

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.3:541.49

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ВИНАХ И ВИНМАТЕРИАЛАХ

Г.В.Прохорова, Е.А.Осипова, В.М.Иванов, О.И.Гуренцова

(кафедра аналитической химии)

Разработана методика вольтамперометрического определения кремния в винах и виноматериалах без разрушения матрицы. Методика основана на получении β -изомера молибдокремневой кислоты (β -МКК) на фоне цитратного буферного раствора с pH 2,5, стабилизации β -МКК метилэтилкетонем и адсорбционным накоплении на угольном пастовом электроде. После перемены фона регистрируют дифференциальную вольтамперограмму с линейной разверткой потенциала. При аликвотной части пробы 2 мл и определении 1,0 - 2,9 мг/л кремния относительное стандартное отклонение составляет 0,04 - 0,09 ($n = 4$).

Вино и виноматериалы являются сложными объектами анализа из-за высокого содержания углеводов (до 200 г/л), винной, лимонной и других органических кислот, образующих с микроэлементами устойчивые комплексы. Осложняющим фактором часто является окраска вин, а также возможность образования при хранении коллоидных растворов либо винного камня, обуславливающих непредставительность проб. Кремний не относят к токсичным элементам, и его содержание в винах и виноматериалах не нормируется [1]. В то же время кремний существенно влияет на качество вина и на цену готовой продукции [2, 3]. Содержание кремния в ягодах и фруктах достигает $5 \cdot 10^{-3}\%$, в овощах, картофеле – $8 \cdot 10^{-3}$, в зерновых продуктах – $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ [4].

Известные методики определения кремния в пищевых продуктах требуют предварительной пробоподготовки, заключающейся в озолении пробы и сплавлении со щелочными плавнями [5]. При доступности и простоте выполнения этот способ имеет и ряд недостатков: возможность потерь микроэлементов, длительность. Более экспрессным вариантом пробоподготовки является мокрое озоление, в котором потери микроэлементов, особенно при пользовании автоклавами, сведены к минимуму, однако возможно загрязнение пробы из-за использования более чем одного реагента [6]. Поэтому представляется более перспективным использование для определения микроколичеств кремния в сложных по составу материалах методик, не требующих предварительной пробоподготовки.

В настоящей работе для определения следов кремния в винах и виноматериалах применена вольтамперометрическая методика с предварительным адсорбционным концентрированием молибденово-кремниевой гетерополи-кислоты на угольном пастовом электроде. Несомненными ее достоинствами являются высокая чувствительность [7] и возможность проведения анализа без предварительного разрушения матрицы анализируемого материала, т.е. экспрессность [8].

Экспериментальная часть

Работа выполнена на осциллографическом полярографе "ПО-5122" (модель 03). Регистрировали дифференциальные вольтамперограммы в двухэлектродной ячейке с угольным пастовым электродом (УПЭ) и хлоридсеребряным электродом сравнения. УПЭ готовили по методике [7]. Площадь видимой поверхности электрода составляла 15,2 мм².

Фоном служил 0,2 М цитратный буферный раствор с pH 2,5, для приготовления которого 5,25 г моногидрата лимонной кислоты растворяли в 50 мл 1 М NaOH, разбавляли до 200 мл водой, подкисляли конц. H₂SO₄ до pH 2,5, переносили в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляли водой до метки. Кислотность контролировали стеклянным электродом на pH-метре "pH-121".

Стандартный раствор кремния с концентрацией 100 мкг/мл Si готовили, сплавления 0,2143 г SiO₂ "ос.ч." с 2 г KNaCO₃ в платиновом тигле в муфельной печи при 900° в течение 1 ч. Охлажденный тигель помещали в стакан из тетрафторэтилена, заливали горячей водой и оставляли на 10 ч. Раствор переносили в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляли до метки водой (при хранении в кварцевом сосуде раствор устойчив в течение 1,5 года [9]).

Для приготовления растворов и разбавления анализируемых проб вина использовали деионированную воду, свежеперегнанную с помощью кварцевого аппарата.

Результаты и их обсуждение

Ранее [7] нами показано, что малые количества кремния целесообразно определять по току восстановления β -изомера молибденово-кремниевой гетерополи-кислоты (β -МКК). Так как при синтезе МКК в аналитических условиях образуется смесь α - и β -изомеров, для стабилизации

β -изомера прибавляют органический растворитель (метилэтилкетон (МЭК), этанол или ацетон). Наиболее четкие и высокие пики восстановления β -МКК наблюдаются в присутствии МЭК. Из четырех катодных пиков на вольтамперограмме (0,13; 0,00; -0,18 и -0,40 В) для аналитических целей наиболее пригоден симметричный и самый высокий пик при -0,18 В, высота которого линейно зависит от концентрации кремния в растворе. При времени предварительного адсорбционного накопления 1 мин предел обнаружения составляет 1,2 мкг/л кремния в водах специальной очистки [7].

Адсорбционное концентрирование β -МКК проводят при разомкнутой цепи в перемешиваемом магнитной мешалкой анализируемом растворе. По окончании концентрирования электрод переносят в электролизер с чистым фоном (0,2 М цитратный буферный раствор с pH 2,5) и регистрируют вольтамперограмму. Этот известный прием "перемены фона" здесь очень уместен и позволяет легко устранить мешающее влияние не только присутствующих в анализируемой пробе электроактивных компонентов, но и электронеактивных органических компонентов, которые могут влиять на величину остаточного тока.

Особо следует рассмотреть возможное влияние сопутствующих элементов, способных образовывать молибденовые гетерополикислоты (ГПК) фосфора, мышьяка, германия. Наиболее важным из них при анализе вин является фосфор, попадающий в сырье и готовую продукцию из удобрений. Содержание фосфора в винах намного превышает содержание кремния (анализируемые образцы содержали 120 – 150 мкг/л фосфора). Известно, что в цитратном буферном растворе молибденовые ГПК фосфора и мышьяка разрушаются [7]. Предварительными опытами установлено, что присутствие до 500-кратных избытков фосфора и мышьяка в рекомендуемых ниже условиях не мешает определению кремния.

Методика определения кремния в винах и виноматериалах

Аликвотную часть (2,0 мл) вина или виноматериала переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. В полиэтиленовый стаканчик емкостью 30 мл помещают 1,0 мл полученного раствора, 4 мл воды, 1,25 мл МЭК, 0,1 мл 4,5 М HCl и 0,1 мл 5%-го раствора парамолибдата аммония. Через 30 мин прибавляют 10 мл 0,2 М цитратного буферного раствора с pH 2,5, вводят УПЭ, выдерживают его 1 мин в перемешиваемом магнитной мешалкой растворе при разомкнутой цепи. Электрод переносят в ячейку с 10 мл цитратного буферного раствора с pH 2,5 и регистрируют дифференциальную вольтамперограмму с линейной разверткой потенциала (скорость развертки 0,5 В/с) в интервале от 0,5 до -0,3 В. Параллельно готовят растворы для построения градуировочного графика. Для этого в 5 полиэтиленовых стаканчиков (емкость 30 мл) помещают по

5 мл бидистиллята и до 1,0 мл (с интервалом 0,2 мл) стандартного раствора, содержащего 1 мкг/мл кремния. Далее поступают, как указано выше.

Результаты определения кремния в винах и виноматериалах приведены в таблице. В качестве контролирующего метода выбран спектрофотометрический, основанный на измерении светопоглощения продукта восстановления МКК с помощью аскорбиновой кислоты (синяя форма).

Результаты определения кремния (мг/л) в винах и виноматериалах
($n = 7$, $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,45$)

Анализируемый образец	Вольтамперометрический метод	s_r	Спектрофотометрический метод	s_r	$t_{\text{эксп}}$
Ркацителли Инкерман	2.9 ± 0.1	0.04	2.7 ± 0.1	0.04	1.17
Купаж для шампанского	1.8 ± 0.2	0.09	1.6 ± 0.1	0.06	2.13
Портвейн	1.0 ± 0.1	0.06	не разлагается смесью кислот	–	–

Для спектрофотометрического определения кремния 25 мл пробы выпаривают почти досуха, прибавляют 5 мл конц. H_2SO_4 и 2 мл конц. HNO_3 и выпаривают до влажных солей (при необходимости можно прибавить еще 0,5 мл конц. HNO_3), растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 5,0 мл полученного раствора, 20 мл воды, 1 мл 4,5 М HCl, 2 мл 5%-го раствора парамолибдата аммония. Через 5 мин прибавляют 2 мл 10%-го раствора винной кислоты и через 2 мин – 4 мл 2,5%-го раствора аскорбиновой кислоты. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при 740 нм ($l = 1$ см) относительно раствора контрольного опыта. Для построения градуировочного графика в мерные колбы емкостью 50 мл вводят 25 мл воды, 1 – 4 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг / мл кремния. Далее поступают, как указано выше. Для интервала содержания кремния 10 – 40 мкг в 50 мл раствора уравнение градуировочного графика имеет вид

$$A = (0,0101 \pm 0,0007) c ,$$

где c – содержание кремния в мкг в 50 мл.

Предлагаемая методика вольтамперометрического определения кремния имеет несомненные преимущества перед методикой фотометрического определения. Во-первых, отсутствует трудоемкая операция пробоподготовки (мокрое разложение смесью кислот), при которой могут образоваться малорастворимые модификации кремневой кислоты. При этом необходимо учитывать, что красные вина смесью кислот полностью не разлагаются и необходимо сплавлять сухие остатки со щелочами. Во-вторых, результаты спектрофотометрического определения могут быть заниженными из-за коагуляции кремневой кислоты при кислотном раз-

ложении проб. В-третьих, методика экологически безопасна, несмотря на использование вольтамперометрического

метода, поскольку ртутный электрод заменен угольным пастовым электродом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салихджанова Р.М.-Ф., Гинзбург Г.И. // Проблемы аналитической химии. Т. 8. М., 1988. С. 48.
2. Кишковский З.Н. Химия вина. М., 1989. С. 137.
3. Субботин В.А., Тюрин С.Т., Валушко Г.Г. Физико-химические показатели вина и виноматериалов. М., 1973. С. 45.
4. Скурхин И.М. // Проблемы аналитической химии. Т. 8. М., 1988. С. 1327.
5. Химический состав пищевых продуктов: Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и углеводов. М., 1979.
6. Хуанишвили Н.И., Оладко В.П. // Проблемы аналитической химии. Т. 8. М., 1988. С. 44.
7. Гуренцова О.И., Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Торшин И.Ю. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1992. 33. С. 466.
8. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Гуренцова О.И. // ЖАХ. 1993. 48. С. 1621.
9. Дорохова Е.Н., Грачева Н.А., Драчева Л.В. // ЖАХ. 1988. 43. С. 265.

Поступила в редакцию 7.05.96