

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Красноярский государственный аграрный университет

А.И. Хохлова

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ ТОКСИЧНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ**

Методические указания

Красноярск 2011

Рецензент

В.Т. Сакилиди, канд. хим. наук, доц. каф. химии ГОУ ВПО КГПУ
им.В.П. Астафьева

Хохлова, А.И. Физико-химические методы определения содержания металлов токсичных элементов в пищевых продуктах: метод. указания /А.И. Хохлова; Краснояр.гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2011. – 40 с.

Предназначено для студентов Института агробизнеса пищевой и перерабатывающей промышленности, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 260.100.62 «Технология продуктов питания».

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Красноярского государственного аграрного университета

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Использование рефрактометрического метода анализа для исследования свойств сырья и продуктов питания	4
2. Определение NaCl с помощью ионоселективного рNa-электрода	14
3. Полярографический метод определения металлов токсичных элементов	15
3.1. Подготовка образцов к испытанию	16
3.2. Применение прямого полярографирования при определении металлов	17
3.3. Полярографирование с предварительным внесением исследуемого металла в испытуемый раствор	17
3.4. Обработка результатов	18
4. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии	19
5. Колориметрический метод определения металлов токсичных элементов	22
5.1. Методика работы на фотоэлектрическом колориметре	23
5.2. Колориметрический метод определения меди в сырье и пищевых продуктах диэтилдитиокарбаматом натрия с использованием фотоэлектроколориметра (ГОСТ 26931-86)	27
5.3. Количественное определение свинца колориметрическим методом	31
5.4. Ускоренные методы определения наличия металлов токсичных элементов	34
Библиографический список	40

ВВЕДЕНИЕ

Антропогенные воздействия на окружающую среду приводят к постоянному накоплению тяжелых металлов в органах и тканях животных, растениях, как следствие, к загрязнению пищевых продуктов, получаемых из этого сырья. Чаще встречаются токсиканты, такие как свинец, кадмий, цинк, медь, определяемые методами атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, полярографическим методом: ртуть, свинец, медь – колориметрическими методами и т.д.

1. Использование рефрактометрического метода анализа для исследования свойств сырья и продуктов питания

Рефрактометрический метод один из старейших оптических методов анализа, он применяется для быстрого определения концентрации водных, спиртовых, эфирных и других растворов. Преимуществами метода являются простота, точность, быстрота, возможность проведения анализа в малом объеме вещества, возможность автоматизации контроля. Рефрактометрический метод применяется для определения массовой доли сухих веществ пищевых продуктов. Он введен ГОСТами при анализе патоки, меда, повидла, варенья, подварок, для определения массовой доли сахара, жира в жмыхах, масляных семенах. Применяется для идентификации некоторых видов жиров, контроля процесса фракционирования масел, для экспресс-определения содержания глицерина в его водных растворах, быстрого определения кислотных чисел при контроле процесса гидролиза и для других целей (кислотное число КЧ – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1г жира). Кислотное число масел и жиров является одним из качественных показателей, нормируется стандартами и нормативными документами, зависит от качества сырья, способа получения масла и жира, условий их хранения и других факторов.

Сущность метода заключается в следующем. Если луч света переходит из одной среды в другую и плотность этих сред различна, то он частично отражается от поверхности раздела, а частично переходит во вторую среду, изменяя при этом свое первоначальное направ-

ление, т.е. преломляется. Показателем (коэффициентом) преломления n называется отношение синусов угла падения и преломления

$$n_2 \text{ (отн)} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}.$$

Правильнее величину n_2 называть относительным показателем (коэффициентом) $n_2(\text{отн})$ преломления второй среды по отношению к первой. Показатель преломления по отношению к вакууму называют абсолютным показателем преломления.

$$n_2 \text{ (абс)} = \frac{\sin \alpha \text{ (вакуум)}}{\sin \alpha_2},$$

$$\text{или } n_1 \text{ (абс)} = \frac{\sin \alpha \text{ (вакуум)}}{\sin \alpha_1},$$

$$\text{то } n_2 = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha_2} = \frac{\sin \alpha \text{ (вакуум)} n_2 \text{ (абс)}}{\sin \alpha \text{ (вакуум)} n_1 \text{ (абс)}} = \frac{n_2 \text{ (абс)}}{n_1 \text{ (абс)}}, \quad (1)$$

т.е. относительный показатель преломления равен отношению абсолютных показателей преломления. Из уравнения (1) получим другую формулу записи закона преломления:

$$n_1 \text{ (абс)} \times \sin \alpha_1 = n_2 \text{ (абс)} \times \sin \alpha_2.$$

Относительный показатель преломления по отношению к воздуху называют просто показателем преломления n .

$$n_1 \text{ (абс)} = n_1 \text{ (абс)}_{\text{(возд)}} \times n_1.$$

При атмосферном давлении и комнатной температуре

$$n_{\text{(абс)}_{\text{(возд)}}} = 1,00027, \quad \text{поэтому } n_{\text{(абс)}} = 1,00027 \times n.$$

Если луч света переходит из вакуума или из воздуха в другую среду, то угол падения всегда больше угла преломления, так как коэффициент преломления среды больше коэффициента преломления вакуума или воздуха. С увеличением угла падения светового луча увеличивается угол его преломления. При угле падения 90° , когда луч скользит по разделу двух сред, угол преломления будет иметь наибольшее значение, называемое предельным углом преломления. При обратном направлении луча из среды с большим коэффициентом преломления в среду с меньшим его значением угол, при котором луч света полностью отражается от поверхности, называется углом пол-

ного внутреннего отражения. Предельный угол преломления и угол полного внутреннего отражения абсолютно равны. Зная величину любого из этих углов α и показатель преломления одной среды n_1 , можно определить показатель преломления другой n_2 , исходя из формулы

$$\sin \alpha = \frac{n_1}{n_2}.$$

Показатель преломления определяют на приборах, называемых рефрактометрами.

Конструкция большинства рефрактометров, применяемых в пищевой промышленности для определения показателей преломления жидкостей, основана на измерении предельного угла преломления. Основная деталь таких приборов – призма с точно известным показателем преломления.

Коэффициент преломления является одной из характерных констант вещества, он зависит от природы вещества, а также от длины волны падающего света и температуры окружающего воздуха (рис.1.1).

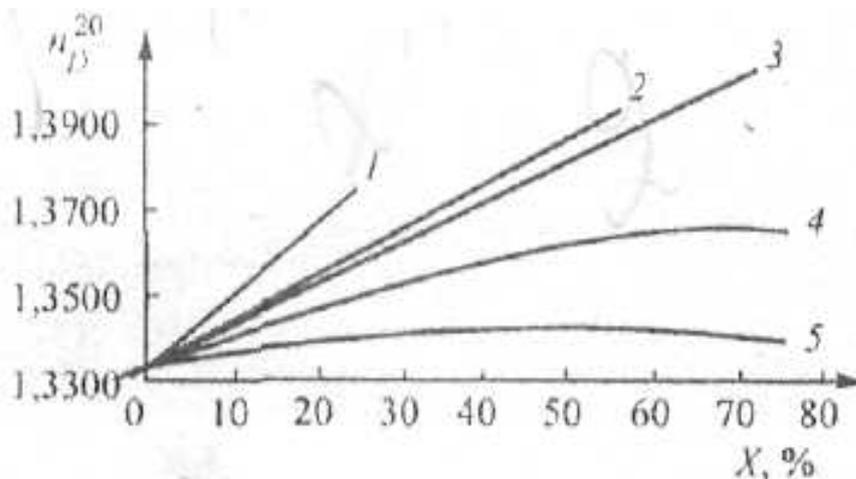


Рис.1.1. Зависимость показателя преломления n_D^{20} водных растворов от содержания X , % растворенных веществ: 1 – NaCl; 2 – CaCl; 3 – этиленгликоль; 4 – этанол; 5 – метанол

Коэффициент преломления при прочих равных условиях зависит от концентрации раствора: чем выше концентрация раствора, тем больше значение коэффициента преломления. Для определения концентрации раствора используют метод градуировочного графика, который строится в координатах: показатель преломления – концентрация раствора.

Применение метода в количественном анализе основано на использовании зависимости между показателем преломления (светопреломления) n анализируемого раствора и содержанием X определяемого вещества в этом растворе. Зависимость показателя преломления от концентрации раствора может быть линейной и нелинейной (см. рис.1.1).

Если в некотором интервале изменений X и n эта зависимость нелинейна, то выполняется соотношение

$$X = \frac{n-n_0}{F},$$

где n – показатель преломления раствора;

n_0 – показатель преломления чистого растворителя (для $\text{H}_2\text{O} \times n_D^{20} = 1,3330$; $n_0^{25} = 1,3325$);

F – фактор, равный величине прироста показателя преломления раствора при увеличении содержания растворенного вещества на 1%.

Фактор F находится экспериментально. Для этого измеряют значения показателей преломления n_1 и n_2 двух растворов с концентрацией (%) определяемого вещества X_1 и X_2 , расчет производится по формуле

$$F = \frac{n_2-n_1}{x_1-x_2}.$$

Значения n_1 и n_2 выбирают так, чтобы величина n испытуемого раствора лежала ближе к n_1 и n_2 , а интервал и $n_2 - n_1$ был бы по возможности минимальным. Например, показатели преломления n_D^{20} водного раствора CaCl_2 при его содержании $X_1 = 2,40\%$; $X_2 = 5,00\%$; $n_1 = 1,3360$; $n_2 = 1,3390$,

$$\text{тогда } F = \frac{n_2-n_1}{x_1-x_2} = \frac{1.3390-1.3360}{5.00-2.40} = 0.001154.$$

Так как показатель преломления зависит от t и длины волны света, то определения будут при длине волны 589,3Нм (дублет 589,0 и 589,6Нм) линии D при $t -20 \pm 0,3^\circ\text{C}$.

Для показателей преломления всегда необходимо указывать, какой длине волны они соответствуют. Обычно определяют показатели преломления при монохроматическом источнике света – для желтого луча D натриевого пламени с длиной волны 589,3 Нм температура определения должна составлять 20°C . Символ показателя преломления изображают с подстрочным и надстрочным индексами, например, n_D^{20} означает показатель преломления при температуре 20°C для желтой спектральной линии натрия, линия D (длина волны

589,3Нм). При отклонении температуры измерения от 20°С вводят температурные поправки.

Для определения массовой доли сухих веществ применяют универсальный рефрактометр УРЛ первой модификации марки РПЛ-3, имеющий шкалу содержания (массовой доли) сухих веществ по сахарозе в %, и прецизионный рефрактометр марки РПЛ-2, в котором показания даются в условных единицах шкалы. Кроме того, можно пользоваться рефрактометром УРЛ второй модификации для измерения показателя преломления в пределах значений 1,65-2,1 и рефрактометром ИРФ-22 для определения этого показателя в интервале 1,3-1,7 в проходящем свете. По найденным значениям показателя преломления по специальным таблицам определяют массовую долю сухих веществ в процентах.

При использовании рефрактометра следует иметь в виду, что с его помощью определяют не истинное, а видимое содержание сухих веществ, поэтому в зависимости от химического состава продукта вводят поправку, учитывающую отклонение определяемой на рефрактометре величины от истинного содержания сухих веществ.

Определение массовой доли сухих веществ выполняется на рефрактометре, имеющемся в лаборатории.

Определение массовой доли сухих веществ на рефрактометре РПЛ-3

Рефрактометр пищевой лабораторный РПЛ-3 (рис.1.2) состоит из двух призм – осветительной и измерительной, заключенных в пустотелую камеру. Верхняя осветительная призма, соединенная шарниром, откидывается в бок и позволяет поместить несколько капель исследуемой жидкости на поверхность измерительной призмы. Через камеры призм во время определения пропускают воду для установления строго определенной температуры, которая фиксируется термометром. Нормальной считается температура 20°С. Концентрацию сухих веществ можно определять при температуре от 15 до 30°С, вводя температурную поправку по соответствующим таблицам.

На передней стенке корпуса имеется продолговатая прорезь, в которой укреплены две шкалы: слева – шкала показателей преломления, справа – шкала сухих веществ от 0 до 95%, отградуированная по сахарозе. Для получения четкого изображения шкалы вдвигают или выдвигают окуляр. Для устранения дисперсии света и расплывчатой

границы между светлым и темным полем зрения служит компенсатор, расположенный на одной оси с рычагом окуляра.

Техника определения – перед началом работы рефрактометр проверяют по дистиллированной воде при температуре 20°С, при этом пунктирная линия, нанесенная на окуляр, должна совместиться с границей света и тени на нулевой отметке шкалы. Если этого совмещения не произошло, необходимо отрегулировать прибор с помощью специального ключа.

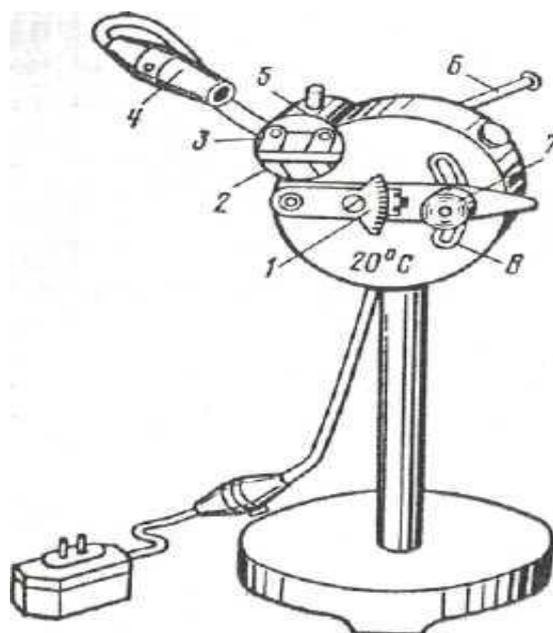


Рис.1.2. Рефрактометр РПЛ-3: 1 – компенсатор; 2 – окно для отраженного света; 3 – система призм; 4 – осветитель; 5 – окно для проходящего света; 6 – корпус термометра; 7 – окуляр; 8 – прорезь

Затем на призмы с помощью оплавленной стеклянной палочки наносят несколько капель исследуемой жидкости, при этом палочка не должна касаться поверхности призмы.

Опускают верхнюю призму, плотно прижимая ее к нижней. Если раствор прозрачный и не слишком окрашен, в окно верхней призмы направляют луч света от осветителя, добиваясь максимальной освещенности поля зрения, наблюдаемого в окуляр; окно нижней призмы закрывают щитком. В случае исследования темноокрашенных растворов окно верхней призмы закрыто, а свет направляют на нижнюю призму. После этого перемещают окуляр вдоль прорези, пока граница света и тени не совместится с пунктирной линией. На шкале прибора отмечают деление, через которое проходит граница светотени. При

отсчете показаний прибора отмечают температуру определения. После определения поверхность призм вытирают фильтровальной бумагой, а затем промывают дистиллированной водой.

Определение массовой доли сухих веществ на рефрактометре РПЛ-2

Прецизионный рефрактометр РПЛ-2 (рис.1.3) состоит из следующих составных частей: камеры с измерительной призмой и термометром, камеры с освещающей призмой, вращающегося кольца с компенсатором и отсчетного барабана.

Техника определения – сначала определяют правильность установки прибора на нуль. Для этого на середину полированной поверхности измерительной призмы стеклянной палочкой наносят 1-2 капли дистиллированной воды. Затем створки камеры закрывают и, открыв заслонку освещающей призмы, устанавливают отсчетный барабан на нуль. Наблюдая в окуляр и вращая кольцо компенсатора, находят такое положение его, при котором горизонтальная линия раздела между темной и светлой частью поля зрения не имеет никакой окраски. При температуре 20°С линия раздела должна проходить через нулевое деление шкалы, причем отсчетный барабан должен быть обязательно установлен на нуль.

После этого между измерительной и освещающей призмами вводят 1-2 капли исследуемой жидкости и вращением кольца компенсатора устраняют возможную дисперсию света. Устанавливают отсчетный барабан на нуль и наблюдают за положением линии раздела по шкале. Если линия раздела находится между двумя какими-либо делениями шкалы, то передвижением отсчетного барабана доводят линию раздела до ближайшего нижнего деления шкалы. Затем отсчитывают число делений шкалы от нуля до деления, по которому проходит линия раздела, включительно. Показания, полученные по шкале отсчета, записывают как целые единицы; за десятые принимают число делений, находящихся на отсчетном барабане против указательной черты.

Так как на правильность отсчета показаний прибора оказывает влияние температура, измерения ведут при 20°С, эту температуру поддерживают, пропуская воду через кожухи призм. Если термоста-

тирование прибора не проводится, следует вводить поправку на температуру по специальным таблицам.

Можно проводить измерения при температуре помещения, не устанавливая рефрактометр на нуль при 20°С и не вводя температурной поправки.

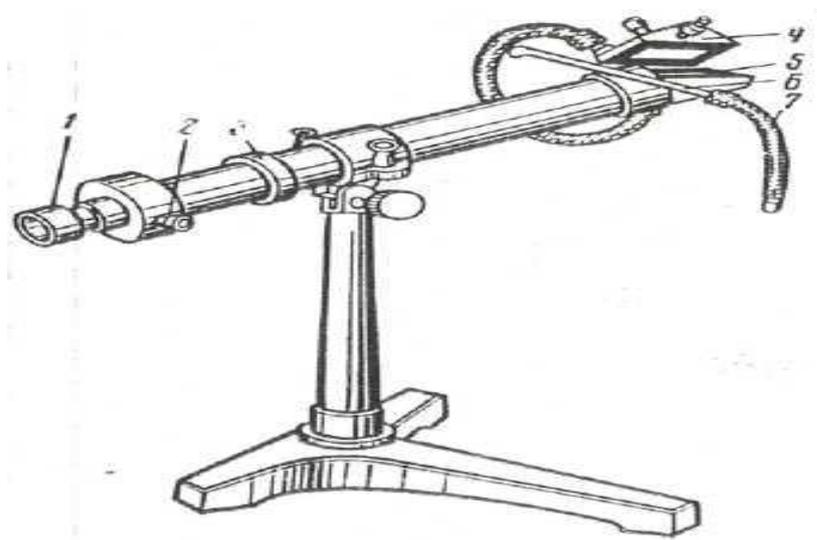


Рис. 1.3. Рефрактометр РПЛ-2: 1 – окуляр; 2 – отсчетный барабан; 3 – кольцо компенсатора; 4 – осветительная призма; 5 – измерительная призма; 6 – корпус термометра; 7 – шланг

Для этого линию раздела между темной и светлой частью поля зрения устанавливают по дистиллированной воде, имеющей такую же температуру, как и помещение. В этом случае определяют содержание сухих веществ в растворах с той же температурой без введения поправки. Зная показание рефрактометра, по специальным таблицам находят массовую долю сухих веществ в растворе, выраженную в процентах. Недостатком прецизионного рефрактометра является то, что с его помощью можно определять концентрацию растворов, содержащих не более 30% сухих веществ (что соответствует предельному делению шкалы – 102). Растворы с большим содержанием сухих веществ при работе на прецизионном рефрактометре следует анализировать по методу разбавления. При определении содержания сухих веществ в растворах с высокой концентрацией (сахарные сиропы, патока, варенье и т.п.) используют рефрактометр РПЛ-3, точность показаний которого наибольшая при содержании сухих веществ в продукте 50-95%.

Определение массовой доли сухих веществ на рефрактометре ИРФ-22

Рефрактометр ИРФ-22 (рис.1.4) состоит из следующих основных частей: корпуса, на котором смонтирована измерительная головка 6, состоящая из двух полушарий, служащих оправами измерительной и осветительной призм; зрительной трубы с отсчетным устройством 1 и термометра 7. Показатель преломления изучаемых веществ зависит от температуры, которая поддерживается при пропускании воды через камеры в оправах линз. Для этого измерительная головка присоединяется к ультратермостату так, чтобы вода поступала в верхнюю часть этой головки и выходила из штуцера, в котором зафиксирован термометр. Температура воды на выходе должна составлять $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Измерительная головка плотно соединена со шкалой отсчетного устройства, которое помещается внутри корпуса прибора. Для установления границы раздела и совмещения ее с перекрестием сетки можно наклонять измерительную головку до 60° , вращая маховичок, который находится с противоположной стороны.

Техника определения – перед началом работы проверяют правильность установки прибора на нуль по дистиллированной воде. Затем откидывают верхнюю часть измерительной головки, промывают спиртом или дистиллированной водой поверхность измерительной и осветительной призм, удаляя следы жидкости фильтровальной бумагой. Оплавленным концом стеклянной палочки на поверхность измерительной призмы наносят 3-4 капли жидкости и осторожно опускают верхнюю часть измерительной головки на нижнюю, наблюдая в окно головки, чтобы жидкость заполнила зазор между призмами. Глядя в окуляр зрительной трубы, осветительное зеркало устанавливают так, чтобы свет от источника через окно поступал в осветительную призму и равномерно освещал поле зрения. Вращая маховичок 4, добиваются появления в поле зрения границы светотени, которую проводят к центру перекрестия сетки. Резкость границы светотени и штрихов шкалы для глаза наблюдателя устанавливают вращением гайки окуляра. Если граница светотени при измерении показателя преломления окажется расплывчатой, радужной, то вращением рукоятки компенсатора добиваются четкости этой границы и записывают показание шкалы. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятитысячные доли оценивают на глаз. Таким образом,

проводят не менее трех определений, принимая за окончательный результат среднее арифметическое значение.

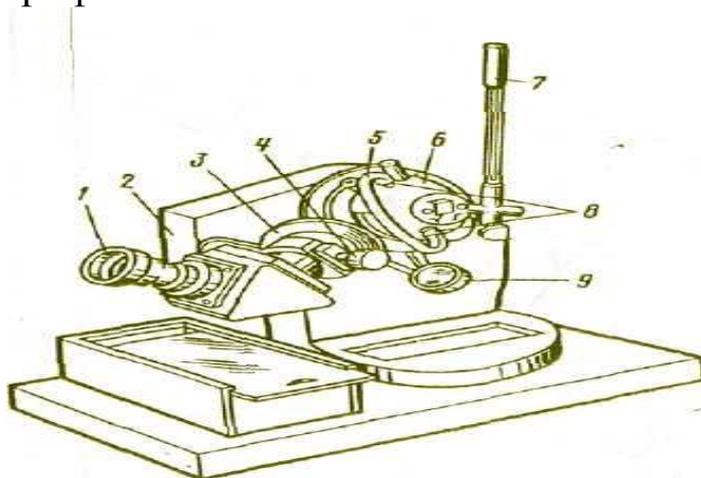


Рис. 1.4. Рефрактометр ИРФ-22: 1 – зрительная труба с отсчетным устройством; 2 – корпус; 3 – барабан со шкалой; 4 – маховичок для вращения призмы; 5 – шланг; 6 – измерительная головка; 7 – корпус термометра; 8 – щупцера; 9 – осветительное зеркало

По этому значению по таблице 1 определяют массовую долю сухих веществ (в пересчете на сахарозу) в растворе по показателю преломления при 20°C.

Таблица 1

*Массовая доля сухих веществ
в растворе по показателю преломления при 20°C*

nD^{20}	Содержание сахарозы, %						
1	2	3	4	5	6	7	8
1,3374	3	1,3723	25	1,4137	47	1,4603	68
1,3388	4	1,3740	26	1,4158	48	1,4627	69
1,3403	5	1,3758	27	1,4179	49	1,4651	70
1,3418	6	1,3775	28	1,4200	50	1,4676	71
1,3433	7	1,3793	29	1,4221	51	1,4700	72
1,3448	8	1,3811	30	1,4242	52	1,4725	73
1,3464	9	1,3829	31	1,4264	53	1,4749	74

1	2	3	4	5	6	7	8
1,3479	10	1,3847	32	1,4285	54	1,4774	75
1,3494	11	1,3865	33	1,4307	55	1,4799	76
1,3510	12	1,3883	34	1,4329	56	1,4825	77
1,3526	13	1,3902	35	1,4351	57	1,4850	78
1,3541	14	1,3920	36	1,4373	58	1,4876	79
1,3557	15	1,3939	37	1,4396	59	1,4901	80
1,3572	16	1,3958	38	1,4418	60	1,4927	81
1,3590	17	1,3978	39	1,4441	61	1,4954	82
1,3605	18	1,3997	40	1,4464	62	1,4980	83
1,3622	19	1,4016	41	1,4486	63	1,5007	84
1,3638	20	1,4036	42	1,4509	64	1,5033	85
1,3655	21	1,4056	43				

2. Определение NaCl с помощью ионоселективного рNa-электрода

Для измерения активности ионов натрия в водных растворах от нуля до 3 при $t=0-60^{\circ}\text{C}$ используются стеклянные электроды ЭСЛ-51-Г в паре с хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1МЗ. Стеклянный рNa-электрод перед измерениями вымачивают в 0,1М растворе NaCl в течение 8 ч.

Аппаратура и реактивы:

рН-Метр-милливольтметр рН-121 (или другой марки).

Стеклянный ионоселективный электрод с натриевой функцией типа ЭСЛ-51-Г.

Хлорсеребряный электрод сравнения типа ЭВЛ-1МЗ.

Магнитная мешалка.

Стакан вместимостью 50 мл.

Колбы мерные вместимостью 200 мл.

Пипетки вместимостью 10 и 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Стандартный раствор NaCl 0,1000 М.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика. Готовят стандартные растворы NaCl с концентрацией ионов натрия: 10^{-1} ; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-2} ; $5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-3} ; $5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-5}$ в колбах вместимостью 200 мл. Исходным раствором для приготовления этих растворов является 0,1000 М раствор NaCl.

При разбавлении растворов применяют только мерную посуду (мерные колбы, бюретки, пипетки).

Помещают электроды в дистиллированную воду на 10 мин и измеряют потенциал индикаторного электрода относительно электрода сравнения. После этого в стакан последовательно наливают стандартные растворы NaCl, начиная с раствора с минимальной концентрацией ($5 \cdot 10^{-6}$ M) и измеряют электродный потенциал. При смене растворов стакан и электрод промывают небольшим количеством исследуемого раствора. Измерение повторяют не менее трех раз, начиная его каждый раз с раствора с минимальной концентрацией Na^{+1} .

Полученные результаты заносят в таблицу, рассчитывают среднее значение φ для каждой концентрации и строят градуировочный график

$$\varphi = f [-\lg C(\text{NaCl})].$$

3. Полярографический метод определения металлов токсичных элементов

Сущность метода заключается в изучении явлений, происходящих в электролизере на ртутно-капельном электроде. Название метода связано с процессами поляризации, возникающими при пропускании электрического тока через раствор электролитов. Схема полярографической установки представлена на рисунке 3.1.

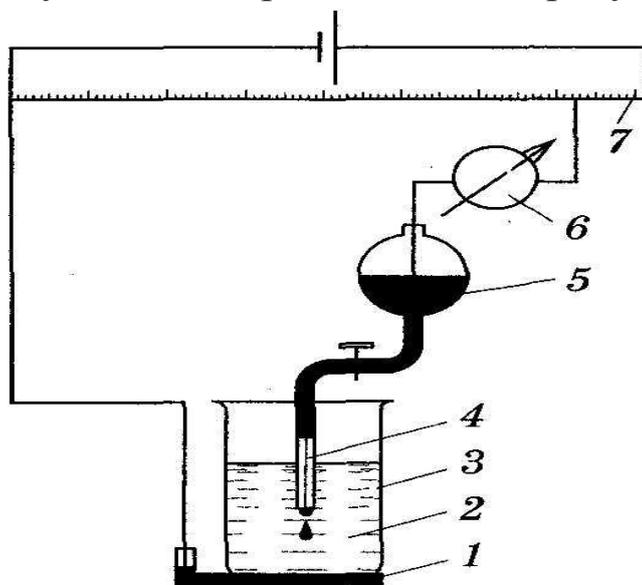


Рис. 3.1. Схема полярографической установки

Анализируемый раствор 2 находится в электролизере 3, на дне которого имеется слой ртути 1, являющийся анодом. Катодом служит ртутный капаящий электрод 4, соединенный с резервуаром ртути 5.

Внешнее напряжение, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда или делителя напряжения 7 и измерять при этом гальванометром 6 силу тока, проходящего через раствор.

Метод основан на сухой минерализации пробы с использованием в качестве вспомогательного средства азотной кислоты и количественном определении металла полярографированием в режиме переменного тока. Полярограмму записывают в интервале минусовых значений напряжения, величины которых зависят от определяемого элемента. Например, для меди от -0,1 до -0,5 В (ГОСТ 26931-86); для свинца от -0,4 до -0,8 В (ГОСТ 26932-86); для кадмия – от -0,6 до -1,0В (ГОСТ 26933-860); для цинка – от -1,0 до -1,4В (ГОСТ 26934-86) относительно донной ртути, выбирая режим работы в соответствии с инструкцией к полярографу.

3.1. Подготовка образцов к испытанию

3.1.1. Приготовление фоновых электролитов

- При анализе мяса, мясопродуктов, мяса птицы, яиц и продуктов их переработки, желатина, мясных, мясорастительных и плодово-овощных консервов, кондитерских изделий готовят фоновый электролит А – смешанный раствор H_3PO_4 с концентрацией 1/3 моль/л и $HClO_4$ с концентрацией 0,7 моль/л, вода в соотношении 3: 2: 5 или фоновый электролит Г.

- При анализе виноматериалов, хлеба и хлебобулочных изделий используют фоновый электролит Б – раствор соляной кислоты $C(HCl)=0,1$ моль/л, для этого отмеривают 8,2 мл соляной кислоты $\rho=1,19$ г/мл в колбу вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой.

- При анализе зерна, хлеба, хлебобулочных и кондитерских изделий и продуктов его переработки; используют фоновый электролит В – раствор соляной кислоты $C(HCl)=0,4$ моль/л, для этого отмеряют 33мл кислоты $\rho=1,19$ г/моль в колбу вместимостью 1000 мл и доводят до метки водой.

- При анализе мяса, мясопродуктов, мяса птицы, яиц и продуктов их переработки, молока, молочных продуктов, желатина, мясных, мясорастительных и плодово-овощных консервов, пива, винодельных продуктов готовят фоновый электролит Г – раствор хлорида аммония $C(NH_4Cl)=1$ моль/л, аммиака $C(NH_3)=1$ моль/л. Для этого 53,49г NH_4Cl переносят в колбу объемом 1000 мл и добавляют немного воды, потом вливают объем водного раствора аммиака, содержащего 17 г аммиака. Объем раствора в колбе доводят до метки водой.

3.1.2. *Приготовление основного раствора и стандартных растворов металлов.*

3.1.3. *Приготовление контрольного раствора.*

3.1.4. *Приготовление испытуемого раствора.*

Примечание: Выполнение подпунктов 3.1.2 – 3.1.4. проводят по известной стандартной методике.

3.2. Применение прямого полярографирования при определении металлов

Прямое полярографирование используют в тех случаях, когда массовая доля металла в пробе обеспечивает получение четкого пика металла на полярограмме, а состав элементов в золе не создает помех. Определение проводят следующим образом.

В две конические колбы вместимостью 10 или 25 мл помещают по 4 мл контрольного или испытуемого раствора.

В первую колбу добавляют 1 мл соответствующего фонового электролита или бидистиллированной воды (при работе с фоновым электролитом А), пропускают через раствор азот или другой инертный газ в течение 10 мин. Раствор немедленно переносят в электролизер, предварительно промытый дистиллированной водой, фоновым электролитом и полярографируемым раствором, полярографируют и измеряют высоту пика металла.

Во вторую колбу вносят добавку – стандартный раствор металла в таком количестве, чтобы высота пика металла на полярограмме примерно удвоилась по сравнению с первоначальной. Добавку следует вносить в малом объеме (не более 1 мл), чтобы предотвратить изменение концентрации фонового электролита и зольных элементов. Затем в колбу добавляют фоновый электролит или бидистиллированную воду (при работе с фоновым электролитом А) в объеме, необходимом для доведения его до 5 мл. Пропускают инертный газ, полярографируют в тех же условиях и измеряют высоту пика металла.

3.3. Полярографирование с предварительным внесением исследуемого металла в испытуемый раствор

Полярографирование с предварительным внесением исследуемого металла в испытуемый раствор используют при анализе образцов с низкой массовой долей металла или в тех случаях, когда на поляро-

грамме вследствие помех из-за сложного элементного состава смолы наблюдается нечеткий изгиб в области пика металла.

Определение проводят следующим образом. В две конические колбы вместимостью 10 или 25 мл помещают по 8 мл контрольного или испытуемого раствора и добавляют минимальное количество металла (0,2-0,5мкг), которое обеспечило бы получение на полярограмме четкого пика металла. Далее поступают как с раствором без добавки.

3.4. Обработка результатов

Массовую долю металла (X) в млн⁻¹(мг/кг) или массовую концентрацию (X) в мг/мл вычисляют по высоте пиков, измеренных на полярограммах с помощью линейки с точностью до 1мм, соответственно по формулам.

При прямом полярографировании:

$$X = \left[\frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - m_k \right] : m ,$$

$$X = \left[\frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - m_k \right] : V$$

При полярографировании с предварительным внесением металла в полярографируемый раствор:

$$X = \left[\frac{m_1 \cdot H_1}{(H_2 - H_1)} - m_2 \right] \cdot \frac{V_0}{V_1 \cdot m} ,$$

$$X = \left[\frac{m_1 \cdot H_1}{(H_2 - H_1)} - m_2 \right] \cdot \frac{V_0}{V_1 \cdot V} ,$$

где m_1 – масса металла, добавленного перед вторым полярографированием, мкг;

m_k – масса металла в контрольном растворе, мкг;

m – масса навески продукта, взятая для озоления, г;

m_2 – масса металла предварительно добавленная для получения четкого пика металла, мкг;

H_1 – высота пика металла, полученного при первом полярографировании, мм;

H_2 – высота пика металла, полученного при втором полярографировании, мм;

V_0 – общий объем испытуемого раствора, приготовленного из озоленной навески, мл;

V_1 – объем испытуемого раствора, взятого для полярографирования, мл;

V – объем продукта, взятый для озоления, см³;

Вычисление проводится до третьего десятичного знака.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов (X) двух параллельных определений. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

4. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Рентгенофлуоресцентный спектрометрический метод анализа основан на измерении числа импульсов в центре пиков или площадей пиков линий флуоресценции элемента, возникающих при облучении пробы источником ионизирующих излучений.

В методе рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) источником возбуждения (первичного) излучения является рентгеновская трубка. Рабочим элементом трубки является пара вакуумированных электродов – термоэмиссионный катод и охлаждаемый анод, выполненный из тугоплавкого материала (W, Mo, Cu и др.).

Механизм возникновения первичного излучения в создании между катодом и анодом рентгеновской трубки высокого напряжения в десятки киловольт. За счет разности потенциалов возникает направленный поток электронов высоких энергий, бомбардирующих анод. В результате происходит возбуждение материала анода и, как следствие, излучение рентгеновских фотонов (первичное излучение).

Рентгеновские фотоны первичного излучения трубки попадая на исследуемый образец, за счет соударений с электронами атома образца могут выбивать последние с их орбиталей. В одной из внутренних оболочек атома возникает электронная вакансия – «дырка». Атом переходит в возбужденное состояние. За это время «дырку» занимает другой электрон из внешнего уровня, которому соответствует большая энергия.

Переход электрона сопровождается испусканием кванта энергии в виде вторичного фотона. Возбуждаемое первичным рентгеновским излучением, вторичное излучение пробы, состоящее из характеристического флуоресцентного и рассеянного тормозного излучения, разлагается в спектр с последующим измерением аналитических сигналов и

определением массовой доли определяемых элементов с помощью градуировочных характеристик.

Различные электронные орбитали в атоме обозначаются буквенными символами К, L, M, N и т.д., где К – орбиталь ближайшая к ядру.

Переход электронов из L-электронного уровня в К-уровень (LK-переход) соответствует излучению самой «мягкой», то есть наиболее длинноволновой, линии К.α. Переход МК соответствует излучению более «жесткой» линии К.β, далее следует линия К.γ (NK-переход) и т.д. Все линии появляются благодаря тому, что в первоначальном состоянии атом имел «дырку» в К-уровне. Принято все линии объединять в так называемую К-серию. Аналогично – если первоначальная «дырка» в L-слое, то переходы образуют L-серию .

Энергия испускаемого вторичного фотона определяется разницей значений энергий уровней, между которыми произошел переход электрона.

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой

$$E = E_1 - E_2 = hc/\lambda,$$

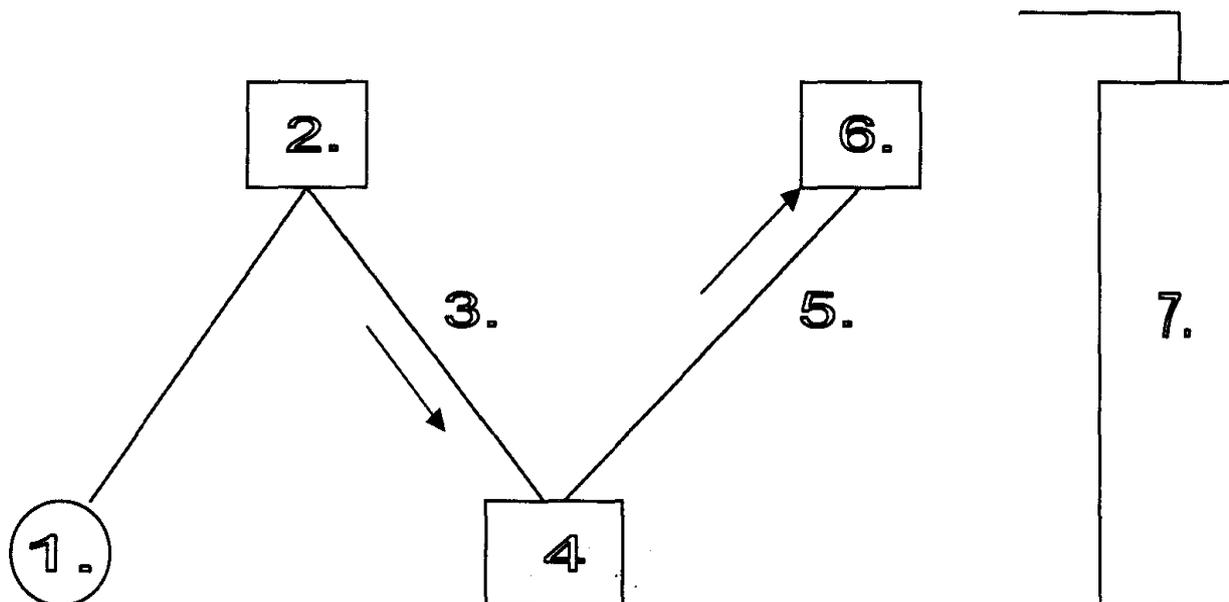
где E_1 и E_2 – энергия электронных уровней, между которыми произошел переход электрона;

h – постоянная Планка;

c – скорость света;

λ – длина волны испускаемого (вторичного) фотона.

Таким образом, длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента. Интенсивность излучения (число фотонов поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Это дает возможность определения количества атомов каждого элемента, входящего в состав пробы. Принципиальная схема установки (РФС) анализа показана на рисунке 4.1. Первичное излучение рентгеновской трубки 1 попадает на пробу 2, в которой возбуждается характеристическое вторичное излучение атомов элементов, входящих в состав пробы. Отражающиеся от поверхности пробы рентгеновские лучи самых разнообразных длин волн, проходят через щель (входящий коллиматор) 3 – систему из параллельных молибденовых пластин, предназначенную для пропускания параллельно идущих только в одном направлении лучей.



*Рис.4.1. Схема установки для рентгенофлуоресцентного анализа:
1 – рентгеновская трубка; 2 – проба; 3, 5 – коллиматоры; 4 – кристалл-анализатор; 6 – приемник; 7 – прибор для обработки результатов*

Расходящиеся лучи других направлений поглощаются внутренней поверхностью трубок. Идущие от пробы лучи разлагаются в спектры, то есть распределяются по длинам волн посредством кристалл-анализатора 4, отраженные от кристалла-анализатора монохроматические лучи проходят через щель (выходящий коллиматор) 5 и фиксируются приемником 6, который вращается синхронно с кристаллом - анализатором с вдвое большей скоростью.

Рентгенофлуоресцентный метод позволяет анализировать пробы с содержанием отдельных элементов (начиная от элемента с атомной массой 13) от десятитысячных долей процента до десятков процентов. Этот метод является относительным, то есть анализ выполняется посредством эталонов известного химического состава. Можно анализировать пробы различного агрегатного состояния: твердые, жидкие, газообразные. При анализе твердых материалов из них готовят таблетки, которые затем подвергают действию рентгеновского излучения.

Недостатком метода является требование полной однородности поверхностей эталонной и анализируемой таблеток, что нередко достигается с большим трудом.

5. Колориметрический метод определения металлов токсичных элементов

Колориметрический метод – это самый простой и самый старый метод определения металлов. Он основан на переводе определяемых веществ в окрашенные соединения в виде комплексных соединений. Так, например, после деструкции анализируемой пробы смесью азотной и серной кислот, ртуть осаждается иодидом меди (II) с последующим колориметрическим определением в виде окрашенного тетраиодомеркура меди; двухвалентное железо – в виде комплексного соединения красного цвета с ортофенантролином; олово – с кварцетином желтого цвета и т.д. Далее проводят измерение оптической плотности окрашенных растворов, связанной с интенсивностью их окраски.

Методы колориметрических исследований (метод стандартных серий, метод уравнивания красок и метод разбавления)

При проведении колориметрических измерений иногда используют несложные приборы: стеклянные колориметрические пробирки, стеклянные пробирки с кранами, колориметры.

Наибольшее распространение при этом получили три метода колориметрии: метод стандартных серий, метод уравнивания красок, метод разбавления.

Метод стандартных серий

В одинаковых колориметрических пробирках готовят серию из 10-12 пробирок стандартных растворов с различной известной, постепенно возрастающей концентрацией того же определяемого вещества так, чтобы интенсивность окраски анализируемого раствора была промежуточной между интенсивностью окраски стандартных растворов с наименьшим и наибольшим содержанием определяемого вещества, в которых его концентрация различалась бы не более чем в 20-30 раз. Если окраска анализируемого раствора по ее интенсивности совпадает с окраской одного из стандартных растворов или близка к ней, то делают заключения о равенстве или близости концентраций определяемого вещества в анализируемом и стандартном растворе. Сравнение интенсивности окраски испытуемого раствора с интенсивностью эталонного раствора, используют для определения тяжелых металлов в испытуемых растворах.

Метод уравнивания красок

Интенсивность окраски анализируемого раствора определяемого окрашенного вещества визуальнo уравнивают с интенсивностью окраски раствора сравнения, содержащего все те компоненты, что и анализируемый раствор, за исключением определяемого вещества. К раствору сравнения постепенно добавляют известные количества определяемого вещества до тех пор, пока интенсивность окраски анализируемого раствора не совпадает, что оценивают визуальнo. При достижении равенства интенсивности окраски обоих растворов считают, что концентрация определяемого окрашенного вещества в этих растворах одинакова. Зная количество определяемого вещества, введенного в раствор сравнения, находят концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе.

Метод разбавления

Сводится к выравниванию интенсивности окраски анализируемого и стандартного раствора путем разбавления растворителем того или другого раствора. Точность этих методов невелика. Ошибка определяется 5-10%.

5.1. Методика работы на фотоэлектрическом колориметре

При колориметрическом определении спектр поглощения света определяемого вещества зависит от длины волны. Разберем в качестве примера одну из последних моделей колориметра фотоэлектрический концентрационный КФК-2, который предназначен для выполнения измерений в диапазоне длин волн 315-980нм, выделяемых светофильтрами (рис. 5.1).

В конструкции колориметра имеются оптическая и электрическая схемы. Оптическая схема состоит из лампы конденсатора с фотоприемниками, работающими в разных областях спектра: фотоэлемент Ф-26 в области спектра 315-540 нм; фотодиод ФД-24К - в области спектра 590-980 нм.

Для выделения узких участков спектра и сплошного спектра излучения лампы в колориметре предусмотрены светофильтры.

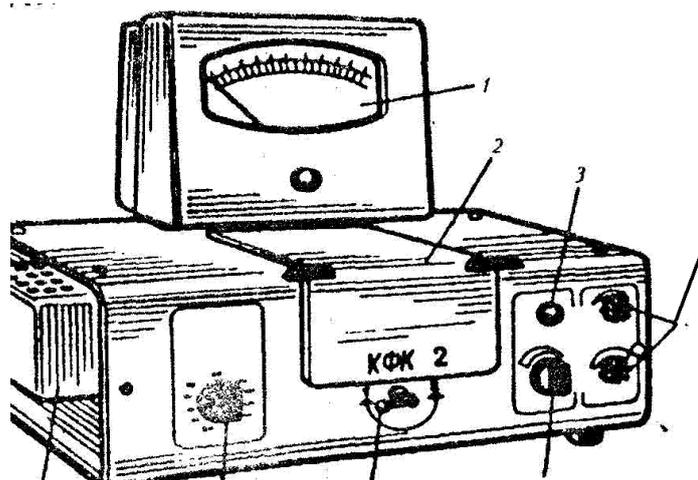


Рис.5.1. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2: 1 – микроамперметр; 2 – кюветная камера; 3 – тумблер включения прибора; 4 – рукоятка чувствительности «грубо» и «точно»; 5 – переключатель фотоприемников; 6 – ручка смены кювет; 7 – ручка переключения длин волн; 8 – источник освещения

Электрическая схема колориметра состоит из преобразователей светового излучения в электрические сигналы (фотоприемников), измерительного усилителя постоянного тока (УПТ), стабилизаторов напряжения, а также источников напряжения для питания УПТ.

Фотоприемники и усилитель постоянного тока размещены в оптическом блоке, а стабилизаторы напряжения – в блоке питания.

Спектральный диапазон работы колориметра разбит на спектральные интервалы, выделяемые с помощью светофильтров.

В колориметре имеется 11 цветных светофильтров, каждый из них вмонтирован в диск, имеющий такую же маркировку от 1 до 11, как и светофильтры.

В зависимости от длины волны, при которой выполняется измерение, в световой поток с помощью ручки вводится светофильтр с маркировкой, соответствующей этой длине, обеспечивающий максимальное пропускание.

При проведении анализа кюветы с исследуемым или контрольным раствором, по отношению к которому производятся измерения, помещают в кюветную камеру 2. При работе с малыми количествами жидкостей для микроанализа используют микрокюветы (объемом от 0,08 до 0,40 мл и рабочей длиной от 2 до 10 мм) или пробирки (внутренний диаметр 5 мм и высота 40 мм). Микрокюветы или

пробирки устанавливаются в специальный кюветодержатель и специальный переходный держатель.

Переключение кювет в световом пучке производится поворотом ручки 7 до упора. При открытой крышке кюветного отделения шторка 8 закрывает окно перед фотоприемниками. Включение фотоприемников осуществляется с помощью ручки 6.

В качестве регистрирующего прибора применен микроамперметр 1, имеющий шкалу в микроамперах от 0 до 100 делений, а также шкалу в единицах измерений: коэффициент пропускания T и оптическая плотность D . Измерение следует проводить при температуре окружающего воздуха от 10 до 35°C.

При измерении со светофильтрами 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра черным цветом, ручку 9 устанавливают в одно из положений «1», «2», «3», отмеченных на лицевой панели также черным цветом.

При измерении со светофильтрами 590, 670, 750, 870, 980 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра красным цветом, ручку 9 следует установить в одно из положений «1», «2», «3», отмеченных на лицевой панели колориметра также красным цветом.

Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей ниже уровня жидкости в кювете. Заполнять кюветы следует до метки на боковой поверхности.

Колориметр включается в сеть за 30 мин до начала измерения. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто.

Измерение на колориметре осуществляется следующим образом:

1. Вводится необходимый для измерения цветной светофильтр. Устанавливается минимальная чувствительность колориметра, для чего ручку чувствительности устанавливают в положении «1», а ручку «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» – в крайнее левое положение.

2. Перед измерением и при переключении фотоприемников следует проверить установку стрелки микроамперметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания T при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения ее подводят к нулю с помощью потенциометра «НУЛЬ», выведенного под шлиц.

3. В световой поток помещают в кювету с контрольным образцом или растворителем и закрывают кюветное отделение. Ручками

«ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» и «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» и «ТОЧНО» устанавливают отсчет 100 по шкале колориметра.

4. Затем поворотом ручки для переключения кювет в световой поток вводят кювету с исследуемым раствором. Отсчет производят по шкале колориметра, в требуемых единицах измерения (коэффициент пропускания T в % или D – единицах оптической плотности).

5. Измерение следует проводить 3-5 раз и окончательное значение измеренной величины определять как среднее арифметическое из полученных значений.

По полученным значениям T или D с помощью градуировочной кривой определяют концентрацию вещества в исследуемых растворах. При построении градуировочной кривой в рабочих измерениях следует использовать одни и те же кюветы и светофильтры.

При этом устанавливают коэффициент пропускания или оптическую плотность растворов с последующим определением концентрации веществ в растворах методом построения соответствующих градуировочных графиков.

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно световые потоки: полный – $F_{0\lambda}$ и прошедший через исследуемую среду – F_{λ} .

Отношение потоков представляет собой коэффициент пропускания T исследуемого раствора

$$T = F_{\lambda} / F_{0\lambda} * 100\%. \quad (2)$$

Это отношение определяется следующим образом.

В начале в световой поток помещают кювету с растворителем или контрольным раствором. Изменение чувствительности $F_{0\lambda}$ колориметра регулируют таким образом, чтобы отсчет по шкале коэффициентов пропускания колориметра n был равен 100 делениям. При этом полный световой поток условно принимается равным 100%.

Затем в световой поток помещают кювету с исследуемым раствором. Полученный отсчет n_2 по шкале коэффициентов пропускания колориметра будет соответствовать $F_{0\lambda}$.

Следовательно, коэффициент пропускания исследуемого раствора в процентах будет равен n_2

$$T = n_2, \%. \quad (3)$$

Оптическая плотность D определяется по формуле

$$D = -\lg \frac{F\lambda}{F_0\lambda} = -\lg \frac{T}{100} = 2 - \lg T. \quad (4)$$

5.2. Колориметрический метод определения меди в сырье и пищевых продуктах диэтилдитиокарбаматом натрия с использованием фотоэлектроколориметра (ГОСТ 26931-86)

Метод основан на минерализации пробы с последующим измерением интенсивности окраски раствора комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом натрия желтого цвета.

Измерения оптической плотности проводят на фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 440 нм в кювете с расстоянием между рабочими гранями 20 мм или спектрофотометре в кювете с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

Для жировых продуктов используют кюветы с расстоянием между рабочими гранями 50 и 20 мм при измерении на колориметре и спектрофотометре соответственно.

Подготовка к испытанию

Перед проведением испытания строится градуировочный график. Для этого следует приготовить следующие растворы:

1. Смешанный раствор лимоннокислого аммония и трилона Б (хранят не более 2 месяцев, он используется для приготовления растворов сравнения, см. п.3).

В мерную колбу вместимостью 500 мл помещают 100 г лимоннокислого аммония, 25 г трилона Б и доводят до метки дистиллированной водой, содержимое перемешивают. Затем раствор переносят в делительную воронку на 1000 мл, добавляют 0,5 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 50 мл растворителя (хлороформа натрия или четыреххлористого углерода. Внимание! Осторожно! Яд!). Воронку интенсивно встряхивают в течение 1 мин и оставляют стоять до разделения слоев. Нижний слой сливают и отбрасывают. В делительную воронку еще раз вносят 50 мл растворителя, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев нижний слой сливают и отбрасывают. Последнюю операцию повторяют до получения бесцветного нижнего слоя.

2. Основной раствор меди с концентрацией 1 мг/мл (он используется для приготовления растворов сравнения меди, см. п. 3).

Для этого берут 3,929г дважды перекристаллизованную соль сульфата меди (2) помещают в колбу на 1000 мл, растворяют в воде (на

½ объема колбы), добавляют 1 мл H_2SO_4 ($\rho=1,84$ г/мл) и доводят до метки объем раствора дистиллированной водой (основной раствор хранят не более 1 года).

3. Растворы сравнения меди (готовят перед использованием) 1 мл основного раствора меди помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой (раствор А).

Затем в делительные воронки на 250 мл наливают из колбы на 100 мл (раствор А) по 0.5; 1; 2; 3 и 4 мл и получают растворы с концентрацией меди 5, 10, 30 и 40 мкг. В каждую делительную воронку вливают по 10 мл смешанного раствора лимоннокислого аммония и трилона Б, две капли раствора фенолфталеина, раствор перемешивают, нейтрализуют, добавляют по каплям раствор аммиака до появления окраски, охлаждают раствор и добавляют дистиллированную воду до объема раствора 100 мл.

Затем в делительные воронки вводят по 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия и по 15 мл растворителя (хлороформа или четыреххлористого углерода). Воронки интенсивно встряхивают в течение 1 мин и оставляют стоять до разделения слоев. Нижний слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 мл.

В делительные воронки еще раз наливают 10 мл растворителя, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев нижний слой сливают в ту же мерную колбу. В случае необходимости объем раствора в колбе доводят до метки растворителем и перемешивают.

4. Контрольный раствор готовят из контрольной пробы, не содержащей меди, которую готовят из 50 мл воды, используя применяемые для минерализации исследуемой пробы реактивы, прибавляя их в тех же объемах и последовательности.

Содержимое колб с растворами сравнения и контрольным фильтруют через сухой бумажный фильтр в кюветы.

5. Оптическую плотность растворов сравнения измеряют по отношению к контрольному и строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу меди в мкг, введенные в растворы сравнения. На оси ординат – соответствующие ей значения оптической плотности (D).

6. Подготовка испытуемых растворов.

Полученную сухой минерализацией золу (по ГОСТ 26929-86) растворяют в 5 мл HCl и нагревают на кипящей водяной бане.

Раствор, полученный в результате мокрой минерализации или кислотной экстракции, используют для исследований без дополнительной обработки.

Если при ожидаемом содержании меди в испытуемом растворе золы больше 40 мкг, то его разбавляют. Для этого раствор золы полностью переносят в мерную колбу объемом 50 мл и доводят до метки объем раствора дистиллированной водой. Далее в делительные воронки вместимостью 250 мл помещают аликвотный объем испытуемого раствора, содержащего от 10 до 40 мкг меди.

При ожидаемом содержании меди в растворе золы меньше 40 мкг раствор золы используют без разведения.

7. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют по отношению к контрольному раствору и строят градуировочный график (см. 5).

По полученному градуировочному графику находят массу меди в образце. Массовую долю меди (x_1) в млн (мг/кг) или массовую концентрацию (x_2) в мг/дм³ с использованием аликвотного объема вычисляют по формулам:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 50}{V_1 \cdot m}, \quad X_2 = \frac{m_1 \cdot 50}{V_1 \cdot V},$$

где m_1 – масса меди, найденная по градуировочному графику, мкг;

50 – общий объем минерализата, см³;

V_1 – аликвотный объем минерализата, см³;

m – масса навески продукта, взятой для минерализации, г;

V – объем продукта, взятый для минерализации, см³.

Массовую долю меди (X_3) в млн-1 (мг/кг) или массовую концентрацию (X_4) в мг/дм³ при испытании с использованием всей минерализованной пробы вычисляют по формулам:

$$X_3 = \frac{m_1}{m}, \quad X_4 = \frac{m_1}{V},$$

где m_1 – масса меди, найденная по градуировочному графику, мкг;

m – масса навески продукта, взятой для минерализации, г;

V – объем продукта, взятый для минерализации, см³.

*5.2.1. Колориметрический метод определения меди
в винодельческой продукции и пиве
дибензилдитиокарбаматом цинка с использованием
фотоэлектроколориметра*

Метод основан на измерении интенсивности окраски комплексного соединения меди с дибензилдитиокарбаматом цинка желтого цвета.

Подготовка к испытанию

I. Приготовление основного раствора меди с концентрацией 1 мг/мл (см. 3.2.1).

II. Приготовление растворов сравнения меди.

10 мл основного раствора переносят в мерную колбу объемом 1000 мл и доводят объем до метки серной кислоты 0,001 моль/л (раствор В). Затем 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 мл полученного раствора В, что соответствует 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 35 мкг меди переносят в делительные воронки вместимостью 100 мл, в каждую воронку добавляют 5 мл раствора серной кислоты 100 моль/л, 10 мл раствора дибензилдитиокарбамата цинк, взбалтывают 2 мин и оставляют стоять до разделения слоев. Затем фильтруют нижний слой в сухую пробирку через сухую воронку, в которую вложен небольшой сухой ватный тампон.

III. Приготовление основного контрольного раствора. Контрольный раствор готовят так, как растворы сравнения меди, но вместо растворов сульфата меди (II) берут такой же объем раствора серной кислоты с $(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001$ моль/л.

IV. Градировочный график строят, откладывая по оси абсцисс массу меди в мкг, введенную в растворы сравнения, по оси ординат - соответствующие им значения оптической плотности.

V. Оптическую плотность полученных растворов сравнения измеряют по отношению к контрольному раствору с применением светофильтра $\lambda_{\text{max}} = 440$ нм в кювете с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

VI. Подготовка напитков и проведение испытаний.

Винодельческую продукцию фильтруют и проводят анализ без минерализации. Бутылку с пивом охлаждают в холодильнике до $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$, энергично взбалтывают и после прекращения выделения пузырьков газа открывают бутылку. Затем в центрифужную пробирку с притертой пробкой вносят 5 мл пива, 5 мл раствора серной кислоты

100 г/л, 0,5 мл пероксида водорода и одну каплю гексанола. Пробирку выдерживают 30 мин в кипящей водяной бане, охлаждают в проточной воде 5 мин, добавляют около 50 мл воды, 5 мл раствора серной кислоты 100 г/л и 10 мл раствора дибензилдителиокарбамата цинка. Пробирку встряхивают 4 раза по одной минуте, периодически приоткрывая пробку и оставляют для разделения слоев. Затем центрифугируют 3 мин при 2500 мин^{-1} , отбирают пипеткой нижний слой, который переносят через воронку с бумажным фильтром в пробирку.

VII. При испытании винодельческой продукции в делительную воронку объемом 250 мл отмеривают 5 мл предварительно отфильтрованного напитка при массовой концентрации меди более 6 мг/л – 2 мл, вносят 40-50 мл воды, 5 мл раствора серной кислоты 100 г/л, 10 мл раствора дибензилдителиокарбамата цинка. Взбалтывают 2 мин и добавляют 5 мл этилового спирта (для красных вин 10 мл), оставляют для расслаивания и фильтруют нижний слой в сухую пробирку через сухую воронку с небольшим ватным тампоном.

VIII. Контрольный раствор готовят из 50 мл воды и всех реактивов, которые применялись для приготовления испытуемого раствора (для пива и винодельческой продукции).

IX. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют по отношению к контрольному раствору. По полученному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят массу меди.

X. Массовую концентрацию меди (X) в мг/л вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{V},$$

где m – масса меди, найденная по градуировочному графику, мкг;

V – объем напитка, взятый для определения, мл.

5.3. Количественное определение свинца колориметрическим методом

Свинец извлекают из водного раствора диэтилдителиокарбамата натрия в хлороформе в виде диэтилдителиокарбамата свинца, а избыток непрореагировавшего диэтилдителиокарбамата натрия удаляют. В диэтилдителиокарбамате свинца заменяют свинец эквивалентным количеством меди. Раствор диэтилдителиокарбамата меди в хлороформе, имеющий желтую окраску, колориметрируют.

Приборы и оборудование

Фотоэлектрокалориметр или спектрофотометр СФ-16, СФ-26, пипетки на 10 мл, делительная воронка, мерные цилиндры, мерные колбы с притертыми пробками.

Реактивы: нитрат свинца (II) к.ч., дитизон, вода бидистиллят, соляная кислота (конц.), пиридин, аммиак 25%-й, сульфат меди (II) роданид аммоний, диэтилдитиокабоманат натрия, смесь растворов аммиачноцитратного буфера (с рН 8) и диэтилдитиокабоманатом натрия в соотношении 2:1, пероксид водорода, хлороформ, амиловый эфир уксусной кислоты, стандартный раствор нитрата свинца (II) с концентрации 100 мкг/мл.

Проверка реактивов и посуды на наличие свинца

В связи с возможным присутствием следов свинца в реактивах, дистиллированной воде и посуде, последние должны быть проверены и при обнаружении свинца, подвергнуты очистке.

- **Дитизон.**

Готовят раствор дитизона в хлороформе, концентрация 100 мкг/мл; 1 мл этого раствора встряхивают с 5 мл 25%-го химически чистого аммиака. Если после встряхивания слой хлороформа бесцветен или окрасится в слабо желтый цвет, то дитизон пригоден для работы, если же хлороформ окрасится в бурый или интенсивный желтый цвет, то реактив должен быть заменен или очищен.

- **Хлороформ.**

Иногда чистый, пригодный для работы дитизон окисляется в момент растворения в хлороформе, в результате окисляемых свойств некоторых продуктов его разложения. Присутствие окислителей устраняют встряхиванием титрованного 0,1н раствора тиосульфата натрия с 5-10 мл хлороформа.

- Смесь раствора аммиачноцитратного буфера и диэтилдитиокарбаманата натрия.

Эту смесь проверяют и очищают встряхиванием с хлороформом до получения совершенно бесцветного хлороформного слоя.

- **Раствор аммиака.**

3 мл. 25%-ного раствора аммиака помещают в пробирку, приливают 2 мл раствора дитизона в хлороформе (25 мкг/мл) и встряхивают в течении минуты. Если соли тяжелых металлов отсутствуют,

слой хлороформа бесцветен или бледно-желтый, при наличии их – розовый.

- Вода.

Несколько мл бидистиллята помещают в пробирку, добавляют 3-4 капли аммиака и 1 мл дитизона (25 мкг/мл) и сильно встряхивают. При наличии свинца слой хлороформа приобретает розовый цвет.

Порядок проведения анализа

10 мл солянокислого раствора, полученного сухой минерализацией, переносят в делительную воронку на 100 мл и трижды экстрагируют с 10 мл аминокитрата, отбрасывая каждый раз верхний слой. К остатку делительной воронки добавляют 2 капли фенолового красного, нейтрализуют аммиаком, разбавленным 1:1, до соломенно-желтой окраски исследуемого раствора.

К нейтрализованной жидкости добавляют 5 мл 10%-го раствора роданида аммония, 1 мл пиридина, 10 мл хлороформа и энергично встряхивают. Слой хлороформа отбрасывают, а слой воды дважды промывают хлороформом, каждый раз по 50 мл. К слою воды приливают 30 мл смеси, состоящей из двух частей аммиачно-цитратного буфера (рН 8) и одной части 5%-го раствора диэтилдитиокарбамата натрия, затем 10 мл хлороформа и экстрагируют дитиокарбамат свинца, энергично встряхивают около трех минут. Для удаления избытка диэтилдитиокарбамата натрия хлороформный экстракт трижды промывают водой по 40 мл. Для отделения слоев экстракта хлороформа от промываемых водой их дважды промывают 5-10 мл хлороформа, который каждый раз присоединяют к основному экстракту хлороформа.

Далее к этому экстракту приливают 10 мл 0,01%-го раствора соли меди в аммиачно-цитратном буфере и энергично встряхивают около четырех минут. Окрашенный в желтый цвет слой хлороформа вливают в мерную колбу с притертой пробкой на 50 мл. Два раза промывают водный слой хлороформом (по 5 мл). Хлороформ, использованный для промывки, добавляют в колбу, а затем содержимое колбы доводят хлороформом до метки. Часть полученного раствора помещают в кювету спектрофотометра (фотоэлектроколориметра) и зачисляют оптическую плотность в отношении хлороформа при длине волны 437 нм. Одновременно проводят контрольный опыт определения. Значение оптической плотности (экстракцию), полученное в контрольном опыте, вычисляют из значения оптической плотности основного рас-

творя и по калибровочному графику находят количество свинца для основного раствора.

Количество свинца X мг на 1 кг продукта вычисляют по формуле

$$X = \frac{50 \cdot 100 \cdot C}{10 \cdot m},$$

где C – концентрация свинца, найденная по калибровочному графику, мг;

50 – объем мерной колбы, мм;

100 – множитель для пересчета содержания свинца в 1 кг продукта;

10 – объем солянокислотного раствора, взятый для анализа, мл;

m – масса продукта, кг.

5.4. Ускоренные методы определения наличия металлов токсичных элементов

При недостатке реактивов и оборудования для выработки навыков калориметрических исследований можно проводить более доступные и ускоренные методы наличия токсичных металлов в образцах.

5.4.1. Колориметрическое определение содержания меди методом стандартных серий

Метод основан на колориметрическом сравнении окраски исследуемого раствора, содержащего 0,1; 0,3 и 0,5 мг меди.

Приборы и оборудование: колориметр, цилиндр на 10 мл, мерные колбы на 250 мл.

Реактивы: стандартный 5%-й раствор сульфата меди (II), навеску 0,9821 г перекристаллизованной соли сульфата меди (II) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и переносят в мерную колбу объемом 250 мл, добавляют 10 мл 10%-й серной кислоты и доливают до отметки дистиллированную воду (один мл такого раствора содержит 1 мг меди).

Порядок проведения анализа

Часть раствора соляной кислоты в зависимости от результатов качественной реакции переносят в пробирку для колориметрирования с делениями 5, 10 и 15 мл, в три такие же пробирки вводят стандарт-

ный раствор сульфата меди (II), содержащий соответственно 0,1, 0,3, 0,5 мг меди.

Затем добавляют во все пробирки по 2 мл 25%-го раствора аммиака и дистиллированной водой доводят до общего объема 10 мл в каждой пробирке, после чего хорошо перемешивают содержимое каждой пробирки.

Растворы, в которых медь присутствует в виде сульфата меди (II), при добавлении аммиака приобретают синий цвет, обусловленный комплексным соединением $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, интенсивность окраски испытуемого раствора сравнивают с окраской стандартных растворов.

Если интенсивность окраски раствора в опытной пробирке находится в интервале между окраской первой и второй пробирок, то считают, что в испытуемом растворе, взятом для колориметрирования содержится 0,2 мг меди.

Содержание меди X мг/кг вычисляют по формуле

$$X = m_1 \cdot V_2 - \frac{1000}{V_1 \cdot m},$$

где m_1 – содержание меди во взятом для колориметрирования, объеме испытуемого раствора, мг;

V_1 – объем исследуемого раствора, взятого для колориметрирования, мл;

V_2 – общий объем раствора, исследуемого на медь, мл;

m – навеска продуктов, г.

5.4.2. Колориметрическое определение катионов свинца методом сравнения окраски с эталонным раствором

К 10 мл испытуемого водного раствора, в котором предполагаемое содержание свинца не должно превышать 0,0005 мг/мл прибавляют 1 мл разбавленной уксусной кислоты и две капли раствора сульфида натрия. Раствор перемешивают и примерно через минуту сравнивают интенсивность его окраски с интенсивностью буровой окраски 10 мл эталонного уксусного раствора ацетата свинца, содержащего 0,0005 мг свинца в 1 мл, после аналогичного прибавления к нему двух капель раствора сульфида натрия. Содержание примесей катиона свинца считается допустимым, если интенсивность испытуемого раствора не превышает интенсивности окраски эталонного раствора. Появление буровой окраски обусловлено образованием

небольшого количества сульфида свинца черного цвета при реакции сульфида натрия с ацетатом свинца.

Метод прост по своему выполнению, не нуждается в сложной аппаратуре, однако требует определенного навыка и обладает не высокой точностью, (ошибка определений составляет около 5-10 %), поэтому можно использовать лишь для приблизительной оценки концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе.

5.4.3. Колориметрическое определение ртути путем сравнения со стандартной шкалой (ГОСТ 26927-86)

Метод основан на деструкции анализируемой пробы смесью азотной и серной кислот, осаждением ртути иодидом меди (II) и последующим колориметрическим определением в виде тетраиодомеркураата меди – путем сравнения со стандартной шкалой.

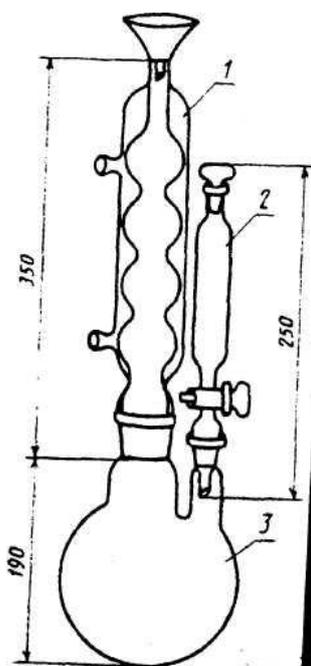


Рис.5.2. Аппарат для деструкции:
1 – холодильник ХШ-1-300, 400, 500-29/32 ХС;
2 – капельная воронка ВД-3-10 ХС;
3 – реакционная колба КГУ-2 1 500 29/32 ТС.

Деструкцию проводят в термостойкой конической колбе вместимостью 750 мл (рис.5.2). Пробу навеской 20 г равномерно распределяют по дну колбы, добавляют 80 мл воды, перемешивают до однородной массы, не оставляя сухих частиц на стенках колбы.

Затем в колбу с пробой вносят последовательно этиловый спирт (1мл) и концентрированную азотную кислоту (30 мл порциями по

2-3 мл). Колбу закрывают воронкой диаметром 25 мм, содержимое перемешивают и выдерживают при комнатной температуре от 20 до 30 мин или оставляют на ночь (зерно, кондитерские изделия). Серную кислоту наливают в стакан, вместимостью 50 мл и осторожно по каплям вносят в колбу с пробой через воронку. Скорость внесения серной кислоты должна постоянно поддерживать реакцию разложения азотной кислоты, но чтобы не происходило выбурление оксидов азота из колбы, так как при бурном протекании реакции возможны потери ртути. По окончании внесения серной кислоты колбу оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре, более чем на 30 мин, затем колбу помещают на водяную баню. Деструкцию проводят до полного осветления придонного слоя жидкости в колбе, но не менее чем 45 мин. Колбу снимают с бани и горячий деструктат фильтруют в колбу вместимостью 500 мл, в которую предварительно наливают 20 мл мочевины, через увлажненный бумажный фильтр, уложенный в воронку 100-150 мм. Общий объем деструктата и промывных вод доводят примерно до 300 мл. В колбу с охлажденным деструктатом добавляют 15 см³ взвеси иодида меди.

Содержимое колбы перемешивают три раза с интервалом 5 мин и оставляют до полного осаждения осадка. Если образующийся осадок окрашен в ярко-розовый или кирпично-красный цвет, это свидетельствует о содержании ртути в образце более 25 мкг, добавляют еще 15 см³ иодида меди и анализ повторяют, уменьшив навеску образца, соответственно уменьшают количество реактивов для деструкции. Через 1 возможную, максимальную часть надосадочной жидкости сливают, стараясь не взмутить осадок, и отбрасывают. К осадку добавляют 15 мл 10 г/л раствора сульфата натрия, взбалтывают и переносят на увлажненный водой однослойный бумажный фильтр, плотно уложенный в воронку диаметром не более 35 мм. Колбу из-под осадка несколько раз ополаскивают 10 г/л раствором сульфата натрия и сливают на тот же фильтр с тем, чтобы весь осадок был перенесен на фильтр. Когда вся жидкость профильтруется, осадок на фильтре промывают 50 мл ацетона с раствором сульфата натрия концентрации 10 г/л в соотношении 1:1. При прохождении смеси через фильтр, осадок и фильтр вновь промывают раствором сульфата натрия. Отмывание осадка проводят до исчезновения желтого окрашивания промывных вод и до рН, равного не менее 5 (по универсальной индикаторной бумаге). Промывные воды отбрасывают.

Полоской фильтрованной бумаги удаляют остаток жидкости из узкой части воронки и просушивают осадок на фильтре в течение 15 мин. Затем его обрабатывают на фильтре 3,5 г/л раствором иода в зависимости от цвета осадка. Для этого необходимое количество раствора иода, указанное в таблице 2 отмеряют в пробирку и проводят обработку фильтра небольшими порциями, нанося жидкость по краю фильтра. Полученный фильтрат доводят до выбранного объема (фильтрат хранится не более одних суток в темном месте с притертыми пробками)

Таблица 2

Ориентировочная схема анализа определения содержания ртути в образцах

Цвет осадка	Примерное содержание ртути в образце, мкг	Объем 3,5 г/л раствора иода для растворения ртути	Аликвотный объем, взятый для колориметрирования, мл
Белый	0,0-0,5	6,0	6,0
Белый	0,5-5,0	10,0	3,0 и 6,0
Белый с розовым оттенком	5,0-15,0	15,0	0,5; 1,0 или 2,0
Бледно-розовый	15,0-25,0	25,0	0,5; 1,0 или 2,0
Ярко-розовый	Более 25,0	25,0	0,5 и 1,0

Таблица 3

Точное количественное определение содержания ртути в образцах

Количество стандартного раствора ртути, мл	Количество 2,5 г/л раствора йода, мл	Содержание ртути, мкг
1	2	3
0,00	6,00	0,00
0,15	5,85	0,15
0,25	5,75	0,25
0,50	5,50	0,50

1	2	3
0,75	5,25	0,75
1,00	5,00	1,00
1,25	4,75	1,25
1,50	4,50	1,50
1,75	4,25	1,75
2,00	4,00	2,00

Обработка результатов

Массовую долю ртути (x), в млн⁻¹, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1)}{V_1 \cdot m}$$

где m_2 – масса ртути в аликвотном объеме, взятом для колориметрирования, определенная по градуировочной шкале, мкг;

m_1 – масса ртути в контрольном опыте, определенная по градуировочной шкале, мкг;

V – объем раствора иода 3,5 г/дм³, использованы для растворения ртути, см³;

V_1 – аликвотный объем, см³;

m – масса образца, взятая для деструкции, г.

Вычисление проводят до третьего десятичного знака, при анализе молочных продуктов – до четвертого десятичного знака.

Приготовление градуировочной шкалы

В мерные пробирки для колориметрирования вносят точные объемы стандартного раствора иода. Затем добавляют из бюретки по 3 мл составного раствора, закрывают пробирки и тщательно перемешивают.

Выдерживают в темном месте не менее 15 мин. До полного осаждения тетраидомеркурата меди. Колориметрическое определение ртути проводят путем визуального сравнения цвета осадка в пробирках с пробой с цветом осадка в пробирках градуировочной шкалы. Для этого пробирки распределяют под углом 25-30° таким образом, чтобы на дне пробирки остался осадок, а надосадочная жидкость переместилась к пробке.

Библиографический список

1. Арутюнян, Н.С. Химия жиров: лаборатор. практикум/Н.С.Арутюнян, Е.Н.Корнена.– СПб., 2004.–264 с.
2. Васильев, В.А. Аналитическая химия. Физикохимические методы анализа/В.А.Васильев.– М.:Дрофа, 2002.–384с.
3. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии/Ю.А.Золотов.– М., 2000. – 256 с.
4. Лабораторный практикум по общей технологии пищевых производств/под ред. Л.П. Ковальского.– М.: Агропромиздат, 1991.
5. Сборник задач и упражнений по количественному анализу/под ред. А.С. Карнауховой.– М.:Просвещение, 2001.
6. Цитович, И.К. Химия с сельскохозяйственным анализом/ И.К. Цитович.– М., 1998.
7. Сырье и продукты пищевые. ГОСТ269. 27-86. ГОСТ 269. 31-86. ГОСТ 269. 32 -86. ГОСТ269. 33-86 ГОСТ 269.34-86.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Методические указания

Хохлова Альбина Ивановна

Редактор В.А. Сорокина

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 10.10.2011. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать – ризограф. Усл. печ. л. 2,75 Тираж 110 экз. Заказ № 1418

Издательство Красноярского государственного аграрного университета

660017, Красноярск, ул. Ленина, 117