

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РФА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ В САЛОМАСЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МАРГАРИНА

**Г.В. Пашкова<sup>1</sup>, А.Н. Смагунова<sup>2</sup>, Н.В. Ловцова<sup>2</sup>, Е.Н. Коржова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт земной коры СО РАН,  
664033, Иркутск, Лермонтова, 128  
[pashkova.gv@yandex.ru](mailto:pashkova.gv@yandex.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»,  
664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1  
[rfa@chem.isu.ru](mailto:rfa@chem.isu.ru)

Поступила в редакцию: 9 октября 2012 г.

Оценена возможность экспрессного рентгенофлуоресцентного определения Ni в продуктах гидрогенизации растительных жиров (саломасах) с помощью энергодисперсионного спектрометра с геометрией полного внешнего отражения (РФА ПВО) и спектрометра с волновой дисперсией (РФА ВД). Для градуирования экспрессных методик РФА ВД и РФА ПВО, в основу которых положен способ стандарта-фона, использовали образцы, проанализированные после озоления разработанной деструктивной методикой РФА ПВО. Оценены метрологические характеристики методик, которые сопоставлены с требованиями к точности, предъявляемыми к анализу жировых продуктов.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), РФА ВД, РФА ПВО, определение Ni, масложировая продукция, саломас.

**Пашкова Галина Валерьевна** – кандидат химических наук, научный сотрудник Аналитического центра Института земной коры СО РАН.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ природных объектов.

Автор 35 публикаций.

**Смагунова Антонина Никоновна** – доктор технических наук, Заслуженный деятель науки РФ, профессор Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: метрология аналитической химии, рентгенофлуоресцентный анализ.

Автор около 400 публикаций.

**Ловцова Надежда Вячеславовна** – студентка химического факультета Иркутского государственного университета

Автор 1 публикации

**Коржова Елена Николаевна** – кандидат химических наук, доцент Иркутского государственного университета

Область научных интересов: аналитическая химия, рентгенофлуоресцентный анализ, экология,

Автор более 120 публикаций

### Введение

Главным жировым компонентом в рецептуре маргариновой продукции являются гидрированные растительные масла – саломасы. Гидрированию подвергают соевые, хлопковые, рапсовые и другие масла в присутствии никелевых или никель-медных катализаторов, доля которых в гидрируемом сырье составляет 0.1-0.4 %. При этом используются дисперсные (в виде очень мелких порошков) и стационарные (сплавные – в виде гранул или по-

ристой массы) катализаторы. Достоинством первых является высокая селективность (94-97 %) при стабильном протекании технологического процесса; недостатком – трудность отделения катализатора от образовавшегося саломаса вследствие их высокой дисперсности. Стационарные катализаторы закреплены в аппаратуре неподвижно, поэтому не требуется их специальное отделение от саломаса, но недостаток – низкая селективность и сложность их регенерации [1].

В производстве ОАО «Иркутский масложиркомбинат» (ОАО «ИМЖК») применяют порошкообразные никельсодержащие катализаторы, которые отделяют от гидрогенизата многостадийным фильтрованием. Согласно технологической схеме остаточное содержание Ni в саломасе составляет от 5 до 20 мг/кг, и находится он в виде никелевых мыл и так называемого коллоидального никеля, способного проходить нередко даже через слой фильтровального картона. В деметаллизированном пищевом саломасе и жировой продукции (маргаринах, кулинарных, кондитерских жирах) остаточное содержание Ni не должно превышать 0.7 мг/кг [2].

В пищевом сырье и продуктах для определения Ni, соединения которого при высоких содержаниях обладают токсичностью [3], используются способы сухой, мокрой минерализации и кислотной экстракции [4]. Существует ГОСТ 28414-89 [5], в приложении которого изложена методика определения Ni в кулинарных, кондитерских и хлебопекарных жирах в условиях заводских лабораторий с использованием сухого озоления материала пробы. Метод основан на образовании растворимого окрашенного в красно-коричневый цвет комплекса при взаимодействии Ni с диметилглиоксимом в присутствии окислителей в щелочной среде. Диапазон измеряемых значений массовой доли никеля составляет 0.5-20 мг/кг. Предел повторяемости ( $r_2$ )<sup>отн</sup> в диапазоне 0.5-2 мг/кг составляет не более 30 %, в диапазоне 2-20 мг/кг – 15 % [5].

В лаборатории ОАО «ИМЖК» содержание Ni в продуктах при производстве маргарина определяют колориметрическим методом согласно ТУ 9145-181-00334534-95 [6]. Для подготовки проб используется сухое озоление. Метод применим в диапазоне значений массовой доли Ni от 2 до 20 мг/кг. Предел повторяемости  $r_2$  не должен превышать 1.3 мг/кг при доверительной вероятности  $P = 0.95$ . Кроме того, на комбинате для этих целей используют методику, основанную на жидкостно-жидкостной экстракции пробы жира спиртоэфирным раствором оксиэтилидендифосфоновой кислоты с последующим обводнением реакционной смеси, и затем колориметрическим определением массовой доли Ni в водном экстракте. Диапазон содержаний 0.3-57 мг/кг, при допустимой погрешности, характеризуемой коэффициентом вариации 15 % [6].

Для всех методик, изложенных в действующих стандартах, подготовка проб представляет собой трудоемкий длительный процесс [7]. Цель настоящей работы – оценить возможность использования экспрессного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для контроля технологического процесса деметаллизации саломаса. В зарубежной и отечественной практике этот метод редко используется при анализе молочно-жировой продукции [8]. Исследования выполняли с помощью энергодисперсионного спектрометра с геометрией

полного внешнего отражения (РФА ПВО) и спектрометра с волновой дисперсией (РФА ВД).

У экспрессной методики РФА физико-химические свойства градуировочных образцов (ГО) должны быть аналогичны свойствам анализируемого объекта. Обычно для этих целей применяют пробы данного продукта, проанализированные другим методом [8]. Для создания ГО необходимо разработать деструктивную методику РФА, которую можно отградуировать с помощью синтетических растворов.

## Разработка деструктивной методики РФА ПВО

Исследования выполняли с помощью проб саломаса, представленных ОАО «ИМЖК». Содержание Ni в пробах изменялось в диапазоне 0.5-20 мг/кг. При подготовке к анализу в соответствии с ГОСТом [4] из материала пробы саломаса, предварительно расплавленного на водяной бане, отбирали навеску массой 2 г и помещали в предварительно прокаленный тигель. Покрыв пробу беззольным фильтром (1/4 часть), сложенным в виде пирамиды, поджигали его. После полного сгорания фильтра тигель ставили на электроплитку и нагревали его до образования вязкой темно-коричневой массы (примерно в течение 3 ч). После этого, поместив тигель в холодную муфельную печь, нагревали ее вначале до 200 °С, а затем до 600 °С, повышая температуру на 100 °С через каждые 20 мин. При температуре 600 °С прокаливали пробу в течение 1 ч до получения серой золы, затем пробу охлаждали сначала в выключенной печи с открытой дверкой, а затем, поместив тигель в эксикатор – до комнатной температуры. Для растворения золы в тигель добавляли 0.5 мл 20 %-ной HCl и 6 мл бидистиллированной воды.

Растворы анализировали на рентгеновском спектрометре с геометрией полного внешнего отражения (ПВО) S2 PICOFOX (Германия, фирма Bruker), снабженного металлокерамической микрофокусной рентгеновской трубкой с Mo-анодом. Режим работы: напряжение 50 кВ и сила тока 750 мкА, максимальная мощность 37 Вт. Для выделения MoK $\alpha$ -линии первичного излучения в спектрометре используется многослойный изогнутый монохроматор Ni/C. Излучение регистрируется полупроводниковым детектором с энергетическим разрешением менее 150 эВ на MnK $\alpha$ -линии. Для обработки зарегистрированных спектров и расчета содержаний элементов в пробе использовали программное обеспечение «Spectra-6».

В основу разрабатываемой методики положен способ внутреннего стандарта, когда элементом сравнения служит Ga; аналитическими линиями являются K $\alpha$ -линии Ni и Ga.

Для приготовления излучателя с помощью дозатора отбирали 1 мл раствора, полученного после озоления пробы, и добавляли в него

10 мкл стандартного раствора Ga (Merck, 1 г/л), т.е. концентрация внутреннего стандарта в растворе пробы составила 10 мг/л. После перемешивания отбирали аликвоту объемом 10 мкл, наносили ее на кварцевую подложку и высушивали в течение 10–15 мин. Время измерения спектра 1000 с.

После проведения анализа кварцевые подложки, помещенные в специальную моечную кассету, отмывали в несколько этапов: очистка неворсяными салфетками, смоченными ацетоном марки чда; промывка в детергенте и далее в дистиллированной воде; нагревание при 90 °С в течение двух часов в 10 %-ной азотной кислоте; промывка бидистиллированной водой и высушивание.

Для оценки погрешности подготовки проб к анализу с помощью деструктивной методики планировали эксперимент по схеме двухступенчатого дисперсионного анализа. Из каждой пробы саломаса брали две навески массой 2 г и получали растворы по указанной выше методике; из каждого раствора готовили по два излучателя; и от каждого из них дважды измеряли интенсивности сравниваемых линий при независимой установке его в спектрометр. Такое планирование эксперимента позволило разложить суммарную дисперсию  $V_{\Sigma}^2$  на следующие составляющие:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{\text{тэ}}^2 + V_{\text{изл}}^2 + V_{\text{оз+р}}^2,$$

где  $V_{\text{тэ}}$  – коэффициент вариации характеризует технику эксперимента и зависит от статистики счета импульсов, идентичности установки излучателя в спектрометр, стабильности работы аппаратуры при постановке опытов;  $V_{\text{изл}}$  – коэффициент вариации характеризует нестабильность условий приготовления излучателей из одного раствора;  $V_{\text{оз+р}}$  – коэффициент вариации характеризует нестабильность условий озоления саломаса и растворения золы (табл. 1).

Как видно из табл. 1, наибольший вклад в суммарную погрешность анализа вносит погрешность приготовления излучателя из раствора, что обусловлено неравномерностью распределения сухого остатка по поверхности подложки [9]. Известно, что для снижения этого эффекта кварцевые подложки покрывают гидрофобной жидкостью – раствором силикона в изопропанол, что позволяет получить пробу в виде гомогенного пятна минимального диаметра [10]. Для этого на чистую кварцевую подложку наносили 10 мкл раствора силикона в изопропанол и высушивали на плитке в течение 30 мин. При этом поверхность подложки покрывалась тонкой прозрачной пленкой.

Для количественной оценки влияния гидрофобизации поверхности подложки на результаты РФА изложенный выше эксперимент, спланированный по схеме дисперсионного анализа, повторили (табл. 1).

Сопоставление результатов дисперсионного анализа, приведенных в табл. 1, показывает, что гидрофобизация поверхности снижает значение

Таблица 1

Результаты дисперсионного анализа погрешности подготовки проб саломаса к деструктивной методике РФА ПВО

Компоненты погрешности	Коэффициент вариации (%) при использовании подложки	
	без обработки	силиконизированная
$V_{\text{тэ}}$	3.0	1.6
$V_{\text{изл}}$	7.8	2.7
$V_{\text{оз+р}}$	6.5	4.7
$V_{\Sigma}$	11.0	5.7

$V_{\text{изл}}$  приблизительно в 3 раза. Уменьшение почти в 2 раза компонента  $V_{\text{тэ}}$ , вероятно, связано с тем, что при равномерном распределении раствора по поверхности подложки снижается влияние нестабильности установки излучателя в спектрометр, так как его поверхность не полностью облучается первичным излучением. Наблюдаемое некоторое уменьшение значения  $V_{\text{оз+р}}$  является случайным: проверка дисперсий по  $F$ -критерию ( $F = (6.5)^2 / (4.7)^2 = 1.90 < F(0.05, 14, 14) = 2.5$ ) показала их однородность. Поэтому полученные значения компонента погрешности пробоподготовки следует усреднить и принять равным  $V_{\text{оз+р}} = 5.6$  %, установленным при числе степеней свободы  $f = 28$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что в основе деструктивной методики РФА может быть использован способ разложения проб саломаса, предложенный в ГОСТе [4]; из полученного раствора излучателя следует готовить с использованием силиконизированных кварцевых подложек. Если достигнутая точность будет неудовлетворительной, то из материала каждой пробы следует независимо получать два раствора и далее для них готовить по одному излучателю, так как наибольший вклад в величину  $V_{\Sigma}$  вносится на этапе озоления пробы и растворения золы.

Проведены метрологические исследования разработанной деструктивной методики рентгенофлуоресцентного определения Ni в масложировой продукции. Точечные оценки прецизионности устанавливали по результатам анализа проб саломаса: повторяемость характеризуется коэффициентом вариации 6 %, внутрилабораторная прецизионность – 7.2 %. При использовании навески материала пробы массой 2 г значение предела обнаружения  $S_{0.997}$  в перерасчете на исходную пробу составило 0.05 мг/кг. Правильность определения Ni контролировали методом добавок (табл. 2). В качестве добавки использовали раствор хлорида никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), который вводили в раствор пробы после озоления. Как видно из табл. 2, величина введенной добавки входит в доверительный интервал найденного значения, что свидетельствует об отсутствии значимых систематических погрешностей

Таблица 2

Оценка правильности результатов РФА

Методика	№ пробы	Содержание Ni в пробе, мг/кг		Величина добавки Ni ( $\Delta C$ ), мг/кг	
		в рабочей	с добавкой	введенная	найденная
Деструктивная (РФА ПВО)	1	4.1	7.6	4.0	$3.5 \pm 0.5$
	2	5.7	9.9	5.0	$4.2 \pm 0.9$
	3	1.0	2.2	1.0	$1.2 \pm 0.2$
	4	0.5	1.05	0.5	$0.55 \pm 0.10$
	5	0.15	0.39	0.2	$0.24 \pm 0.04$
Экспрессная (РФА ПВО)	1	0.7	2.0	1.1	$1.3 \pm 0.3$
	2	13.3	24.1	11.7	$10.8 \pm 1.7$
	3	3.1	5.9	3.0	$2.8 \pm 0.6$
	4	18.5	35.8	16.0	$17.3 \pm 2.5$
Экспрессная недеструктивная (РФА ВД)	1	3.1	6.2	3.0	$3.1 \pm 0.3$
	2	13.3	24.3	11.7	$11.0 \pm 0.7$
	3	18.5	33.7	16.0	$15.2 \pm 1.0$

в результатах РФА ПВО. Время, затрачиваемое на анализ одной пробы, составляет около 6 ч.

Разработанной методикой проанализировали группу проб саломаса, которую затем использовали для градуирования двух экспрессных методик РФА.

### Разработка экспрессной методики РФА ПВО саломаса

Подготовка проб масел к экспрессному анализу на рентгеновском спектрометре с ПВО обычно включает растворение или разбавление пробы с помощью подходящего летучего органического растворителя (хлороформа, толуола), отбор аликвоты раствора, нанесение на подложку и высушивание (испарение растворителя) [11-13]. В ряде работ [14-16] при анализе органических веществ на спектрометре с геометрией ПВО рекомендуется использовать способ стандарта-фона, когда стандартизирующим параметром служит интенсивность рассеянного образцом первичного излучения линии анода рентгеновской трубки.

При разработке экспрессной методики РФА ПВО пробы саломаса готовили путем растворения навески массой 0.25 г в 2.5 мл толуола с последующим нанесением 10 мкл раствора на силиконизированную кварцевую подложку, которая после высушивания служила излучателем. В качестве стандартизирующего параметра использовали интенсивность ( $I_{\text{HKG}}$ ) MoK $\alpha$ -линии, некогерентно рассеянной образцом.

Для определения точечной оценки погрешности приготовления излучателя ( $V_{\text{изп}}$ ) планировали эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа: для этого из каждого раствора пробы в толуоле готовили по два излучателя и от каждого из них независимо регистрировали интенсивности NiK $\alpha$ -линии ( $I_{\text{Ni}}$ ) и  $I_{\text{HKG}}$ . Отношение  $I_{\text{Ni}}/I_{\text{HKG}}$  использовали для обработки по схеме дисперсионного анализа. Полученные оценки (коэффициент вариации)  $V_{\text{Тэ}}$

и  $V_{\text{изп}}$  зависят от нестабильности тех же условий, что указаны в предыдущем плане эксперимента по схеме двухфакторного дисперсионного анализа, и равны соответственно 3.1 и 15.3 %. Коэффициент вариации, характеризующий суммарную погрешность  $V_{\Sigma}$ , равен 15.6 %. Высокие значения  $V_{\text{изп}}$  указывают на то, что, несмотря на силиконизацию подложки, раствор неравномерно распределяется по ее поверхности, а большое различие в длинах волн NiK $\alpha$ - и MoK $\alpha$ -линий (соответственно  $\lambda_{\text{Ni}} = 0.1658$  нм и  $\lambda_{\text{Mo}} = 0.0711$  нм) делает учет этого эффекта менее эффективным, чем это имело место в деструктивной методике РФА ПВО ( $\lambda_{\text{Ga}} = 0.1340$  нм). Для уменьшения погрешности  $V_{\Sigma}$  следует из раствора пробы готовить 2-3 излучателя, что позволит уменьшить значение  $V_{\Sigma}$ .

Для определения Ni в пробах саломаса использовали способ стандарта-фона. Линейность графика  $I_{\text{Ni}}/I_{\text{HKG}} = f(C_{\text{Ni}})$  характеризуется коэффициентом корреляции  $r_{xy} = 0.991$  при  $r_{xy}(0.01, 12) = 0.661$ . Коэффициент вариации  $V_0$ , характеризующий распад экспериментальных точек относительно теоретической прямой линии (остаточную дисперсию), составляет 14.7 %. При этом каждая экспериментальная точка получена при усреднении 2-3 независимых измерений. Полученные данные указывают, что характеризовать качество линейной зависимости только с помощью коэффициента  $r_{xy}$  недостаточно, необходимо приводить значение  $V_0$ .

Проведены метрологические исследования разработанной экспрессной методики РФА ПВО. При расчете  $C_{0.997}$  стандартное отклонение  $\sigma_{\text{хол}}$  определяли как разброс между значениями интенсивностей фона, измеренных рядом с аналитической линией элемента от нескольких излучателей, приготовленных от пробы с малым содержанием Ni. Предел обнаружения Ni в саломасе  $C_{0.997}$  составляет 0.5 мг/кг. Повторяемость характеризуется коэффициентом вариации 10 % и 7 % соответственно для поддиапазонов 0.5-5 и

5-20 мг/кг; внутрилабораторная прецизионность соответственно 13 и 9 %. Предел повторяемости ( $r_2$ )<sup>отн</sup> равен 27.7 и 19.4 % соответственно для поддиапазонов 0.5-5 и 5-20 мг/кг. Время, затрачиваемое на проведение одного анализа, составляет примерно 30 мин.

Учитывая приведенные в ГОСТ [5] значения ( $r_2$ )<sup>отн</sup>, можно заключить, что разработанная методика не удовлетворяет требованиям к точности, особенно при анализе проб с высоким содержанием Ni. Вместе с тем следует отметить, что ГОСТ [5] предъявляет требования к результатам анализа готовой продукции. Можно ожидать, что при контроле технологического процесса они могут быть менее жесткими.

Правильность результатов РФА ПВО контролировали методом добавок (табл. 2). В расплавленный саломас вводили рассчитанное количество добавки в виде раствора ацетилацетоната никеля в толуоле, тщательно перемешивали и растворяли в толуоле. Из каждой пробы с добавкой и без добавки приготовили по два излучателя, каждый из которых проанализировали дважды. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, систематическая погрешность в результатах РФА ПВО незначима.

### Разработка экспрессной методики РФА ВД саломаса

Исследования проводили на сканирующем спектрометре VRA-30 (фирма Carl Zeiss, Германия). Рентгеновская трубка с Ag-анодом, работающая в режиме – напряжение 50 кВ, сила тока 20 мА. Излучение разлагали в спектр по методу Соллера кристаллом LiF(200) и регистрировали сцинтиляционным детектором NaI(Tl). Аналитической линией служила NiK $\alpha$ -линия, интенсивность фона измеряли с коротковолновой и длинноволновой сторон от NiK $\alpha$ -линии. Среднее значение ( $I_{\phi}$ ) использовали для учета фона ( $I_{Ni} = I_{Ni+\phi} - I_{\phi}$ ) и в качестве стандартизирующего параметра в способе стандарта-фона, положенного в основу экспрессной (недеструктивной) методики анализа.

Излучатели готовили, помещая расплавленный материал в пластмассовую кювету с дном из майларовой пленки, а затем охлаждая их в холодильнике. Оценивали влияние массы ( $m$ ) материала пробы на результаты анализа, изменяя значение  $m$  от 3 до 15 г. Установили, что при использовании навески  $m < 5$  г под воздействием рентгеновского излучения материал быстро нагревается и расслаивается, изменяя поверхность излучателя. При использовании навески  $m = 10$  г форма излучателя сохраняется в течение времени измерения интенсивности линии и фона.

Для определения погрешности  $V_{изл}$  пробоподготовки планировали эксперимент по схеме однофакторного дисперсионного анализа, аналогичной той, что применяли при разработке методики РФА ПВО. Из материала каждой пробы готовили два

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа погрешности подготовки проб саломаса к недеструктивной методике РФА ВД

$C_{Ni}$ , мг/кг	Компоненты погрешности	Коэффициент вариации, %
0.5-1.0	$V_{тэ}$	10.5
	$V_{изл}$	н/з
	$V_{\Sigma}$	10.5
1.0-20	$V_{тэ}$	6.1
	$V_{изл}$	н/з
	$V_{\Sigma}$	6.1

Примечание: н/з – погрешность незначима.

излучателя массой 10 г и от каждого измеряли интенсивности линии и фона при независимой установке образца в спектрометр.

При статистической обработке значений  $I_{Ni}/I_{\phi}$  пробы в зависимости от содержания в них Ni разбили на две группы: 0.5-1.0 и 1.0-20 мг/кг (табл. 3). Для обоих поддиапазонов погрешность  $V_{изл}$  незначима на фоне составляющей  $V_{тэ}$ . Это указывает на то, что при подготовке проб к анализу целесообразно готовить один излучатель и, по крайней мере, дважды измерять от него значения  $I_{Ni+\phi}$  и  $I_{\phi}$ .

Для построения градуировочной функции  $I_{Ni}/I_{\phi} = f(C_{Ni})$  в качестве ГО использовали пробы саломаса, проанализированные деструктивной методикой РФА ПВО. График линейен:  $r_{xy} = 0.991$ ,  $V_0 = 13\%$ .

Излучатели, приготовленные из саломаса, деформируются после нескольких измерений от них интенсивностей  $I_{Ni+\phi}$  и  $I_{\phi}$ , что затрудняет контроль градуировочного графика со временем. Поэтому, в соответствии с рекомендациями работы [17], были созданы контрольные образцы, стабильные во времени, которым были присвоены условные содержания ( $C_{усл}$ ). Для этого навеску борной кислоты массой 25 г помещали в агатовую ступку и вводили туда определенный объем водного раствора соединения Ni. После подсушивания в сушильном шкафу материал перемешивали в течение 40 мин с добавлением этанола. Затем из него брали навеску массой 10 г и прессовали таблетку-излучатель. Таким образом, приготовили 7 контрольных образцов (КО). Чтобы установить условные значения для КО, одновременно от них и ГО регистрировали интенсивности  $I_{Ni+\phi}$  и  $I_{\phi}$ . Такие измерения в условиях внутрилабораторной прецизионности повторяли трижды и рассчитывали средние значения  $(I_{Ni}/I_{\phi})^{ГО}$  для ГО и  $(I_{Ni}/I_{\phi})^{КО}$  для КО. С помощью  $(I_{Ni}/I_{\phi})^{ГО}$  определяли градуировочную функцию, с помощью которой устанавливали значения  $C_{усл}$  для КО, используя  $(I_{Ni}/I_{\phi})^{КО}$ . КО хранили в

эксикаторе и в дальнейшей работе применяли их для контроля градуировочного графика  $I_{Ni}/I_{ф} = f(C_{Ni})$ .

Проведены метрологические исследования недеструктивной методики РФА саломаса. Предел обнаружения Ni составляет 0.6 мг/кг. Повторяемость характеризуется коэффициентом вариации 5.2 и 2.5 % соответственно для поддиапазонов 1-5 и 5-20 мг/кг; внутрिलाбораторная прецизионность – соответственно 6.4 и 3.5 %. Предел повторяемости ( $r_2$ )<sup>отн</sup> равен 14.4 и 6.9 % соответственно. Время, затрачиваемое на проведение одного анализа, составляет около 30 мин.

Правильность оценивали методом добавок. Добавку вводили в расплавленный саломас в виде раствора ацетилацетоната никеля в толуоле. Из проб с добавкой и без добавки готовили по два излучателя массой 10 г, которые дважды проанализировали (табл. 2). Как видно из табл. 2, систематическая составляющая погрешности незначима.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что рентгенофлуоресцентный метод может быть использован для контроля технологического процесса очистки саломаса от дисперсного катализатора при производстве масложировой продукции. Применение экспрессных методик определения Ni в саломасе исключает стадию озоления материала пробы, что существенно сокращает время анализа одной пробы (до 30 мин) и позволит более эффективно следить за процессом деме­таллизации. Применение спектрометров с традиционной геометрией (РФА ВД) для определения Ni в саломасе более предпочтительно, так как в этом случае суммарная погрешность анализа меньше, чем при использовании РФА ПВО. Для определения содержания Ni в градуировочных образцах можно использовать деструктивную методику РФА ПВО, в основе которой используется способ разложения проб, описанный в ГОСТ 26929-94.

## Литература

- Ларин А.Н. Общая технология отрасли: Учеб. пособие. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2006. 76 с.
- СанПиН 2.3.2.1078-01 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М.: Минздрав России, 2002. 180 с.
- Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Элементы–этоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения: аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. 67 с.
- ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. М.: Изд-во стандартов, 1994.
- ГОСТ 28414-89. Жиры для кулинарии, кондитерской и хлебопекарной промышленности. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1990.
- ТУ 9145-181-00334534-95. Технические условия на саломас нерафинированный для марга­риновой продукции. М.: Агропищепром, 1995.
- Разработка метода подготовки проб в атомно-абсорбционному спектральному анализу для определения содержания тяжелых металлов в растительных маслах / С.А. Ливинская и [др.] // Вестник ВГУ. 2005. № 2. С. 38 – 42.
- Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов // Аналитика и контроль. 2010. Т.14, № 1. С. 4-15.
- Источники погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе на спектрометрах с полным внешним отражением и их учет способом внутреннего стандарта / Г.В. Павлинский и [др.] // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 3. С. 231–239.
- Klockenkämper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York: Wiley Interscience, 1997. 245 p.
- Determination of metals in oil using total reflection X-Ray fluorescence spectrometry / D. B. Bilbrey et [al.] // X-ray Spectrom. 1987. V. 16, № 4. P. 161-165.
- Trace metal determination by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the differentiation between pure fuel oil (bunker oil) and waste oil (sludge) in maritime shipping legal cases / M. Schirmacher et [al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 1993. V. 48, № 2. P. 199-205.
- Akpan I.O., Uwah E.J., Osadebe F.A.N. Application of total reflection x-ray fluorescence (TXRF) technique for elemental analysis of Nigerian crude oils // Nigerian J. of Physics. 2005. V. 17. P. 103-107.
- Determination of V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil by total reflection X-ray fluorescence / Ojeda N. et [al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 1993. V. 48. P. 247-253.
- Yap C.T., Ayala R.E., Wobrauschek P. Quantitative trace element determination in thin samples by total reflection X-ray fluorescence using the scattered radiation method // X-ray Spectrom. 1988. V.17, № 5. P. 171-174.
- Vazquez C., Custo G., Boeykens S. Characterization of trace elements in high viscosity materials by total reflection X-ray spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56, № 11. P. 2253-2260.
- Приготовление эталонов-реперов для рентгеноспектрального анализа порошковых материалов / В.Н. Шестаков и [др.] // Завод. лаборатория. 1975. Т. 41, № 8. С. 948–950.

## STUDYING THE POSSIBILITY OF XRF APPLICATION TO THE CONTROL OF NICKEL CONTENT IN HYDROGENATED FAT IN THE MARGARINE PRODUCTION

**G.V. Pashkova<sup>1</sup>, A.N. Smagunova<sup>2</sup>, N.V. Lovtsova<sup>2</sup>, E.N. Korzhova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of the Earth's Crust, SB RAS  
128 Lermontov Str., Irkutsk, 664033, Russia*

<sup>2</sup> *Irkutsk State University  
1 K. Marx Str., Irkutsk, 664003, Russia*

The possibility of rapid X-ray fluorescence determination of Ni in the products of hydrogenation of vegetable oils (hydrogenated fats) was evaluated using the energy dispersive total reflection spectrometer and wavelength dispersive spectrometer. For the calibration of rapid wavelength dispersive X-ray fluorescence (**WDXRF**) and total reflection X-ray fluorescence (**TXRF**) techniques, which are based on the signal-to-background ratio method, the samples were used which were analyzed by TXRF after ashing. Metrological characteristics of the techniques were evaluated and compared with the accuracy requirements specified to the analysis of the fatty products.

**Key words:** X-ray fluorescence analysis (XRF), WDXRF, TXRF, Ni determination, fatty products, hydrogenated fat.