

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей химии и хроматографии

А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ

Лабораторный практикум

Издательство «Самарский университет»
2005

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

ББК 24.46
УДК 543.70
Л 68

Лобачев А.Л., Лобачева И.В., Ревинская Е.В.

Л 68 Спектрофотометрический анализ сложных смесей [Текст]: Лабораторный практикум / А.Л. Лобачев, И.В.Лобачева, Е.В. Ревинская. - Самара: Изд-во «Самарский университет», 2005.- 24 с.

В учебном пособии рассматриваются типы задач, часто встречающихся при спектрофотометрическом анализе смесей, состоящих из двух и более компонентов. Предлагаются способы их решения. В качестве примеров используются объекты анализа разной степени сложности: искусственные смеси солей, напитки (чай, кофе, какао); растворы, полученные в ходе растворения сплавов (на примере монет производства РФ).

Пособие предназначено для студентов химического факультета университета специализации «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность» для использования на практикуме «Физико-химические методы анализа».

ББК 24.46
УДК 543.70

Рецензент канд. хим. наук, доц. Е.И. Петрова

© Лобачев А.Л., Лобачева И.В.,
Ревинская Е.В., 2005
© Самарский государственный
университет, 2005
© Издательство «Самарский
университет», 2005

1. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Спектрофотометрический метод широко используется для решения разнообразных аналитических задач. Реальные объекты чаще всего содержат несколько компонентов, в разной степени мешающих определению друг друга. Наиболее распространены указанные ниже типы задач:

- определение содержания компонентов смеси, не оказывающих друг на друга мешающего действия (их аналитические сигналы не перекрываются);
- определение содержания компонентов, аналитические сигналы которых частично накладываются друг на друга;
- определение содержания компонентов в условиях полного перекрывания их аналитических сигналов.

Примером задач первого типа может являться определение содержания в растворах при совместном присутствии ионов меди (2) и хрома (6) (рис.1), второго – хрома (VI) и кобальта (II) или хрома (VI) и марганца (VII) (рис.2). Третий тип задач решается при анализе смесей, содержащих, например, смесь солей железа (III) и хрома (VI), или никеля (II) и меди (II), кобальта (II) и марганца (VII) и т.п. (рис.3).

Наиболее просто решаются задачи первого типа. При этом для каждого из компонентов смеси снимается зависимость оптической плотности раствора от длины волны и выбираются оптимальные длины волн, при которых строятся градуировочные зависимости. Так, если проводится анализ смеси солей меди (II) и хрома (VI), определение хрома проводят при 400 нм, а меди – при 750 нм ($\Delta \lambda$ более 300 нм).

Если определяется содержание в растворе ионов хрома (VI) и марганца (VII) или хрома (VI) и кобальта (II) при их совместном присутствии, задача усложняется, поскольку в этом случае сигналы частично накладываются друг на друга. На рис. 4 (а и б) приведены возможные варианты частичного перекрывания аналитических сигналов компонентов А и В. В этом случае один из компонентов смеси может определяться независимо (А на рис. 4 а и В на рис. 4 б), другой – по разности оптических плотностей смеси и оптической плотности мешающего. При этом для компонента А (рис.4 а.) строятся две градуировочные зависимости (для λ_1 и λ_2). Для компонента В – одна (для λ_2). Аналогичным образом для случая б (рис.4) концентрация компонента А будет определяться по разности оптической плотности смеси (λ_1) и оптической плотности компонента В при (λ_1). При этом две градуировочные зависимости строятся для компонента В. Ошибка определения будет определяться значениями молярных коэффициентов поглощения и соотношением концентраций анализируемых компонентов. Возможна ситуация, когда сигналы полностью перекроются.

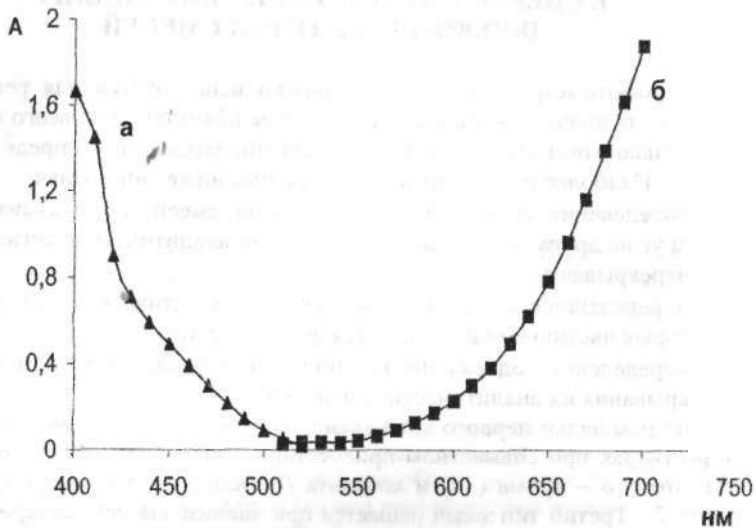


Рис. 1. Спектры поглощения растворов $K_2Cr_2O_7$ (а) и $CuSO_4$ (б)

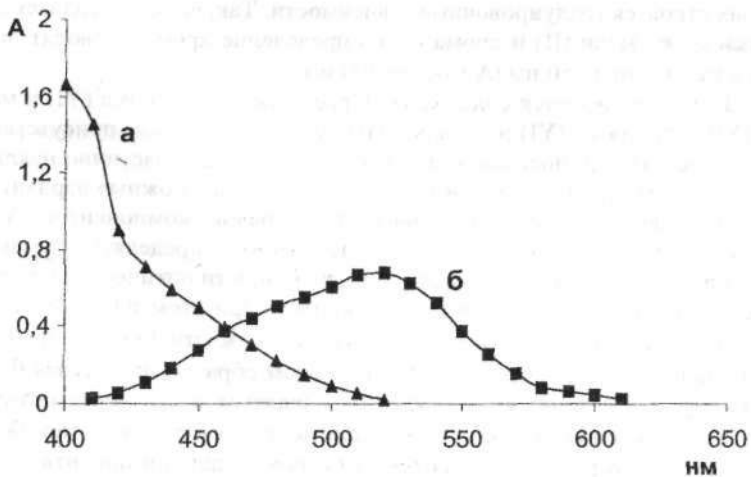


Рис. 2. Спектры поглощения растворов $K_2Cr_2O_7$ (а) и $Co(NO_3)_2$ (б)

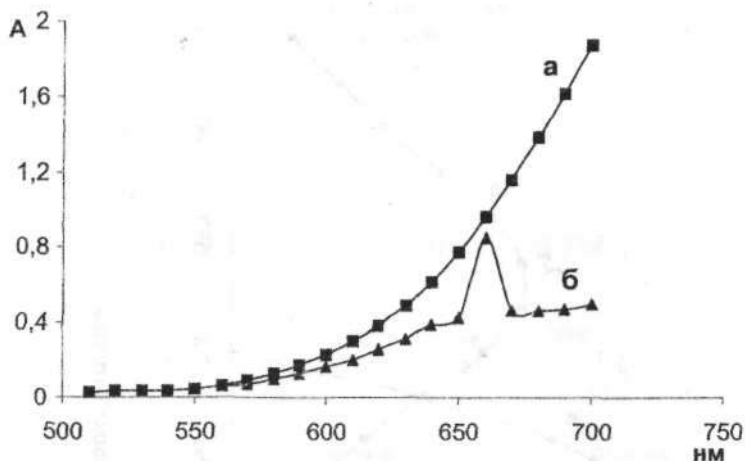


Рис. 3. Спектр поглощения растворов CuSO_4 (а) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (б)

В случае полного наложения аналитических сигналов (рис. 3) определение проводят, считая оптическую плотность смеси аддитивной характеристикой. Для работы выбирают две длины волн, измеряют значение оптической плотности смеси для каждой из них и решают системы уравнений:

$$A_1 = A_1(1) + A_1(2);$$

$$A_2 = A_2(1) + A_2(2);$$

$$A_1 = \epsilon_1(1) c_1 l + \epsilon_1(2) c_2 l;$$

$$A_2 = \epsilon_2(1) c_1 l + \epsilon_2(2) c_2 l,$$

где A_1 и A_2 – оптическая плотность раствора анализируемой смеси для λ_1 и λ_2 ; $A_1(1)$ и $A_1(2)$ – оптическая плотность входящих в анализируемую смесь компонентов 1 и 2 для λ_1 ; $A_2(1)$ и $A_2(2)$ – оптическая плотность входящих в анализируемую смесь компонентов 1 и 2 для λ_2 ; $\epsilon_1(1)$ и $\epsilon_1(2)$ – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2 для λ_1 ; $\epsilon_2(1)$ и $\epsilon_2(2)$ – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2 для λ_2 ; c_1 , c_2 – концентрации в смеси компонентов 1 и 2, моль/литр.

Значения молярных коэффициентов поглощения для каждого компонента смеси рассчитываются заранее по спектрам поглощения их стандартных растворов. Решение приведенных выше систем уравнений позволяет определить концентрацию обоих компонентов смеси.

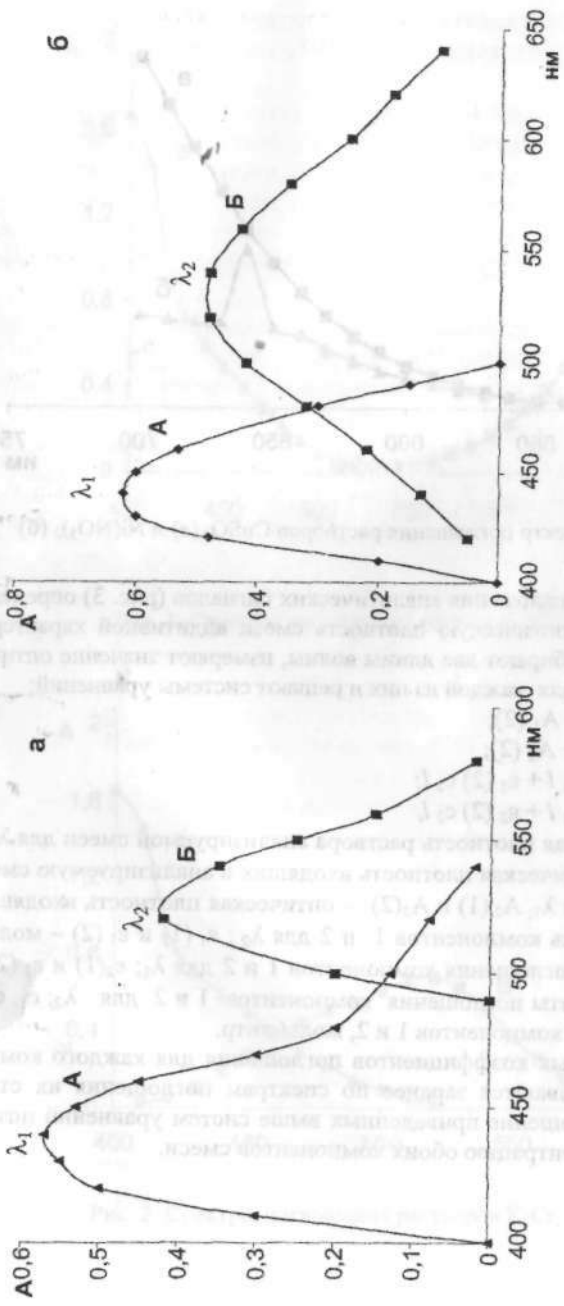


Рис. 4. Спектры поглощения частично перекрывающихся сигналов

Работа № 1. Определение содержания хрома (VI) и меди (II) в смесях их солей

Реагенты и оборудование

$K_2Cr_2O_7$ - 0,05 М раствор.

$Cu(NO_3)_2$ - 0,30 М раствор.

HCl - 0,10 М раствор.

NaOH - 0,10 М раствор.

Спектрофотометр (видимая область спектра) или ФЭК. Набор кювет.

Основные этапы работы

Для каждого из компонентов смеси снимают спектры поглощения в интервале длин волн 400 - 800 нм. Концентрация раствора и толщина кюветы выбираются таким образом, чтобы значения оптической плотности не превышали значения 1,0 - 1,3 .

Раствор дихромата калия фотометрируют дважды. Снимают спектр поглощения его водного раствора и водного раствора, подкисленного соляной кислотой (до значения рН, не превышающего 3), а также с добавлением щелочи (до значения рН 9-10).

По виду полученных спектров поглощения (см. введение) растворов дихромата калия и нитрата меди определяют тип задачи.

Строят градуировочную зависимость для растворов солей меди (II) и хрома (VI) при оптимальных значениях длин волн. Для этого готовят не менее пяти растворов различной концентрации, измеряют их оптическую плотность при постоянной толщине слоя и длине волны. Значения оптической плотности не должны превышать 1,5.

После установления интервала концентраций, для которого соблюдается закон Бугера - Ламберта - Бёра, готовят искусственную смесь и анализируют ее. Определяют относительную погрешность определения концентрации каждого компонента.

Получают контрольный раствор и определяют содержание в нем хрома (VI) и меди (II).

Дополнительное задание

Готовят смеси, содержащие соли хрома (VI) и меди (II), в которых соотношение концентраций (моль/литр) меняется от 1:100 до 100:1. Снимают зависимости оптической плотности от длины волны (номера светофильтра). Определяют, при каком соотношении концентраций солей хрома (VI) и меди (II) наблюдается наложение их аналитических сигналов. Рассчитывают мешающий фактор (отношение концентраций мешающего и определяемого компонентов, при котором наблюдается изменение оптической плотности растворов последнего).

Работа № 2. Определение содержания хрома (VI) и кобальта (II) в растворах смесей их солей

Реагенты и оборудование

$K_2Cr_2O_7$ - 0,05 М раствор.

$Co(NO_3)_2$ - 0,50 М раствор.

HCl - 0,10 М раствор.

NaOH - 0,10 М раствор.

Спектрофотометр (видимая область) или ФЭК, набор кювет.

Основные этапы работы

Снимают спектры поглощения растворов солей кобальта (II) и хрома (VI) в интервале длин волн 400 - 700 нм.

Выбирают из этих двух компонентов тот, определению которого не мешает поглощение другого.

Строят для него градуировочную зависимость (длина волны – оптимальная, толщина слоя постоянна, концентрация раствора меняется таким образом, чтобы значения оптической плотности не превышали 1,3). Для подкисленных растворов солей хрома (VI) $\lambda_{\text{опт.}} = 400$ нм. Для солей кобальта (II) – 510 – 520 нм. При наличии спектрофотометра измерения проводят при 515 нм. В роли мешающего компонента выступает соль хрома (VI), поэтому для нее строят две градуировочные зависимости – 1 ($\lambda = 400$ нм) и 2 – ($\lambda = 515$ нм). Для раствора кобальта (II) строят один градуировочный график ($\lambda = 515$ нм).

Готовят искусственную смесь растворов солей хрома (VI) и кобальта (II) и фотометрируют ее при значениях длин волн 400 и 515 нм.

Определяют концентрацию в смеси раствора солей хрома (VI) (градуировочная зависимость 1, $\lambda = 400$ нм). По градуировочной зависимости, построенной для раствора соли хрома (VI) при 515 нм, определяют его «фоновую» оптическую плотность, соответствующую ранее найденной концентрации. Полученное значение оптической плотности вычитается из оптической плотности раствора смеси солей. Разность соответствует поглощению собственно соли кобальта, концентрация которого в смеси определяется по его градуировочной зависимости ($\lambda = 515$ нм).

При получении для искусственной смеси хороших результатов необходимо провести анализ контрольной задачи.

Дополнительное задание

Приготовить смеси солей хрома (VI) и кобальта (II), в которых соотношение компонентов меняется в интервале от 20:1 до 1:20. Отметить изменения в спектрах поглощения. Определить тип аналитической задачи.

Работа №3. Определение содержания хрома (VI) и железа (III), меди (II) и никеля (II) в растворах смесей их солей

Реагенты и оборудование

$K_2Cr_2O_7$ - 0,05 М раствор.

$FeCl_3$. 0,50 М раствор.

$CuSO_4$ - 0,50 М раствор.

$NiSO_4$ - 0,50 М раствор.

Спектрофотометр (степень разрешения не менее 0,5 нм). Набор кювет.

Основные этапы работы

Снимаются спектры поглощения стандартных растворов компонентов смеси' в интервале длин волн 400 - 800 нм. По виду спектра определяют тип аналитической задачи (см. введение к разделу) и выбирают два значения длин волн, при которых для каждого из компонентов смеси рассчитывается величина молярных коэффициентов поглощения.

Готовят искусственную смесь из анализируемых солей (не более двух). Например, смесь солей хрома (VI) и железа (III) или солей меди (II) и никеля (II) и измеряют для нее оптическую плотность при выбранных значениях длин волн.

Составляют систему уравнений (см. введение), в которой неизвестными величинами являются концентрации определяемых ионов в анализируемой смеси солей и решают ее. В том случае, если погрешность определения не превышает 10-12%, анализируют контрольную задачу.

2. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА И МЕДИ В МОНЕТАХ ПРОИЗВОДСТВА РФ

Спектрофотометрия широко используется в анализе сплавов (черных, цветных, на основе алюминия и т.д.). Для изготовления монет в различных государствах используется сплавы, заметно различающиеся по составу, который может изменяться в зависимости от времени изготовления монет, что, наряду с использованием передовых технологий их изготовления (нанесение отличительных знаков на плоскостях и ребрах монет, многослойность монеты и т.п.) обуславливает защиту дензнаков от подделки. Так, среди монет РФ различного достоинства по результатам их внешнего осмотра можно выделить три группы:

1) монеты достоинством пять, два и один рубль, а также пяти и однокопеечные монеты, изготовленные из белого металла.

2) монеты достоинством 10 и 50 копеек изготовлены из сплава на основе меди.

3) юбилейные монеты достоинством 10 рублей изготовлены с использованием и того, и другого сплава.

Более подробное изучение поведения монет в растворах кислот различной природы и концентраций позволяет обнаружить дополнительные различия между ними. Так, монета достоинством 5 рублей представляет собой многослойную/композицию типа «сэндвич». Ее горизонтальные плоскости предположительно изготовлены из нержавеющей стали, а между ними расположен слой сплава на основе меди.

Юбилейная монета достоинством 10 рублей имеет горизонтальные плоскости, изготовленные с использованием и белого металла (предположительно нержавеющей стали), и сплава на основе меди.

В состав сплавов, из которых изготовлены монеты, может входить несколько металлов, концентрация которых сильно различается. Говорят об основных компонентах и примесях (их концентрация в смеси не превышает 5 %).

В настоящей работе рассмотрено определение содержания только двух компонентов (хрома и меди) в сплавах, из которых изготовлены монеты РФ достоинством 10 и 50 копеек.

Работа № 1. Подготовка образца к анализу и обнаружение основных компонентов сплава

Реагенты и оборудование

Монеты РФ достоинством 10 и 50 копеек (по 3 шт.).

Термостойкий стакан емкостью 250 (500 мл).

Электроплитка.

HCl - 1:1 и 10%- ный раствор.

NaOH(КОН) - 10% -ныйраствор.

NH₃ - конц.

. Поскольку качественный состав сплава неизвестен, можно только предполагать в нем наличие таких традиционно присутствующих в сплавах металлов как железо, хром, никель и медь. За исключением меди все эти металлы растворяются в соляной кислоте, что позволяет отделить их уже на стадии растворения образца.

Основные этапы работы

Взвешивают несколько десятикопеечных и пятидесятикопеечных монет (лучше брать 5 или 10 монет одного года выпуска) и рассчитывают среднюю массу монеты. Монеты, взятые для работы, предварительно тщательно моют с моющим средством, ополаскивают дистиллированной водой и сушат.

Одну из подготовленных для работы монет помещают в термостойкий стакан, добавляют соляную кислоту (10 - 20 мл раствора 1:1) и при нагревании проводят растворение до тех пор, пока не прекратится выделение газа. Процесс растворения при использовании обычной процедуры нагревания с кислотами весьма длителен. В современных лабораториях работа с такими объектами анализа проводится с использованием систем пробоподготовки, основанных на микроволновых технологиях и растворения при давлениях свыше 10 МПа.

В процессе растворения монеты фиксируют изменение окраски раствора. Признаком наличия в сплаве железа является образование ярко-желтых комплексных соединений с соляной кислотой. Хром (III) обуславливает наличие у раствора цвета «морской волны», никель (при его наличии) - цвета «ярко-зеленой травы». Следует ожидать, что содержание хрома и железа в сплаве сильно различается. При совместном присутствии в растворе обоих металлов окраски их растворов налагаются друг на друга. Окраску соединений хрома и никеля можно наблюдать даже на фоне хлоридных комплексов железа, так как последние легко разрушаются при разбавлении раствора дистиллированной водой.

Образовавшиеся при растворении соединения железа (II), хрома (III) и никеля (2) легко разделить, используя самые простые приемы.

Ионы железа (III) отделяются от ионов никеля (II) и хрома (III) путем последовательного действия на их смесь гидроксида натрия (при этом все три иона осаждаются в виде гидроксидов), его избытка (при этом образуется растворимый гидроксокомплекс хрома (III), который отделяют от смеси осадков гидроксидов железа (II) и никеля (II)) и раствора аммиака, образующего растворимый комплекс с никелем.

Раствор, полученный в результате растворения монеты в соляной кислоте, оставляют для дальнейшего определения в нем хрома (III).

Оставшуюся после растворения в соляной кислоте часть монеты промывают дистиллированной водой, высушивают, взвешивают и растворяют при нагревании в 10% - ном растворе азотной кислоты, добавляя кислоту по мере ее расходования в реакции. Полученный при этом раствор переносится в мерную колбу на 50 мл.

Примечание. Концентрация ионов хрома (III) в растворе, полученном после растворения монет, невелика, что может затруднить его обнаружение. В этих случаях необходимо использовать любую из характерных реакция хрома (III), учитывая наличие в растворе мешающих ионов.

Работа М 2. Определение содержания хрома в сплаве, используемом для изготовления монет РФ

Реагенты и оборудование

Раствор, полученный после растворения монеты в НО, содержащий только ионы хрома (III).

NaOH - 10%-ный раствор.

Спектрофотометр или ФЭК. Набор кювет.

Основные этапы работы

Определение ионов хрома (III) в растворе проводят по поглощению растворов их гидроксокомплекса. В основе определения лежит построение градуировочной зависимости. Стандартным раствором при этом может быть раствор, приготовленный из металлического хрома или из соли хрома (III). В последнем случае концентрация раствора (титр) дополнительно устанавливается.

Строят градуировочную зависимость.

1. Выбирают подходящую длину волны, для чего раствор гидроксокомплекса хрома (III) фотометрируют при различных значениях длин волн (светофильтрах) и строят график зависимости оптической плотности раствора от длины волны. Дальнейшие исследования проводят при той длине волны, для которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

2. При выбранной длине волны измеряют оптическую плотность нескольких растворов хрома (III) различной концентрации в одинаковой кювете.

3. Полученные значения оптической плотности используют для построения графической зависимости в координатах «оптическая плотность - концентрация раствора ионов хрома (III)» или обрабатывают полученные результаты и получают аналитическое уравнение, связывающее те же параметры.

Аликвоту полученного ранее раствора хрома (III) с предварительно отделенными соединениями железа (II) и никеля (II) (см. работу № 1) фотометрируют, соблюдая все условия, при которых строилась градуировочная зависимость (конечный объем раствора, длина волны, толщина слоя). По полученным значениям оптической плотности определяют концентрацию хрома в растворе, после чего рассчитывают массу и массовую долю хрома в сплаве.

Примечание. Низкое содержание в сплаве хрома может потребовать предварительного концентрирования раствора (например, упаривания).

Работа № 3. Определение содержания меди в сплаве, используемом для изготовления монет РФ

Реагенты и оборудование

HNO_3 - 1:1

Аналитические весы (чувствительность 0,0001 г.).

Спектрофотометр (или, ФЭК).

Набор кювет.

Основные этапы работы

Для определения содержания меди в сплаве используется часть монеты, оставшаяся после ее растворения в соляной кислоте. В остатке кроме меди могут присутствовать металлы, которые не взаимодействуют с соляной кислотой, такие как серебро, золото, ртуть, олово. Присутствие драгоценных металлов и ртути представляется маловероятным, соединения олова не окрашены, поэтому фотометрическому определению меди мешать не будут. Для подтверждения факта отсутствия в анализируемом остатке иных ионов кроме меди до начала растворения в азотной кислоте остаток высушивают и взвешивают. При совпадении массы остатка и массы меди, определенной спектрофотометрическим методом, можно говорить об отсутствии в сплаве других металлов.

Остаток монеты растворяется в азотной кислоте. Полученный раствор переносится в мерную колбу объемом 50 мл и фотометрируется. Если значения оптической плотности не укладываются в те, для которых построена градуировочная зависимость, раствор разбавляется.

Рассчитывается концентрация меди в анализируемом растворе и по ней определяется содержание меди в сплаве. Определение проводится для нескольких монет, после чего рассчитывается среднее содержание меди в сплаве.

3. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА НАПИТКОВ КОФЕ, КАКАО, ЧАЯ

Спектрофотометрический метод используется для определения качества таких напитков как кофе, какао, шоколад, чай.

В основе определения качества напитка может лежать как определение оптической плотности их растворов, так и контроль содержания в них соединений определенных классов. Ниже приведена краткая характеристика ряда напитков и способы контроля их качества.

Работа № 1. Определение качества напитков, изготовленных из кофе

Реагенты и оборудование

Раствор люголя (мед. препарат).

Раствор мочевины - 70 г/л.

NaNO_2 /' - 0,5% - ный раствор.

NaOH - 5% - ный раствор.

CH_3COOH - 12,5% - ный раствор.

Фильтры (синяя лента).

Спектрофотометр (ФЭК).

Набор кювет.

Главным тонизирующим веществом кофе является пуриновый алкалоид кофеин, минимальное содержание которого согласно ГОСТ 6805-66 должно составлять 0,7% (не менее).

1. Содержание кофеина можно определять йодометрическим методом (он заложен в ГОСТ). Этот метод длителен и трудоемок.

2. Более удобным является спектрофотометрический метод, основанный на контроле поглощения в растворе кофеина при длине волны 273 нм. В этом случае также необходимо проводить предварительную подготовку пробы к анализу:

- экстрагировать кофеин органическим растворителем,
- удалять теобромин и полифенолы путем обработки образца щелочью.

3. Возможно использование электрохимических методов, таких как кондуктометрия. При этом определяется электропроводность экстрактов и строится зависимость электропроводности раствора от содержания кофе в экстракте (она линейна). Метод непригоден для анализа напитков с сахаром, молочными продуктами и примесями заменителей кофе.

4. Контроль качества напитка кофе осуществляют также на автоматических анализаторах по реакции редуцирующих Сахаров натурального кофе с неокупраином (при этом проводится диализ, химическая реакция, хроматографическое разделение полученных продуктов и спектрофотометрический контроль их концентраций в пробе). Присутствие примесей заменителей кофе также не допустимо.

5. Среди наиболее часто встречающихся заменителей кофе следует отметить ячмень, овес, рожь и ряд других. Их присутствие обнаруживают по действию йода на крахмал, в них содержащийся (появляется специфическое синее окрашивание).

В фарфоровую чашку помещают 1 мл профильтрованного напитка кофе и 5 мл диет. воды. Все перемешивают, добавляют 2-3 капли раствора Люголя (медицинский препарат, представляющий собой раствор йода

в глицерине) и вновь перемешивают. При наличии в напитке суррогатов смесь в чашке окрашивается в фиолетовый цвет. Напитки, не содержащие суррогатов, окрашиваются только в желтый цвет.

6. Качество кофе может оцениваться по содержанию экстрактивных (сухих) веществ. Этот метод пригоден только для анализа напитков без примесей заменителей кофе, так как суррогаты экстрагируются лучше, чем натуральный кофе. При этом используют рефрактометрический метод (определяют показатель преломления). По ГОСТ 6805-66 содержание в жареном кофе экстрактивных веществ должно быть не менее 25%.

7. Спектрофотометрический контроль качества кофе может основываться на контроле содержания в нем хлорогеновой кислоты. Хлорогеновая кислота содержится только в натуральном кофе. Содержание ее зависит от сорта кофе, степени его обжарки (хлорогеновая кислота термически нестойка), поэтому анализ всегда проводят, сравнивая исследуемый напиток и контрольный.

Хлорогеновая кислота в щелочной среде в присутствии нитрита натрия и мочевины образует окрашенное соединение (поглощающее при 510 нм), оптическая плотность раствора которого зависит от содержания кофе в напитке. Достоинством такого метода контроля является отсутствие мешающего действия сахара и суррогатов.

Готовят растворы кофе из различного материала (сорта). Используют одинаковую рецептуру (например, 10 г. сухого кофе, 15 г сахара, 105 мл воды) приготовления. Напиток охлаждают и измеряют его объем. Через двойной бумажный фильтр фильтруют его в сухую пробирку. Для дальнейшей работы отбирают 5 мл фильтрата и переносят в колбу на 100 мл, разбавляя до метки дистиллированной водой (см. примечание).

В мерную колбу на 30 мл вносят последовательное количество полученного раствора, 25 мл раствора мочевины, 1 мл раствора нитрита натрия и 1 мл раствора уксусной кислоты. Смесь перемешивают в течение 3 минут и добавляют 5 мл раствора едкого натра. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Измерение оптической плотности проводят на спектрофотометре через 3 минуты. Раствор сравнения - дистиллированная вода, размер кюветы - 10 мм (см. примечание).

Примечание. Поскольку содержание хлорогеновой кислоты невелико и может сильно различаться для разных сортов кофе (зерна обжариваются в разной степени в зависимости от фирмы-изготовителя кофе), объем разбавляемого отфильтрованного кофе при низких значениях оптической плотности можно увеличивать до 10 - 15 мл. При проведении сравнения содержания хлорогеновой кислоты в нескольких образцах кофе объем взятого для разбавления фильтрата во всех случаях должен быть одинаковым.

8. УФ - область спектра также может быть использована для анализа природных соединений, содержащихся в кофе. Так, пуриновые алкалоиды кофе, в основном кофеин, поглощают при 280 нм (кофеин - при 273 нм), полифенольные соединения (хлорогеновая кислота) - при 320 - 322 нм.

В этом случае в определении используется основной закон светопоглощения, по которому определяется либо содержание в анализируемом кофе чистого кофеина, либо содержание хлорогеновой кислоты. Такой вариант контроля качества напитка кофе предполагает наличие чистых веществ - кофеина и хлорогеновой кислоты, из которых готовятся стандартные растворы (концентрации п. 10^{-4} г/мл) для построения градуировочного графика. По градуировочному графику определяется содержание кофеина (или кислоты) в анализируемом кофе.

Основные этапы работы

При выполнении работы необходимо использовать несколько способов контроля его качества (обнаружение суррогатов, количества экстрактивных веществ, определение содержания хлорогеновой кислоты по ее поглощению в УФ-области, либо по поглощению продукта ее взаимодействия с мочевиной в присутствии нитрита натрия).

Особое внимание следует уделить процедуре приготовления напитков из разных образцов кофе. Она должна быть абсолютно одинаковой.

По полученным в ходе выполнения работы результатам необходимо провести деление изученных образцов по следующим критериям:

- наличие или отсутствие суррогатов;
- содержание кофеина (при возможности его определения);
- содержание хлорогеновой кислоты.

Работа № 2. Определение качества напитков какао

Реагенты и оборудование

Гексан или петролейный эфир.

CCl_3COOH - 40% - ный раствор (используется не ранее, чем через сутки после приготовления).

Спектрофотометр (ФЭК). Набор кювет.

Центрифуга (1000 - 3000 об/мин).

Делительные воронки (100 - 200 мл).

Фильтры (синяя лента).

Определение количества порошка какао в напитках основано на том, что порошок какао в отличие от молока и сахара избирательно поглощает в области 275 нм и 430-550 нм. Наличие максимума в УФ-области объясняется содержанием в какао пуриновых алкалоидов (преимущественно

теобромину) и полифенолов. Максимум в видимой области связывают с наличием пигментов какао.

Напитки какао с молочными продуктами анализировать весьма сложно, так как они непрозрачны. Предварительно проводят центрифугирование, осаждение белков трихлоруксусной кислотой и экстракцию жира гексаном или петролейным эфиром. Полученные после такой пробоподготовки растворы прозрачны, а интенсивность поглощения при длинах волн 275 и 430 - 450 нм пропорциональна содержанию порошка какао.

Основные этапы работы

Порцию напитка (200 мл) охлаждают до комнатной температуры и после тщательного перемешивания отбирают в центрифужные пробирки 15-20 мл. Проводят центрифугирование при 1000 — 3000 об / мин в течение 5-7 минут. Смесь в пробирке разделяется на три зоны - поверхностный слой жира, водорастворимые компоненты и коричневый осадок порошка какао.

Для анализа отбирают 5 мл центрифугата из среднего слоя. Отбор проводят пипеткой или шприцем, не затрагивая осадок.

В сухую делительную воронку вместимостью 100 - 200 мл с помощью пипеток последовательно вводят 10 мл дистиллированной воды, 5 мл центрифугата, 10 мл гексана или петролейного эфира (объем измеряется мерным цилиндром) и 10 мл 40%-ного раствора трихлоруксусной кислоты. Делительную воронку закрывают пробкой и **сильно** встряхивают смесь в течение полутора минут. Дают фазам разделиться (2 - 3 минуты).

Все действия преследуют цель отделения водного слоя розового цвета, который фильтруют через плотный (синяя лента) фильтр прямо в кювету и измеряют оптическую плотность.

Для построения градуировочной зависимости готовят напиток какао с разным содержанием порошка. При этом одним и тем же объемом воды заваривают разные массы порошка. Порошок какао массой 1-5 грамм взвешивают на технических весах. График зависимости строят в координатах А (оптическая плотность) - г/мл.

Примечание

1. Если для контроля используют поглощение в УФ-области, то для приготовления раствора сравнения проводят «холостой опыт», так как в области 275 нм поглощают и водорастворимые примеси, содержащиеся в гексане или петролейном эфире.

2. Аналогичным образом можно проводить определение содержания какао в напитках «шоколад» и в шоколаде разных сортов. При этом требуется более длительное встряхивание в делительной воронке (5-7 минут) и отстаивание в течение 15-20 минут. Такое увеличение времени контакта фаз и отстаивания объясняется тем, что отделение белков проходит очень медленно.

Работа №3. Определение качества напитков чая

Реагенты и оборудование

$K_3[Fe(CN)_6]$		1% - ный раствор.
NaOH	/ -	40% - ный раствор.
H_2SO_4	-	5% - ный раствор.
Сульфаниловая кислота	—	0,5% - ный раствор в 5% H_2SO_4 .
$NaNO_2$	-	0,5% - ный раствор.
Спирт этиловый	-	50% - ный раствор.
Na_2CO_3	-	15% - ный раствор.
HNO_3	-	1,5 % - ный раствор.
$Fe(NO_3)_3$	-	1% - ный раствор в 1,5% HNO_3 .
Спектрофотометр (ФЭК). Набор кювет.		

Напиток чай готовится из сухого чая. Контроль качества напитка проводят по нескольким параметрам.

1. Можно определять степень свежести приготовленного напитка. Для этого используют способность $[K_3Fe(CN)_6]$ образовывать с настоем чая окрашенные соединения разного цвета (в зависимости от содержания сухого чая и времени приготовления напитка).

Для определения свежести чая взвешивают 4 г. сухого чая и готовят заварку в 110 мл воды (кипящей). Экстракт охлаждают, фильтруют через бумажный фильтр в сухие пробирки. В пробирки отбирают 1 мл фильтрата и вводят по 2мл 1% -ного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 40%-ного раствора едкого натра. Раствор перемешивают и отстаивают в течение 10 минут. Фиксируют цвет полученного раствора.

Свежезаваренный качественный чай	-	золотистый.
Кипяченый чай и чай разбавленный	—	светло- желтый.
«Вторичная заварка»	-	лимонный.

2. Количество сухого чая в напитках может определяться по собственной окраске напитка, если известен сорт чая или определяется степень «разбавления». В этом случае готовят «контрольный чай - заварку» из чая того же сорта, что и анализируемый. 10,00 г. сухого чая заваривают 500 мл кипятка, настаивают в течение 10 минут и охлаждают до комнатной температуры. Полученный экстракт фильтруют и разбавляют таким образом, чтобы значения оптической плотности не превышали 1,5. Строят градуировочную зависимость в координатах А (оптическая плотность) - содержание (г / мл) сухой заварки. Измерение значений оптической плотности проводят после предварительного определения оптимальной длины волны, которая варьируется в зависимости от сорта чая.

3. Определение количества сухого чая в «заварке» может проводиться по поглощению экстрактов в УФ-области спектра. Наличие в чае пуриновых алкалоидов (кофеин, теofilлин, теобромин) и полифеноловых соединений

обуславливает поглощение в области 272 нм. Значение оптической плотности пропорционально содержанию в экстракте сухого чая. Данный метод не применим при анализе напитков с фальсифицированным жженым сахаром, так как последний сильно поглощает в области 270 – 290 нм.

Предварительно строят градуировочную зависимость (изменение оптической плотности при изменении содержания сухого чая в заварке), потом фотометрируют раствор исследуемого напитка.

4. Количество сухого чая в заварке можно определять по содержанию в растворе катехинов и полифенолоксилов (полифенольные соединения кофе и чая). При этом используют реакцию diaзотирования полифенольных соединений. В качестве реактива применяют diaзотированную сульфаниловую кислоту. В результате реакции азосочетания образуется красно-бурое соединение, интенсивность окраски которого подчиняется закону Бугера - Ламберта - Бера. Такой способ может рекомендоваться для анализа разбавленных растворов, содержащих мало сухой заварки. Способ непригоден для анализа напитков с молочными продуктами и напитков, фальсифицированных жженым сахаром.

Азореактив готовят в день проведения определения.

Для этого объем раствора сульфаниловой кислоты смешивают с 2 объемами раствора нитрита натрия. Реактив готов к использованию через 2 - 3 минуты и годен в течение 6 часов.

5. Для определения количества сухого чая может использоваться реакция взаимодействия полифенольных соединений чая с азотнокислым железом (III) с образованием окрашенных соединений зеленого цвета. Интенсивность окраски образовавшегося продукта (оптическая плотность образовавшегося раствора) пропорциональна содержанию сухого чая в напитке. Преимуществом данного метода является возможность его использования для анализа напитков с сахаром и без сахара, а также напитков, фальсифицированных жженым сахаром или питьевой содой, так как эти компоненты не образуют с ионами железа (III) окрашенных соединений.

Приготовленный напиток охлаждают до комнатной температуры и фильтруют через бумажный фильтр в сухую колбу. Отбирают аликвоту 10 мл и переносят ее в колбу, снабженную пробкой. Добавляют 10 мл дистиллированной воды и перемешивают. Вносят 5 мл реагента ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в HNO_3), быстро перемешивают и сразу же измеряют оптическую плотность на предварительно выбранном светофильтре. Размер кюветы - 20 мм.

Для построения градуировочного графика готовят контрольную заварку (8 г. сухого чая на 220 мл воды), разбавлением этой заварки получают растворы для градуирования.

Каждый анализируемый раствор чая проводят через указанную выше последовательность операций.

Примечание. Не допускается даже непродолжительное стояние раствора с добавленными реагентами, поскольку при этом выпадает осадок, мешающий определению.

Основные этапы работы

Собирают различные образцы чая, из которого готовят напитки. При этом учитывают способ изготовления чая (листовой или гранулированный, фасованный в пакеты или весовой, с добавками ароматизаторов или без и т.п.)

Пользуясь сведениями, приведенными выше, выбирают способы контроля качества напитка, изготовленного из чая.

Строят градуировочные зависимости для определения количества сухого чая в напитках по собственно окраске напитка, по поглощению пуриновых алкалоидов (при возможности измерения оптической плотности при 272 нм) и по содержанию катехинов и полифенолоксидов (реакция диазотирования, образование окрашенных соединений с $\text{Pc}(\text{Ж})_3$).

Оценивают качество напитков, приготовленных из собранных образцов, по всем определенным характеристикам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии / под ред. акад. Ю.А. Золотова. - М.: Высшая школа, 1999. - Кн. 2. - С. 267 - 282.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия [Текст] / В.П. Васильев. - М.: Высшая школа, 1989. - Кн. 2. - С. 50 - 97.
3. Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии [Текст] / К. Бенуэлл. - М.: Мир, 1987.
4. Пешкова, В.М., М.И. Громова. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии [Текст] / В.М. Пешкова, М.И. Громова. - М.: Высшая школа, 1976.
5. Максимец, В.П. Контроль качества напитков. Общественное питание [Текст] / В.П. Максимец. - М.: Экономика, 1988. - 96 с.
6. А.с. 789706. СССР. Способ определения количества кофе в напитках [Текст] / В.П. Максимец. - Оpubл. в 1980, Бил. № 47.
7. А.с. 864072 СССР. Способ определения количества кофе в напитках [Текст] / В.П. Максимец, Э.Ф. Кравченко. - Оpubл. в 1981, Бюл. №34.
8. А.с. 938151 СССР. Способ определения количества порошка какао в напитках [Текст] / В.П. Максимец. - Оpubл. в 1982, Бюл. № 23.
9. Максимец, В.П., Определение количества шоколада в напитках. [Текст] / В.П. Максимец, С.А. Терешенко // Общественное питание. - 1985. - № 3. - С 36.
10. Методические указания по лабораторному контролю качества пищи. Ч. III / Киев: УкрНИИТОП. - 1983. - С.304

СОДЕРЖАНИЕ

1. Спектрофотометрический анализ двух компонентов смесей	3
Работа № 1. Определение содержания хрома (6) и меди (2) в смесях их солей.....	7
Работа № 2. Определение содержания хрома (6) и кобальта (2) в растворах смесей их солей.....	8
Работе № 3. Определение содержания хрома (6) и марганца (7), меди (2) и никеля (2) в растворах смесей их солей.....	
2. Спектрофотометрическое определение содержания хрома и меди в монетах производства РФ	9
Работа № 1. Подготовка к анализу образцов.....	10
Работа № 2. Определение содержания хрома в монетах производства РФ.....	12
Работа № 3. Определение содержания меди в монетах производства РФ.....	13
3. Спектрофотометрическое определение качества напитков кофе, какао, чая	~
Работа № 1. Определение качества напитка кофе.....	14
Работа № 2. Определение качества напитка какао.....	16
Работа № 3. Определение качества напитка чая.....	18
4. Библиографический список	21

Учебное издание

Лобачев Анатолий Леонидович,
Лобачева Ирина Викторовна,
Ревинская Елена Викторовна

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ

Лабораторный практикум

Редактор Ю.В. Яценко
Компьютерная верстка, макет Н.П. Бариновой

Подписано в печать 26.12.05. Гарнитура «Times New Roman».
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Объем 14 усл. печ. л., 15 уч. -изд. л. Тираж 100 экз. Заказ №/23У •
Издательство «Самарский университет», 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1.
Отпечатано на УОП СамГУ