

УДК 546.74:543.42

Поступила в редакцию 15.02.2018  
Received 15.02.2018**И.М. Почицкая, Е.С. Александровская, О.В. Чекун***РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»,  
г. Минск, Республика Беларусь***ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ  
С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

**Аннотация:** Никель является биогенным, условно эссенциальным элементом, который присутствует во всех продуктах питания в низких концентрациях. Суточная потребность в никеле составляет 35–60 мкг. Избыточное потребление никеля приводит к отрицательным для здоровья последствиям. Контроль содержания никеля в пищевых продуктах осуществляют фотометрическим, гравиметрическим и атомно-абсорбционным методами. В статье разработан метод определения никеля в продуктах питания на основе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. Оптимизирована температурно-временная программа работы графитового атомизатора для определения никеля. Подтверждена правильность получаемых результатов на примере эталонного образца состава лобстера.

**Ключевые слова:** никель, атомно-абсорбционная спектроскопия, электротермическая атомизация, графитовый атомизатор

**I.M. Pochitskaya, E.S. Aleksandrovskaya, O.V. Chekun***RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus”,  
Minsk, Republic of Belarus***PECULIARITIES OF NICKEL DETERMINATION  
BY THE METHOD OF ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH  
ELECTROTHERMIC ATOMIZATION**

**Abstract:** Nickel is a biogenic, conditionally essential element that is present in all foods in low concentrations. The daily requirement for nickel is 35–60 µg. Excessive consumption of nickel leads to negative health consequences. Control of the content of nickel in food products is carried out by photometric, gravimetric and atomic absorption methods. A method for the determination of nickel in food products based on atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization is presented in the article. The temperature-time program of the graphite atomizer for the determination of nickel has been optimized. The correctness of the results obtained is confirmed by the example of a standard sample of lobster composition.

**Keywords:** nickel, atomic absorption spectrometry, electrothermal atomization, graphite atomizer

**Введение.** В низких концентрациях никель присутствует практически во всех продуктах питания. Это биогенный, условно эссенциальный элемент, который входит в состав тканей животных и растений. В организме человека никель участвует в окислительно-восстановительных процессах, обеспечивая клетки тканей кислородом. При большой кровопотере данный элемент применяют в виде инъекций для стимуляции кроветворения. Также никель отвечает за сохранность структуры клеточной мембраны в нормальном состоянии. Суточная потребность в никеле составляет 35–60 мкг [1]. В сутки человек получает около 100 мкг никеля, таким образом, полностью покрывается необходимость в данном микроэлементе. В то же время избыточное потребление никеля приводит к нарушениям со стороны сердечно-сосудистой, нервной и пищеварительной систем, а также изменению в кроветворении, углеводном и азотистом обменах [2]. Никель является активным аллергеном и способен вызвать экзему и дерматит.

Никель был открыт в 1751 г., однако его польза была обнаружена только в 70-х годах 20 века. Как оказалось, данный элемент необходим организму в очень малых количествах. Его пользу долго

не признавали из-за высокой токсичности никеля, которая может приносить серьезные побочные эффекты для здоровья человека. Как правило, человек получает достаточное количество никеля с продуктами питания [3]. К продуктам питания с самой высокой концентрацией никеля относят бобовые, орехи, овсянка. Суточная потребность в никеле — 100–300 мкг [4].

До четверти количества никеля от суточной нормы поступает с водопроводной жесткой водой, которая обогащается данным элементом от водопроводных труб. Также основными источниками поступления никеля в организм являются какао-порошок и горький шоколад, из-за частого контакта сырья с машинами из нержавеющей стали [5].

В пищевой промышленности никель применяется в качестве катализатора для гидрогенизации жидких жиров при производстве маргарина. Данная реакция протекает под давлением и в присутствии мелко раздробленного никеля в качестве катализатора [6].

Стоит отметить, что избыток никеля встречается чаще, чем недостаток. Избыток никеля в бытовых условиях можно получить в результате использования некачественной посуды и зубных протезов, в состав которых входит данный минерал. Кроме того, данный микроэлемент присутствует в табаке, поэтому люди с подобной вредной привычкой находятся в зоне риска. Дефицит таких элементов как кальций, магний и железо увеличивает абсорбцию металла [7].

Существует несколько методов определения никеля: фотометрический, гравиметрический и атомно-абсорбционный. Фотометрический метод основан на образовании комплексного соединения красного цвета с диметилглиоксимом в аммиачной среде и измерении оптической плотности окрашенного раствора. Такой метод применяют при концентрации никеля 0,01–0,5 %.

Гравиметрический метод основан на осаждении никеля в концентрации 0,1–0,5 % диметилглиоксимом в аммиачной среде в присутствии винной кислоты для связывания железа и взвешивании полученного осадка в виде закиси никеля или диметилглиоксимата никеля [8].

Атомно-абсорбционный метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами никеля, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен-воздух. Такой метод определения никеля является наименее времязатратным по сравнению с описанными выше методами [9].

Также никель можно определять атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. С его помощью можно определить большое количество металлов, при условии тщательно оптимизированной температурно-временной программы и химического модификатора для конкретных элементов. Такой метод позволяет определить данный элемент в более низких концентрациях.

Однако при анализе сложных матриц может появляться неспецифическое фоновое поглощение, которое устраняют путем применения корректора фонового поглощения: дейтериевого корректора или эффекта Зеемана [10].

В настоящее время содержание никеля в продуктах питания определяют методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией. При этом пробоподготовку проводят методом кислотной экстракции, которая предусматривает большую навеску образца, не менее 25 г [11]. Такой метод является достаточно трудоемким и время затратным и требует повышенного внимания работника.

В современной лабораторной практике при подготовке проб к анализу методом атомной абсорбции наибольшее развитие получило мокрое озоление проб при помощи СВЧ-поля под давлением (СВЧ-минерализация под давлением). Метод микроволновой автоклавной минерализации основан на полной минерализации пробы азотной кислотой в герметично замкнутом объеме аналитического автоклава при воздействии повышенной температуры и давления [12].

В требованиях к продовольственному сырью и пищевым продуктам содержание никеля нормируется в маслах (жирах) гидрогенизированных рафинированных дезодорированных и продуктах, содержащих гидрогенизированные масла и жиры в количестве не более 0,7 мг/кг [13].

Целью данной работы является разработка метода определения никеля в продуктах питания с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией для увеличения чувствительности метода и для уменьшения общего времени пробоподготовки и анализа.

### Оборудование и объекты исследования

Для проведения исследований использовали атомно-абсорбционный спектрометр ZEEnit 700 с зеемановской коррекцией неселективного фонового поглощения фирмы Analytys Jena (Германия).

Для пробоподготовки образцов использовали способ микроволновой кислотной минерализации при повышенном давлении с помощью системы микроволновой кислотной минерализации MARS Xpress, компании СЕМ (США).

Стандартные растворы готовили из ГСО водного раствора никеля (ГСО 7785-2000). В качестве фона использовали 1 %-ный раствор азотной кислоты.

Для оценки правильности разработанного метода использовали стандартный образец состава LUTS-1 — эталонный образец необезжиренного гепатопанкреаса лобстера производства Национального научно-исследовательского совета Канады с аттестованным значением никеля — 0,200 мг/кг. Массовая доля жира в образце — 55 %.

### Результаты и их обсуждение

При разработке метода определения никеля в продуктах питания использовались основные принципы концепции температурно-стабилизированной печи с платформой, предложенной У. Славиным, а именно: зеемановская коррекция фонового поглощения, использование графитовых атомизаторов с пиропокрытием и оптимизация температурно-временной программы нагрева графитового атомизатора [14]. Для определения никеля использовали атомизатор без платформы, поскольку из-за высокой температуры атомизации при использовании атомизатора с платформой необходимо повышать температуры стадий температурно-временной программы на 100–200 °С [15].

Основной сложностью при анализе продуктов питания с высоким содержанием жира является пробоподготовка, так как она вносит большой вклад в формирование аналитического сигнала и фоновых помех.

Пробоподготовка проводилась способом микроволновой кислотной минерализации при повышенном давлении, что позволило провести минерализацию образца без потери аналита с меньшими затратами времени и сократив массу образца до 0,5–1,0 г. После минерализации полученный раствор количественно переносили в термостойкий стакан и на плитке удаляли избыток кислоты до 0,5–1,5 мл. После охлаждения раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки деионизованной водой.

Для правильной работы спектрометра были оптимизированы следующие условия работы спектрометра: аналитическая линия — 232,0 нм, ширина щели — 0,2 нм, ток лампы — 6,5 мА, время интегрирования сигнала — 3,5 с.

Поскольку никель является трудноатомизируемым элементом, применение метода химической модификации оказалось не оправдано. Применение модификатора привело к незначительному выигрышу в чувствительности, причем рекомендуемый в литературе модификатор — нитрат палладия — оказался загрязнен определяемым элементом [16].

Ключевым этапом разработки метода является оптимизация температурно-временной программы. Температурно-временная программа обычно состоит из четырех основных этапов: высушивание пробы, пиролиз (удаление мешающих компонентов матрицы), атомизация (перевод определяемого элемента в атомный пар) и очистка. Каждому этапу соответствует своя определяемая температура и длительность стадии [17].

Наиболее трудоемкими для оптимизации являются стадии пиролиза и атомизации. Стадия пиролиза является очень важной составной частью температурно-временной программы нагрева пробы, поскольку она во многом определяет правильность результатов анализа и степень устранения термохимических и неселективных спектральных помех на последующей стадии атомизации. Также, при удалении матрицы на стадии пиролиза снижаются возможные химические влияния на стадии атомизации. На стадии атомизации за счет высокотемпературного нагрева происходит перевод определяемого элемента из конденсированного состояния остатка пробы (после стадии пиролиза) в газовую фазу. Таким образом, оптимальной температурой стадии атомизации является минимальная температура, которая обеспечивает максимальный сигнал. Выбор оптимальной температурной программы позволяет уменьшить неселективную абсорбцию до величины, которую удастся точно скомпенсировать корректором фонового поглощения [18].

В ходе эксперимента была изучена зависимость аналитического сигнала никеля от температуры стадии пиролиза. Также была выбрана максимальная температура стадии атомизации, которая обеспечивает определение элемента без потерь с минимальным стандартным отклонением. Для стадии пиролиза диапазон температур составил 1000–1700 °С, с шагом 100 °С, а для стадии атомизации — 2000–2800 °С, с шагом 200 °С. Зависимость сигнала аналита от температуры пиролиза при введении в атомизатор стандартного раствора никеля с концентрацией 10 мкг/дм<sup>3</sup> с пошаговым изменением температуры представлена на рис. 1.

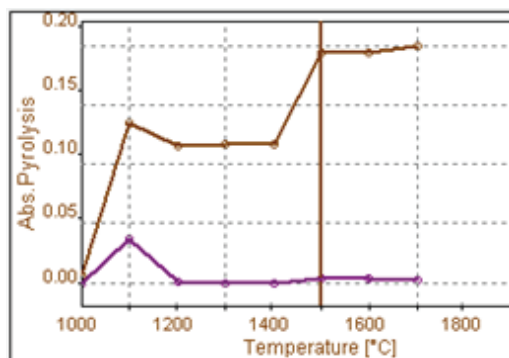


Рис. 1. Оптимизация стадии пиролиза при определении никеля  
Fig. 1. Optimization of the pyrolysis stage in the determination of nickel

Основные параметры температурно-временной программы после оптимизации оказались следующими: максимальная температура пиролиза — 1500 °С, температура атомизации — 2850 °С. Объем вносимого образца составил 10 мкл. Конечная температурно-временная программа представлена в табл. 2.

Таблица 1. Оптимальные параметры температурно-временной программы при определении никеля в продуктах питания

Table 1. Optimal parameters of the temperature-time program for the determination of nickel in food

Стадия	Температура, °С	Продолжительность стадии, с
Сушка	90-121	40
Пиролиз 1	1000	40
Пиролиз 2	1500	30
Атомизация	2850	6
Очистка	2910	5

Для проверки качества оптимизации температурно-временной программы построили график зависимости абсорбции от концентрации никеля в растворе. Для этого использовали пять калибровочных растворов с известной концентрацией никеля 0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0 мкг/дм<sup>3</sup>.

На рис. 2 представлен график зависимости сигнала абсорбции от концентрации аналита. Полученная зависимость является нелинейной, и подчиняется уравнению второго порядка:  $y=ax^2+bx+c$ . Коэффициент достоверности полученного графика составляет 0,991, характеристическая концентрация — 0,310.

Предел обнаружения DL и предел определения DML никеля устанавливался путем одиннадцатикратного измерения абсорбции холостой пробы и рассчитывался по следующим формулам:

$$DL = 3 \cdot SD / \text{Slope}$$

$$DML = 10 \cdot SD / \text{Slope},$$

где SD — величина абсолютного стандартного отклонения; Slope — наклон калибровочной кривой.

Предел обнаружения составил 0,0069 мкг/дм<sup>3</sup>, предел определения — 0,0231 мкг/дм<sup>3</sup>.

Правильность созданного метода была опробована на образце состава LUTS-1 — эталонного образца необезжиренного гепатопанкреаса лобстера с аттестованным значением никеля — 0,200 мг/кг и содержанием жира 55 %. Была проведена серия из десяти измерений, среднее значение содержания никеля в которой составило 0,181 мг/кг со стандартным отклонением 0,020.

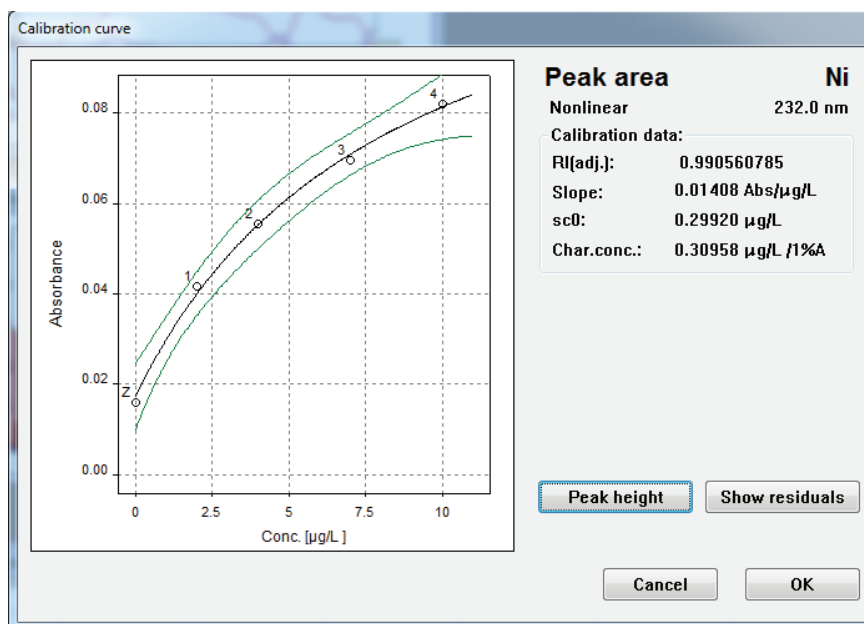


Рис. 2. Зависимость сигнала абсорбции от концентрации никеля (расчет по площади пика)  
 Fig. 2. Dependence of the absorption signal on the nickel concentration (peak area calculation)

Данный метод использовался для определения никеля в жирах гидрогенизированных и в продуктах их переработки. В данных продуктах превышения содержания никеля не было обнаружено.

**Выводы.** Определение никеля в жировых продуктах питания является достаточно трудоемким процессом. Для увеличения чувствительности и уменьшения времени анализа был разработан метод определения никеля в продуктах питания на основе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. Также была оптимизирована температурно-временная программа для определения никеля. Правильность получаемых результатов доказана применением эталонного образца состава лобстера с массовым содержанием жира 55 %. Стандартное отклонение результатов испытаний составило 0,020 мг/кг. Разработанный метод целесообразно использовать для оценки содержания никеля в продуктах питания.

#### Список используемых источников

1. Скальный, А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.А. Рудаков — М. : Мир, 2003. — 272 с.
2. Оберлис, Д. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных / Д. Оберлис, Б. Харланд, А.В. Скальный под ред. А.В. Скального // СПб. — 2008. — 544 с.
3. Авцын, А.П. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова // АМН СССР. — М. : Медицина, 1991. — С. 305-310.
4. Скурихин, И.М. Все о пище с точки зрения химика: Справочное издание / И.М. Скурихин, А.П. Нечаев — М. : Высшая школа, 1991. — 71 с.
5. Токсикологическая химия / под ред. проф. Т.В. Плетеневой. — М.: Издательская группа «ГЕОТАР-Медиа», 2008. — 512 с.
6. Пароян, В.Х. Технология жиров и жирозаменителей. / В.Х. Пароян. — М.: ДеЛи принт, 2006. — С. 348–426.
7. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов / под. ред. Н.И. Калетиной. — М. : Издательская группа «ГЕОТАР-Медиа», 2008. — 1016 с.
8. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. — М. : Наука, 1972. — С. 70–75.
9. МУК 4.1.777-99 Определение содержания цинка, никеля, меди и хрома в крови методом атомной абсорбции. Методические указания.



10. *Алесковский, В.Б.* Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов и др.; Под ред. В.Б. Алесковского — Л.: Химия. — 1988. — 154 с.
11. Инструкция 4.1.10-15-51-2005 «Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов в продовольственном сырье и пищевых продуктах».
12. *Кингстон, Г.М.* Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика. Пер. с англ./ Г.М. Кингстон, Л.Б. Джесси (Ред.) — 1991. — 336 с.
13. Санитарные нормы и правила «Требования к продовольственному сырью и пищевым продуктам». Гигиенический норматив «Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов» № 52 от 21 июня 2013 г. утвержденные Министерством Здравоохранения Республики Беларусь.
14. *Славин, У.* Атомно-абсорбционная спектроскопия. / У. Славин. — Л. : Химия, 1971 — 269 с.
15. *Пупышев, А.А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А.А. Пупышев. — Москва : Техносфера, 2009. — 784 с.
16. *Волынский, А.Б.* Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А.Б. Волынский // Журн. аналит. химии. — 2004. — Т. 59. — № 6. — С. 566–586.
17. *Ермаченко, Л.А.* Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Л.А. Ермаченко — М. : ПАИМС, 1999. — 219 с.
18. *Соловьев, Н.Д.* Определение микроэлементов в биологических жидкостях методом ААС-ЭТА с зеемановской коррекцией фона. / Н.Д. Соловьев, Н.Б. Иваненко, А.А. Иваненко, В.А. Кашуро // Вестник ОГУ № 15(134) — 2011. — С. 127–130.

### References

1. Skalny I.A., Rudakov I.A. Bioelements in medicine. Moscow, Mir, 2003. 272 p.
2. Oberlis D., Harland B., Skalnyi A., Skalnogo A.V. Biological role of macro- and microelements in humans and animals. St. Petersburg, 2008. 544 p.
3. Avtsyn A.P., Zhavoronkov A.A., Rish M.A., Strochkova L.S. Microelementoses of man: etiology, classification, organopathology. AMN USSR, M., Medicine. 1991. pp. 305–310.
4. Skurikhin I.M., Nechaev A. All about food from the point of view of a chemist. M., Higher School, 1991. 71 p.
5. Pleteneva T.V. Toxicological chemistry. M., Publishing group «GEOTAR-Media», 2008. 512 p.
6. Paroyan V.H. Technology of fats and fat substitutes. Moscow, DeLi print, 2006. pp. 348–426.
7. Kaletina N.I. Toxicological chemistry. Metabolism and the analysis of toxicants. M., GEOTAR-Media Publishing Group, 2008. 1016 p.
8. Peshkova V.M., Savostina V.M. Analytical chemistry of nickel. M., 1972. pp. 70–75.
9. MUK 4.1.777-99 Determination of the content of zinc, nickel, copper and chromium in the blood by atomic absorption. Methodical instructions.
10. Aleskovsky V.B., Bardeen V.V., Bulatov M.I. Physical and chemical methods of analysis. Practical Guide: Textbook. manual for universities. L., Chemistry. 1988. 154 p.
11. Instruction 4.1.10-15-51-2005 «Atomic Absorption Method for Detection of Toxic Elements in Food Raw Materials and Foodstuffs».
12. Kingston G.M. Jesse L.B. Sample preparation in microwave ovens. Theory and practice. Trans. from English (Ed.) 1991. 336 p.
13. Sanitary norms and rules «Requirements to food raw materials and food products». Hygienic standard «Indicators of safety and harmlessness for humans of food raw materials and food products» No. 52 dated June 21, 2013 approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus.
14. Slavin U. Atomic absorption spectroscopy. L., Chemistry, 1971. 269 p.
15. Pupyshv A.A. Atomic Absorption Spectral Analysis. Moscow, Technosphere, 2009. 784 p.

16. Volynsky A.V. Chemical modifiers based on platinum metal compounds in electrothermal atomic absorption spectrometry. Zhurn. analyte. chemistry. 2004. T. 59. — № 6. — pp. 566–586.
17. Ermachenko L.A. Atomic Absorption Analysis with Graphite Furnace. Moscow: PAIMS, 1999. 219 p.
18. Soloviev N.D. Ivanenko N.B., Ivanenko A.A., Kashuro V.A. Determination of trace elements in biological fluids by the AAS-ETA method with Zeeman background correction. Bulletin of the OSU № 15 (134), 2011. pp. 127–130.

#### Информация об авторах

*Почицкая Ирина Михайловна* — кандидат сельскохозяйственных наук, начальник Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: pochitskaja@yandex.ru

*Александровская Елена Сергеевна* — заведующий лабораторией токсикологических исследований Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexandrovskiy@inbox.ru

*Чекун Ольга Владимировна* — инженер-химик 2 категории Республиканского контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности продуктов питания РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: info@belproduct.com

#### Information about authors

*Pochitskaya Iryna M.* — Ph.D. (Agricultural), the head of the Republican control and testing complex for foodstuffs quality and safety of RUE “Scientific-Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova street, Minsk 220037, Republic of Belarus). E-mail: pochitskaja@yandex.ru

*Aleksandrovskaya Helena Sergeevna* — head of the laboratory of toxicology research of the Republican control and testing complex for foodstuffs quality and safety of RUE “Scientific-Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova street, Minsk 220037, Republic of Belarus). E-mail: alexandrovskiy@inbox.ru

*Chekun Olga Vladimirovna* — 2<sup>nd</sup> grade chemical engineer of the Republican control and testing complex for foodstuffs quality and safety of RUE “Scientific-Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova street, Minsk 220037, Republic of Belarus). E-mail: info@belproduct.com