

УДК 543.253

Н.В. Дюбенкова, ассистент; Н.П. Матвейко, доцент

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

The optimal conditions analysis of iron using glassy-carbon electrode are defined.
The parameters of iron determination by method stripping voltammetry are explored.

Железо является важным микроэлементом, необходимым для нормального функционирования биологических систем человека. В отсутствие железа не образуется пигмент крови, прекращаются многие внутриклеточные процессы и т. д. Но несмотря на то, что поглощение железа тщательно регулируется организмом, иногда его может накапливаться избыточное количество, что вызывает различные негативные эффекты. Избыток железа в продуктах питания отрицательно сказывается на их качестве, ухудшая органолептические и физико-химические показатели. Воду с высокой концентрацией железа нежелательно использовать как в промышленности, так и в бытовых условиях. При стирке белья в воде с повышенным содержанием железа может происходить окрашивание тканей гидроксидами или солями железа. Такая вода имеет горьковатый или вяжущий привкус, что влияет на вкус напитков. Железо образует окрашенные комплексы со многими органическими соединениями, включая танины. В связи с этим его присутствие в консервированных продуктах может привести к изменению их окраски и порче. Избыточное содержание железа, подобно меди, в жиросодержащих пищевых продуктах катализирует реакции окисления ненасыщенных карбоновых кислот, что приводит к прогорканию жиров. Избыток железа приводит к порче вина, снижает сроки его хранения, ухудшает качественные показатели. При значительном содержании железа в вине разлагаются и выпадают в осадок красящие вещества, исчезает букет. Кроме того, избыток железа может способствовать протеканию процесса окисления винной кислоты.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о необходимости строгого контроля содержания железа в пищевых продуктах, лекарственных препаратах и окружающей среде и, следовательно, о необходимости разработки эффективных методик анализа этого элемента.

В настоящее время для определения железа наиболее широко применяются колориметрический метод [1] и метод атомно-абсорбционной спектроскопии, которые требуют дорогостоящих реагентов, сложного аппаратного оформления.

В свою очередь, электроаналитические методы характеризуются высокой чувствительностью, низким пределом обнаружения, отличаются селективностью определений, простотой и относительно невысокой стоимостью оборудования, поэтому могут применяться в исследовательских, производственных и полевых лабораториях. Это, а также быстрая приспособляемость к новым объектам анализа позволяют применять данные методы при контроле качества и безопасности пищевых продуктов.

Инверсионная вольтамперометрия в настоящее время является одним из наиболее перспективных электрохимических методов и заключается в получении и расшифровке вольтамперограммы (график зависимости силы тока от напряжения).

Аналитический обзор литературных источников показывает, что для определения содержания железа в различных объектах окружающей среды методом инверсионной

вольтамперометрии чаще всего используют ртутно-стеклоуглеродный электрод [2], ртутно-графитовый электрод [3, 4], стационарный ртутный электрод [5].

Исследования, выполненные нами на анализаторе вольтамперометрическом марки АВА-1, сопряженном с компьютером с применением индикаторного электрода из стеклоуглерода, показали, что условия проведения анализа и составы фоновых электролитов, описанные в литературе, не позволяют определить железо в растворе.

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования стеклоуглеродного индикаторного электрода для определения железа в продуктах питания методом инверсионной вольтамперометрии.

Инверсионно-вольтамперометрический анализ включает три этапа: 1 – снятие вольтамперной кривой фона; 2 – снятие вольтамперной кривой пробы; 3 – снятие вольтамперной кривой пробы с добавкой. Снятие каждой вольтамперной кривой состоит из четырех стадий: регенерации электрода; электролитического накопления железа на поверхности индикаторного электрода в режиме предельного тока; успокоения раствора; регистрации вольтамперограммы при скорости развертки 400 мВ/с.

Нами исследованы следующие фоновые электролиты: 1 М $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ (рН 9,73); 0,2 М $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ (рН 9,16); 1 М NaCl (рН 5,48); 1 М KCl (рН 6,05); 0,1 М KNO_3 ; 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,0001$ М HNO_3 ; 0,5 М $(\text{HOOC})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,0002$ М HNO_3 ; 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,0003$ М HNO_3 ; 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,001$ М HNO_3 .

Результаты исследований показали, что в аммиачных буферных растворах 1 М $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ (рН 9,73) и 0,2 М $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ (рН 9,16), а также в 1 М NaCl , содержащих и не содержащих ионы ртути, определение железа не представляется возможным.

На анодных вольтамперных кривых в 1 М растворе KCl при потенциале накопления минус 1300 мВ и в 0,5 М растворе лимонной кислоты при потенциале накопления минус 1400 мВ наблюдаются два пика растворения железа, обусловленных окислением железа до двух- и трехвалентного состояний. Это затрудняет расшифровку вольтамперограммы и не позволяет определить концентрацию железа в растворе с приемлемой чувствительностью и воспроизводимостью.

Для повышения чувствительности стеклоуглеродного электрода была проведена модификация его поверхности серебром. Модификацию проводили из растворов, содержащих нитрат серебра, нитрат калия и азотную кислоту в различном соотношении, при следующих параметрах: регенерация электрода – $E_1 = 00$ мВ, $\tau_1 = 30$ с; осаждение серебра – $E_2 = -1000$ мВ, $\tau_2 = 100$ с. Установлено, что оптимальным составом электролита для модификации электрода серебром является 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,001$ М $\text{HNO}_3 + 1,3 \cdot 10^{-6}$ М AgNO_3 . Такой индикаторный электрод позволяет идентифицировать и количественно определять железо в растворе. При этом наиболее подходящим фоновым электролитом для определения железа оказался 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,0002$ М HNO_3 . На вольтамперограмме в данном фоне наблюдается воспроизводимый пик окисления железа в области (–550 – –290) мВ. В фоновых электролитах 0,1 М KNO_3 ; 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,0003$ М HNO_3 ; 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,0001$ М HNO_3 ; 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,001$ М HNO_3 , имеющих более высокое и более низкое значения рН, накопление железа на модифицированном серебром электроде затруднено. По-видимому, в случае высокой концентрации кислоты (малых значений рН) большая часть электричества тратится на выделение водорода. При увеличении значений рН накопление железа становится невозможным в связи с образованием труднорастворимого соединения.

Таким образом, методика определения железа состоит из следующих этапов. Модификацию поверхности индикаторного стеклоуглеродного электрода серебром проводят путем осаждения серебра из электролита состава $0,1 \text{ M KNO}_3 + 0,001 \text{ M HNO}_3 + 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ M AgNO}_3$. Для анализа раствора пробы с целью определения концентрации железа вначале проводят минерализацию по ГОСТ 26929 [6]. Затем полученные минерализаты количественно растворяют в 100 см^3 фоновой электролита состава $0,1 \text{ M KNO}_3 + 0,0002 \text{ M HNO}_3$.

Анализ испытуемых растворов проводят при следующих параметрах: $E_1 = 100 \text{ мВ}$, $\tau_1 = 30 \text{ с}$; $E_2 = -1200 \text{ мВ}$, $\tau_2 = 120 \text{ с}$; $E_3 = -1200 \text{ мВ}$, $\tau_3 = 10 \text{ с}$, $V_4 = 400 \text{ мВ/с}$. Расчет концентрации железа в пробе проводят с применением программы компьютера.

Разработанную методику использовали при определении концентрации железа в Советском шампанском. Пробоподготовку напитка осуществляли по ГОСТ 26929. Образовавшийся после минерализации сухой остаток растворили в 100 см^3 фоновой электролита $0,1 \text{ M KNO}_3 + 0,0002 \text{ M HNO}_3$. Аликвоту объемом 15 см^3 анализировали на содержание железа по методике, описанной выше. Анодная вольтамперограмма анализа напитка представлена на рисунке.

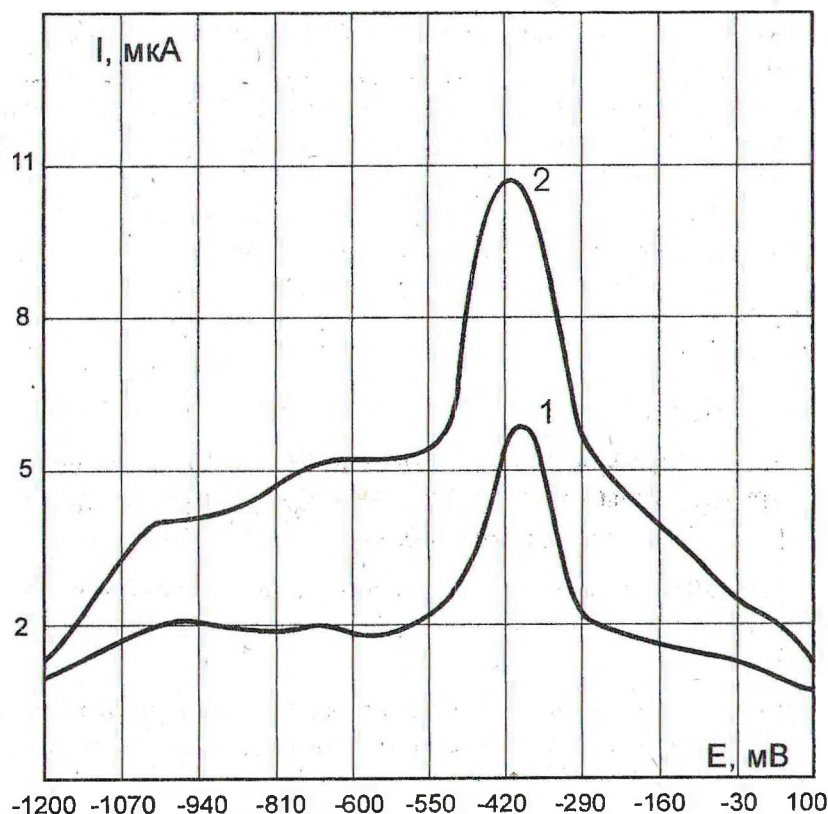


Рис. Вольтамперные кривые определения железа в пробе: 1 – кривая разности пробы и фона; 2 – кривая разности добавки и фона

По результатам трех испытаний была определена концентрация железа в аликвоте и пробе. Среднее содержание железа в пробе составило $0,17 \text{ мг/л}$. Согласно ГОСТ 13918 [7], это не превышает предельно допустимую концентрацию железа в Советском шампанском.

Таким образом, выполненные исследования показали, что метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять содержание железа с высокой чувствительностью и точностью. Это свидетельствует о возможности применения разработанной методики для определения железа в винах и виноматериалах взамен стандартизированного метода фотоколориметрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 13195-73 Вина. Виноматериалы, коньяки и коньячные спирты. Соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения железа.
2. Зебрева А.И., Матакова Р.Н., Жалдыбаева Р.Б. Определение меди, цинка, свинца, марганца и железа в сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. – Вып. 7. – С. 1325–1327.
3. Каплин А.А., Пичугина В.М., Филичкина О.Г. Инверсионно-вольтамперометрическое определение $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-5}\%$ примесей Cu, Pb, Cd, Fe, Bi, Te, Au в микронавесках кристаллов $ZnGeP_2$ // Зав. лаб. – 1988. – Т. 54. – №6. – С. 4–6.
4. Анисимова Л.С., Катюхин В.Е., Слипченко В.Ф., Каплин А.А. Анализ порошков и пленок фторидов на содержание микроколичеств никеля, кобальта и железа методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 34. – Вып. 9. – С. 1844–1846.
5. Маркова И.В., Широкова В.И. Инверсионная вольтамперометрия железа в щелочных растворах со стационарным ртутным электродом // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37. – В. 6. – С. 1080–1084.
6. ГОСТ 26929–94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.
7. ГОСТ 13918–88 Советское шампанское. ТУ.

УДК 543.253

Н.П. Матвейко, доцент; А.М. Брайкова, аспирант

ВОЗМОЖНОСТИ КОСВЕННОГО ИНВЕРСИОННО - ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ХРОМА

The possibilities of determination of chromium by a method stripping voltammetry in the solutions, which contain mercury, copper, silver using carbon working electrode are explored.

Определение микроколичеств хрома методом инверсионной вольтамперометрии проводят после его предварительного концентрирования в виде различных химических соединений. Из литературных данных следует, что чаще всего хром концентрируют на индикаторном электроде в виде комплексных соединений с использованием органических лигандов [1, 2]. Однако такой способ концентрирования хрома вряд ли может получить широкое применение, т. к. необходимые для этого органические вещества малодоступны и дорогостоящи.

Известно, что одним из способов концентрирования определяемого вещества является процесс его окисления или восстановления, сопровождающийся последующей химической реакцией образования малорастворимого соединения на индикаторном электроде. Образовавшееся соединение затем электрохимически восстанавливают или