки, ионообменной смолы и элюентов.

### Экспериментальная часть

В качестве хроматографической колонки использовали стеклянную колонку с диаметром 15 мм и длиной 90 мм, а в качестве ионообменной смолы – анионит производства ГП «Смоли» г. Днепродзержинск IF-23. Изготовленная ГП «Смоли» опытная партия ионообменная смола IF-23 является аналогом импортных ионообменных смол, которые использовались для аналогичного разделения фосфатов [8] (Дауекс I-X10, AG I-X8, Дауекс I-X4 и др.). Физико-химические характеристики ионообменной смолы IF-23 представлены в таблице 1.

Определение массовой доли  $\text{P}_2\text{O}_5$  проводили по ГОСТ 20291-80. Использовали фотоэлектроколориметр ФЭК – 56М, длина волны 440 нм. Реактивы использовали марки не ниже х. ч. Растворы готовили на дистиллированной воде. Исходные растворы готовили путем растворения точной навески химического реактива, менее концентрированные растворы – разбавлением исходные.

**Методика эксперимента.** Хроматографическое разделение проводили в хроматографической колонке с анионитом в  $\text{Cl}^-$  форме. В качестве элюента использовали растворы 0,1 М; 0,2 М; 0,25 М; 0,4 М  $\text{KCl}$  (рН доводили растворами  $\text{HCl}$  и

КОН). Анализируемая смесь фосфатов, должна содержать не более 0,15 мг фосфора, растворяли в 5 мл 0,1 М растворе KCl (рН=5,7) и осторожно вводили в ионообменную колонку, заранее обработанную 50 мл этого элюента. Для разделения орто-, три и метафосфатов брали порции элюента объемом 200 мл. Скорость пропускания через колонку не более 2 мл в минуту, при этом мениск жидкости должен быть выше верхней границы смолы не менее чем на 1 мм.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики ионообменной смолы IF-23**

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Зерна от белого до светло-коричневого цвета
Гранулометрический состав:	
–объемная доля рабочей фракции, %, не менее	96
–размер зерен рабочей фракции в набухшем состоянии, мм, не более	0,2
Массовая часть влаги, %, в пределах	35 – 50
Полная статическая объемная емкость, ммоль/см <sup>3</sup> , не менее	1,15
Осмотическая стабильность, %, не менее	98
Окисляемость фильтрата в пересчете на кислород, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,55
Удельный объем, см <sup>3</sup> /г, не более	3,0

Фракции элюата содержат, соответственно, орто- ди-, три и метафосфаты. Каждая фракция содержит только отдельные фосфаты. Содержание фосфатов в каждой фракции элюата определяли фотометрическим методом ГОСТ 20291-80.

**Результаты и их обсуждение**

Экспериментальным путем были подобраны оптимальные условия проведения хроматографирования смеси фосфатов. Установлено, что сродство (или ионообменный потенциал) фосфатов к смоле IF-23 увеличивается с повышением поляризуемости анионов, что характерно для силноосновных ионообменников [2]. Максимального разделения смеси удалось достигнуть при рН элюента 5,6–5,8. Подобраны оптимальные объемы, и концентрации элюента для полного разделения смеси фосфатов рис. 1.

График в верхней части рис. 1 свидетельствует о количественном отделении орто- ди-, три и метафосфатов (рН каждого раствора элюента 5,7) при скорости пропускания элюента через колонку не более 2 мл в минуту и увеличении концентрации элюента от 0,1 М до 0,4 М. График в нижней части рис. 1 указывает на то, что при использовании рН растворов элюента с рН 9 в тех же условиях элюирования, полное разделение орто-, пиро- и триполифосфатов не происходит, что свидетельствует о большем коэффициенте удерживания этих компонентов колонкой. Разделение при таком рН можно улучшить удлинением колонки, то есть увеличением числа теоретических тарелок, но это приведет к значительному увеличению времени анализа.

Метрологические характеристики определения орто- ди-, три- и метафосфатов методом ионообменной хроматографии приведены в таблице 2 и свидетельствуют о достаточной чувствительности методики и воспроизводимости результатов.

Разработанная методика определения орто- ди-, три- и метафосфатов методом ионообменной хроматографии была применена для анализа пищевых разрыхлителей.

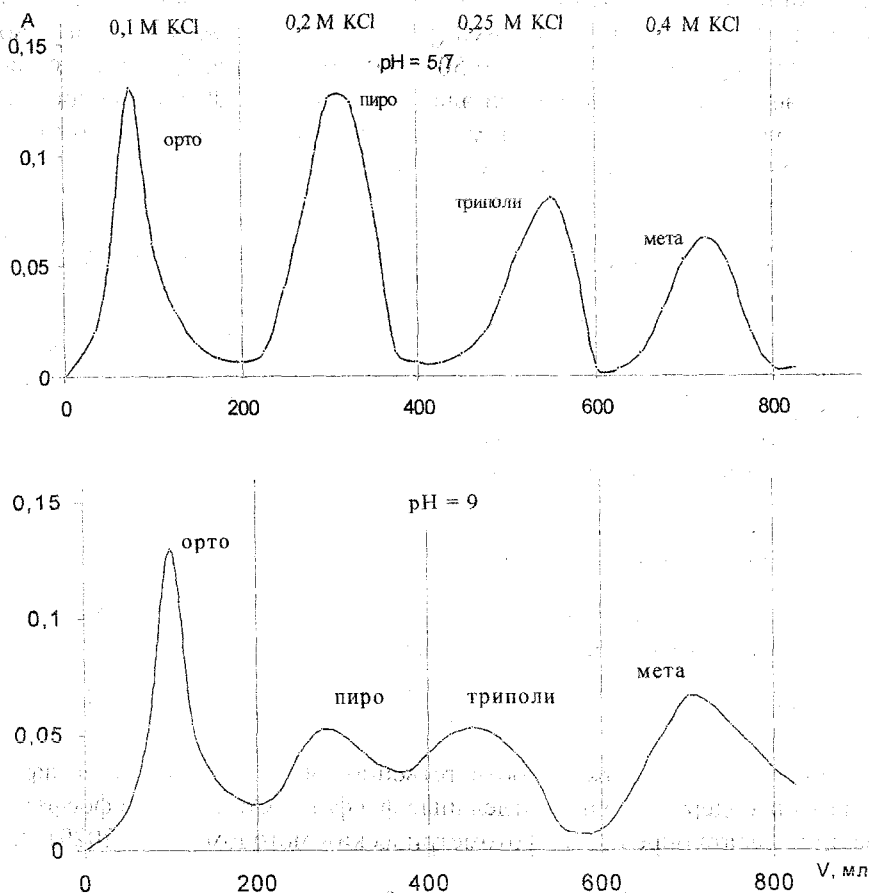


Рис. 1. Кривые элюирования смеси орто- ди-, три и метафосфатов при различных значениях pH (pH=5,7 – верхняя часть рисунка, pH=9 – нижняя часть рисунка). Элюент KCl (C=0,1; 0,2; 0,25; 0,4M).

Таблица 2

Результаты определения орто- ди-, три и метафосфатов методом ионообменной хроматографии в модельных растворах (n=5, P=0,95)

Определяемый фосфат	Введено, мг	Найдено ( $\bar{x} \pm \delta$ ), мг	S <sub>r</sub>
Орто-	5,00	5,04±0,12	0,02
Пиро-	5,00	4,97±0,28	0,05
Триполи-	5,00	5,04±0,18	0,04
Мета-	5,00	5,05±0,10	0,02

**Методика анализа.** Навеску 1г разрыхлителя растворяли в 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, фильтровали через фильтр «белая лента», для удаления муки и других нерастворимых веществ, фильтрат количественно переносили в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, затем проводили разведение таким образом, чтобы объем аликвоты не превышал 5 см<sup>3</sup>. Далее по приведенной выше методике. Найдено ортофосфата – 2,3±0,1 %, пирофосфата – 29,8±1,8 %, триполифосфата – 4,7±0,2 %, метафосфата – 3,4±0,1 %.

Таким образом, разработана методика разделения и количественного определения смеси фосфатов методом ионообменной элюентной хроматографии на основе опытной партии ионообменной смолы – анионита IF-23, которая обладает одно-

родністю і високою селективністю по відношенню до аніонів фосфатів. Предложена методика не потребує термостатизації іонообмінної колонки і має високу швидкість фільтрації рідини через неї, що дозволило значно скоротити час проведення аналізу.

Разроботана методика успішно апробована на реальних об'єктах харчового виробництва і може бути предложена для аналізу, як сухих сумішей харчових добавок, так і для аналізу будь-якого сиров'язь і готової харчової продукції.

### Бібліографічні посилання

1. Гончаров Г. Фосфатні препарати: цінні, корисні. / Г. Гончаров, І. Страшинський // Харч. і перероб. пром-сть. – 2002. – N 12, – С. 24–25.
2. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии / М. Мархол – М., 1985. – 264 с.
3. Пат. 10163954 Германия, МПК<sup>7</sup> А 23 L 3/358. Verwendung einer Phosphatmischung zur Herstellung von konzentrierten Losungen und Salzlaken für die Nahrungsmittelindustrie. / Braun P., Fischer-Nagele U., Neumann F. – N 10163954.6; заявл. 22.12.2001; опубл. 04.09.2003.
4. Пат. 63511 Украина, МПК<sup>7</sup> А 23 L 1/22. Суміш харчова фосфатна / Г. І. Гончаров, В. В. Фоменко, І. М. Страшинський – N 2003043844 ; заявл. 25.04.2003 ; опубл. 15.01.2004.
5. Перспективная технология вареного сгущенного молока с сахаром. / Л. В. Голубева, Л. Э. Глаголева, Д. В. Ключникова и др. // Теория и практика новых технологий в производстве продуктов питания: Сб. научн. тр. участников Межрегионального научно-практического семинара, 2005. – Омск; 2005, С. 29.
6. Семенова А. А. Законодательные и практические аспекты контроля за применением пищевых фосфатов при производстве мясных продуктов. / А. А. Семенова, Г. П. Горюшко, А. А. Мотовилова, В. В. Тюгай // Все о мясе. – 2004. – N 1, с. 13-18.
7. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс. – М. ; 1982. – 624 с.
8. Timoty V. Peters Analysis of mixtures of the condensed phosphates by ion-exchange chromatography / Timoty V. Peters, Wm. Rieman III // Anal. Chem. Acta. – 1956, – V.14, – P 131–135.
9. Zbigniew W. Produkcja MCP i DCP metoda niskotemperaturowa. / W. Zbigniew // Czas. techn., PKrak. – 2001. – № 4, С. 74 – 79.

Надійшла до редакції 15.01.09

УДК 541.13

**В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, О.С. Орленко, Р.С. Вовк**  
*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара*

## ВПЛИВ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЮ МІДІ З СУЛЬФАТНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ

З використанням результатів квантово-хімічного моделювання, хроновольтамперометричних та хронопотенціометричних вимірювань проведено дослідження впливу акрилової кислоти на початкові стадії електрокристалізації міді на пірографітовому електроді з сульфатнокислих розчинів. Наведено міркування відносно механізму впливу добавки на процеси розряду  $\text{Cu}^{2+}$ -іонів та наступного фазоутворення.

Незважаючи на багаточисленні дослідження дії добавок поверхнево-активних речовин (ПАР) на електродні процеси, механізм їхнього впливу на початкові стадії