

# Определение фосфора, железа и никеля в растительном масле методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой

ЕКА-МИ-4-02-02-15

Алексей Морев, химик-исследователь  
Ольга Виноградова, к.х.н.  
начальник отдела исследований и разработок  
ООО «ЕКА Сервис», Санкт-Петербург

18.02.2016

Agilent 4200 (4210) МП-АЭС

Статья посвящена разработке способа определения содержания фосфора, железа и никеля в растительных маслах для целей теххимического контроля производства на предприятиях масложировой отрасли. Измерения проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы на приборе Agilent 4200 (4210) МП-АЭС. Разработанный протокол позволяет выполнять прямое определение фосфора и железа в образце, практически исключая стадию подготовки пробы. Для определения никеля следует проводить минерализацию пробы, например, в микроволновой системе. Данный подход позволяет достичь следующих пределов обнаружения — 6 – 7 мкг/кг для железа и никеля, и 70 мкг/кг для фосфора. Наряду с высокой чувствительностью предложенный способ обеспечивает хорошие метрологические характеристики, экспрессность и низкую себестоимость анализа.

## Введение

Производство растительных масел — одна из ведущих отраслей пищевой промышленности. Рациональная технологическая схема в совокупности с теххимическим контролем позволяет подобрать оптимальный режим переработки семян, который обеспечивает получение масел и шротов высокого пищевого и кормового достоинства.

В масличных семенах присутствуют сложные липиды, содержащие фосфор. Обладая важными физиологическими свойствами, фосфолипиды, в то же время, осложняют ведение последующих этапов переработки растительных масел и отрицательно влияют на технико-экономические показатели рафинации и гидрирования в целом [1].

Свободные жирные кислоты и металлы (железо, медь, никель и др.), растворенные в маслах, способны образовывать соли жирных кислот, которые могут активно катализировать окислительные процессы в готовой продукции, снижая ее качество. Требования к нормам содержания металлов в растительных маслах на территории РФ отражены в ряде нормативных документов [2]. Наряду с этим, своевременный контроль содержания металлов позволяет предупредить раннюю стадию коррозии трубопроводов и технологических аппаратов.

Недостатком существующих методов определения фосфора является трудоемкая процедура подготовки проб — для фотометрического метода [3], и высокие затраты на выполнение анализа для более экспрессных методов — ИСП-АЭС [4]. Сейчас основным методом контроля содержания металлов в растительных маслах является атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией, требующая предварительной минерализации пробы [5 – 6].

В данной работе представлен новый универсальный метод для определения содержания ионов металлов и фосфора. По сравнению с ИСП-АЭС, использование спектрометра 4200 МП-АЭС позволяет существенно снизить затраты на проведение анализа, поскольку в качестве плазмообразующего газа выступает азот воздуха. Источником газа служит генератор со встроенным компрессором, что упрощает обслуживание и обеспечивает безопасность эксплуатации. Разработанный протокол позволяет проводить прямое определение фосфора и железа в образце, практически исключая стадию подготовки пробы. Это делает метод экспрессным и простым в применении. Для определения никеля следует проводить микроволновую минерализацию пробы.



Agilent 4200 МП-АЭС

## Экспериментальная часть

### Оборудование

Измерения проводили на спектрометре Agilent 4200 МП-АЭС с аксиальным обзором плазмы и внешним газорегулятором EGCM, который обеспечивает подачу

воздуха в плазму. Использование EGCM способствует снижению фонового сигнала и предотвращает отложения сажи на инжекторе горелки. Подача газов обеспечивалась генератором азота со встроенным компрессором — Genius 3055, PEAK Scientific. Методика может быть

реализована с использованием более поздних моделей спектрометра, например, 4210 МП-АЭС.

Параметры измерений фосфора, железа и никеля приведены в табл. 1.

Параметр	Значение		
	P	Fe	Ni
Длина волны, нм	213,618	373,713	352,454
Скорость подачи воздушного потока EGCM	средняя	высокая	–
Тип распылителя	концентрический распылитель		
Тип распылительной камеры	двухходовая распылительная камера		
Трубки перистальтического насоса для ввода пробы	black/black		white/white
Трубки перистальтического насоса для слива пробы	blue/blue		
Скорость насоса, об/мин	5		15
Время чтения, с	3		10
Число измерений	3		3
Время на подачу образца в камеру, с	15		12
Время стабилизации, с	45		15
Ускоренная подача образца в камеру	включено		
Тип коррекции фона	авто		

Таблица 1. Параметры измерений фосфора, железа и никеля.

## Образцы для исследования

Разработку процедуры проводили на примере пробы нерафинированного подсолнечного масла, отобранного с технологической линии маслоэкстракционного завода.

## Реактивы

- Базовое масло 75 сСт (Conostan).
- Стандартный образец фосфора 1000 ppm, 20 сСт (Conostan).
- Растворитель Premisolv ICP (Conostan).
- Стандартный мультиэлементный образец S-12 10 ppm, (Conostan).
- Стандартный образец никеля ГСО 8001-93.
- Азотная кислота, ОСЧ 27-5 (Новомосковский хлор).

## Результаты и обсуждение

Пробу масла тщательно перемешивали, нагревали на водяной бане при температуре 60 °С в течение 15 мин и затем фильтровали через предварительно обезжиренный бумажный фильтр.

Для определения фосфора и железа в колбу объемом 50 см<sup>3</sup> вносили 2,500 г отфильтрованного масла (с точностью ± 0,001 г) и добавляли растворитель Premisolv (Conostan) до общей массы раствора — 25,000 г. Градуировочные растворы готовили весовым методом из соответствующих стандартных образцов на базе органического растворителя (Conostan). Для этого в колбу вносили рассчитанную навеску стандартного образца, добавляли навеску базового масла 75 сСт (Conostan), чтобы максимально точно воспроизвести состав аналитической пробы. Было установлено, что для устранения возможных матричных влияний массовое содержание базового масла в готовом градуировочном растворе должно составлять 10%. В качестве растворителя для разбавления градуировочных

растворов использовали растворитель Premisolv (Conostan). Диапазон градуировочных растворов — от 0 до 4 мг/кг.

Результаты прямого анализа пробы масла (без минерализации) показали, что определение никеля таким способом не позволяет достичь необходимой чувствительности, поскольку интенсивность эмиссионной линии никеля сопоставима с интенсивностью излучения компонентов фона. В связи с этим для определения никеля использовали предварительную микроволновую минерализацию пробы. Процедуру вскрытия выполняли в соответствии с рекомендациями производителя микроволновой печи Milestone (4 навески по 0,45 г после минерализации объединяли в одну пробу).

Содержание никеля измеряли без использования дополнительного газового модуля EGCM. Градуировочные растворы готовили из водного стандартного образца никеля объемным методом, в качестве раствора для разбавления использовали 1% раствор азотной кислоты. Диапазон градуировочных растворов — от 0 до 0,100 мг/дм<sup>3</sup>.

С помощью программного обеспечения MP Expert был выбран рациональный тип нелинейной аппроксимации калибровочной кривой.

Элемент	Длина волны	Коэффициент корреляции
P	213,618	0,99990
Fe	373,713	0,99999
Ni	352,454	1,00000

Таблица 2. Данные по калибровочным кривым.

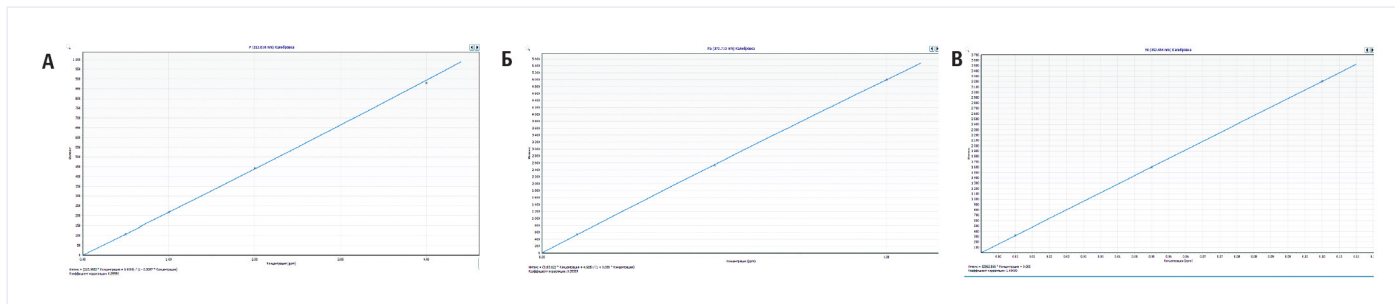


Рисунок 1. Калибровочные кривые для линий P 213,618 (А), Fe 373,713 (Б) и Ni 352,454 (В).

Измерения для каждого элемента проводили в условиях повторяемости — анализировали две параллельные пробы масла в трех повторностях для каждого элемента. Предел обнаружения определяли по 3  $\sigma$ -критерию. Результаты исследований (табл. 3.) позволяют утверждать, что предложенный метод обладает хорошей чувствительностью по отношению к определяемым элементам; относительное СКО измерений составляет менее 3 %, что является показателем стабильности аналитических сигналов прибора.

Элемент	Длина волны	Коэффициент корреляции
P	213,618	0,99990
Fe	373,713	0,99999
Ni	352,454	1,00000

Таблица 3. Параметры градуировочных характеристик.

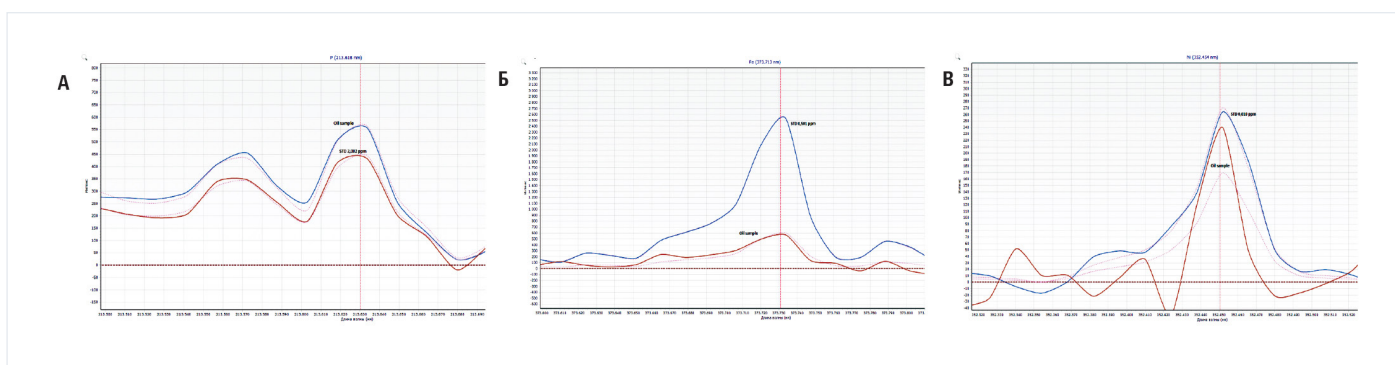


Рисунок 2. Спектры элементов в пробе и градуировочном растворе при прямом определении P (А), прямом определении Fe (Б), определении Ni после минерализации пробы (В).

На характеристической линии фосфора 213,618 нм наблюдается наложение циановых молекулярных полос (Рис. 2.А). Однако, их вклад в общую интенсивность не вносит ошибку при определении фосфора за счет коррекции фона программным обеспечением MP Expert, что было подтверждено при проверке полученных результатов методом «введено-найдено» (табл. 4).

Полученные результаты хорошо согласуются с типичным содержанием негидратируемого фосфора в нерафинированном подсолнечном масле — в диапазоне от 25,1 до 36,9 мг/кг. Значения, полученные для железа и никеля, подтверждают его соответствие требованиям ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» (не более 5,0 мг/кг для железа и 0,7 мг/кг для никеля).

Определяемый элемент	Содержание, мг/кг	Добавка, мг/кг	Найдено, мг/кг
Фосфор	25,3 ± 0,9	19,3	44,7 ± 2,3
Железо	1,25 ± 0,05	1,23	2,49 ± 0,07
Никель	0,14 ± 0,03	0,10	0,21 ± 0,03

Таблица 4. Результаты определения P, Fe и Ni в нерафинированном масле (n = 4; P = 0,95).

## Заключение

Спектрометр Agilent МП-АЭС 4200 (4210) с внешним газорегулятором EGSM является оптимальным решением для теххимического контроля стадий производства растительного масла. Разработанная процедура обеспечивает удобный и быстрый подход для определения Р, Fe и Ni. Газорегулятор EGSM позволяет минимизировать спектральные помехи, вносимые органической матрицей и продлить срок службы горелки. Программное обеспечение MP Expert позволяет оператору подобрать оптимальный способ учета фонового влияния, вид зависимости калибровочной кривой и условия для атомизации. Метод МП-АЭС обладает многими достоинствами метода ИСП-АЭС, в том числе универсальностью и высокой скоростью измерений, что выгодно отличает эти методы от атомной абсорбции, которая часто используется в лабораториях масложировых производств. При этом, метод МП-АЭС имеет ряд преимуществ в сравнении с ИСП-АЭС — низкую себестоимость анализа и возможность работы без газовых баллонов. Все это позволяет рассматривать МП-АЭС в качестве перспективной альтернативы существующим подходам при организации контроля качества растительных масел.

## Список литературы

1. Кичигин И. П. Технология и теххимический контроль производства растительных масел. — М. Пищевая промышленность, 1976 г. — 359 с.
2. ГОСТ 1129-2013 «Масло подсолнечное. Технические условия».
3. ГОСТ 31753-2012 «Масла растительные. Методы определения фосфорсодержащих веществ».
4. ГОСТ Р ЕН 14107-2009 «Производные жиров и масел. Метилловые эфиры жирных кислот (fame). Определение содержания фосфора методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP)».
5. Методические указания по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. — Москва, 1992 г. — 26 с.
6. ГОСТ 26929-94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов».