

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра товароведения, технологии и экспертизы товаров

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Удальцова

«___» _____ 2018 г.



**СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА СЫРЬЯ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

Методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов
направления подготовки 19.04.02

Курск 2018

УДК 621.796 + 621.86/87

Составители: М.А. Заикина

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *А.Е. Ковалева*

Современные физико-химические методы анализа сырья и пищевых продуктов: методические указания по выполнению лабораторных работ /Юго-Зап. гос. ун-т; сост. М.А. Заикина. Курск, 2018. 56 с.: табл. 16. Библиог.: с. 55-56.

Приводится перечень лабораторных работ, правила и цель их выполнения, материальное обеспечение, краткие теоретические сведения, задания, контрольные вопросы, рекомендуемая литература.

Предназначены для студентов направления подготовки 19.04.02 «Продукты питания из растительного сырья» очной и заочной формы обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 1.02.2018 Формат 60x84 1/16.
Усл.печ. л. 3,3 Уч.-изд.л. 2,9 Тираж 50 экз. Заказ 279 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Правила оформления работ	5
Лабораторная работа №1 – Отработка методики определения количественного содержания каротиноидов методом спектрофотометрии	6
Лабораторная работа №2 – Определение алкалоидов (кофеина и теобромина) в чае, кофе, шоколаде, какао.	10
Лабораторная работа №3 - Определение доброкачественности и фальсификации пищевых продуктов методом люминоскопии	14
Лабораторная работа №4 – Определение химического состава, контроль качества и безвредности пищевых продуктов методом люминоскопии.	18
Лабораторная работа №5 - Определение токсичных элементов в пищевых продуктах	20
Лабораторная работа №6 - Определение массовой концентрации общей ртути методом атомной абсорбции	26
Лабораторная работа №7 - Определение токсичных элементов (свинца) методом полярографии в пищевых продуктах	31
Лабораторная работа №8 - Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье методом прямой переменного-токовой полярографии и инверсионной переменного-токовой вольтамперометрии	42
Лабораторная работа №9 - Определение массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в питьевой и минеральных водах	49
Список рекомендательной литературы	55

ВВЕДЕНИЕ

В современных рыночных условиях проблемы определения качества, повышения питательной ценности и потребительских достоинств пищевых продуктов решаются на основе глубокого исследования их состава, физико-химических и реологических свойств с использованием современных методов анализа, т.к. в последнее время широко распространена фальсификация пищевых продуктов и выпуск недоброкачественной продукции.

Организация эффективного аналитического контроля за качеством сырья и продуктов его переработки стимулировала разработку и внедрение различных современных методов анализа. Универсальных методов, пригодных для анализа любых пищевых продуктов или определения в них элементов в широком диапазоне и концентраций, не имеется, поэтому обычно используют аналитические методы в различных сочетаниях.

Ассортимент пищевых продуктов, выпускаемых предприятиями пищевой промышленности, в настоящее время достаточно велик, и развитие отрасли развивается по следующим направлениям:

- совершенствование способов хранения пищевого сырья,
- разработка рациональных способов хранения пищевого сырья готовой продукции
- разработка новых прогрессивных технологий производства продуктов питания,
- улучшение организации торговли пищевыми продуктами и т. д.,

На всех этих стадиях жизненного цикла товаров должен проводиться физико-химический анализ качества продовольственных товаров, поступающий на потребительский рынок.

Современные методы исследования позволяют устанавливать безвредность продуктов в связи с возможным попаданием в них различных химических соединений, применяемых для борьбы с вредителями сельского хозяйства (пестициды), радиоактивных изотопов, а также искусственных красителей, химических консервантов, полициклических ароматических углеводов, тяжелых металлов и т.д.

Применение современных методов исследования пищевых

продуктов дает возможность не только изучить их свойства, качество и пищевую ценность, но и вскрыть изменения состава, не обнаруживаемыми органолептическими или обычными физическими и химическими методами, прогнозировать изменение качества, установить способы хранения и сроки использования.

В структуре названного курса предусматривается изучение физико-химических и количественных характеристик, изменение свойств при различных технологических процессах, основы теории контроля физико-химических свойств продуктов.

Перечисленные проблемы являются неотъемлемым элементом профессиональных знаний, умений и навыков технолога, требуют серьезного изучения проблем качества пищевых продуктов с учетом современных достижений науки и техники и развитии нормативно-правовой базы.

В связи с этим целью методических указаний является изучение современных методов исследования сырья и пищевых продуктов, устройства и принципов работы современных аналитических приборов.

Методики контроля показателей качества и безопасности широко представлены в различных стандартах, научно-технической и учебной литературе. Однако эти методики часто основываются на разных принципах и поэтому при исследовании одних и тех же объектов дают заметные расхождения. Это вызывает необходимость проводить математическую обработку полученных результатов анализа на наличие ошибок и сходимости данных, полученных разными методами и в различных лабораториях. Поэтому в методических указаниях приводятся методы математической обработки получаемых данных.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РАБОТ

1. Отчеты по каждой теме работы оформляются в тетради по лабораторным работам, которую студенты сохраняют и предоставляют при сдаче зачета.

2. В отчете указывается дата, номер и название работы, цель ее выполнения, объекты и результаты исследования. После каждого задания должно быть сделано заключение с обобщением,

систематизацией или обоснованием результатов исследований.

3. Каждую выполненную работу студент защищает в течение учебного семестра.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОТРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ КАРОТИНОИДОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Цель работы: ознакомиться с методикой определения каротинов в моркови, в разных ее сортах и частях растения.

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырье: морковь различных сортов.
2. Оборудование и материалы: Спектрофотометр СФ –46, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный насос, ступки, весы лабораторные, разновесы, терка, ножницы, измельченное стекло или песок, колбы конические, фильтры.
3. Реактивы: ацетон или спирт, углекислый натрий, натрий серноокислый, стандартный раствор бихромата.

Краткие теоретические сведения

Каротины – биологически активные вещества, обладающие витаминной активностью. Они расщепляются в организме человека и животных с образованием витамина А.

Каротиноиды – желтые или красные пигменты, построенные из восьми остатков изопрена и имеющие общую формулу $C_{40}H_{56}$.

Насчитывается 70 природных каротиноидов. Наиболее распространены ликопин (красная окраска томатов), ксантофилл, каротин (α , β , γ), обуславливающие окраску корнеплодов моркови.

Наибольшей биологической активностью обладает β - каротин. При расщеплении молекул β - каротина с присоединением воды образуется две молекулы витамина А. Каротины не растворимы в воде, но растворимы в некоторых органических веществах (эфире,

ацетоне, спирте).

Ознакомление с работой и устройством спектрофотометра.

В основу работы спектрофотометра СФ –46 положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, подающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

Структурная схема спектрофотометра представлена на рис.1

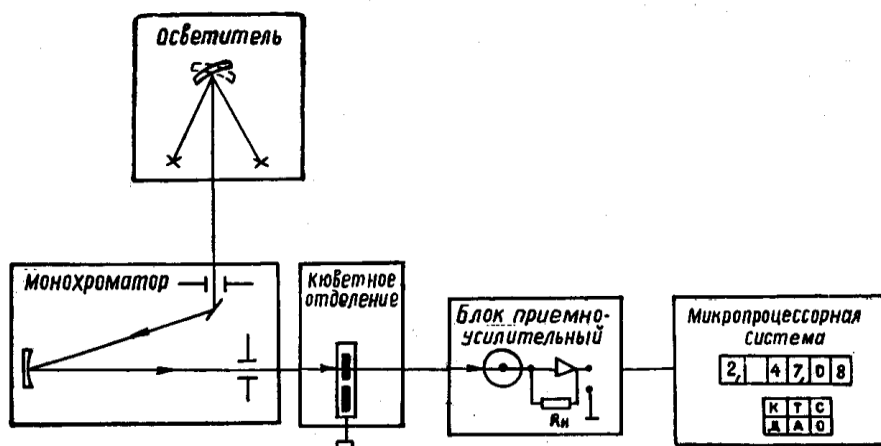


Рисунок - 1 Схема спектрофотометра СФ - 46

Световой пучок из осветителя попадает в монохроматор через входную щель и разлагается дифракционной решеткой в спектр. В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, поочередно вводятся контрольный и исследуемый образцы.

Излучение, прошедшее через образец, попадает на катод фотоэлемента в приемно-усилительном блоке. Электрический ток, проходящий через резистор R_n , который включен в анодную цепь фотоэлемента, создает на резисторе падение напряжения, пропорциональное потоку излучения, падающему на фотокатод.

Усилитель постоянного тока с коэффициентом усиления близок к единице, обеспечивает передачу сигналов на вход микропроцессорной системы (далее – МПС), МПС по команде оператора поочередно измеряет и запоминает напряжения U_m , U_0 , U , пропорциональное току фотоэлемента, потоку, прошедшему через контрольный образец, и потоку, прошедшему через исследуемый образец. После измерения МПС рассчитывается коэффициент пропускания T исследуемого образца по формуле:

$$T = \frac{U - U_T}{U_0 - U_T} \cdot 100$$

Значение измеренной величины высвечивается на цифровом фотометрическом табло.

Для уменьшения рассеянного света и срезания высших порядков дифференциации в спектрофотометре используются два светофильтра: из стекла ПС11 для работы в области спектра 230 – 450 nm и стекла ОС 14 для работы в области спектра 600-1100 nm. Смена светофильтров проводится автоматически.

Линзы изготовлены из кварцевого стекла с высоким коэффициентом пропускания в ультрафиолетовой области спектра.

Для обеспечения работы спектрофотометра в широком спектральном диапазоне используются два фотоэлемента и два источника излучения сплошного спектра. Сурьмяноцезиевый фотоэлемент с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра 190-700 nm, кислородно-цезиевый фотоэлемент – для измерений в области спектра от 600-1100 nm. Длина волны, при которой следует переходить от измерений с одним фотоэлементом к измерениям с другим фотоэлементом, указана в паспорте спектрофотометра.

Дейтериевая лампа предназначена для работы в области спектра от 190 до 350 nm, лампа накаливания – для работы в области спектра 340-1100 nm. Для проверки градуировки используются ртутно-гелиевые лампы ДРГС-12.

Проведение исследования подготовленных образцов проводится в соответствии с инструкцией по эксплуатации на прибор.

Задание. Определить количественное содержание каротиноидов в различных частях моркови, а также в различных ее сортах.

Определение каротина в плодах и овощах

В основу метода определения каротина положена способность его давать жёлтые окрашенные растворы, легко поддающиеся колориметрированию.

Подготовка пробы к анализу:

- жидкие продукты (масла, жиры, растительные соки) тщательно перемешивают;

- твердые продукты (сухие овощи, сухая трава) измельчают ножницами, растирают в фарфоровой ступке и тщательно перемешивают;

- свежие растительные продукты хорошо измельчают ножницами, либо при помощи мясорубки или терки, старательно перемешивают в фарфоровой ступке с 4-5 кратным количеством безводного сернокислого натра для обезвоживания, сушка материала не допускается, т.к. каротин при этом разрушается, по этой же причине все работы нужно производить быстро.

Величина навески зависит от большего или меньшего содержания каротина. Обычно берут следующие количества:

- свежие растительные продукты (плоды, ягоды, овощи) до 50 г.;
- растительные соки до 100 г;
- сухие растительные продукты до 20 г.;
- жиры и масла 0,2-1 г.;
- каротин в кристаллах до 0,1 г.

Методика определения каротина в свежем растительном материале.

Навеску от 1 до 50 г (в зависимости от содержания каротина) растирают в ступке с небольшим количеством прокаленного и промытого песка или измельченного стекла. Прибавляют сюда же отдельными порциями 5-10 кратное количество 96%-ного этилового спирта, можно ацетона. Для нейтрализации органических кислот добавляют немного углекислого натрия, т.к. каротин не устойчив в кислой среде.

Растертую навеску приносят на воронку Бюхнера и фильтруют с отсасыванием. Растирание с растворителем и отсасывание повторяют несколько раз, пока стекающий фильтрат не станет бесцветным.

Измеряем объем полученного экстракта. Из полученного экстракта берем испытуемый раствор для просмотра на спектрофотометре. Оптическую плотность раствора смотрим на спектрофотометре при длине волны 450-452 нм и рассчитывают содержание (мг/100 г) каротина.

В качестве стандартного раствора берут бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (720 мг $K_2Cr_2O_7$ разводят в 1л воды). 1 мл стандартного раствора соответствует 0,00416 мг каротина.

Количество каротина рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{0,00416 \cdot D \cdot V \cdot V_1 \cdot 100}{D_1 n}, \text{ где}$$

где, D –оптическая плотность опытного раствора

D₁ – оптическая плотность стандартного раствора

V - объем исходной ацетоновой вытяжки

V₁ – объем раствора, взятого для определения каротина

n – навеска продукта, г.

Примечание: при определении каротина в моркови нет необходимости бензиновые вытяжки пропускать через колонку с адсорбентом, их колориметрирование можно проводить сразу, т.к. в моркови содержится почти исключительно каротин (без примеси посторонних пигментов)

Так как каротин в естественных объектах сопровождается другими пигментами (хлорофилл, ксантофилл, ликопин и др.), то при определении каротина сопутствующие пигменты должны быть отделены, что достигается методом хроматографической адсорбции.

Заключение:

По результатам экспериментов сделать заключение о количественном содержании каротиноидов в различных частях моркови, а также в различных ее сортах.

Вопросы для контроля знаний.

1. На чем основан метод спектрофотометрического анализа?
2. Устройство и принципы действия спектрофотометра СФ-46?
3. Что положено в основу метода определения каротина на спектрофотометре?
4. От чего зависит количество взятой навески?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ (КОФЕИНА И ТЕОБРОМИНА) В ЧАЕ, КОФЕ, ШОКОЛАДЕ, КАКАО.

Цель работы: ознакомиться с методиками количественного определения содержания алкалоидов в пищевых продуктах,

определить количественное содержание алкалоидов в предложенных образцах, сравнить количественное содержание алкалоидов в испытуемых образцах с требованиями соответствующих стандартов.

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырье: чай, какао, кофе, шоколад.
2. Оборудование и материалы: спектрофотометр СФ-46, плитка электрическая, весы лабораторные, разновесы.
3. Реактивы: стандартный раствор кофеина, хлороформ, ацетат свинца, окись свинца, бикарбонат натрия, 10% раствор HCl, вода дистиллированная, фильтры бумажные.

Краткие теоретические сведения

Алкалоиды – азотосодержащие органические основания, встречающиеся чаще всего в растениях и, как правило, обладающие активным биологическим действием. В растениях играют роль биологических катализаторов.

Алкалоиды содержатся в растениях в относительно малых количествах (от 1-2 % до тысячных долей процента). Какао, чай и кофе богаты алкалоидами, такими как кофеин, теобромин, теофиллин.

Их физиологическое тонизирующее действие на организм человека обусловлено биологическими свойствами пуриновых оснований – важнейших компонентов нуклеопротеидов, составляющих основную массу клеточных ядер. В этих растениях образуется преимущественно кофеин. По мере старения листьев и стеблей чая способность к биосинтезу кофеина резко падает, снижается его содержание и в процессе переработки.

При термической обработке изменяется содержание алкалоидов в кофе и какао. Основным сырьем для производства шоколада является какао–бобы то есть семена какао дерева, в котором также содержится достаточное количество кофеина.

В последнее время распространена ассортиментная фальсификация шоколада, когда частично или полностью заменяются наиболее ценные компоненты сырья: какао–масло и какао тертое – на гидрожир и соевый шрот (или белок или лецитин).

При этом на маркировке не указывается подделанная ассортиментная принадлежность и состав продукции. Применяется также фальсификация шоколада и какао- крахмалом. Поэтому содержание кофеина в готовой продукции может служить вполне достоверным показателем качества.

Для извлечения алкалоидов из предварительно высушенного измельченного сырья или продуктов питания преимущественно используют метод экстрагирования либо в виде солей, либо в виде оснований.

Задание 1. Определить количественное содержание кофеина в чае.

Метод основан на измерении хлороформенных экстрактов кофеина при длине волны 272 нм. Присутствующие в чае танины не экстрагируются хлороформом. Смолы, хлорофилл и другие сопутствующие ему пигменты не мешают определению кофеина.

Приготовление реактивов.

Стандартный раствор кофеина. Для построения градуировочного графика – готовим растворением 100 мг кофеина в 100 см³ хлороформа с последующим разбавлением до концентрации от 4 до 30 мг/дм³.

Для определения содержания кофеина в 3 г сухого чая или 0,5 г растворимого чая помещают в колбу с притертой пробкой, приливают 60 см³ хлороформа и проводят экстракцию в течение 20 минут путем периодического перемешивания колбы с навеской. Полученный хлороформенный экстракт для спектрофотометрического определения кофеина разбавляют чистым хлороформом 1:10 или 1:100. Измерение оптической плотности проводят на спектрофотометре в кювете при длине волны 272 нм. Содержимое кофеина определяют по формуле.

$$A = \frac{C \cdot P \cdot K}{1000}$$

где, А – количество кофеина в исследуемой навеске, мг;

С – содержание кофеина в хлороформенном экстракте по градуировочному графику, мг/дм³;

Р – степень разбавления хлороформенного экстракта чистым растворителем (хлороформом);

К- количество хлороформа, используемого для экстракции

кофеина из навески, см³.

Присутствие танина не искажают результата определения кофеина. Градуировочный график строится по величине оптической плотности хлороформенных растворов кофеина концентрацией от 4 до 30 мг/л.

Задание 2. Определить количественное содержание теобромина или кофеина в какао, шоколаде, кофе.

Метод основан на определении оптической плотности в УФ области спектра водных экстрактов алкалоидов (теобромина и кофеина), предварительно осветленных ацетатом свинца.

Приготовление реактивов: основной ацетат свинца плотностью 1,23 г/см³ готовят смешиванием трех частей кристаллического ацетата свинца с одной частью окиси свинца, смесь нагревают на водяной бане с одной частью воды до образования массы белого цвета, затем приливают горячую воду до 14 частей, дают отстояться и фильтруют.

Для определения содержания алкалоидов навеску (1г) какао, кофе или шоколада вносят в плоскодонную колбу емкостью 300 см³, добавляют несколько кусочков пемзы и взвешивают. Приливают 96 см³ холодной дистиллированной воды, нагревают до кипения и осторожно при перемешивании кипятят 5 мин. Колбу снимают с огня, добавляют 4 см³ ацетата свинца, взбалтывают, охлаждают и взвешивают, доводя общий вес до 101 г. Содержимое колбы перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые 10 мл отбрасывают. К 50 мл прозрачного или слегка мутного фильтрата добавляют 0,5 г NaHCO₃ для осаждения свинца. Смесь перемешивают и фильтруют, отбросив первые 10 см³ фильтрата. Фильтрат помещают в кварцевую кювету и определяют оптическую плотность при $\lambda=272$ нм и 306 нм.

Содержимое алкалоида определяется как

$$F (\epsilon_{272}^{\max} - \epsilon_{306}^{\min}),$$

где F – фактор пропорциональности, равный отношению 1 мг чистого теобромина или кофеина в 100 мл воды к величине его оптической плотности при максимуме поглощения.

Содержание теобромина (кофеина) рассчитывают следующим образом:

$$X = \frac{F(\varepsilon_{272}^{\max} - \varepsilon_{306}^{\min})}{aV},$$

где а – навеска образца, г;

V – объем фильтрата, взятого для разведения.

Вопросы для контроля знаний.

1. Что такое алкалоиды? Их действие на человеческий организм.
2. Методы экстракции алкалоидов из пищевой продукции.
3. На чем основан выбор длины волны, при котором ведут спектрофотометрическое определение?
4. Назвать методы спектрофотометрического анализа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ И ФАЛЬСИФИКАЦИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ЛЮМИНОСКОПИИ

Цель работы: определить степень свежести пищевых продуктов, определить сортовую принадлежность пищевых продуктов.

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырье: мясо свинины и говядины, мясной фарш, яйца, картофель, мука разных видов и сортов, мед, печенье, масло сливочное, маргарин.
2. Оборудование и материалы: люминоскоп ЛПК-1, лоток, нож.

Краткие теоретические сведения

Люминисцентный метод основан на наблюдении флюоресценции (свечения) интересующего объекта. Он широко применяется в сельском хозяйстве, пищевой промышленности, медицине и т.д. При измерении флюоресценции овощей, фруктов,

мяса позволяет обнаружить начало гниения их на такой ранней стадии, когда оно неуловимо обычными методами. Сокращается брак консервов в результате применения люминисцентного анализа для отбора консервируемых овощей и фруктов, при установлении порчи рыбы и мяса. С помощью люминоскопии устанавливается безвредность пищевых продуктов.

Различные методы и приемы анализа используются в зависимости от поставленных целей и задач исследования, способов возбуждения и регистрации люминесценции, взаимного расположения источника возбуждения и регистрирующего прибора.

Различают такие две группы люминесцентных методов:

- люминесцентные методы обнаружения
- физико-химические люминесцентные методы

Люминесцентные методы обнаружения, в основном, используются как качественные экспрессные тест–методы, т.к. они не требуют количественных измерений и связанных с ними усложнений.

К группе физико-химических методов относят методы по определению качественного и количественного состава продуктов, структуры и свойств отдельных компонентов.

Устройство и принцип действия люминоскопа.

Люминоскоп ЛПК –1 предназначен для определения качества некоторых пищевых продуктов, принадлежности мяса к определенному виду животных, его доброкачественности, проведения экспертизы масел, жиров, меда и других продуктов.

Прибор разделен на две камеры: осветительную и измерительную. Для выделения возбуждающего ультрафиолетового света между камерами установлены два фильтра из стекла марки СЗС –21 и УФС-6, которые пропускают узкую полосу света $\lambda=360\pm 30\text{нм}$. Для наблюдения служит тубус с вторичным фильтром из стекла марки БС-8, который не пропускает рассеянный ультрафиолетовый свет.

Принцип работы прибора основан на свойстве веществ люминесцировать под действием ультрафиолетового излучения.

В качестве источника возбуждения используется ртутно-кварцевая лампа СВД-120 А. Лампа питается от сети напряжением 220 В через балластный дроссель, который ограничивает ток лампы до нужного значения. Поджог лампы осуществляется с помощью

поджигающего электрода, на который подаётся напряжение сети через ограничительное сопротивление. После небольшого прогрева возникает основной заряд в парах ртути.

Прибор после включения в сеть прогревается 10 мин. Испытуемый образец помещают в рабочую кювету из нелюменисцирующего материала, закрывают заслонку. Люминесценцию наблюдают через тубус на передней панели. Отличают цвет и интенсивность люминесценции. Оценку цвета производят визуально.

Задание 1. Исследовать мясо: куски мяса 50*50*10 мм помещают в кювету. И наблюдают люминесценцию.

Задание 2. Исследовать фарш. Фарш располагают в кювете слоем 5 мм. Наблюдают цвет люминисценции составных частей фарша.

Задание 3. Исследовать жиры и масла. Пробы жиров и масел размерами 15*15*5 мм помещают в кювету. При исследовании кулинарных жиров и маргаринов рядом опытными пробами помещают пробу сливочного масла.

Задание 4. Исследовать мед. Мед вносят в кювету слоем толщиной 5 мм. Рядом располагают пробу натурального меда слоем той же толщины.

Задание 5. Определить степень свежести яиц. Яйца исследуют со скорлупой.

Задание 6. Определить сортность муки. Муку рассыпают в кювету слоем 5 мм.

Задание 7. Определить качество печенья. Печенье помещают в кювету в целом виде.

Задание 8. Определить качество картофеля. Картофель нарезают толщиной 10 мм.

Показатели люминесценции оформляют в виде таблицы.

Таблица 1 - Показатели люминесценции пищевых продуктов.

№ п/п	Наименование продукта	Цвет люминесценции	
		Вид свечения продукта	Наблюдаемое свечение
1.	Свинина свежая	Розовый с коричневым оттенком	
2.	Свинина, пораженная личинками гельминтов	На фоне мяса ярко розовые точки	

3.	Говядина	Темно-красный или красновато-фиолетовый с бархатистом оттенком.	
4.	Фарш мясной с присутствием сухожилий и хрящей Фарш мясной с присутствием жира	Голубой цвет Светло-желтое свечение	
5.	Картофель здоровый	Желтая флюоресценция	
6.	Пораженный фитофторой	Интенсивно-голубая окраска	
7.	Картофель подмороженный	Беловатая окраска	
8.	Картофель, пораженный кольцевой гнилью	Зеленоватая окраска	
9.	Яйцо куриное свежее с белой скорлупой - несвежее	Интенсивно красная флюоресценция Голубая флюоресценция	
10.	Несвежее с темной скорлупой	Голубовато-фиолетового тона	
11.	Мука ячменная	Матовая флюоресценция	
12.	Мука соевая	Сине-зеленая флюоресценция	
13.	Мука гороховая	Матовая флюоресценция	
14.	Мука ржаная и пшеничная с примесями зерновых оболочек и вредных примесей	Интенсивное синее свечение	
15.	Мед натуральный	Светло-желтый цвет	
16.	Мед фальсифицированный	Беловатый или синеватый цвет	
17.	Масло сливочное коровье	Коричневое	
18.	Маргарин	Голубая флюоресценция	

Вопросы для контроля знаний.

1. Что такое люминоскопия?
2. Какие методы люминоскопии применяют при анализе пищевых продуктов.
3. На чем основано исследование пищевых продуктов методом

люминоскопии.

4. Охарактеризовать строение и принцип действия люминоскопа.

5. Как определить свежесть и сортовую принадлежность продукта.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА И БЕЗВРЕДНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ЛЮМИНОСКОПИИ.

Цель работы: определить степень окисленности пищевых жиров, определить остаточные количества пестицидов в растительных маслах, свежих и сухих плодах и овощах.

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырье: растительное масло, сливочное масло, овощи или фрукты свежие, сухофрукты.

2. Оборудование и материалы: люминоскоп ЛПК-1, весы лабораторные, разновесы.

3. Реактивы: 10% водный аммиак, 1н р-р едкого натра, 0,1 н р-р едкого натра, бензол, бутиловый спирт, вода дистиллированная.

Краткие теоретические сведения

Количественный люминесцентный анализ позволяет определить концентрацию исследуемого вещества в растворе по интенсивности люминесценции. Техника количественного анализа основана на том, что при небольшом содержании флуоресцирующего вещества в растворе существует пропорциональная зависимость между яркостью свечения и концентрацией вещества в пробе. Наиболее удобно проводить сравнение по интенсивности люминесценции раствора неизвестной концентрации с эталонным раствором. По концентрации вещества в стандартных растворах рассчитывают содержание вещества в пробах. Можно пользоваться предварительно

построенным графиком, но этот метод менее надежен, так как на люминесценцию влияет много факторов.

Задание. Определить степень окисленности пищевых жиров, определить остаточные количества пестицидов в растительных маслах, свежих и сухих плодах и овощах..

Для определения степени окисленности жиров, 3-4 см³ растительного масла, или 3-4 г сливочного масла помещают в пробирку из нефлюоресцирующего стекла, добавляют такое же количество дистиллированной воды и 3-4 капли 10 %-го водного раствора аммиака, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, добавляют ещё двойное количество воды и раствора аммиака, переносят в делительную воронку и тщательно встряхивают 30 мин до четкого разделения водной и жировой фаз.

Люминесценцию определяют с помощью люминоскопа. В потоке УФ лучей наблюдают свечение водного слоя.

При содержании окисленных веществ более 1% происходит отчетливое голубое свечение, от 0,5 до 1% - зеленоватое свечение с голубовато-дымчатым оттенком; если содержание окисленных веществ не превышает 0,5%, то появляется зеленая флюоресценция.

Для остаточного количества ядохимиката севина в растительном масле 100 см³ продукта и такое же количество бутилового спирта помещают в делительную воронку, энергично встряхивают 60 сек, затем приливают 25 см³ 1н р-ра NaOH и продолжают осторожно перемешивать еще 60 сек. После расслоения жидкостей сливают нижний водно-щелочной слой и в потоке УФ лучей наблюдают люминесценцию.

Зеленовато-голубое свечение раствора свидетельствует о присутствии севина.

При анализе свежих или сушеных овощей или плодов 100 г измельченного продукта помещают в колбу с притертой пробкой, заливают бензолом, перемешивают и оставляют на 30 мин. Затем к отфильтрованному бензольному экстракту в делительной воронке приливают 10-15 см³ 0,1н водного раствора NaOH и перемешивают содержимое воронки ещё 30 сек. Наблюдают люминесценцию нижнего слоя.

Вопросы для контроля знаний.

1. Охарактеризовать качественное и количественное определение пищевых продуктов методом люминескопии.
2. На чем основано количественное определение степени окисленности жиров.
3. Как определить пестицид (севин) в растительных продуктах?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Цель работы: ознакомиться с методикой количественного определения токсичных элементов в пробах мяса и мясных продуктах на содержание кадмия, свинца, цинка, меди методом ВЭЖХ.

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырье: мясо и мясные консервы, рыба
2. Оборудование и материалы: жидкостной хроматограф со спектрофотометрическим детектором, весы аналитические, весы лабораторные, разновесы, насос Камовского или водоструйный, печь муфельная, тигли фарфоровые, колба Бунзена, воронка Бюхнера.
3. Реактивы: свинец азотнокислый, медь азотнокислая, цинк сернокислый, кадмий азотнокислый, диэтилдитиокарбамат натрия, ацетонитрил для хроматографии, хлороформ для хроматографии, аммиак водный, натрий уксуснокислый, вода дистиллированная, кислота соляная концентрированная, кислота азотная концентрированная, ацетатный буфер.
4. Химическая посуда: колбы мерные на 100, 1000 см³, колбы плоскодонные с п/п на 50, 100, 200 см³, фильтры бумажные.

Краткие теоретические сведения

В результате воздействия загрязненной внешней среды при нарушении норм выращивания растений или кормления животных, а также при нарушении технологической обработки или условий

хранения в пищевых продуктах могут появляться токсические элементы, микотоксины и т.д. В качестве токсичных элементов обычно рассматривают 8 элементов: ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, цинк, медь, олово, железо. Наибольшую опасность из них представляют первые три. Ртуть – весьма токсичный элемент куммулятивного действия (т.е. способный накапливаться), поэтому в молодых животных его меньше, чем в старых, а в хищниках больше, чем в тех объектах, которыми они питаются. Особенно этим отличаются хищные рыбы. Из растительных продуктов ртуть больше всего содержится в орехах, в какао-бобах и в шоколаде (до 0,1 мг/кг).

В большинстве других продуктов содержание ртути не превышает 0,01 – 0,03 мг/кг.

Свинец – яд высокой токсичности. В большинстве растительных и пищевых продуктов единственное его содержание не превышает 0,5 - 1 мг/кг. Больше его обнаруживают в хищных рыбах. Большое количество свинца накапливают и растения, посаженные вдоль дорог, в результате поглощения свинца от сгорания этилированного бензина.

Кадмий – это весьма токсичный элемент. Кадмия в пищевых продуктах содержится примерно в 5-10 раз меньше, чем свинца. Повышенная его концентрация наблюдается в какао-порошке, почках животных, рыбе. Содержание кадмия может увеличиться в консервах из сборной жестяной тары, так как кадмий, как и свинец, переходит в продукт из некачественно выполненного припоя, в котором также содержится определенное количество кадмия.

Токсичные элементы могут попасть в опасных для человека концентрациях в пищевые продукты из сырья в процессе технологической обработки только при нарушении технологических инструкций. Повышенное содержание токсичных элементов может появиться в зоне вблизи промышленных предприятий, загрязняющих воздух и воду недостаточно очищенными отходами производства. Органами санитарного надзора установлено содержание токсичных элементов в пищевом сырье и в готовых продуктах.

Методика проведения пробоподготовки.

Пробы отбирают в соответствии с нормативно-технической документацией на конкретный вид продукции, проводят минерализацию (сжигание) в соответствии с инструкциями для

определенных токсичных элементов или в соответствии с ГОСТами. Подготовленную и обработанную пробу в соответствии с ГОСТом 26929 – 86 растворяют в 0,5 – 1,0 см³ (до полного растворения золы) 10 % -ного раствора смеси азотной и соляной кислот, количественно переносят в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 15-20 см³ 0,02 М ацетатным буферным раствором с рН 5,4 (1,61 г СН₃COONa на 250 см³ дистиллированной воды). Затем с помощью концентрированного раствора аммиака доводят рН до величины 4-6. В полученный раствор добавляют 0,5 мл 0,5% -ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия (или 2-3 кристалла сухого вещества) и перемешивают до образования суспензии (как продукта реакции комплексообразования), которую пропускают через фильтр Шотта №4. Концентрат, полученный на фильтре, промывают 10-20 см³ дистиллированной воды, затем в отдельную колбу 10-ю см³ ацетонитрила (до полного количественного переноса металлов в ацетонитрильную фазу). Полученный ацетонитрильный раствор используют для дальнейшего хроматографирования.

Методика проведения эксперимента.

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия: температура окружающего воздуха, °С (20±5); относительная влажность воздуха, % (30 – 80); режим хроматографических измерений: неподвижная фаза - сепарон С-18,5 мкм; подвижная фаза – элюэнт, подготовленный заранее; разделительная колонка 250*3 мм; длина волны спектрофотометра 454 нм; расход элюэнта 0,5 мл/мин; ориентировочные времена удерживания анализируемых компонентов: (кадмий – 5-6 мин., цинк - 8-9 мин., свинец – 12-13 мин., медь - 17-19 мин.).

Приготовление градуировочных растворов металлов.

Исходные растворы металлов приготавливаются с концентрацией 1 г/л из соответствующих солей металлов. Для приготовления исходного раствора кадмия с концентрацией 1 г/л берут навеску кадмия азотнокислого Cd(NO₃)₂*4H₂O 2.75 г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20 см³ 10% - ного раствора смеси азотной и соляной кислот и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Содержимое тщательно перемешивают.

Для приготовления исходного раствора свинца с концентрацией

1 г/л берут навеску свинца азотнокислого $Pb(NO_3)_2$ 1,6 г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20 см³ 10% раствора смеси азотной и соляной кислот и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Содержимое тщательно перемешивают.

Для приготовления исходного раствора меди с концентрацией 1 г/л берут навеску меди азотнокислой $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 3,8 г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20 см³ 10% раствора смеси азотной и соляной кислот и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Содержимое тщательно перемешивают.

Для приготовления исходного раствора цинка с концентрацией 1 г/л берут навеску цинка сернокислого $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 1,6 г и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 20 см³ 10% - ного раствора смеси азотной и соляной кислот и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Содержимое тщательно перемешивают.

Для приготовления рабочих растворов металлов используют разведение исходных растворов в соответствии с табл.3

Таблица 2 - Приготовление градуировочных графиков

Определяемый металл	Концентрация исходного раствора, г/дм ³	Количество исходного раствора, дм ³	Объем рабочего раствора, см ³	Полученная концентрация рабочего раствора, мг/дм ³
Cd	1	1	1000	1
Pb	1	5	1000	5
Zn	1	20	100	200
Cu	1	5	100	50

Приготовление четырехкомпонентных градуировочных растворов комплексов металлов.

Для приготовления четырехкомпонентного градуировочного раствора комплексов металлов №1 пипетками отбирают по 1 см³ рабочих растворов металлов, полученных в соответствии с табл.3, и количественно переносят в химический стакан вместимостью 50 см³. Приливают 10-20 см³ 0,02 М ацетатного буферного раствора. Доводят рН полученного раствора до значения в интервале 4-6 с помощью концентрированного раствора аммиака. Затем добавляют в раствор 0,1 мл 0,5% раствора NaДЭДТК (или 2-3 кристалла сухого вещества), перемешивают до получения суспензии (как продукта реакции комплексообразования).

Полученные комплексы отделяют на фильтре Шотта с помощью насоса Камовского. Концентрат, полученный на фильтре, промывают 10-20 см³ дистиллированной воды. С фильтра комплексы смывают для хроматографирования и получения градуировочного коэффициента.

Для приготовления четырехкомпонентного раствора комплексов металлов №2 пипетками отбирают по 0,6 см³ рабочих водных растворов соответствующих солей металлов, полученных в соответствии с табл. 3, и количественно переносят в химический стакан вместимостью 50 см³, приливают 10-20 см³ 0,02 М ацетатного буферного раствора. Доводят рН полученного раствора до значения в интервале 4-6 с помощью концентрированного раствора аммиака. Затем добавляют в раствор 0,1 см³ 0,5% раствора NaДЭДТК (или 2-3 кристаллика сухого вещества), перемешивают до получения суспензии (как продукта реакции комплексообразования).

Полученные комплексы отделяют на фильтре Шотта с помощью насоса Камовского. Концентрат, полученный на фильтре, промывают 10-20 см³ дистиллированной воды. С фильтра комплексы смывают 10 см³ ацетонитрила в отдельную колбу. Полученный ацетонитрильный раствор используют для хроматографирования и периодического контроля погрешности.

Приготовление элюента.

Раствор элюента приготавливают объемным методом. В цилиндр на 200 см³ наливают 130 см³ ацетонитрила, 1 см³ хлороформа, 1 см³ 2*10³ М раствора диэтилдитиокарбамата, перемешивают, а затем доливают до метки 0,02 М ацетатным буферным раствором. Содержимое встряхивают до полного перемешивания. Элюент необходимо дегазировать.

Подготовка хроматографической системы к проведению анализа.

Включение жидкостного хроматографа выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа. Подготовку прибора к хроматографическому анализу начинают с промывки насоса и заполнения заранее приготовленным элюентом, затем приступают к промывке хроматографической системы прибора элюентом. После установления равновесия нулевого сигнала детектора и снижения шума до минимума проводят анализ

стандартного раствора и исследуемой пробы. Ее вводят в хроматограф, регистрируя значения выходных сигналов. Затем вводят градуировочный раствор (рис.7)

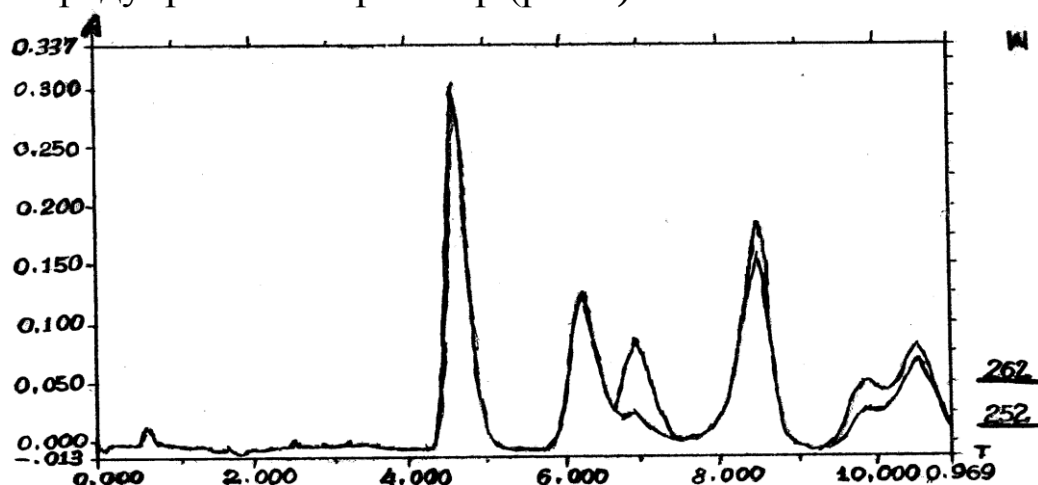


Рисунок 2 - Хроматограмма наличия тяжёлых металлов в исследуемой пробе, где пик 1 – Cd; пик 2 – Pb; пик 3 – Ni; пик 4 – Zn; пик 5 – Cu; пик 6 – Fe.

Задание. Определить токсичные элементы в пробах мяса и мясных продуктах на содержание кадмия, свинца, цинка, меди методом ВЭЖХ.

Содержание металлов в пробе, введенной в хроматограф, рассчитывают, используя данные о высотах или площадях пиков. Содержание определяемого металла в исследуемой пробе (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = K \cdot Y_{\text{пробы}}$$

где C- концентрация анализируемого компонента;

Y пробы – значение выходного сигнала (высоты или площади пика)

K – значение градуировочного коэффициента.

По результатам экспериментов делают заключение о ПДК токсичных элементов в исследуемых объектах.

Вопросы для контроля знаний.

1. Источники загрязнения продуктов токсичными элементами.
2. Какое воздействие на организм оказывают цинк, медь, свинец, кадмий?
3. Что такое подвижная и неподвижная фаза в ВЭЖХ?

4. Что такое элюент?
5. Как приготовить градуировочные и исходные растворы элементов? В чем их отличие?
6. Как рассчитать концентрацию токсичных элементов в испытуемых образцах?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕЙ РТУТИ

Цель работы: изучить принцип работы анализатора, определить массовую концентрацию ртути в предлагаемых образцах пищевых продуктов.

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырье; рыба, мясо, молоко, консервы растительные.
2. Оборудование и материалы: анализатор ртути типа «Юлия – 5К», весы лабораторные общего назначения, набор разновесов 2 - го класса точности, плитка электрическая, водяная баня, аналитический автоклав.
3. Реактивы: вода дистиллированная, азотная кислота концентрированная, соляная кислота, концентрированная, олово двухлористое, калий марганцевокислый, калий двуххромовокислый, селикагель средне- или мелкопористый, государственный стандартный образец состава водного раствора ионов ртути.
4. Химическая посуда: пипетки мерные 1 см^3 , пипетки – дозаторы $0,5\text{ см}^3$, 2 см^3 , колбы 25 см^3 , 50 см^3 , 100 см^3 , 250 см^3 , 1000 см^3 , цилиндр 50 см^3 или 100 см^3 , химические воронки, стаканы термостойкие $25 - 50\text{ см}^3$, термометр ртутный стеклянный лабораторный.

Краткие теоретические сведения

Проникновение ртути в организм человека, воздействие её на организм.

В литературе отсутствуют сведения о том, что ртуть является для человека необходимым элементом.

Металлическая ртуть в организм человека проникает в основном через легкие в виде паров или пыли. Всасывается около 80% вдыхаемых паров ртути. Задерживание имеет место почти всецело в альвеолах, где оно достигает около 100%. Количество задержанной ртути одинаково при вдыхании через рот и нос. При концентрациях ртути в атмосфере, составляющей 50 нг/м^3 , суточное поступление в организм человека – около 1 мкг. Оно может быть выше 30 мкг/сут при производственном контакте с парами ртути. С питьевой водой в организм попадает менее 0,7 мкг/сут.

Вне производственных условий основным источником поступления ртути в организм является пища.

Поступление ртути в организм человека осуществляется с продуктами питания, питьевой водой, зубной пастой и косметикой, а также с вдыхаемым воздухом. Рекомендация Организации ООН по вопросам продовольствия и сельского хозяйства (FAO) и Всемирной организации здравоохранения (WHO) допускает поступление с пищей не более 0,3 мг ртути в неделю. Ртуть относится к числу контролируемых элементов и обеспечение её содержания в продукции, не превышающего нормативы безопасности, способствует предохранению от накопления в организме человека выше допустимого уровня.

Большое значение для всасывания в кровь имеет растворимость препарата. Ртуть в элементарном виде плохо всасывается в желудочно-кишечном тракте. Однако метилртуть всасывается в желудочно-кишечном тракте до 95%, независимо оттого с пищей или иным образом попала она в организм.

Токсические проявления ртути сильно зависят от её химической формы. Неорганические соли двухвалентной ртути вызывают нарушение деятельности, прежде всего почек, в то время как элементарная ртуть в основном действует на периферическую и центральную нервную системы.

При острых отравлениях преобладают поражения почек и пищеварительного тракта, при хронических – нарушение функции центральной нервной системы.

Физические основы и принцип действия анализатора.

Метод атомной абсорбции является относительным методом, это беспламенный «метод холодного пара». Названный метод является признанным аналитическим методом определения ртути благодаря высокой чувствительности и точности. Использование его основано на том, что при сравнительно низких температурах, даже комнатной, металлическая ртуть легко испаряется и в газовой фазе находится в атомарном состоянии не образуя димеров в отличие от свинца и меди. Таким образом, для определения ртути не требуется атомизатор, достаточно восстановить до металла ртутьсодержащее соединение, перевести ртуть в газовую фазу и измерить поглощение на длине волны 253,7 нм – резонансной линии ртути. Для определения концентрации элемента в анализируемой пробе требуется градуировка прибора. Она проводится путём измерения оптической плотности градуировочных растворов с известной концентрацией определяемого элемента. Для линейных участков диапазона измерения прибора допускается градуировка по одной концентрации, что реализовано в предлагаемом анализаторе ртути.

Оптическая плотность атомного пара ртути, соответствующая градуировочной концентрации, заносится в память микро - ЭВМ анализатора. По градуировочному графику определяют концентрацию элемента в анализируемой пробе.

Для получения атомного пара того или иного элемента осуществляют испарение и нагрев анализируемой пробы до температур от 700 до 3200 °С.

Отличительной особенностью ртути является то, что при комнатной температуре в воздухе находится достаточное количество её атомов для проведения измерений. Это существенно упрощает конструкцию приборов. Он основан на поглощении атомами ртути излучения просвечивающего источника с длиной волны $\lambda=253,7$ нм, выделяемыми из анализируемого раствора после восстановления ртути до атомарного состояния хлоридом олова.

Анализатор состоит из пласмассового корпуса, лампы – излучателя, фотоприёмника, стеклянной кюветы, барботёров, компрессора, аналого-цифрового преобразователя. Прибор предназначен для определения концентрации ртути в пищевой продукции, в питьевой воде, в объектах окружающей среды, в лекарственных препаратах на уровне показателей безопасности.

При подаче питания на ртутную лампу – излучатель и фотоприёмник в условиях отсутствия паров ртути в поглощающей ячейке (кювете) величина фотопотока фотоприёмника максимальна, что соответствует прохождению через кювету полной энергии излучения лампы. При наличии ртути в анализируемом растворе её восстанавливают хлоридом олова до атомарного состояния, и образующиеся при барботировании раствора пары ртути потоком воздуха от компрессора подаются в кювету, в которой они поглощают излучение лампы. В результате величина фотопотока фотоприёмника уменьшается, изменяясь пропорционально количеству атомов ртути в кювете. Прибором регистрируется максимальное импульсное значение количества атомов ртути в кювете, автоматически запоминается и выдается на цифровом табло в виде массовой концентрации ртути (мкг/дм^3).

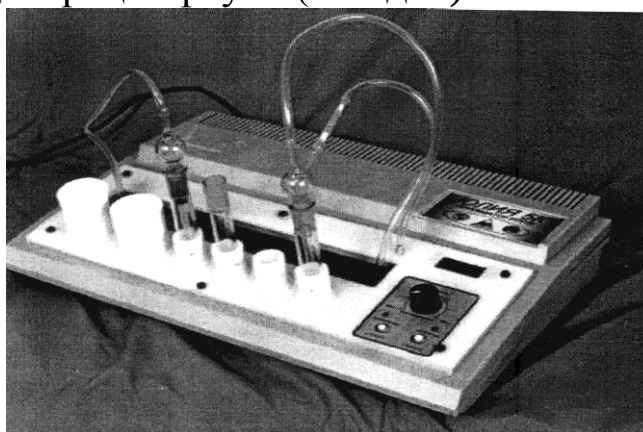


Рисунок - 3 Внешний вид прибора «Юлия 5 К»

Методика определения общей доли ртути в пищевых продуктах.

При подготовке измерений должны быть проведены следующие работы: отбор пробы, проведение минерализации и приготовление анализируемых растворов пробы, подготовка анализатора к работе.

Отбор проб продовольственного сырья пищевых продуктов, безалкогольных напитков питьевой воды следует проводить в соответствии с ГОСТ, ТУ или другой конкретной нормативной документацией, регламентирующей отбор проб. Для анализа следует использовать две параллельные или одну контрольную пробу.

Проведение минерализации рекомендуется проводить в аналитических автоклавах. В реакционную ёмкость помещают навеску пробы 0,5г и окислительную смесь: 3см³ азотной кислоты,

1 см³ перекиси водорода, 3 см³ бидистиллированной воды. Необходимый объём отмеряют пипеткой. Минерализацию проводят в соответствии с документацией на аналитические автоклавы. После окончания минерализации автоклавы разгерметизируют, извлекают реакционную смесь, протирают её снаружи фильтровальной бумагой, смоченной бидистиллированной водой, открывают крышку.

При проведении минерализации мяса, рыбы и продуктов их переработки, муки, крупы, зерна и продуктов их переработки, хлеба, хлебобулочных и кондитерских изделий, чая, кофе, какао - раствор из реакционной смеси количественно переносят в термостойкий стакан вместимостью 25 – 50 см³. При минерализации яиц, молока, молочных продуктов, овощей, фруктов, ягод, соков, напитков, джемов для увеличения навески растворы из двух реакционных смесей количественно переносят в термостойкий стакан вместимостью 25 – 50 см³. В стакан вносят 1 см³ 1 М раствора соляной кислоты и помещают стакан на водяную баню. Раствор выпаривают досуха. Минерализация считается законченной, если станет белой или слегка окрашенной. В том случае, если зола остается темного цвета, к остатку добавляют 1 – 2 см³ азотной кислоты, 1 – 2 см³ перекиси водорода и вновь выпаривают досуха на водяной бане. При необходимости повторяют обработку азотной кислотой и перекисью водорода. Минерализация считается законченной, когда зола станет светлого цвета. Золу смачивают 1 см³ 1 М соляной кислоты и досуха выпаривают на водяной бане. (При отсутствии аналитического автоклава можно проводить минерализацию общепринятыми методами).

Для приготовления анализируемого раствора пробы сухой остаток растворяют в 1,25 см³ 1 М раствора соляной кислоты и количественно переносят в мерную колбу на 25 см³ раствором для разбавления и доводят этим же раствором объём колбы до метки. (Раствор для разбавления и другие растворы для калибровки прибора готовятся в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору).

Прибор калибруется при помощи заранее приготовленных градуировочных растворов.

Задание. Измерить массовую концентрацию ртути в исследуемых образцах.

Отобрать в пробирку с пробой 2 см³ анализируемого раствора, прилить 0,3 см³ хлорида олова пипеткой вместимостью 1 см³, вставить барботёр, плотно закрыв пробирку, и включить компрессор кнопкой «Старт». После того, как цифра на табло зафиксирована, измерение считать законченным. Прибором регистрируется максимальное импульсное значение количества атомов ртути в кювете, автоматически запоминается и выдаётся на цифровое табло в виде массовой концентрации ртути (мкг/дм³). Дождаться окончания продувки. При этом в процессе продувки нажать и отпустить кнопку «Сброс» и увидеть, что цифра на табло уменьшается, т.е. пары ртути из кюветы выдуваются.

Провести два параллельных определения массовой концентрации ртути в пробе X_1 и X_2 . Результат определения массовой концентрации ртути рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

За результат определения массовой концентрации ртути X принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений X_1 и X_2 , если расхождение между ними в пределах норм сходимости, то измерение проведено верно.

Сделать вывод о количественном содержании ртути в предлагаемых образцах и соответствии её содержанию ПДК.

Вопросы для контроля знаний.

1. Какое воздействие на организм человека оказывает ртуть?
2. Назвать источники попадания ртути в организм человека.
3. Какой принцип действия заложен в основу анализатора?
4. Как нужно проводить подготовку проб для проведения анализа?
5. Как проводится измерение концентрации ионов ртути на анализаторе?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (СВИНЦА) МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Цель работы: ознакомиться с устройством и принципом действия полярографа, освоить методику пробоподготовки и приготовления образцов для последующего проведения полярографического анализа, определить содержание свинца в предложенных образцах консервированных продуктов, упакованных в металлическую тару.

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырье: консервы рыбные, плодоовощные консервы, фасованные в металлическую тару.

2. Оборудование и материалы: полярограф марки ПУ-1 или других марок, обеспечивающих возможность работы в режиме переменного тока; баня водяная; электроплитка бытовая; весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г; весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 1 кг; шкаф лабораторный сушильный; линейка чертежная мерительная; эксикатор; ареометры без шара, набор с пределом измерений от 700 до 1840 кг/м³, фильтры обеззоленные диаметром 5,5 см, синяя лента.

3. Реактивы: вода бидистиллированная, вода дистиллированная, хлороформ, дитизон растворы в хлороформе 0,01; 0,30; 0,20 и 1,00 г/дм³; тимоловый синий 4 калия гидроокись гранулированная и раствор 600 г/дм³; кальций хлористый 2-водный; кислота азотная плотностью 1,40 г/см³ и разбавленная бидистиллированной водой (1:1) и (1:2); кислота лимонная; кислота ортофосфорная поплотностью 1,72 г/см³, разбавленная бидистиллированной водой (1:3); кислота соляная плотностью 1,19 г/см³, разбавленная бидистиллированной водой (1:1) и раствор с(НСl) = 0,2 моль/дм³; кислота хлорная, плотностью 1,50 г/см³; натрия гидроокись гранулированная и раствор с (NaOH) = 0,02 моль/дм³; пирогаллол А раствор 250 г/дм³; азот газообразный или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,001%; аммиак водный; аммоний лимоннокислый двузамещенный или аммоний лимоннокислый по раствор 200 г/дм³; ртуть; свинец азотнокислый.

Краткие теоретические сведения

Устройство и принцип действия полярографа.

Полярографический метод качественного и количественного химического анализа основан на использовании явления деполяризации на одном из электродов электрохимической ячейки при электролизе исследуемого раствора или расплава. Принцип работы полярографа показан на рис.10. Полярограф позволяет вести полярографирование как на постоянном, так и на переменном токе.

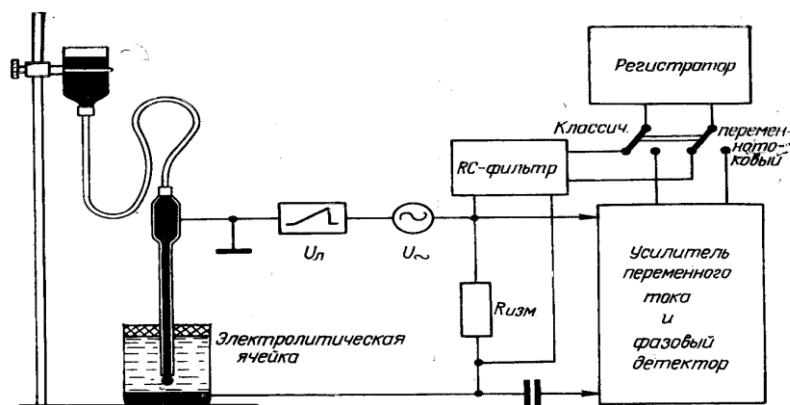


Рисунок - 4 Принцип работы полярографа в классическом и переменноточковом режимах: $U_{\text{л}}$ – источник линейного напряжения; $U_{\sim}$ – источник переменного напряжения (синусоидального или трапециидального); $R_{\text{изм}}$ – измерительное сопротивление.

В переменноточковом режиме поляризации рабочего электрода (ртутной капли) осуществляется током от двух источников поляризующего напряжения: линейно–изменяющегося и переменного (синусоидального или трапециидального). Ток ячейки, проходя по токоизмерительному сопротивлению $R_{\text{изм}}$, создает на нем падение напряжения, переменная составляющая которого через разделительный конденсатор C_p подается на усилитель переменного тока, где усиливается, преобразуется фазовым детектором в напряжение постоянного тока и регистрируется в виде полярограммы переменного тока.

При работе полярографа в классическом режиме переменное напряжение поляризации на ячейку не подается, а падение напряжения, создаваемое током ячейки на измерительном сопротивлении $R_{\text{изм}}$, подается на регистратор, где и записывается в виде классической полярограммы.

Теоретически доказано и практически подтверждено, что подпрограмма содержит информацию о концентрации в природе вещества, находящегося в растворе. Предельный ток $I_{пр}$ пропорционален концентрации вещества и поэтому является критерием количественного анализа. Напряжение, соответствующее средней точке волны полярограммы, называемое потенциалом полуволны, определяет природу вещества, находящегося в растворе, и поэтому является критерием качественного анализа.

Потенциалы полуволн различных элементов образуют так называемый полярографический спектр, их значения приведены в специальных таблицах. Сравнивая, полученные при исследовании неизвестного раствора потенциалы полуволн, с табличными данными, можно, в принципе, установить химический состав исследуемого раствора.

Если в исследуемом растворе содержатся ионы нескольких видов, то каждый вид ионов даёт свою волну, любая из которых качественно и количественно определяет соответствующее вещество.

Влияние токсичных элементов (свинца) на организм человека.

Свинец относится к наиболее известным ядам и среди современных токсикантов играет заметную роль.

Свинец находится в микроколичествах повсеместно. Пестициды, сдержавшие свинец, могут непосредственно увеличивать его содержание в плодоовощной продукции.

При выработке продуктов основным источником поступления свинца является жестяная тара, которая используется для упаковки от 10 до 15% пищевых изделий. Свинец поступает из свинцового припоя в швах банки. Установлено, что около 20% свинца в ежедневном рационе людей (кроме детей до 1 года) поступает из консервированной продукции, в том числе от 13 до 14% из припоя, а остальные из 6 – 7 % из самого продукта. В последнее время с внедрением новых методов пайки и закатки банок содержание свинца в консервированной продукции уменьшается, так как при изготовлении банок применяют лужёную жёсть только с защитным покрытием. Кроме этого существует возможность загрязнения продуктов питания, хранящихся на складах вблизи дорог с движущимся автомобильным транспортом.

Свинец является нормативным ингредиентом нашего питания, однако фактическое содержание его в пищевых продуктах часто превышает ПДК. Максимальная концентрация свинца в крови, при которой ещё нет выраженного клинического воздействия, составляет для взрослого человека 50 – 80 мкг/100мл. Чтобы не превышать такой уровень, ежедневно должно поглощаться не более 8 мг свинца. В связи с этим, для предупреждения избыточного поступления свинца необходимо вести постоянный контроль за его содержанием в пищевых продуктах. Экспертами ФАО и ВОЗ установлена величина максимально допустимого поступления свинца для взрослого человека – 3мг в неделю, т.е. около 0,007 мг/кг массы тела. ПДК свинца в основных продуктах регламентируется требованиями Сан ПиН 2.3.2. 560 – 96. Свинец токсически воздействует на четыре системы органов человека: кроветворную, нервную, желудочно–кишечную и почечную.

В настоящее время основными методами определения свинца являются атомно–абсорбционная спектроскопия и полярография.

Задание. Определить содержание свинца в предложенных образцах консервированных продуктов, упакованных в металлическую тару.

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор пробы, минерализация и приготовление анализируемого раствора, подготовка электродов к работе, сборка электрохимической ячейки.

При проведении анализа особые требования предъявляют к лабораторной посуде, химическим реактивам и барботирующей ячейку смеси газов.

Лабораторную стеклянную посуду промывают хромовой смесью, водой, азотной кислотой плотностью 1,40 г/см³, несколько раз дистиллированной и дважды бидистиллированной водой и высушивают. Затем промывают раствором дитизона 0,01 г/дм³. Даже при незначительном изменении окраски проводят несколько раз обработку дитизоном: заполняют посуду раствором дитизона 0,30 г/дм³ и выдерживают каждый раз по 30 мин, после чего промывают хлороформом и повторяют обработку, используя раствор дитизона 0,01 г/дм³, затем промывают хлороформом и высушивают на воздухе

в вытяжном шкафу.

Очистка инертного газа от кислорода. При наличии примеси кислорода более 0,001% газ пропускают через поглотительную смесь, состоящую из растворов пирогаллола и гидроокиси калия в соотношении 1:5. Аммиак очищают методом изотермической перегонки. На дне эксикатора помещают несколько кусочков гидроокиси калия или натрия и приливают 500 см³ водного аммиака, а на фарфоровой сетке устанавливают выпарительную чашку с 250 см³ бидистиллированной воды. Эксикатор закрывают крышкой и оставляют на 5 сут. В чашке получают очищенный раствор аммиака концентрации от 130 до 150 г/дм³. Концентрация аммиака в растворе уточняется на основе измеренных ареометром показателей плотности.

Фоновый электролит А - смешанный раствор ортофосфорной кислоты с (H₃PO₄) = 1,3 моль/дм³ и хлорной кислоты с (HClO₄) = 0,7 моль/дм³: смешивают разбавленные ортофосфорную, хлорную кислоту и бидистиллированную воду в соотношении 3:2:5. Используют при анализе мяса, мясопродуктов; мяса птицы, яиц и продуктов их переработки; молочных продуктов; желатина; мясных, мясорастительных и плодоовощных консервов и пива; кондитерских изделий.

Фоновый электролит Б — раствор соляной кислоты с (HCl) 0,1 моль/дм³: отмеривают пипеткой 8,2 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят бидистиллированной водой до метки.

Используют при анализе мяса, мясопродуктов; мяса птицы, яиц и продуктов их переработки; желатина; виноматериалов, хлеба и хлебобулочных изделий.

Фоновый электролит В - раствор соляной кислоты с (HCl) = 0,4 моль/дм³: отмеривают цилиндром 33 см³ кислоты плотностью 1,19 г/см³ в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

Используют при анализе зерна и продуктов его переработки: хлеба, хлебобулочных и кондитерских изделий.

Приготовление основного раствора свинца. Свинец азотнокислый перекристаллизовывают и высушивают при 104 ± 1°С до постоянной массы. 1,599 г высушенной соли растворяют в

небольшом объеме бидистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. В колбу добавляют 5 см³ азотной кислоты плотностью 1,40 г/см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Стандартные растворы необходимой концентрации готовят последовательным разбавлением в 10, 100 и 1000 раз основного раствора свинца.

Приготовление контрольного раствора.

Проверяют каждую новую партию реактивов и готовят аналогично приготовлению испытуемого раствора, используя все реактивы и растворы. Если контрольный раствор содержит измеримое количество свинца, его готовят ежедневно при каждой серии измерений.

Приготовление испытуемого раствора. При использовании фонового электролита А приготовленную золу растворяют в тигле при нагревании на водяной бане в 5 см³ разбавленной азотной (1:2) кислоты. Раствор выпаривают до влажных солей. К осадку в тигле добавляют 2 см³ разбавленной хлорной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 5 мин. Раствор охлаждают, добавляют 3 см³ разбавленной ортофосфорной кислоты и 3 см³ бидистиллированной воды, тщательно перемешивают и дают отстояться осадку. Раствор фильтруют в мерную пробирку через обеззоленный фильтр, предварительно промытый фоновым электролитом. Тигель и фильтр смывают бидистиллированной водой, доводя объем до 10 см³.

При использовании фонового электролита Б, растворяют золу в тигле при нагревании на электроплитке в 5 см³ разбавленной (1:1) соляной кислоты, раствор выпаривают на электроплитке до объема около 1 см³ и затем досуха на водяной бане. Осадок растворяют при нагревании на водяной бане в 5 см³ фонового электролита, охлаждают и фильтруют в мерную пробирку через обеззоленный фильтр, предварительно промытый фоновым электролитом, смывают тигель и фильтр фоновым электролитом и доводят объем раствора до 10 см³.

При использовании фонового электролита В золу растворяют в тигле в 8 см³ фонового электролита, внося его порциями по 2 см³ и перемешивая стеклянной палочкой. После полного растворения золы раствор фильтруют через обеззоленный фильтр, предварительно промытый фоновым электролитом, в мерную пробирку, смывают

тигель и фильтр тем же раствором и доводят объем до 10 см³.

Предварительное экстракционное выделение свинца используют в тех случаях, когда при полярографировании испытуемых растворов не удастся получить четкий пик свинца в связи с возникновением помех вследствие присутствия в золе мешающих элементов.

При анализе всех продуктов, кроме молока и молочных продуктов, полученную золу растворяют в тигле при нагревании на водяной бане в 5 см³ разбавленной (1:2) азотной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют 25 см³ бидистиллированной воды и 2 г лимонной кислоты. После растворения лимонной кислоты добавляют 1 см³ раствора тимолового синего и доводят рН примерно до 8,8 медленным добавлением аммиака при охлаждении пробы в ледяной бане. Цвет раствора должен измениться от красного через желтый до зеленовато-синего. Если при подщелачивании раствором аммиака образуется осадок, увеличивают количество добавляемой лимонной кислоты. Раствор количественно переносят в делительную воронку вместимостью 250 или 500 см³ и, смывая несколько раз тигель бидистиллированной водой, доводят объем до величины около 150 см³.

Свинец несколько раз экстрагируют раствором дитизона порциями по 5 см³ до прекращения изменения цвета, встряхивая в делительной воронке каждый раз по 2 мин. Сначала используют раствор дитизона концентрации 1 г/дм³, затем - 0,2 г/дм³.

Дитизоновые экстракты собирают в делительной воронке, промывают 50 см³ бидистиллированной воды и переносят в другую делительную воронку. Водный слой промывают 5 см³ хлороформа и добавляют хлороформ к объединенным дитизоновым экстрактам.

В делительную воронку с дитизоновыми экстрактами добавляют 30 см³ 0,2 моль/дм³ раствора соляной кислоты, встряхивают в течение 2 мин и оставляют до разделения слоев. Дитизоновый раствор в хлороформе отбрасывают.

Оставшийся в делительной воронке раствор соляной кислоты промывают 5 см³ хлороформа. Хлороформ отбрасывают. Раствор фильтруют в тигель через обеззоленный фильтр, предварительно промытый раствором соляной кислоты концентрации 0,2 моль/дм³. Делительную воронку и фильтр смывают два раза бидистиллированной водой порциями по 10 см³. Промывные воды

присоединяют к раствору соляной кислоты, выпаривают на электроплитке при слабом нагреве до объема около 1 см^3 и затем досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 10 см^3 фонового электролита Б.

При анализе молока и молочных продуктов золу растворяют в тигле при нагревании на водяной бане в 7 см^3 разбавленной (1:2) азотной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют 13 см^3 бидистиллированной воды и количественно переносят его в делительную воронку вместимостью 500 см^3 , смывая несколько раз тигель бидистиллированной водой. Добавляют 20 см^3 раствора лимоннокислого аммония, 1 см^3 раствора тимолового синего и доводят рН примерно до 8,8 медленным добавлением аммиака. Цвет раствора должен измениться от красного через желтый до зеленовато-синего. Свинец экстрагируют дитизоном и обрабатывают пробу.

Измерения проводят на полярографе в режиме переменного тока с ртутно-капельным электродом в электролизере вместимостью 5 см^3 . Полярограмму записывают при напряжении от минус 0,4 до минус 0,8 В относительно донной ртути, выбирая режим работы в соответствии с инструкцией к полярографу.

Прямое полярографирование используют в тех случаях, когда массовая доля свинца 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 см^3 помещают по 4 см^3 контрольного или испытуемого раствора. В первую колбу добавляют 1 см^3 соответствующего фонового электролита или бидистиллированной воды (при работе с фоновым электролитом А) и пропускают через раствор азот или любой 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 свинца.

Во вторую колбу вносят добавку — стандартный раствор в таком количестве, чтобы высота пика свинца на полярограмме примерно удвоилась по сравнению с первоначальной. Добавку следует вносить в малом объеме (не более 1 см^3), 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 см³. Пропускают инертный газ, полярографируют в тех же условиях и измеряют высоту пика свинца.

Определение проводят следующим образом. В две конические колбы вместимостью 10 или 25 см³ помещают по 4 см³ контрольного или испытуемого раствора и добавляют минимальное количество свинца (0,2 — 0,5 мкг), которое обеспечило бы получение на полярограмме четкого пика свинца (рис.11) Далее поступают аналогично предыдущему испытанию.

Полярографирование с предварительным внесением свинца в испытуемый раствор используют при анализе образцов с низкой массовой долей свинца или в тех случаях, когда на полярограмме вследствие помех из-за сложного элементарного состава золы наблюдается только нечеткий изгиб в области пика свинца.



Рисунок - 5 Полярограмма одного из исследуемых образцов (компот абрикосовой), где пик 1 - содержание свинца в пробе, пик 2 - содержание свинца в пробе с добавкой.

Массовую долю свинца (X) (мг/кг) или массовую концентрацию (X) в мг/дм³ вычисляют по высоте пиков, измеренных на подпрограммах с помощью линейки с точностью до 1 мм, соответственно по формулам при прямой 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 свинца в полярографируемый раствор

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

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

где m_i — масса свинца, добавленного перед вторым полярографированием, мкг;

m — масса свинца в контрольном растворе, мкг;

m_1 — масса навески продукта, взятая для озоления, г;

M_i — масса свинца, предварительно добавленная для получения четкого пика свинца, мкг;

H — высота пика свинца, полученного при первом полярографировании, мм;

H_2 — высота пика свинца, полученного при втором полярографировании, мм;

V_0 — общий объем испытуемого раствора, приготовленного из озоленной навески, см³;

V_i — объем испытуемого раствора, взятого для полярографирования, см³;

V — объем продукта, взятый для озоления, см³.

Вычисление производят до третьего десятичного знака. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов (X) двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать при $P = 0,95$ 30% по отношению к среднему арифметическому. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

Минимальная концентрация свинца, определяемая указанным методом, составляет 0,06 мкг в см³ полярографируемого раствора.

Вопросы для контроля знаний.

1. На чем основан принцип действия полярографа?
2. Как провести подготовку проб и калибровочных растворов?
3. Как посчитать концентрацию свинца по результатам проведённых экспериментов?
4. Почему необходимо постоянно контролировать содержание свинца в пищевых продуктах?
5. Почему предъявляются высокие требования к чистоте лабораторной посуды и барботирующих ячейку газов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЙОДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И СЫРЬЕ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПЕРЕМЕННО-ТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ И ИНВЕРСИОННОЙ ПЕРЕМЕННО-ТОКОВОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Цель работы: изучить устройство и принципы работы вольтамперометрического анализатора, отработать методику определения массовой доли йода в предложенных образцах пищевых продуктов.

Учебное время: 2 часа.

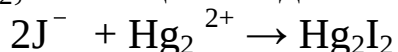
Материальное обеспечение

1. Сырье: хлеб йодированный, соль йодированная, морская капуста.
2. Оборудование и материалы: вольтамперометрический анализатор “Экотест-ВА”, весы аналитические, весы лабораторные, разновесы, электроплитка, сушильный шкаф, муфельная печь, центрифуга лабораторная, щипцы тигельные, мешалка магнитная.
3. Реактивы: стандартный образец водного раствора йода (1г/дм^3), калий углекислый, калий азотнокислый, калия гидроокись, кислота азотная, спирт этиловый, фильтры обеззоленные, бумага фильтровальная.

Краткие теоретические сведения

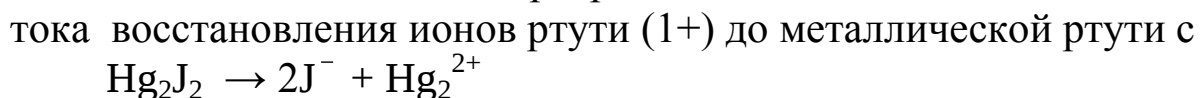
Предлагаемый метод основан на применении прямой переменного-токовой полярографии (в диапазоне от 0,2 до 50 мг/дм йода в анализируемом растворе пробы и инверсионной переменного-токовой вольтамперометрии (в диапазоне от 0,002 до 0,2 мг/дм) по 3-х электродной схеме измерения аналитического сигнала на стационарном электроде (в виде висящей ртутной капли) в предварительно подготовленных пробах. В основе метода прямой переменного-токовой полярографии лежит определение величины тока

(I_k) окисления металлической ртути до иона ртути(1^+) с образованием Hg_2J_2 , имеющего вид пика на вольтамперограмме:



Потенциал пика имеет значение 260 ± 40 мВ. Высота (площадь) пика пропорциональна концентрации ионов йода (J^-) в растворе.

В основе метода инверсионной переменного-тока вольтамперометрии лежит определение величины (I_k) восстановления ионов ртути (1^+) до металлической ртути с образованием Hg_2^{+2} , имеющего вид пика на вольтамперограмме:



Потенциал пика имеет значение минус 300 ± 50 мВ. Высота (площадь) пика пропорциональна концентрации ионов йода (J^-) в растворе.

Измерение массовой концентрации ионов йода в пробах пищевых продуктов и сырья проводят после минерализации пробы и перевода всех видов ионов йода в ион йода (J^-). Анализ проводят по методу добавки стандартного раствора йода (J^-).

Анализатор вольтамперометрический Экотест-ВА предназначен для определения количественного содержания электрохимически активных элементов и веществ при анализе проб воды, водных растворов или экстрактов, полученных из различных материалов, медицинских препаратов, продуктов питания и т.д.

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор пробы, минерализация и приготовление анализируемого раствора пробы, подготовка электродов и анализатора “Экотест – ВА” к работе, сборка электрохимической ячейки и запуск программы выполнения измерений.

Устройство и принцип действия прибора “Экотест- ВА”.

Анализатор вольтамперометрический “Экотест – ВА” состоит из вольтамперометрического преобразователя (ИП), IBM – совместного персонального компьютера с установленным пакетом программ (ПК) и электрохимической ячейки, содержащий стеклоуглеродный рабочий микроэлектрод (ЭР), электрод сравнения (ЭС), электрод вспомогательный (ЭВ), штатив лабораторный (ШЛ), стакан химический.

ИП подключается к ПК с помощью соединительного кабеля через интерфейс RS – 232 С и к электрохимической ячейке с помощью стандартных разъемов типа BNC и RS. На передней панели ИП расположены разъемы для подключения электродов (“Раб.”, “Сравн.”, “Всп.”) и индикаторный светодиод, сигнализирующий о состоянии прибора. На задней панели ИП расположены разъёмы для подключения кабеля источника питания и соединительного кабеля для подключения к компьютеру (рис.12)

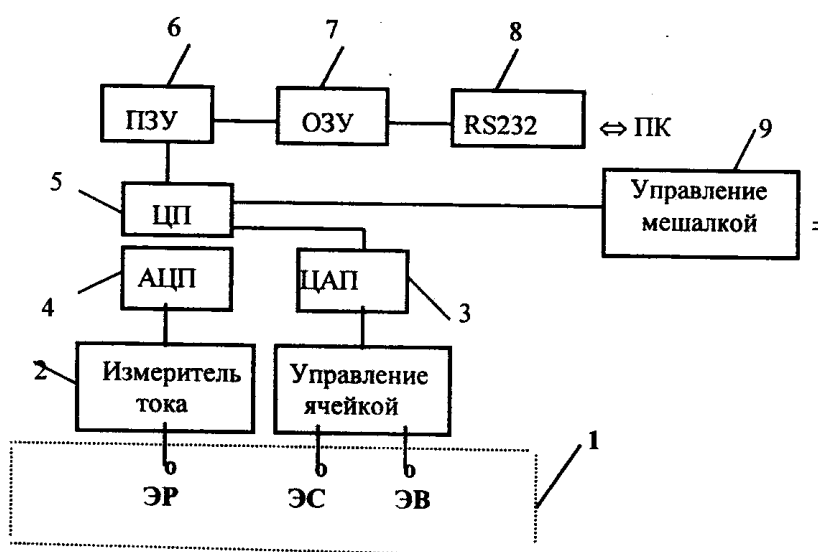


Рисунок 6- Структурная схема анализатора “Экотест – ВА”: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – измеритель тока; 3 – цифроаналоговый преобразователь; 4 – аналого-цифровой преобразователь; 5 – центральный процессор; 6 – постоянное запоминающее устройство; 7– оперативное запоминающее устройство; 9 – блок управления мешалкой

Задание. Определить массовую долю йода в предложенных образцах пищевых продуктов.

Пробы пищевого сырья и продуктов отбирают в соответствии с нормативными документами на данный вид сырья, продукта или напитка.

Минерализация твердой и пастообразной пробы.

Навеску пробы массой $2 \pm 0,01$ г помещают в фарфоровую чашку №3, предварительно прокаленную в муфельной печи при 600°C в течение 3-4 часов, смачивают 6 см^3 0,5 М раствором калия углекислого для связывания йода и оставляют на 8-10 часов. После набухания пробы тигель помещают в сушильный шкаф и

выдерживают при температуре 100 °С до сухого состояния, а затем еще 1 час при 150 – 200 °С. После этого тигли с навесками переносят на электроплитку и нагревают при максимальной мощности нагрева до прекращения выделения паров. После окончания выделения паров тигли переносят в муфельную печь и проводят минерализацию при $480 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение 1-2 часов. Минерализация считается законченной, если зола стала серого или белого цвета.

Если минерализация прошла не полностью, сухой остаток смачивают 1 см³ 0,5 М раствора калия азотнокислого, вновь помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре 150°С в течение 30 минут. После чего тигель с сухим остатком переносят в муфельную печь и прокаливают при температуре $400 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Операцию минерализации повторяют до полной минерализации пробы.

После окончания минерализации тигель охлаждают до комнатной температуры и золу переносят в центрифужную пробирку с делениями вместимостью 10 см³, смывая ее 4-5 порциями (по 1–1,5 см³) бидистиллированной воды, объем раствора в пробирке доводят до метки бидистиллированной водой и центрифугируют пробу в течение 20 минут при скорости вращения 1500 об/мин.

Минерализация жидких пищевых продуктов.

Фарфоровую чашку №3 предварительно прокаливают при 600°С в течение 3-4 часов в муфельной печи. После охлаждения чашку взвешивают на технических весах цилиндром вносят в нее 50 см³ жидкой пробы. Помещают чашку на водяную баню и выпаривают пробу досуха. Взвешивают чашку с сухим остатком на технических весах и рассчитывают массу сухого остатка. Сухой остаток смачивают 0,5 М раствором калия углекислого из расчета 3 см³ 0,5 М раствора калия углекислого на 1 г сухого остатка и оставляют на 8-10 часов для набухания. Далее все операции повторяются аналогично выше описанным.

Приготовленный раствор минерализованной пробы переносят количественно в стаканчик 50 –100 см³ и вносят в него цилиндром 10 см³ 1 М раствора калия гидроокиси.

Подготовку контрольной пробы проводят аналогично исследуемой, т.е. добавляют те же реактивы, в тех же количествах и

последовательности, используя вместо реальной пробы бидистиллированную воду.

Метод вольтамперометрического анализа основан на измерении тока, протекающего в цепи электрохимической ячейки, в зависимости от приложенного к ее электродам поляризующего напряжения, зависимость тока от потенциала – вольтамперограмма имеет вид волны – для прямой вольтамперометрии.

Перед анализом должны быть выполнены следующие работы: отбор пробы, минерализация, приготовление анализируемого раствора пробы, подготовка электродов и анализатора к работе, сборка электрохимической ячейки и запуск программы измерений.

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: регистрация и обработка вольтамперограмм контрольной пробы, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавкой стандартного раствора ионов йода.

В диапазоне концентраций йода от 0,2 до 5 мкг/дм³ в анализируемом растворе пробы при выполнении измерений применяют метод переменного-токовой вольтамперометрии (методика йод), в диапазоне концентраций йода от 0,02 до 0,2 мкг/дм³ в анализируемом растворе пробы при выполнении измерений применяют метод инверсионной переменного-токовой вольтамперометрии (методика “йод-микро”).

В стакан с раствором контрольной пробы, предварительно подготовленной, опускают электроды. На рабочем электроде получают ртутную каплю фиксированного размера. Для этого поворотом барабана электрода подают ртуть до торца капилляра. Затем лимб устанавливают на нулевое положение и поворачивают барабан на двадцать делений лимба. Эта висящая капля используется в качестве рабочего электрода при измерении контрольной пробы, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавкой. Производят запуск, проводят регистрацию и обработку вольтамперограммы контрольной пробы. После обработки вольтамперограммы контрольной пробы проводят регистрацию и обработку вольтамперограммы анализируемой пробы (для анализа берут 20 см³ раствора, заранее приготовленного).

Затем проводят регистрацию и обработку вольтамперограммы

анализируемого раствора с добавкой стандартного раствора ионов йода. Для этого в ячейку с анализируемым раствором пробы вносят пипеткой добавку стандартного раствора ионов йода. Объем добавки должен быть таким, чтобы высота пика после внесения добавки увеличилась в 1,5 – 1,7 раза. Общий объем добавленного стандартного раствора не должен превышать 5% от исходного объема раствора в ячейке.

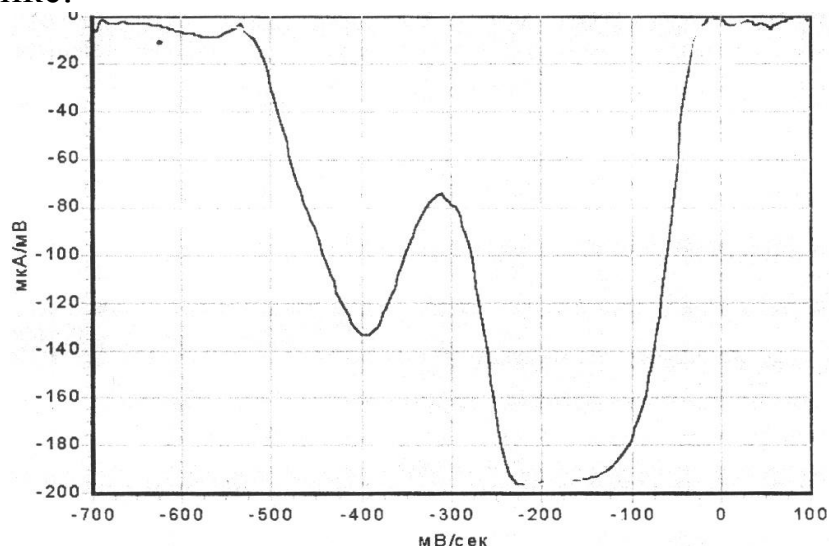


Рисунок 7 - Вольтамперограмма экстракта морской капусты

Концентрацию ионов йода (см,мкг/дм³) в анализируемом растворе пробы рассчитывают по формуле:

$$C_m = (S_x - S_{\phi}) * C_d * V_d / (S - S_x) * V + S * V_d, \quad (1)$$

где, C_m – концентрация ионов йода в анализируемом растворе пробы, мкг/дм³;

S_x – площадь (высота) пика ионов йода в анализируемом растворе пробы;

S_{ϕ} – площадь (высота) пика ионов йода в контрольной пробе;

S – площадь (высота) пика ионов йода в анализируемом растворе пробы с добавкой стандартного раствора йода;

V – объем раствора, внесенный в электрохимическую ячейку для анализа ($V=20$ см³), см³;

V_d – объем добавки стандартного раствора йода, см³;

C_d – концентрация добавляемого стандартного раствора ионов йода, мкг/дм³;

Расчет массовой концентрации йода в пищевых продуктах и

сырье проводят по формуле:

$$C = C_m * V / 1000 m \text{ (мг/кг)}$$

Где, C_m – концентрация ионов йода в анализируемом растворе пробы;

V – объем анализируемого раствора пробы ($V=20 \text{ см}^3$), см^3 ;

m – масса навески пробы, взятой для приготовления раствора пробы.

1000 – коэффициент приведения размерности C к мг/кг.

За результат анализа C принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений C_1 и C_2 .

$$(C_3 = C_1 + C_2 / 2).$$

Результаты измерений оформляют в виде таблицы.

Таблица 4 - Результаты измерений анализируемых проб.

Проба (номер, дата)	Определяемый компонент	Условия измерений (масса навески, объем раствора пробы, объем анализируемой пробы, чувствительность)	Объем добавки (см^3), концентрация добавляемого стандартного раствора	Результат определения	Допустимые расхождения между параллельными определениями	Результат количественного анализа пробы
				C_1		
				C_2		
				C_3		
				Среднее		

Вопросы для контроля знаний.

1. Что такое полярография?
2. Методы применяемые при проведении анализа на полярографе.
3. В чем сущность метода полярографии?
4. Чем отличается метод определения исследуемых образцов на стандартных полярографах и на анализаторе “Экотест – ВА”?
5. Чем отличается метод прямой переменного-токовой полярографии от метода инверсионной переменного-токовой вольтамперометрии?
6. Какие реакции лежат в основе этих методов?
7. Как устроен анализатор “Экотест –ВА”?

8. Как проводится пробоподготовка анализируемых материалов?

9. Рассказать последовательность проведения анализа минерализованных проб.

10. Как рассчитать концентрацию ионов йода в используемом образце?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕДИ, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА В ПИТЬЕВОЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

Цель работы: определить массовую долю тяжёлых металлов в водопроводной и предложенных образцах минеральных вод методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест ВА».

Учебное время: 2 часа.

Материальное обеспечение

1. Сырьё: питьевая вода из разных источников, различные образцы минеральной воды.

2. Оборудование и материалы: вольтамперометрический анализатор «Экотест ВА», водяная баня, аппарат для встряхивания.

3. Реактивы: раствор хлористого калия, подкисленный соляной кислотой; раствор дитизона; раствор соляной кислоты $5 \cdot 10^{-2}$ М; и другие реактивы для калибрования прибора в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

Краткие теоретические сведения

Вода является важнейшим компонентом в производстве пищевых продуктов. Она служит средой и активным участником биохимических, микробиологических и коллоидных процессов в технологии пищевых продуктов. На технологические цели должна использоваться вода, отвечающая требованиям стандарта на питьевую воду, а также дополнительным требованиям, учитывающим

специфику конкретного производства.

По природному происхождению различают воды атмосферные (осадочные), подземные (ключевые, колодезные) и поверхностные (озерные, речные, морские). Природная вода представляет собой сильно разбавленный раствор солей, молекулы которых диссоциированы на ионы. В зависимости от содержания солей природные воды делят на минеральные (от 0,1 до 5%), рассолы (более 5%) и пресные воды (0,05 – 1,6%). Состав минеральных солей воды определяется составом почвы, по которой она протекает, и растворимостью содержащихся в почве солей. В пищевой промышленности на технологические цели, для питания котлов, мойки оборудования используется вода из городского водопровода или артезианских скважин. Вода, применяемая в пищевом производстве, должна обладать качествами питьевой, быть прозрачной, бесцветной, без запаха и привкуса, не содержать вредных примесей и болезнетворных микроорганизмов. Согласно стандарту в питьевой воде допускается незначительное содержание хлоридов, сульфатов, меди, железа, марганца и т.д. Питьевую воду, отвечающую требованиям стандарта, получают путём очистки природной воды из водоёмов фильтрацией через пористые среды: песок, гравий и т. д. Перед фильтрацией воду подвергают отстаиванию в специальных отстойниках. Современные методы очистки воды достаточно эффективны, но связаны с большими затратами и не всегда гарантируют чистоту и экологическую безопасность питьевой воды. Неуклонно возрастающее потребление воды промышленными предприятиями и антропогенное загрязнение природных водоёмов и источников промышленными стоками приводит к нарушению существующего в них экологического равновесия, что может представлять опасность для человека, т. к. в питьевой воде могут содержаться токсичные вещества, в том числе и тяжёлые металлы больше предельно допустимых концентраций. К питьевой, а также минеральным водам предъявляются высокие требования. Следует учитывать, что качество питьевой воды, получаемой населением, зависит от многих факторов: особенностей гидрогеологических условий, качества воды водных объектов, эффективности используемых методов очистки и обеззараживания питьевой воды на водопроводах. При этом качество питьевой

(водопроводной) воды может изменяться и во времени.

Патогенетическая роль водного фактора в развитии неинфекционных заболеваний обусловлена такими показателями качественного состава питьевой воды, как жёсткость, мутность, цветность, высокое содержание нитратов, хлоридов, сульфатов, различных микро- и макроэлементов, а также наличия тяжёлых металлов.

Задание. Определить массовую долю тяжёлых металлов в водопроводной и предложенных образцах минеральных вод методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест ВА».

При подготовке к проведению измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб питьевой и минеральной воды и приготовление анализируемого раствора пробы в соответствии с действующей НТД.

В мерную колбу ёмкостью 100 см^3 вносят 80 см^3 пробы воды и 20 см^3 концентрированного фонового раствора (раствор хлористого калия, подкисленного соляной кислотой).

Выполнение измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди проводят без специальной пробоподготовки. В электрохимическую ячейку вносят 25 см^3 раствора №1.

Выполнение измерений массовой концентрации ионов цинка проводят после предварительного удаления из раствора №1 ионов меди.

Пробы минеральной газированной воды освобождают от углекислого газа. Для этого $100\text{--}150\text{ см}^3$ пробы воды наливают в коническую колбу ёмкостью 50 см^3 , доводят до температуры $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ на водяной бане, закрывают пробкой с одним отверстием, через которое пропущена трубка для вывода газа, закрепляют в аппарате для встряхивания и встряхивают в течение 20-30 мин., затем оставляют 80 см^3 и приливают 20 см^3 концентрированного фонового раствора.

Метод основан на проведении инверсионного вольтамперометрического анализа двухвалентных ионов цинка, кадмия, свинца, меди по 3-х электродной схеме измерения на стеклоуглеродном рабочем электроде в предварительно

подготовленных пробах.

Анализ основан на электрохимическом накоплении определяемых элементов на поверхности рабочего электрода в виде амальгамы при заданном потенциале поляризации с последующей количественной регистрацией величин их анодных токов электрорастворения (окисления), имеющих вид пиков на вольтамперограмме. Высота (площадь) пика пропорциональна концентрации иона металла в растворе.

Потенциал пика определяется природой растворяемого металла. При наличии в исследуемом растворе несколько электрохимически активных ионов с достаточно отличающимися стандартными потенциалами вольтамперограмма представляет собой совокупность разрешенных пиков (рис.1), которую можно использовать для качественного и количественного анализа.

Присутствие в анализируемой пробе ионов меди (II) даже в незначительном количестве мешает определению цинка, поскольку медь эффективно взаимодействует с цинком (уже при соотношении 1 : 0,5) на поверхности электрода, образуя набор интерметаллических соединений, для которых стандартные потенциалы оказываются значительно занижены по сравнению со случаем отсутствия ионов меди в растворе. Поэтому перед определением ионов цинка (II) из раствора анализируемой пробы предварительно удаляют ионы меди (II) путем их сорбции на концентрирующем патроне «ДИАПАК-ИДК». Анализ проводят по методу добавки стандартного раствора.

Значения потенциалов пиков окисления металлов в стандартных растворах относительно хлорсеребряного электрода сравнения в фоновом растворе (0,5 M KCl):

Cu - 0,1В,

Pb - 0,4В,

Cd - 0,7В,

Zn - 1,0В.

При выполнении измерений должны быть выполнены следующие работы: регистрация и обработка вольтамперограммы контрольной пробы, анализируемого раствора пробы, анализируемого раствора пробы с добавкой, стандартных растворов ионов определяемых металлов в соответствии с методикой измерений

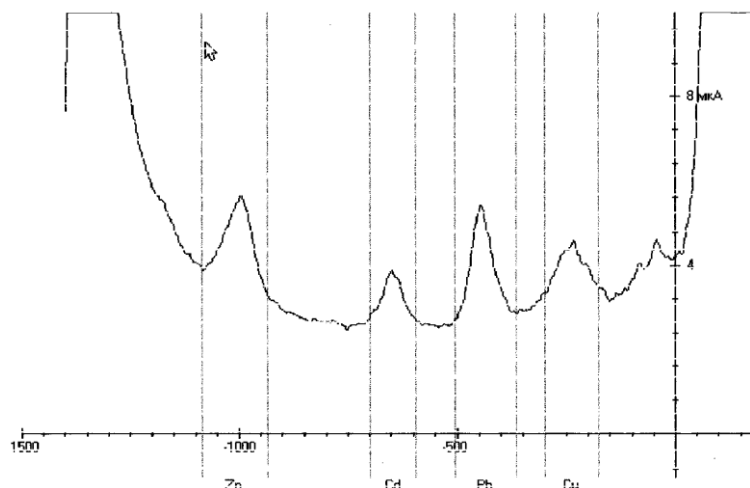


Рисунок - Вольтамперограмма питьевой воды

Концентрация ионов металла в анализируемом растворе пробы (C_M) (раствор в электрохимической ячейке) рассчитывают по формуле:

$$C_M = (S_x - S_{\phi})C_D V_D / [(S - S_x)V + S V_D] \text{ мкг/дм}^3,$$

где C_M - концентрация ионов металла в анализируемом растворе пробы (в электрохимической ячейке), мкг/дм³; S_x - площадь анодного пика металла в анализируемом растворе пробы; S_{ϕ} - площадь анодного пика металла в растворе контрольной пробы; S - площадь анодного пика металла в анализируемом растворе пробы с добавкой стандартного раствора иона металла; V - объем раствора в ячейке до внесения добавки, см³ ($V = 25 \text{ см}^3$); V_D - объем добавки стандартного раствора металла, см³; C_D - концентрация добавленного стандартного раствора металла, мкг/дм³.

Вычисление площадей пиков проводится по программному обеспечению анализатора.

Расчет массовой концентрации ионов металла в пробе воды (C) проводят по формуле:

$$C = C_M * N * n, \text{ мкг/дм}^3,$$

где $N = V/V_{\text{пр}}$;

C_M - концентрация ионов металла в анализируемом растворе пробы, рассчитанная по формуле (1), мкг/дм³;

$V_{\text{пр}}$ - объем пробы в анализируемом растворе пробы, см³;

V - объем анализируемого раствора пробы, см³;

n - величина предварительного разбавления пробы с большой концентрацией определяемого компонента (без предварительного

разбавления $n = 1$)

За результат анализа C принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений C_1 и C_2 .

Результаты измерений оформляют в виде таблицы:

Таблица 5 - Результаты обсчета пиков полярограммы

№ пробы	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Предельнодопустимые концентрации исследуемых элементов по ГОСТ
		фактическое	допустимое	

Вопросы для контроля знаний.

1. Виды природной воды.
2. Источники загрязнения питьевой воды токсичными элементами.
3. Требования к качеству минеральной воды.
4. Источники загрязнения минеральной воды токсичными элементами.
5. На чём основан метод определения токсичных элементов на приборе «Экотест ВА», принцип определения?

СПИСОК РЕКОМЕНДАТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Габайдулин А.Г., Ильина Е.М., Рыжов В.В. Охрана окружающей среды от ртутного загрязнения.- Казань.: Магариф, 1999.-95с.
2. Гигиенические требования к качеству и продовольствию сырья и пищевых продуктов. Санитарные правила и нормы /Сан – ПиН 2.3.2. 560 – 96.- М., 1997.- 266с.
3. Донченко Л.В. Безопасность пищевой продукции.- М.:Пищепромиздат.- 2001.- 528с.
4. Ермаченко Л.Н. Атомно – абсорбционный анализ в санитарно - гигиенических исследованиях. /Под ред. к.м.н. Подуновой Л.Г. М.: ООО Медицинское информационное агенство, 1997.- 207с.
5. Житникова В.С., Седов Ю.А., Сычев С.Н. Изучение кинетики деструкции аскорбиновой кислоты и рибофлавина методом ВЭЖХ. //Сборник «Качество жизни населения, деловая активность и конкурентоспособность российских предприятий».- Орел.: ОрелГТУ, 1998.- 196с.
6. Ильин Л.А., Кирилов В.Ф., Коренев И.П. Радиационная безопасность и защита.- М.: Медицина, 1996.- 207с.
7. Климова Н.В., Загурский И.Н. Методические указания к лабораторным работам по курсу физико–химические методы анализа Орел.: 1995.-42с.
8. Лебухов В.И., Окара А.И., Павлюченкова Л.П. Физико - химические свойства и методы контроля качества потребительских товаров.- Хабаровск, 1999.-250с.
9. Методические указания к математической обработке результатов товароведных исследований по дисциплине «Теоретические основы товароведения»/Сост. А.Н Неверов.- М.: Изд –во экон. акад., 2000.-36с.
10. Методические рекомендации по выполнению измерений концентрации доли йода в пищевых продуктах и сырье методами прямой переменного-токовой полярографии и инверсионной переменного – токовой вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест ВА».- М.:Минздрав России.- 2000.-21с
11. Николаева М.А., Лачников Д.С., Невров А.А.

Идентификация и фальсификация пищевых продуктов.- М.: Экономика, 1996.- 110с.

12. Руководство по методам анализа и безопасности пищевых продуктов //Под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна.- М.: Брандес, Медицина, 1998.- 342с.

13. Щелкунов Л.Ф., Дудкин М.С., Корзун В.А. Пища и экология.- Одесса, 2000.- 514с