

ратній кислоті з подальшою обробкою ультразвуком (частота – 22 кГц, потужність – 1,32 Вт/см², час – 5 хв).

Бібліографічні посилання

1. **Кубракова И.В.** Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева / И.В. Кубракова, Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин, И.В. Плетнев, О.Б. Моходоева, В.А. Морозова, К.С. Хачатрян // *Методы и объекты химического анализа*. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27–34.
2. **Орлова В.А.** Современные возможности автоклавной химической пробоподготовки / В.А. Орлова, С.А. Шерстяникова, Ю.А. Карпов // *Заводская лаборатория*. – 1993. – № 9. – С. 1–7.
3. Ultra-trace analysis of platinum in human tissue samples. Rudolf Elisabeth, Hann Stefan, Stringeler Gerhard, Pieter Christian / *Anal. And Bioanal. Chem.* – 2005. – 382–№ 7. – P. 1500–1506.
4. Спектрофотометрические методы определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды и биологическом материале: Практическое руководство для работников лабораторий санитарно-эпидемиологических станций / Под ред. М.Т. Дмитриева, Э.И. Грановского. – Алма-Ата, 1986. – 56 с.
5. **Чмиленко Т.С.** Эффективность различных методов подготовки проб при атомно-абсорбционном определении Купрума и Ферума в медико-биологических объектах / Т.С. Чмиленко, О.В. Саевич, Ф.А. Чмиленко, // *Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія*. – 2007. – Вип. 13, № 10/2. – С. 34–38.
6. **Чмиленко Ф.О.** Ускоренное атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в волосах / Ф.О. Чмиленко, О.В. Саевич, Т.С. Чмиленко, А.В. Смітюк // *Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія*. – 2002. – Вип. 8. – С. 3–6.
7. **Чмиленко Т.С.** Экспресна методика визначення біоелементів у волоссі людини / Т.С. Чмиленко, О.В. Саевич, Ю.С. Сапа, Ф.О. Чмиленко // *Вісник Дніпропетр. ун-ту. Медицина і охорона здоров'я*. – 2003. – Вип. 4. – С. 120–123.
8. **Кубракова И.В.** Микроволновое окисление органических веществ азотной кислотой / И.В. Кубракова, А.А. Формановский, Т.Ф. Кудинова, Н.М. Кузьмин // *Журн. аналит. химии*. – 1999. – Т. 54, № 5. – С. 524–530.
9. **Седых Э.М.** Микроволновое разложение биологических объектов для последующего атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) анализа / Э.М. Седых, И.Н.Петровская, Г.П. Матусиевич, Н.П. Старшинова, Л.Н. Банньих, В.А. Орлова, Н.М. Кузьмин // *Журн. аналит. химии*. – 1991. – Т. 46, № 2. – С. 292–299.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 543.544.85:665.35

Ф. О. Чмиленко, Л. П. Сидорова, Н. П. Мінаєва, О. В. Сандомирський

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ІДЕНТИФІКАЦІЯ МОЛОЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ ЖИРУ ХРОМАТОГРАФІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Запропонована газоріднна хроматографічна методика ідентифікації якості молока та молочної продукції з низьким вмістом жиру. Методика включає стадію концентрування жиру екстракцією водно-спиртрово-молочної емульсії гексаново-ефірною сумішшю для подальшої хроматографічної ідентифікації стеринової фракції.

Поряд з показниками безпеки харчових продуктів, не менш важливими є показники якості харчових продуктів. В останній час розповсюдженою є фальсифіка-

© Ф. О. Чмиленко, Л. П. Сидорова, Н. П. Мінаєва, О. В. Сандомирський, 2008

ція продуктів на основі рослинних жирів (шоколад, оливкова, горіхова, гарбузова олії, ароматичні олії та інші), при цьому фальсифікація вершкового масла і продуктів переробки коров'ячого молока (вершки, сметана, сир, згущене і сухе молоко, морозиво та інші продукти) набуває глобальних масштабів. Крім того склад спредів може не відповідати нормативній документації за вмістом молочного жиру. Спреди фальсифікують додаванням більшої кількості рослинних жирів. Тому особливе значення, при контролі харчових продуктів набувають методи виявлення фальсифікації масложирової продукції.

Найбільш достовірними показниками, що характеризують якість масложирової продукції, є склад стеринової фракції [3–7], жирно-кислотний і тригліцеридний склад [1; 2; 8–12]. Фактично, в більшості випадків, можливо обмежитись визначенням складу стеринової фракції і жирно-кислотним складом.

Склад стеринової фракції чітко залежить від того, який жир використовується: тваринний або рослинний. При використанні виключно молочного жиру у стеринній фракції повинен знаходитись тільки холестерин. У рослинних жирах холестерину немає, але є інші стерини: брасикостерин, кампастерин, стигмастерин, бета-ситостерин та інші. За наявності цих стеринів можна робити висновок про домішки рослинного жиру в тваринному.

Склад стеринової фракції масло-жирової продукції можна встановити, використовуючи хроматографічний метод з попереднім лужним гідролізом [4; 6]. Проте даним методом можна проаналізувати молочну продукцію з високим (більше 50 %) вмістом жиру (масло, спреди). Для молочної продукції з низьким (менше 50 %) вмістом жиру (морозиво, молоко, сирки і т. д.) даним методом скористатися не можна. Необхідно провести додаткову стадію пробопідготовки по концентруванню жиру з проби.

Мета роботи – розробити методику хроматографічної ідентифікації молока та молочної продукції з низьким вмістом жиру. Для цього необхідно розробити прискорену стадію пробопідготовки по витяганню жирового шару з молочної продукції для подальшого хроматографічного визначення стеринової фракції. Методика повинна бути експресною, з невеликими витратами часу на виділення жирової фракції, а також невеликою витратою органічних розчинників на підготовку проби.

Експериментальна частина

Апаратура: хроматограф газовий «Модель 3700» (виробництво Росія) з полум'яно-іонізаційним детектором; колонка хроматографічна насадка OV-101 завдовжки 120 см і внутрішнім діаметром 3 мм, нерухома фаза інтергон AW+5 % ПМСК (поліметилсилоксанового каучуку); колонка хроматографічна капілярна SAC-5 завдовжки 30 м, внутрішнім діаметром – 0,25 мм, товщиною нерухомої фази – 0,25 мкм, нерухома фаза (5 % феніл-) метилполісилоксан; ваги лабораторні електронні «AD-300»; програмно апаратний комплекс для обробки хроматографічних даних «Мультихром для Windows», версія 1,5х; центрифуга лабораторна ОС-6М; шафа сушильна вакуумна SPT-200; роторний випарник Heidolph Laborota 4000; люміноскоп ЛПК-1; апарат для струшування лабораторний АБУ-6с.

Методика експерименту

Поставлена задача вирішується в запропонованій методиці шляхом уведенням додаткової стадії пробопідготовки концентрування (виділення) жирової фази продукту.

Наважка досліджуваного продукту розраховується таким чином, щоб кількість жиру, що концентрується, в неї становило не менш 5 г. Зважують наважку

продукту, виділяють жирову фазу таким чином: наважку продукту поміщають у конічну колбу на 250 мл, додають дистильовану воду, об'ємом у 2 рази більшим за масу наважки й етиловий спирт, об'ємом у 2 рази меншим наважки проби. Дану суміш нагрівають до температури 40 °С перемішують, додають 25 мл диетилового ефіру, закривають колбу скляною кришкою й інтенсивно струшують протягом 1 хв. Потім доливають 25 мл гексану, поміщають в апарат для струшування на 20 хв. Верхній гексаново-ефірний шар зливають у ділильну лійку, а водно-молочну емульсію екстрагують ще двічі тією ж гексаново-ефірною сумішшю, зливаючи верхній шар у ту ж ділильну лійку. Водно-молочну емульсію кількісно переносять у центрифужні пробірки й центрифугують протягом 20 хв при 5000 об/хв, потім зливають верхній шар у ділильну лійку з гексаново-ефірною сумішшю.

До сухої конічної колби на 250 мл, попередньо зважену, виливають шар гексану та ефіру з ділильної лійки й випарюють суміш на роторному випарнику при температурі не вище 60 °С до повного видалення розчинника. Колбу з жиром зважують. Потім проводять лужний гідроліз отриманої жирової фракції з наступним екстрагуванням неполярним розчинником, виділенням стеринової фракції з неомильних речовин методом тонкошарової хроматографії. Аналізують розділені стерини або приготовлені похідні стеринів методом газової хроматографії на газо-рідному хроматографі.

При ТШХ очищенні зразка на пластинках для тонкошарової хроматографії Сорбфил. (ПТСХ-АФ-В-УФ) оптимальною є рухлива фаза (РФ) гексан – етилацетат (від 65:35 до 60:40 об'ємних %), а також хлороформ – етилацетат (90:10 об%). При використанні РФ з іншим співвідношенням на пластинках неможливо отримати чітке відділення стеринів від метилстеринів, як наслідок отримані результати будуть не достовірні, крім того кількість наносимого зразка на ТШХ пластинку не повинна перевищувати 0,1 мг неомильних речовин, що еквівалентно 1 г зразка молочної продукції. Нанесення зразків у вигляді окремих крапок також сприяє покращенню результатів розподілу.

При виявленні на хроматограмі піку бета-ситостерину робиться висновок про присутність рослинних жирів у молочній продукції. Інші фітостерини, а саме брасикастерин, кампастерин і стигмастерин додатково підтверджують наявність рослинних жирів.

Ідентифікація здійснюється за часом утримування стеринів у стандартних хроматографічних умовах (табл. 1).

Таблиця 1

Результати розрахунку стеринової фракції молока

| № з/п | Назва стеринів | Час виходу стеринів, хв | Висота, мВ | Площа, мВ сек | Концентрація, мкг/мл |
|-------|-----------------|-------------------------|------------|---------------|----------------------|
| 1 | Холестерин | 15,26 | 88,28 | 6357,35 | 1272 |
| 2 | Брасикастерин | 17,78 | 4,46 | 361,15 | 72,22 |
| 2 | Кампастерин | 19,55 | 8,63 | 716,71 | 143,32 |
| 3 | Стигмастерин | 21,03 | 9,89 | 965,54 | 193,10 |
| 4 | Бета-ситостерин | 24,12 | 32,13 | 4661,22 | 76,44 |

Використання насадкових колонок має значні переваги у чутливості та межах виявлення, не зважаючи на меншу розподільну здатність насадкових колонок, та їхню низьку ефективність. На рис. 1 приведений приклад типової хроматограми морозива (нефальсифікованого продукту), на хроматограмі тільки пік холестерину. Типова хроматограма фальсифікату представлена на рис. 2.

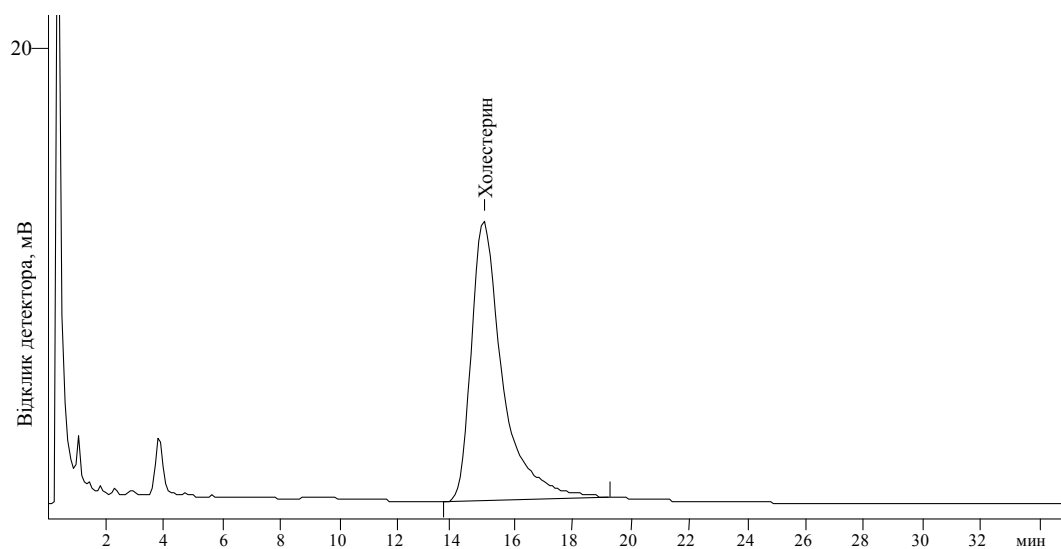


Рис. 1. Хроматограма складу стеринової фракції морозива (без рослинного жиру)

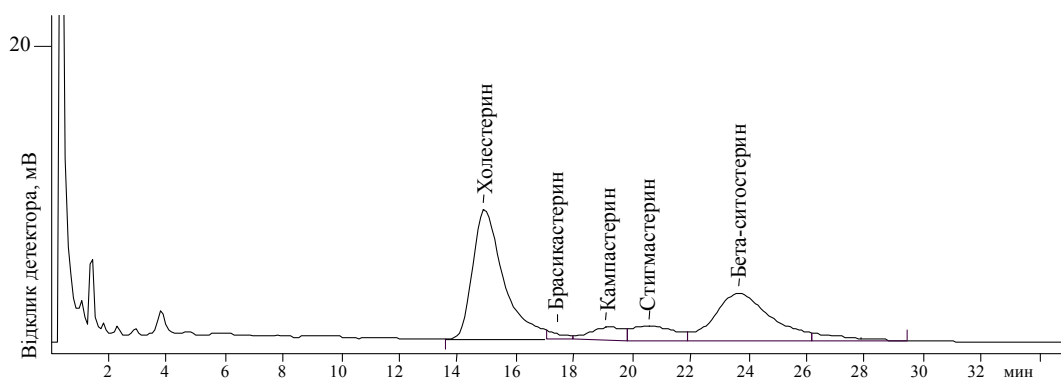


Рис. 2. Хроматограма складу стеринової фракції морозива (з додаванням рослинного жиру)

Якщо на хроматограмі спостерігають піки з часом утримання, характерним для бета-ситостерину, і їхня висота становить більше ніж 2 % повної шкали, то це підтверджує наявність бета-ситостерину в досліджуваній пробі, тобто підтверджує наявність рослинного жиру в досліджуваному продукті. Наявність на хроматограмі піків інших фітостеринів, а саме – кампастерину або стигмостерину підтверджує цей висновок.

Висновки

Запропонована газорідинна хроматографічна методика ідентифікації якості молока та молочних продуктів з низьким умістом жиру, що включає стадію концентрування жиру: екстракцією водно-молочно-спиртової емульсії гексаново-ефірною сумішшю для подальшого ГРХ визначення стеринової фракції. Уточнена кількість зразка, що наноситься на ТШХ пластинку: вона не повинна перевищувати 0,1 міліграм неоміляємих речовин, що еквівалентно 1,0–1,5 г зразка масложирової продукції. Запропоновано використовувати в тонкошаровій хроматографії розділення як рухому фазу суміш розчинників хлороформ-етилацетат у співвідношенні (90:10 об%).

Бібліографічні посилання

1. **Боев А.И.** Способ идентификации сливочного масла методом газовой хроматографии / А.И. Боев, С.Ю. Никитина, К.К. Полянский // Сыроделие и маслоделие. – 2001. – № 2. – С. 42-43.
2. **ГОСТ Р 51471-99** «Жир молочный. Метод обнаружения растительных жиров газожидкостной хроматографией стеринов».
3. **ГОСТ 30623-98** «Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации».
4. **ДСТУ ISO 18609-2004** «Жири тваринні і рослинні та олії. Метод визначення вмісту неомильних речовин з використанням екстрагування гексаном».
5. **ДСТУ ISO 3594-2001** «Жир молочний. Виявлення рослинного жиру методом газорідної хроматографії стеринів (Контрольний метод)».
6. **ДСТУ ISO 6799-2002** «Жири та олії тваринні і рослинні. Визначення складу стеринової фракції. Газо-хроматографічний метод».
7. **ДСТУ ISO 3596-1-1998** «Визначення вмісту неомильних речовин з застосуванням екстракції діетиловим ефіром».
8. **ДСТУ ISO 5508-2001** «Жири та олії тваринні і рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот».
9. **Кириллова Л.Г.** Метод определения фальсификации сливочного масла / Л.Г. Кириллова, М.П. Алексюк., Л.В. Батищева // Переработка молока. – 2005. – № 1. – С 14.
10. **Полянский К.К.** Определение жирно-кислотного состава молочного жира и его фальсификации / К.К. Полянский, Л.В. Голубева, О.И. Долматова // Сыроделие и маслоделие. – 2002. – № 1. – С.10.
11. **Рудаков О.Б.** Качественная идентификация молочного жира по хроматографическим данным / О.Б. Рудаков, К.К. Полянский, М.П. Алексюк // ЖАХ. – 2002. – Т. 57, № 12. – С. 1267–1275.
12. **Рудаков О.Б.** Развитие метода интерпретации хроматограмм животных жиров / О.Б. Рудаков, К.К. Полянский // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2001. – № 10. – С. 40–42.

Надійшла до редколегії 15.05.08.

УДК 546.96

Ф. О. Чмиленко, С. М. Худякова, Ю. В. Левчакова

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ВИЗНАЧЕННЯ РУТЕНІЮ(IV) У ПРИСУТНОСТІ ПЛАТИНИ(IV) ФОТОМЕТРИЧНИМ ТИТРУВАННЯМ 3-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТІОПРОНОМ

Показано застосування аналітичного реагенту 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроно для визначення рутенію(IV) у присутності платини(IV) фотометричним титруванням. Показано, що Pt(IV) є спектрофотометричним індикатором для кількісного визначення $\geq 0,25$ мкг/мл Ru(IV) у сульфатнокислому середовищі, незалежно від його форми існування в розчині.

Визначення мікроконцентрацій рутенію є складною аналітичною задачею. Це обумовлено багатоманітністю ступенів окиснення металу та їхніх хімічних форм існування в розчинах. Більшість методик спектрофотометричного визначення рутенію(IV) проводиться у хлориднокислих середовищах [1]. Традиційна техніка не-

© Ф. О. Чмиленко, С. М. Худякова, Ю. В. Левчакова, 2008