УДК: 542.61+546.562+549.6+543.3 663.2:658.515 Аналитическая химия

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ВИНЕ И КОНЬЯКЕ

Сирвард МАНГАСАРЯН

Ключевые слова: *медь (II), ионный ассоциат, основной краситель, бриллиантовый зеленый, вино, алкогольная продукция, экстракционно-абсорбциометрическое, коэффициент светополглощения, чувствительность, микрограммовые количества, оптическая плотность экстрактов.*

Բանալի բառեր. *, , յին ներկանյութ, շողակնյա կանաչ, գինի, ալկոհոլային արտադրանք, , լուսակլանման գործակից, միկրոգրամային քանակներ, զգայունություն, էքստրատների օպտիկական խտությունը:*

Key words*: copper (II), ionic associate, basic dye, brilliant green, wine, alcohol production, extraction-absorptiometric, coefficient light absorption, sensitive, mkg quantity, optical density of extracts.*

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութի՝ շողակնյա կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և տոլուոլի 1:4 հարաբերությամբ խառնուրդով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է գինու և կոնյակի մեջ պղնձի որոշման համար:

S.Mangasaryan

Extraction-absorptiometric Determination of Copper by Brilliant Green in Wine and Gognac

Interaction of cupric chloride anionic complex with threephenylmethane basic dye – brilliant green has been studied. The colored ionic associate is extracted by dichlorethane:toluol (1:4) binary mixture out of pH2 HCl solution. The method is based on the reduction of copper (II) to copper (I) with ascorbic acid. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0,142-2,5 mkg/ml copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 625 nm was $1.215 \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$. The molar ratio between copper (I) chloride complex and brilliant green in ionic associate has been determined by Asmuse straight line and shifts of equilibrium methods, which (1:1). The influence of interfering elements on the determination of copper has been studied.

The elaborated methods have been applied for the determination of copper in wine and gognac. The proposed method is very sensitive and simple than those reported earlier.

Изучено взаимодействие меди (II) с основным красителем трифенилметанового ряда – бриллиантовым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается смесью дихлорэтана с толуолом в соотношении 1:4 из pH 2 солянокислых растворов. Метод основан на восстановлении меди (II) до меди (I) аскорбиновой кислотой. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при 0,142–2,5 *мкг* Cu/*мл* (ε =121 500 л·моль$^{-1}$см$^{-1}$). Мольное отношение компонентов в ионном ассоциате составляет 1:1. Разработанная методика применена для определения меди в вине и коньяке.

Разработанный метод отличается чувствительностью и избирательностью в сравнении с фотометрическими методами по определению меди в алкогольных напитках, воспроизводимостью, не требуют предварительного отделения или концентрирования меди от сопутствующих элементов, экспрессностью и доступен для применения в заводских и других химических лабораториях.

В основе физиологической активности меди лежит влияние, оказываемое ею на окислительную систему растительной ткани. Усиление окислительных процессов сказывается благоприятно на синтезе хлорофилла. Медь способствует накоплению в растении аскорбиновой кислоты, сахаров. Входя в состав некоторых ферментов и витаминов, активизирует их деятельность. Обеспеченность растений медью - обязательное условие эффективного действия таких микроэлементов, как цинк, марганец, бор.

Несмотря на то, что содержание меди в винограде весьма незначительно, в вине находят иногда большое ее количество вследствие применения медного купороса для лечения виноградников и перехода меди в вино в процессе его приготовления и обработки, при соприкосновении его с медными и бронзовыми частями машин и аппаратов.

Медь может вызвать пороки вина (медный касс) и принимает участие как промежуточный окислитель в процессах созревания и старения вина. Большое количество меди в вине может вызвать отравление.[1] Медь как окислитель, в пищевых продуктах разрушает витамины С и А, ухудшает органолептические свойства. [2] Допустимая суточная нагрузка – 500 мкг/кг массы тела. Предельно-допустимая концентрация в вине составляет 1 мг/л. [3]

В связи с этим контроль за содержанием меди в объектах окружающей среды, в частности в вине, необходимо проводить достаточно надежными методами. Приведенные в литературе данные немногочисленны. [4]

На территории России действуют следующие ГОСТы по определению тяжелых металлов в алкогольной продукции:

- ГОСТ Р 51823-2001. Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы. (Диапазон измерения массовой концентрации меди составляет 0,001 – 20,0 мг/дм^3. Границы относительной погрешности измерений (20 ± 5) % при P = 0,95).
- ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.(Содержание элементов в испытуемых растворах не должно выходить за пределы рабочих диапазонов: 0,05 – 5,0 мкг/мл).

Инверсионная вольтамперометрия является одним из вариантов электрохимиических методов анализа, основанных на предварительном концентрировании определяемого компонента.

Достоверность разультатов анализа, полученных методом ИВ, зависит от качества вольтамперометрического анализатора, его программного обеспечения, методики анализа, электродов, процедуры подготовки пробы к измерениям. Стадия расшифровки вольтамперограмм требует особого внимания. Допущенные на этой стадии ошибки могут привести к увеличению погрешности результатов анализа в десятки раз, особенно при регистрации маленьких пиков с нечетко выраженными границами.[6]

По чувствительности и перечню определяемых микроэлементов инверсионная вольтамперометрия (ИВ) сравнима с атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС). Последняя обладает более высокой точностью результатов анализа, но высокая стоимость ААС делает этот метод недоступным для большого числа аналитических лабораторий. При измерении атомной абсорбции могут возникнуть некоторые спектральные, химиические и физические помехи. [7,8]

Для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств меди в природных и сточных водах ранее [9] нами в качестве реагента были использованы основные красители ТФМ ряда, в частности бриллиантовый зеленый. Попытка применить метод для определения меди в вине не дала положительных результатов. Вследствие образования ассоциатов с коллоидными и суспендированными частицами или прочных комплексов с органическими веществами медь не экстрагируется.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения основного красителя ТФМ ряда бриллиантового зеленого в качестве реагента для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств меди в вине и коньяке, т.е. разработке нового метода – оптимальных условий для извлечения и определения мкг количеств меди в вине и коньяке.

Экспериментальная часть

Раствор меди (II) готовили растворением навески $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки "ч.д.а." в дистиллированной воде, добавляя по каплям разбавленный раствор серной кислоты для подавления гидролиза (pH~1,0). Титр запасного раствора устанавливали комплексонометрическим методом.

Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора дистиллированной водой.

Растворы красителя БЗ марки "ч.д.а.", аскорбиновой кислоты (лекарственный препарат -витамин С в капсулах) и хлорида калия (марки «ч.д.а.») готовили растворением навески препаратов в воде и отфильтровали (кроме KCl). Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa (pH~5,5).

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-16, pH растворов – на потенциометре ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата опыты проводили в зависимости от основных факторов. Для выбора экстрагента-растворителя были испытаны хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказалась смесь дихлорэтана с толуолом в объемном соотношении (1:4). ОП “хол. опыта” равна 0,06. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны λ= 625 нм. Далее измерения проводили при λ= 625 нм.

Ранее нами [10] было показано, что реакционноспособной формой для образования ионного ассоциата является хлоридный анионный комплекс меди(I). В качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера (pH~5,5). Проведенные с этой целью опыты показали, что восстановление меди(II) может происходить в присутствии $5,68 \cdot 10^{-2}$ – $6,8 \cdot 10^{-2}$ М аскорбиновой кислоты.

Важным фактором, управляющим процессом образования комплексной соли красителя, является концентрация водородных ионов в растворе. Известно, что спектры поглощения водных растворов ТФМ красителей, нашедших применение в качестве кислотно-основных индикаторов, меняются с изменением $[H^+]$. Уксуснокислая среда оказалась недостаточной для образования и экстракции ионного ассоциата. Опыты показали, что медь(I) практически полностью извлекается из pH 2 по HCl растворов (рис.1) в присутствии 0,15 - 0,2 М KCl.

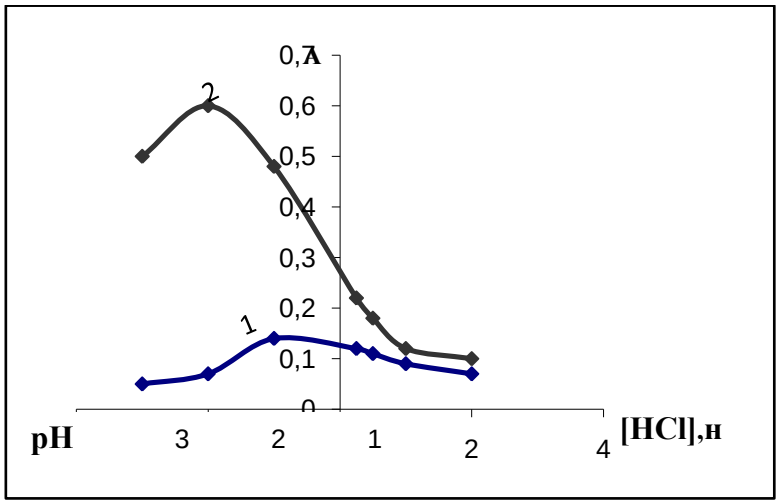

Рис. 1. Зависимость ОП экстрактов ИА хлоридного анионного комплекса меди(I) с БЗ от кислотности водной фазы; [Cu(II)] = $7.81*10^{-5}$М; λ = 625 нм, b = 0.1см; 1 - ”хол “, 2 – ИА.

Оптимальная концентрация красителя составляет $1,24 \cdot 10^{-3}$ – $1,66 \cdot 10^{-3}$М. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: R=0,982. Медь(I) извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие устанавливается за 0,5-1 мин. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течении 1,5 часов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,142 – 2,5 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения: ε =121 500 л $\cdot$моль$^{-1}$см$^{-1}$.

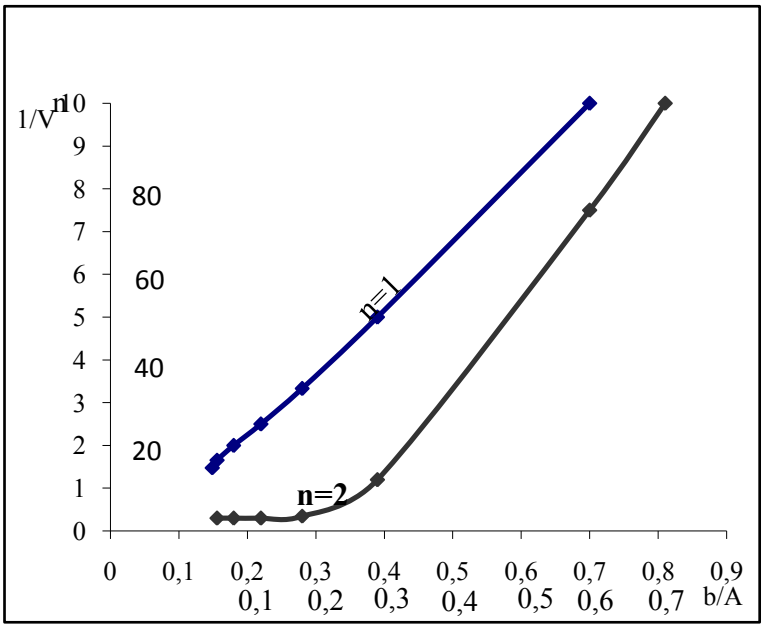

Рис. 2. Определение мольного отношения хлоридного анионного комплекса меди (I) и катиона красителя БЗ в ионном ассоциате методом прямой линии Асмуса. λ = 625 нм, b = 0.1см.

Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса (рис.2) и сдвига равновесия установлено, что мольное отношение меди (I) к катиону красителя в ИА равно 1:1

Исследовано также влияние ионов, сопутствующих меди. Проведенные с этой целью опыты показали, что определению $1{,}56\cdot10^{-5}$M меди не мешают: $4{,}8\cdot10^{4}$ кратные Ca, Mg, Mn; $3{,}2\cdot10^{4}$ – кратные количества Ni, Co; $2{,}5\cdot10^{4}$ – кратные Zn; 640 - кратные количества Fe, Pb; 62 - кратные Cr.

Разработанная методика применена для определения меди в вине и коньяке.

Определение меди в вине и коньяке.

В колбу Кьельдаля объемом 100 мл наливают 20 мл пробы вина или коньяка и добавляют для вин с содержанием сахара менее 5 г на 100 мл – 10 мл, а при более высокой концентрации сахара – 20 мл 30% -го раствора пероксида водорода и упаривают на песчаной бане при 50°С с доведением объема до 3 – 5 мл. Далее добавляют разбавленную азотную кислоту и выпаривают досуха (либо 20 мл вина в фарфоровом тигле осторожно выпаривают досуха, не допуская разбрызгивания, далее подвергают озолению в муфельной печи при температуре 450°С). Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, фильтрованием переносят в 25 мл мерную колбу и доливают до метки буферным раствором.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 1,0 мл буферного раствора, 0,6 мл 0,1136 М раствора аскорбиновой кислоты, через 1-2 мин приливают 2 мл pH 2 HCl, 0,3 мл 0,5 М раствора KCl, 0,6 мл 0,1%-го раствора БЗ, 2 мл смеси (1:4) дихлорэтана с толуолом, встряхивают 0,5-1,0 мин. После разделения измеряют ОП органической фазы на спектрофотометре СФ-16, b=0,1 см, λ=625 нм.

Проведена статистическая обработка результатов (табл.1).

Таблица 1

Обьект	Cu, мкг		Δ	$S_r\cdot10^{-2}$	$\Delta \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено			

Коньяк K-Gold wines (Степанакерт)	– 10,0	3,056 13,098	10,042	0,256	10,042 ±0,027
Красное сухое вино “Хндогни” Artsakh alco	– 10,0	0,34 10,363	10,023	0,658	10,023±0,069
Красное сухое вино “Хндогни” K-Gold wines	– 10,0	5,17 15,11	9,94	1,25	9,94±0,13

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок

(P=0,95; n=6, t_{α}= 2,57)

Разработанный метод отличается чувствительностью и избирательностью в сравнении с фотометрическими методами по определению меди в алкогольных напитках, воспроизводимостью, не требуют предварительного отделения или концентрирования меди от сопутствующих элементов, экспрессностью и доступен для применения в заводских и других химических лабораториях.

Литература

1. Агабальянц Г.Г.. Избранные работы по химии и технологии вина, шампанского и коньяка. М.,// Пищевая промышленность.- 1972.- том, номер.- С. 227.

2. Методы анализа пищевых продуктов.- М.: Наука, 1988.- С.245.

3. Датунашвили Е.Н., Огородник С.Т., Павленко Н.М., Бурьян Н.И.,Тюрина Л.В. Методы технохимического и микробиологического контроля в виноделии. М.,// Пищевая промышленность.- 1980.- том, номер.- С.108.

4. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.. Аналитическая химия элементов. Медь. М.; Наука, 1990.- С.137.

5. Арстамян Ж. М. и Мангасарян С.Г. . Сравнительная характеристика трифенилметановых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения меди// Хим. Ж. Армении.-2008.-Т.61, N1.- С.65.

6. Аналитическая химия – новые методы и возможности.// Сборник тезисов. Сьезд аналитиков России.-М.; 2010.- С.112.

7. Атомно-абсорбционное пламенно-фотометрическое определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудах и технологических растворах. /Химико-спектральные методы. Инструкция N 155-ХС /ВИМС/ М., 1978.- С.4.

8. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. – С. 215

9. Арстамян Ж.М. и Мангасарян С.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди бриллиантовым зеленым в природных и сточных водах. // Хим. Ж. Армении.-2007.-Т.60, N3.-С.471.

10. Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди кристаллическим фиолетовым в природных и сточных водах //Хим.ж.Армении, 2006, т.59, N2.- С. 48.

Сведение об авторе:

Сирвард Мангасарян - канд. хим. наук, Арцахский научный центр
E-mail: nona200770@rambler.ru

Статья рекомендована к печати членом редакционной коллегии, д. х.н. А.С.Сагяном.