

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ОБРАЗЦАХ ВИН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ

*Степанов А.А., аспирант,  
Сибирский федеральный университет*

**Аннотация:** целью работы являлась разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения ртути после ее выделения из образцов вина в виде комплекса с унитиолом на кремнеземе модифицированном полигексаметиленгуанидином. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ртути в винах проводили методом «холодного-пара». Разработанная методика характеризуется низким пределом обнаружения и достаточно высокой правльностью и удовлетворительной воспроизводимостью.

**Ключевые слова:** кремнезем, ртуть, вина, сорбция, атомно-абсорбционная спектроскопия

## DETERMINATION OF MERCURY IN WINE SAMPLES USING OF SILICA, MODIFIED BY POLYHEXAMETHYLENUGANIDINE

*Stepanov A.A., Postgraduate,  
Siberian Federal University*

**Abstract:** the aim of the work was the development of a sorption-atomic-absorption method for determining mercury after its separation from wine samples in the form of a complex with unithiol on modified polyhexamethylene guanidine silica. The sorption-atomic absorption determination of mercury in wines was performed using the cold-steam method. The developed method is characterized by a low detection limit and a sufficiently high accuracy and satisfactory reproducibility.

**Keywords:** silica, mercury, wine, sorption, atomic absorption spectrometry

### Введение

Вино является широко потребляемым напитком, и строгий контроль за содержанием токсичных элементов требуется в соответствии с национальным и международным законодательством. Наличие токсичных элементов в вине связано с осаждением в воздухе аэрозольных частиц на виноград и поглощением микроэлементов виноградной лозой из грунтовых вод и почвы [3]. Типичные концентрации Hg в вине находятся на уровнях ниже мкг/л, и их надежное и точное определение требует предвари-

тельного концентрирования и стадии разделения. Что касается высоких различий в токсичности и подвижности видов ртути, эта стадия также должна предусматривать селективное определение неорганической Hg (II) и видов метил-Hg. Видообразование ртути обычно проводят с использованием хроматографической (газовой или жидкостной хроматографии) или нехроматографических методов (жидкостно-жидкостная экстракция, твердофазная экстракция и т.д.) Для разделения в сочетании с элементным селективным детектором, например, атомной

спектрометрии или масс-спектрометрии [4]. По нашим сведениям, есть только два исследования о видообразовании ртути в вине. Исследователи [2] разработали метод определения общей Hg, неорганической Hg и метилртути в красном вине с использованием поточной инъекции методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой методом холодного (ХП-ИСП-МС) пара и газовой хроматографии (ГХ-ИСП-МС). Для анализа видообразования Hg стадию дериватизации проводят с использованием 1% (масс. об.) раствора тетрафенилбората натрия с последующим экстрагированием видов Hg и их количественной характеристикой с помощью ХП-ИСП-МС. Другими исследователями [5] достигнуто разделение, концентрирование и определение неорганических и органических видов с образованием гидридов и прямой инъекцией в графитовую печь электротермического атомно-абсорбционного спектрометра (ЭТА-ААС). В альтернативном варианте разделение и предварительное концентрирование частиц ртути можно реализовать путем твердофазной экстракции (ТФЭ) с соответствующими сорбентами. В последние годы кремнеземы, модифицированные различными органическими реагентами, получили большое внимание в качестве селективных сорбентов для выделения конкретной химической формы данного элемента. У кремнезёмов есть некоторые преимущества, такие как стабильность, легкость подготовки, низкая стоимость и возможность повторного использования, и они нашли широкое применение в ТФЭ, хроматографии.

Известно, что ртуть вызывает различные нейродегенеративные заболевания, например, боковой амиотрофический склероз, болезни Альц-

геймера и болезнь Паркинсона, а элементарная ртуть и неорганические соединения повреждают иммунную систему и почки, в то время как метилртуть вызывает болезни сердечно-сосудистой и нервной системы. Поэтому ртуть считается одним из «приоритетных опасных веществ» Агентством по токсичным веществам и регистрам заболеваний [6]. Поэтому, разработка методик определения ртути на уровне сверхнизких концентрация является актуальной задачей. Для повышения чувствительности прямых методов анализа и устранения мешающих влияний матрицы объекта очень часто прямые методы анализа комбинируют с предварительным сорбционным концентрированием. Предварительное сорбционное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения, повысить избирательность, дает возможность непосредственно на месте отбора пробы получить концентрат различных сосуществующих форм ртути.

Цель работы – разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения ртути после ее выделения из образцов вин в виде комплекса с унитиолом на кремнеземе модифицированном полигексаметиленгуанидином.

Материалы и методы исследования. Исходные растворы ртути (I) и ртути (II) (10 мг/л) готовили растворением коммерческих ГСО Hg(I) и Hg(II) (ООО «ЦСОВВ», г. Санкт-Петербург) в дистиллированной воде. Растворы ртути с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой в день проведения эксперимента. Раствор полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) с концентрацией 5% готовили растворением точной навески коммерческого препарата БИОПАГ-Д (Институт эколого-технологических проблем, г. Москва); в дистиллированной воде. Исходный раствор унитиола (ком-

мерческий раствора ОАО «Мосхимфармпрепараты им. Н.А. Семашко») концентрации 27,7 мМ готовили растворением навески препарата в дистиллированной воде.

Результаты и обсуждение. В качестве основы для синтеза сорбента использовали кремнезем Силхром С-120 с фракцией 0,65-0,200 мм, диаметр пор ~ 45 нм, с удельной площадью 120 мг/г. Модифицирование поверхности кремнезема полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) проводили по методике [1]. Сорбцию комплекса ртути с унитиолом изучали в статическом режиме. Содержание ртути в растворах до и после сорбции определяли на анализаторе ртути «РА 915М» с приставкой «РП-91» («Льюэкс», Россия) методом «холодного пара» при длине волны 253,7 нм. Степень извлечения ртути рассчитывали по формуле (1):

$$R = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{исх}} \cdot 100\% \quad (1)$$

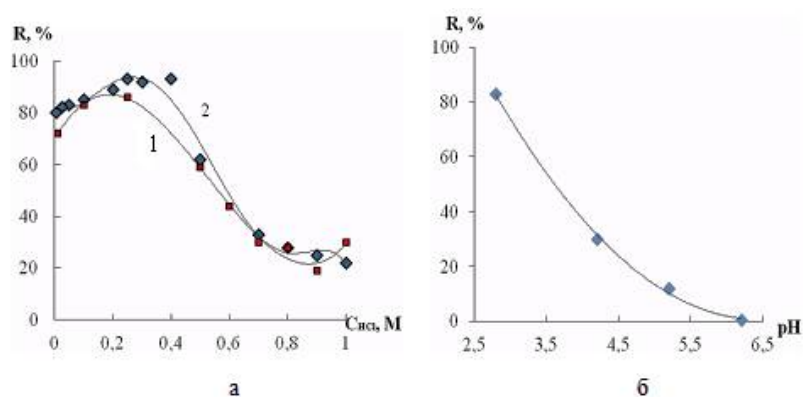
где  $C_{исх}$  – исходная концентрация элемента, мкг/л,  $C_{равн}$  – равновесная концентрация элемента, мкг/л.

Для определения ртути, содержащейся непосредственно на поверхности сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ использовали анализатор ртути «РА-915М» с пи-

ролитической приставкой «ПИРО-915+». Двухсекционный атомизатор «ПИРО-915+» состоит из испарителя, в котором происходит испарение жидких и пиролиз твердых проб, и нагретого реактора, в котором происходит каталитическая деградация соединений на поверхности сорбента. После пиролизатора газовый поток поступает в аналитическую кювету, нагретую до 550°C. Блок питания приставки обеспечивает постоянство скорости прокачки воздуха и температуры испарителя, реактора и кюветы. При помощи программного обеспечения аналитический сигнал преобразуется в концентрацию ртути на килограмм сорбента. Навеску сорбента 0.1 г после сорбции ртути сушили при комнатной температуре, помещали в пиролизическую приставку и проводили определение. Пересчет содержания ртути на поверхности сорбента в концентрацию в растворе проводили по формуле (2).

$$C_{проба} = \frac{C_{сорбент} \cdot 100}{V} \quad (2)$$

где  $C_{проба}$  – концентрация ртути в пробе, мкг/л;  $C_{сорбент}$  – концентрация ртути на сорбенте, мг/кг;  $V$  – объем пробы, пошедший на сорбцию, мл; 100 – коэффициент пересчета концентраций.



$C_{Me} = 5,0$  мкг/л;  $m = 0,1$  г; время контакта фаз 30 мин.

Рис. 1. Зависимость степени извлечения Hg(I) (1) и Hg(II) (2) в присутствии унитиола на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ от  $C_{HCl}$  (а) и pH (б)

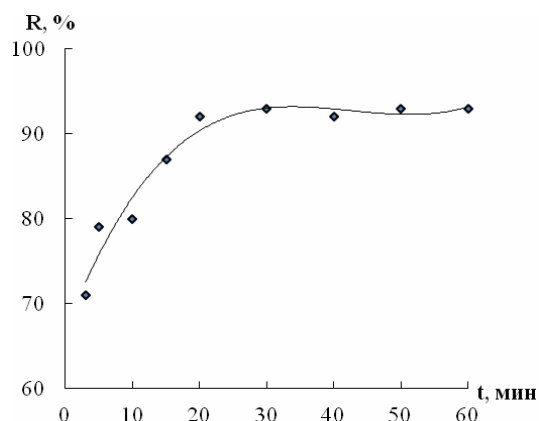


Рис. 2. Зависимость степени извлечения комплексов ртути (II) в присутствии унитиола с сорбентом SiO<sub>2</sub>-ППМГ от времени сорбции

Возможность определения ртути в фазе сорбента после сорбции проводили на модельных растворах. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что полученные результаты согласуются с расчетными данными в пределах 10%-ной ошибки.

Таблица 1

**Результаты определения ртути в фазе сорбента атомно-абсорбционным методом**

$C_{\text{в растворе}}$ , мкг/л	R, %	$C_{\text{на сорбенте расчетная}}$ , мг/кг	$C_{\text{на сорбенте экспериментальная}}$ , мг/кг
4,29	93	0,40	0,41
4,33	92	0,40	0,40
4,50	82	0,37	0,36
3,94	86	0,34	0,36

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ртути в образцах вин проводили следующим образом. К образцам вин объемом 100 мл добавляли концентрированную соляную кислоту до 0,35 М. Затем приливали 2,5 мл унитиола с концентрацией 50 мМ и тщательно перемешивали. Затем к полученным растворам добавляли 0,200 г сорбента

SiO<sub>2</sub>-ППМГ и помещали на шейкер на 30 мин. После сорбции раствор отделили от сорбента декантацией. Сорбент переносили в кювету, которую помещали в атомизатор приставки «ПИРО 915+» и проводили определение содержания ртути. Правильность полученных результатов проверяли методом «введено-найдено» (табл. 2).

Таблица 2

**Проверка правильности методики методом «введено-найдено»**

Образец вина	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	$\Delta$ , %
Вино столовое белое полусладкое «ВИНОГРАДНЫЕ ТРАДИЦИИ. МУСКАТ», ООО «Кахети»	0	0,069	
	4,5	3,67	20
Вино фруктовое (плодовое) полусладкое «САНГРИЯ классическая», ООО «Вин- ный торговый ДОМ»	0	0,0045	
	4,5	3,41	25

**Заключение**

Разработанная сорбционно-атомно-абсорбционная методика обеспечивает предел обнаружения 0,00025 мг/л при объеме пробы вина 100 мл и массе сорбента 0,20 г.

Разработанная методика определения ртути с использованием унитиола и кремнезема, модифи-

цированного полигексаметиленгуанидином характеризуется низким пределом обнаружения в 20 раз ниже установленного значения ПДК ртути. И характеризуется достаточно высокой правильностью и удовлетворительной воспроизводимостью.

**Литература**

1. Лосев В.Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-р-солью, для концентрирования и определения кобальта // Журн. аналит. Химии. 2015. №6 (70). С. 594.
2. Dressler V.L. Total mercury, inorganic mercury and methyl mercury determination in red wine // Food Anal. Methods. 2012. №5. P. 505 – 511.
3. Karadjova I., Arpadjan, S. Cvetkovir c J., Stafilov T. Sensitive method for trace determination of mercury in wines using electrothermal atomic absorption spectrometry // Microchim. Acta. 2004. №147. P. 39 – 43.
4. Leopold K. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters – a review // Anal. Chim. Acta. 2010. №663. P. 127 – 138.
5. Martinis E.M. Cold vapor ionic liquid-assisted headspace singledrop microextraction: a novel preconcentration technique for mercury species determination in complex matrix samples // J. Anal. At. Spectrom. 2010. №25. P. 1432 – 1439.
6. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. №34. P. 1812 – 1832.11.

### References

1. Losev V.N. Primenenie kremnezema, modifitsirovannogo poligeksametilenguanidinom i nitrozo-r-sol'yu, dlya koncentrirovaniya i opredeleniya kobal'ta // ZHurn. analit. Himii. 2015. №6 (70). S. 594.
2. Dressler V.L. Total mercury, inorganic mercury and methyl mercury determination in red wine // Food Anal. Methods. 2012. №5. R. 505 – 511.
3. Karadjova I., Arpadjan, S. Cvetkovir c J., Stafilov T. Sensitive method for trace determination of mercury in wines using electrothermal atomic absorption spectrometry // Microchim. Acta. 2004. №147. R. 39 – 43.
4. Leopold K. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters – a review // Anal. Chim. Acta. 2010. №663. R. 127 – 138.
5. Martinis E.M. Cold vapor ionic liquid-assisted headspace singledrop microextraction: a novel preconcentration technique for mercury species determination in complex matrix samples // J. Anal. At. Spectrom. 2010. №25. R. 1432 – 1439.
6. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. №34. R. 1812 – 1832.11.