

УДК 541.183.5:543.43:546.45

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).7)

Олена КОНОПЛИЦЬКА, канд. хім. наук, асист.

ORCID ID: 0000-0001-5763-2592

e-mail: okonopliiska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Микола ІЩЕНКО, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0002-0851-1679

e-mail: ischenko_mv@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Володимир ДОРОЩУК, д-р філософії, мол. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0002-4401-5998

e-mail: Volodymyr.Doroshchuk@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СОРБЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II), Cd(II), Ni(II) І Pb(II) У ВИНАХ

Вступ. Складність і багатостадійність процесу виробництва вина зумовлює ризики його забруднення іонами металів. Тому розробка надійних, швидких і дешевих методів визначення вмісту токсичних важких металів у вині є актуальним завданням. Метод атомної абсорбційної спектроскопії має всі вказані переваги, однак його чутливість є недостатньою. Тому для визначення вмісту важких металів у винах на рівні ГДК необхідно є стадія попереднього концентрування іонів металів на етапі пробопідготовки. Мета дослідження – розробка методики атомно-абсорбційного визначення іонів купруму, кадмію, нікелю та свинцю у винах через їхнє селективне концентрування на кремнеземах, хімічно модифікованих імінодіацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та групами етилендіамінтетраацетатної кислоти ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$).

Методи. Сорбційні характеристики хімічно модифікованих кремнеземів досліджували по відношенню до іонів Cu(II), Cd(II), Ni(II) і Pb(II) у динамічному режимі, рівноважні концентрації іонів металів визначали атомно-абсорбційним методом.

Результати. Вивчено оптимальні умови сорбції іонів Cu(II), Cd(II), Ni(II) і Pb(II) на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення цих іонів металів із водних розчинів і показано можливість її застосування для аналізу червоних і білих вин. Отримані результати показали задовільну правильність і прецизійність.

Висновки. Показано, що сорбент $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ малоєфективний для концентрування іонів металів у динамічних умовах, а кількісне вилучення всіх досліджуваних іонів металів і $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ відбувається за pH у межах 4–5. Кількісне елюювання іонів Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) з поверхні $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ досягається обробкою сорбента розчином 1 % H_2O_2 в 0,1 М HCl. Оптимальний об'єм елюенту 2 мл на 0,1 г сорбенту. Запропонований підхід успішно використано для концентрування та подальшого атомно-абсорбційного визначення іонів металів у зразках червоного та білого вина.

Ключові слова: хімічно модифіковані кремнеземи, концентрування, важкі метали, вино.

Вступ

Вміст іонів металів у різних алкогольних напоях, зокрема у винах, є важливим параметром, який впливає як на їх органолептичні характеристики, так і на здоров'я людини (Некос, & Мальчук, 2015; Plotka-Wasylyk et al., 2017). Іони металів можуть потрапляти до алкогольних напоїв на різних етапах їхнього виробництва та з різних джерел, включаючи сировину, обладнання, що використовується в процесі виробництва та розливання напоїв, під час їх старіння та зберігання, а також у разі фальсифікації (Fabani et al., 2010). Вміст іонів металів у винах визначається їхнім накопиченням протягом зростання винограду, складом ґрунту, кліматом, умовами культивування (ґрунтові та листяні підгодівлі), метаболізмом клітин виноградної ягоди та рослини загалом, і, звичайно, забрудненням повітря, води та ґрунту, а також технологічним процесом виробництва та зберігання вина (Durguti et al., 2020).

Визначення вмісту токсичних металів у продуктах харчування на рівні та нижче ГДК вимагає застосування чутливих методів аналізу, зокрема, методів атомно-емісійної спектроскопії та мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (Dadfarnia, 2016; Plotka-Wasylyk et al., 2018). Однак, використання цих методів аналізу обмежується високою вартістю обладнання й обслуговування. Альтернативою цим методам є комбіновані методи, що

включають у себе попереднє концентрування аналітів у фазі адсорбенту, наприклад, на основі кремнезему, хімічно модифікованого різними органічними групами, подальше елюювання аналіту та його наступне визначення менш чутливими і більш дешевими методами, такими, як атомна абсорбційна спектроскопія.

У цій роботі як адсорбенти запропоновано кремнеземи, хімічно модифіковані імінодіацетатними ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та етилендіамінтетраацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$). Вибір даних лігандів зумовлений тим, що N-вмісні комплексонати є селективними до іонів перехідних металів, а кремнеземи із закріпленими комплексонатами знайшли широке використання для вилучення та наступного визначення іонів металів у водах різного походження (Kumar et al., 2013; Stolyarchuk et al., 2022). У зв'язку з цим представляло інтерес дослідити адсорбційні властивості $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ та $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ відносно до іонів важких металів із метою їхнього селективного концентрування та їх визначення у алкогольних напоях.

Методи

У дослідженнях використовували кремнеземи, хімічно модифіковані групами імінодіацетатної кислоти ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та етилендіамінтетраацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$), будова яких представлена на рис. 1.



Рис. 1. Будова поверхні хімічно модифікованих кремнеземів

© Коноплицька Олена, Микола Іщенко, Дорошук Володимир, 2024

Використовували сорбент $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ промислового виробництва (Кооператив "Діагностикум" при Львівському НДІ гематології та переливання крові). Сорбент $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ синтезували в лабораторії за методикою, близькою до описаної в (Ohshima, & Naraguch, 1986). Для цього використовували вихідний силікагель 60 фірми Merck, розмір частинок 0,063–0,200 мм, питома площа поверхні 480–540 $\text{м}^2/\text{г}$ і кремнійорганічну сполуку $\text{N-}[(3\text{-триметоксисілїл)пропіл}]\text{етилєндіамінтриацетат натрію}$ (45 % водний розчин, Fluorochem Ltd Unit). До 18 г прогрітого 8 год за 450 °C силікагелю додавали під час постійного перемішування 30 мл водно-метанольної суміші (1:1) і залишали на 30 хв. Кремнійорганічну сполуку (5,0 мл 45 % розчину) розчиняли в 50 мл водно-метанольної суміші та поступово вводили у суспензію силікагелю. Отриману суміш обробляли ультразвуком, а потім залишали кип'ятитись із зворотним холодильником за постійного перемішування на механічній мішалці на 1 добу. Далі тверду фазу відфільтровували, промивали дистильованою водою та сушили у вакуумі за 80–90 °C. З метою переведення функціональних груп сорбента з Na-форми в кислотну форму, висушений зразок обробляли 100 мл 0,1 М розчину HCl за постійного перемішування впродовж однієї доби на механічній мішалці за кімнатної температури. Тверду фазу відфільтровували, ретельно промивали дистильованою водою до нейтрального значення pH промивних вод і висушували спочатку на повітрі, а потім у вакуумі за 110 °C. За даними елементного аналізу на азот концентрація закріплених груп становила 0,24 ммоль/г для $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ і 0,36 ммоль/г для $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$.

Сорбційні властивості немодифікованого кремнезему (SiO_2) і кремнеземів, хімічно модифікованих імінодіацетатними ($\text{SiO}_2\text{-IDA}$) та етилдiamiнотетраацетатними групами ($\text{SiO}_2\text{-EDTA}$), відносно до іонів деяких важких металів досліджували в динамічному режимі. У всіх дослідях використовували колонки з параметрами $h = 5$ мм і $d = 3$ мм, заповнені 0,1 г сорбенту $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$, $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ або SiO_2 , відповідно. Дані колонки із сорбентом попередньо кондиціювали пропускаючи 5 мл 0,1 моль/л нітратної кислоти зі швидкістю 1 мл/хв, після чого – 10 мл дистильованої води. Після кондиціювання крізь колонку пропускали холостий розчин (без вмісту визначуваних іонів металів) із тим значенням pH, що відповідало значенню pH досліджуваного розчину, доки pH вихідного та вихідного розчинів не співпадало.

Для дослідження були обрані деякі іони важких металів – Cu (II), Pb (II), Cd (II) і Ni (II), вміст яких регламентується Державним стандартом України щодо вимог якості продукції, що забезпечують її нешкідливість і безпечність для життя населення й охорони довкілля (ДСТУ 4807:2007, 2007)

Рівноважні концентрації іонів металів під час дослідження сорбційних властивостей сорбентів визначали на атомно-абсорбційному спектрометрі "AAS 1N" з використанням суміші ацетилен-повітря. Довжини хвиль вимірів становили: для іонів купруму – 324,7 нм, іонів кадмію – 228,8 нм, іонів нікелю – 232,0 нм та іонів плумбуму – 283,3 нм.

Вивчення залежності сорбції іонів металів від кислотності середовища проводили за сталих кількості сорбенту та концентрації солей металів у розчині, швидкості пропускання розчину та змінному значенні pH. Для цього крізь попередньо кондиціоновану колонку пропускали досліджувані розчин іонів металу об'ємом 25,0 мл і концентрацією 10^{-4} моль/л із певним значенням pH зі швидкістю 1 мл/хв. Залишкову концентрацію іонів металу в розчині після пропускання через колонку визначали атомно-абсорбційним методом, а рівноважну концентрацію іону

металу у фазі сорбенту розраховували за різницею між вихідною та залишковою концентраціями іонів металів у водній фазі. Результати досліджень подавали у вигляді графічних залежностей $R, \% = f(\text{pH})$, де R – ступінь вилучення іонів металів.

Аналіз вина на вміст Cu (II), Cd (II), Pb (II) і Ni (II) проводили методом стандартних добавок. Для цього попередньо готували розчин суміші стандартів іонів металів, із вмістом кожного іону металу 1 ГДК (5,0 мг/кг (Cu^{2+}), 0,3 мг/кг (Pb^{2+}), 0,03 мг/кг (Cd^{2+}), 0,21 мг/кг (Ni^{2+})). 1 мл отриманої суміші іонів металів додавали до 10 мл розчину вина з попередньо встановленим $\text{pH} = 5,0$ перемішували та давали відстоятися отриманому розчину вина з добавкою іонів металів протягом 15 хв для встановлення рівноваги. Через заздалегідь кондиційовані колонки із сорбентом пропускали 10,0 мл проби вина та 11,0 мл проби вина з добавкою стандартів із швидкістю 1 мл/хв. Далі промивали колонки дистильованою водою та елювали сорбовані іони металів із фази сорбенту 2 мл 1 %-го розчину тіосечовини (Thio) у 0,1 М HCl . У отриманому елюаті визначали концентрацію іонів металів атомно-абсорбційним методом. Після десорбції колонки промивали дистильованою водою до встановлення нейтрального pH.

Результати

Результати досліджень повноти вилучення металів від pH розчину наведено на рис. 2. Встановлено, що ступінь вилучення іонів купруму на немодифікованому SiO_2 не перевищує 1 %. Поверхню $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ іони купруму вилучаються лише на 27 % за $\text{pH} = 5,0$. Водночас на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ сорбція іонів купруму зростає починаючи з $\text{pH} = 1,0$, а за $\text{pH} \geq 2$ іони купруму вилучаються кількісно. Помітне вилучення іонів плумбуму, кадмію та нікелю (<50 %) спостерігається за $\text{pH} \geq 2$. До того ж, ефективність сорбції іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ зменшується в ряду: Cu (II) > Ni (II) > Pb (II) > Cd (II). Ці дані добре корелюють зі значеннями логарифмів констант стійкості комплексів металів з ЕДТА у розчині ($\lg K$: 18,80 (Cu^{2+}); 18,62 (Ni^{2+}); 18,04 (Pb^{2+}); 16,46 (Cd^{2+}) (Stability Constants, 1979). Максимальна сорбція всіх досліджуваних іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ спостерігається за $\text{pH} = 4\text{--}5$.

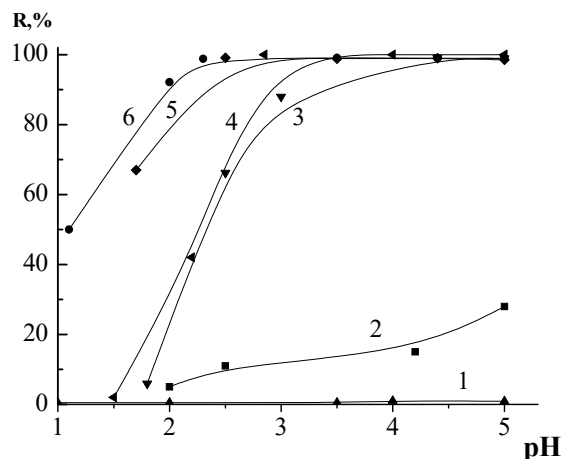


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення ($R, \%$) іонів Cu^{2+} (1,2,6), Ni^{2+} (5), Pb^{2+} (4) і Cd^{2+} (3) від pH розчину на SiO_2 (1), $\text{SiO}_2\text{-IDA}$ (2) та $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ (3-6) ($m_c = 0,1$ г; $V_{\text{р-ну}} = 25,0$ мл; $C_0(\text{Me}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $u_{\text{сорбції}} = 1,0$ мл/хв)

Динамічну сорбційну ємність $\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ вивчали відносно до іонів купруму за оптимальних значень pH розчину ($\text{pH} = 5,0$). Значення максимальної сорбційної

ємності $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ за оптимального значення pH становить 0,7 ммоль/г. Порівнюючи дані елементного аналізу на азот і значення максимальної сорбційної ємності можна припустити, що на поверхні утворюються комплекси співвідношення ліганд : $\text{Me} = 1:2$. Підтвердження складу утворених комплексів на поверхні потребує подальших досліджень.

З метою вивчення впливу об'єму аналізованого розчину на ступінь вилучення іонів металу, крізь попередньо кондиційовану колонку пропускали розчин Cu (II) із $\text{pH} = 5,0$ та концентрацією 10^{-4} моль/л об'ємом 5–50 мл зі швидкістю пропускання 1 мл/хв. Водний розчин збирали порціями по 5 мл і визначали в ньому залишкову концентрацію іонів Cu (II) атомно-абсорбційним методом. Встановлено, що зі збільшенням об'єму розчину до 50,0 мл вилучення іонів купруму на $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ лишається кількісним і становить $\geq 95\%$.

Для підтвердження хімізму процесу адсорбції та вивчення можливості багаторазового застосування $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ було досліджено оберненість процесу сорбції-десорбції іонів металів у динамічному режимі. Як елюент для десорбції іонів купруму використовували 0,1 М розчини HNO_3 та HCl . Було встановлено, що за таких умов, незалежно від природи кислоти, із поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ елюється лише 15 % іонів купруму, що можна пояснити утворенням ними міцних комплексів з іммобілізованими лігандами сорбенту. Елювання іонів купруму з поверхні сорбенту за $\text{pH} < 1,0$ недоцільне через руйнування кремнеземної матриці. Натомість було застосовано елювання сорбованих іонів металів з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ розчином тіосечовини (Thio), який утворює більш міцні комплекси з іонами металів у розчині, ніж EDTA. Результати наведено на рис. 3. Так, із рис. 3. бачимо, що 2 мл 1 % Thio в 0,1 М HCl елює з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ 80 % сорбованої Cu (II), тоді як під час використання 5 % Thio в 0,1 М HCl , за таких самих умов – елювання іонів купруму з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ кількісне більше 95 %. Однак, 5 % Thio в 0,1 М HCl суттєво впливає на сигнал атомно-абсорбційного вимірювання розчинів, що містять іони купруму. Тому для елювання іонів купруму з поверхні $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ як елюент використовували 1 % Thio в 0,1 М HCl . Було встановлено, що під час проведення сорбції-десорбції розчинів із вмістом іонів металів у розчині на рівні ГДК, для кількісної десорбції достатньо 2 мл 1 % Thio в 0,1 М HCl .

Було досліджено можливість багаторазового використання $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ як адсорбент для вилучення іонів металів із розчинів. Для цього досліджували зміну сорбційної ємності цього сорбенту після проведення циклу сорбції-десорбції. Встановлено, що після проведення п'яти циклів такої обробки, сорбційні ємності $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ практично не змінюються. Отримані результати, вказують на оберненість процесу адсорбції й на можливість проведення десорбції іонів металів з фази сорбенту малими об'ємами елюенту з невисокою кислотністю. Це робить застосування $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ перспективним для концентрування іонів купруму (II), кадмію (II), свинцю (II) і нікелю (II) на стадії пробопідготовки в комбінованих методах їхнього визначення.

Заважаючий вплив одного з головних компонентів усіх алкогольних напоїв – етилового спирту, досліджували на прикладі іонів купруму. Встановлено, що наявність етилового спирту в об'єктах дослідження впливає на повноту вилучення іонів купруму: із вмістом етанолу

більше ніж 20 % спостерігається зниження ступеня вилучення іонів купруму до 90 %. А із вмістом етанолу 30 % ступінь вилучення не перевищує 80 %. Отже, для кількісного вилучення аналітів на $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ відсотковий вміст етанолу в об'єктах дослідження не повинен перевищувати 20 %. Ураховуючи порівняно низький (9–13 %) вміст етанолу у винах, можна вважати, що аналіз у них вмісту іонів металів із використанням $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ не потребує додаткової пробопідготовки, такої як вакуумне випарювання етанолу.

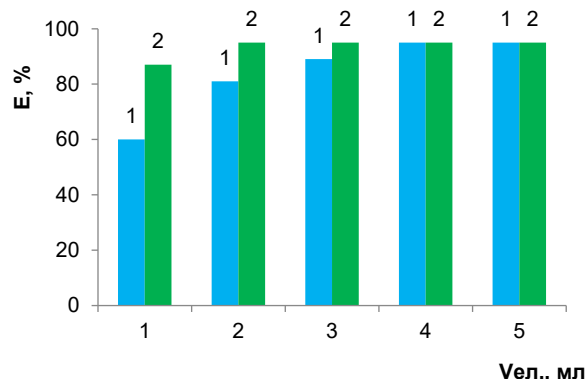


Рис. 3. Діаграма впливу об'єму елюента 1 % Thio (1) і 5 % Thio (2) на ступінь елювання іонів купруму з поверхні сорбенту $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ ($m_c = 0,1$ г; $\text{pH} = 5,0$; $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $u_{\text{сорбції}} = 1,0$ мл/хв)

Дискусія і висновки

З рис. 2 бачимо, що як немодифікований кремнезем, так і кремнезем, хімічно модифікований групами іміно-діацетатної кислоти, малоефективні для вилучення іонів Cu (II), Pb (II), Cd (II) і Ni (II) із водних розчинів у динамічних умовах. Найбільший ступінь вилучення цих іонів металів, а отже, і кращі сорбційні властивості, має кремнезем, хімічно модифікований етилдiamiнотетраацетатними групами. Тому для подальших досліджень із метою ефективного вилучення та концентрування іонів металів було обрано $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ в оптимальних умовах адсорбції досліджуваних іонів металів за $\text{pH} = 5,0$, яке створювали ацетатним буфером.

Отримані результати концентрування іонів металів на $\text{SiO}_2\text{--EDTA}$ дозволяють застосувати його під час визначення вмісту іонів купруму, кадмію, свинцю та нікелю у зразках вин без попередньої пробопідготовки. Результати визначення цих іонів металів у зразках червоного вина наведено в табл. 1. Правильність методики перевірена методом "введено-знайдено". Ступінь повернення (R , %) розраховували за формулою:

$$R, \% = \frac{x_1 - x_2}{x_3} \cdot 100 \%$$

де x_1 – результат вимірювання після внесення добавки; x_2 – результати вимірювання до внесення добавки; x_3 – теоретичне значення добавки.

Згідно з вимогами AOAC (AOAC International, 2016), ступінь повернення для методик, що передбачаються для аналізу харчової продукції на рівні 0,1–10 мг/л (або мг/кг) має становити від 80 % до 120 %. Ця вимога не виконується під час визначення Cu (II) і Cd (II) у червоних винах, що потребує подальшої оптимізації методики. Для визначення Pb (II) і Ni (II) у червоних винах і для визначення Cu (II) у білих винах дана вимога виконується, що робить методику придатною для застосування.

Таблиця 1

Результати атомно-абсорбційного визначення вмісту іонів металів у вині (n = 5, P = 0,95)

Об'єкт	Аналіт	Добавка, мкг/мл	Знайдено, мкг/мл	R, %
Червоне вино "Каберне"	Cu (II)	0	0,42 ± 0,01	–
		0,64	1,42 ± 0,01	150
	Pb (II)	0	–	–
		4,10	4,00 ± 0,01	97
	Cd (II)	0	–	–
		0,76	0,50 ± 0,03	67
	Ni (II)	0	–	–
		5,30	5,10 ± 0,03	96
Біле вино Токал Furmint	Cu (II)	0	0,73 ± 0,01	–
		0,64	1,44 ± 0,01	110
		1,28	1,91 ± 0,01	92

Внесок авторів: Олена Коноплицька – концептуалізація, методологія, написання – оригінальна чернетка, перегляд і редагування; Микола Іщенко – атомно-абсорбційні виміри, написання – перегляд і редагування; Володимир Дорошук – формальний аналіз, написання – перегляд і редагування.

Список використаних джерел

- ДСТУ 4807:2007 (2008). *Вина. Загальні технічні умови*. Чинний від 01.01.2009. Держспоживстандарт України. <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0153774-20#Text>
- Некос, А. Н., & Мальчук, О. В. (2015). Особливості концентрації важких металів у винограді та продуктах його переробки. *Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна, Серія Екологія*, 1147(12), 98–105
- AOAC International. (2016). *Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf
- Dadfarman, S., Haji Shabani, A. M., & Dehghanpoor Frashah, S. (2016). Synthesis and application of a nanoporous ion-imprinted polymer for the separation and preconcentration of trace amounts of vanadium from food samples before determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Sep Sci*, 39, 1509–1517. <https://doi.org/10.1002/jssc.201501301>
- Durguti, V. U., Aliu, S., Laha, F., & Feka, F. (2020). Determination of Iron, Copper and Zinc in the Wine by FAAS. *Emerging Science Journal*, 4(5). <https://doi.org/10.28991/esj-2020-01240>
- Fabani, M. P., Arrúa, R.C., Vázquez, F., Diaz, M. P., Baroni, M. V., & Wunderlin, D. A. (2010). Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.*, 119, 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.085>
- Kumar, R., Barakat, M. A., Daza, Y. A., Woodcock, H. L., & Kuhn, J. N. (2013). EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II), and Ni(II) from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 408(1), 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.019>
- Ohshima, K., Watanabe, H., & Haraguchi, K. (1986). Preconcentration of Trace Metal Ions by Complexation with Ethylenediaminetriacetate-Bonded Silica Gel. *Anal. Sci.*, 2(2), 131–135.
- Perrin, D. D. (1979). Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic Ligands. *IUPAC Chemical Data Series*, 22, Pergamon, Oxford.
- Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC*, 26(9), 941–949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- Plotka-Wasylika, J., Rutkowska, M., Ciešlik, B., Tyburcy, A., & Namieśnik, J. (2017). Determination of selected metals in fruit wines by spectroscopic techniques. *J. Anal. Meth. Chem.*, 2, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/5283917>
- Plotka-Wasylika, J., Frankowski, M., Simeonov, V., Polkowska, Z., & Namieśnik, J. (2018). Determination of metals content in wine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Molecules*, 23(11). <https://doi.org/10.3390/molecules23112886>
- Stolyarchuk, N. V., Tomina, V. V., Mishra, B., Vachlavikova, M., Dudarko, O. A., & Melnyk, I.V. (2022). Direct synthesis of efficient silica – based adsorbents

carrying EDTA groups for the separation of Cu(II) and Ni(II) ions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 650(12), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129538>

References

- AOAC International. (2016). *Guidelines for Standard Method Performance Requirements*. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf
- Dadfarman, S., Haji Shabani, A. M., & Dehghanpoor Frashah, S. (2016). Synthesis and application of a nanoporous ion-imprinted polymer for the separation and preconcentration of trace amounts of vanadium from food samples before determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Sep Sci*, 39, 1509–1517. <https://doi.org/10.1002/jssc.201501301>
- DSTU 4807:2007 (2008). *Wines sparkling. Specifications* Valid from 01.01.2009. Derzhspozhivstandart of Ukraine [in Ukrainian]. <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0153774-20#Text>
- Durguti, V. U., Aliu, S., Laha, F., & Feka, F. (2020). Determination of Iron, Copper and Zinc in the Wine by FAAS. *Emerging Science Journal*, 4(5). <https://doi.org/10.28991/esj-2020-01240>
- Fabani, M. P., Arrúa, R.C., Vázquez, F., Diaz, M. P., Baroni, M. V., & Wunderlin, D. A. (2010). Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.*, 119, 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.085>
- Kumar, R., Barakat, M. A., Daza, Y. A., Woodcock, H. L., & Kuhn, J. N. (2013). EDTA functionalized silica for removal of Cu(II), Zn(II), and Ni(II) from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 408(1), 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.019>
- Nekos, A. N., & Malchuk, O. V. (2015). Features of the concentration of heavy metals in grapes and their processing products. *Bulletin of V.N. Karazin KhNU, Series Ecology*, 1147(12), 98–105. [in Ukrainian].
- Ohshima, K., Watanabe, H., & Haraguchi, K. (1986). Preconcentration of Trace Metal Ions by Complexation with Ethylenediaminetriacetate-Bonded Silica Gel. *Anal. Sci.*, 2(2), 131–135.
- Perrin, D. D. (1979). Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B: Organic Ligands. *IUPAC Chemical Data Series*, 22, Pergamon, Oxford.
- Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC*, 26(9), 941–949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- Plotka-Wasylika, J., Rutkowska, M., Ciešlik, B., Tyburcy, A., & Namieśnik, J. (2017). Determination of selected metals in fruit wines by spectroscopic techniques. *J. Anal. Meth. Chem.*, 2, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/5283917>
- Plotka-Wasylika, J., Frankowski, M., Simeonov, V., Polkowska, Z., & Namieśnik, J. (2018). Determination of metals content in wine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Molecules*, 23(11). <https://doi.org/10.3390/molecules23112886>
- Stolyarchuk, N. V., Tomina, V. V., Mishra, B., Vachlavikova, M., Dudarko, O. A., & Melnyk, I.V. (2022). Direct synthesis of efficient silica – based adsorbents carrying EDTA groups for the separation of Cu(II) and Ni(II) ions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 650(12), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129538>
- Отримано редакцією журналу / Received: 30.07.24
Прорецензовано / Revised: 10.08.24
Схвалено до друку / Accepted: 13.08.24

Olena KONOPLITSKA¹, PhD (Chem.), Assist.
ORCID ID: 0000-0001-5763-2592
e-mail: okonoplitska@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mykola ISHCENKO¹, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-0851-1679
e-mail: ischenko_mv@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Volodymyr DOROSHCHUK¹, PhD, Junior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-4401-5998
e-mail: Volodymyr.Doroshchuk@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SORPTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF CU(II), CD(II), NI(II) AND PB(II) IN WINES

Background. Complexity and multistage of wine technology increase risks of wine contamination by metal ions. That is why development of reliable, fast and cheap methods of toxic metals determination is actual task. The atomic absorption method possesses all above benefits; however, its sensitivity is not high enough. So, for the heavy metals determination in wines on the level of maximum permissible concentration requires

additional preconcentration at the probe pretreatment stage. The purpose of present work is the development of the procedure of atomic absorption determination of copper, cadmium, nickel and lead in wines through their selective preconcentration of silicas with chemically grafted iminodiacetic acid groups (SiO₂-IDA) and ethylenediaminetriacetic acid (SiO₂-EDTA)

Methods. Sorption characteristics of chemically modified silicas for Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) were studied in dynamic mode, equilibrium concentrations of metal ions were determined by atomic adsorption.

Results. Optimal conditions of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) sorption were studied. Sorption – atomic absorption procedure of these metals quantification in aqueous solutions, was proposed. This procedure is suitable for analysis of red and white wines with satisfactory accuracy and precision.

Conclusions. The SiO₂-IDA adsorbent appeared low efficient for metals preconcentration in dynamic conditions. The quantitative extraction of all Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Pb (II) on SiO₂-EDTA takes place at the pH = 4–5, while their quantitative elution can be achieved by adsorbent treatment with 1 % Thio in 0.1 mol/l HCl. The optimal volume of the eluate is 2 ml for 0.1 g of adsorbent. Proposed approach was successfully applied for preconcentration and following atomic absorption determination of metal ions in red and white wines samples.

Key words: *modified silica gel, preconcentration, heavy metals, wine.*

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.