

Лабораторна робота № 2

Екстракційно-фотометричне визначення барвників у харчових продуктах

Закономірності екстракції барвників

Наявність полярних замісників ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) в ароматичному кільці барвника надає йому гідрофільних властивостей, що, згідно з принципом “подібне розчиняється в подібному”, дає підстави передбачати екстрагенти, які володітимуть максимальними екстракційними властивостями (спирти, кетони, ефіри, естери). Структура барвника також впливає на ефективність його розділення між водною та органічною фазами. Загалом гідрофільність барвника можна оцінити за формулою:

$$N = (\Sigma A_1)/(\Sigma A_2),$$

де A_1 та A_2 – сума атомних мас елементів, які входять до складу гідрофільних та гідрофобних груп барвника, відповідно.

Для наведених у табл. 2.30 барвників показник гідрофільності N зменшується в ряді $E102 > E124 > E110 > E129 > E122$. Це вказує на максимальну спорідненість до води барвника $E102$, тому він екстрагуватиметься найгірше.

Таблиця 2.30

Показники гідрофільності деяких харчових барвників

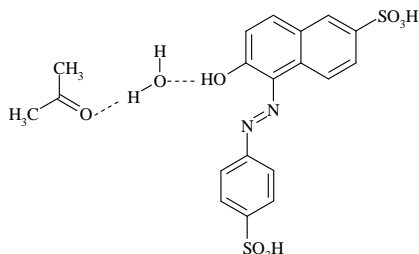
Барвник	E102	E110	E122	E124	E129	E132	E151
N	1,47	1,20	0,89	1,36	1,10	1,28	1,50

Відомо також, що зростання числа атомів карбону в гомологічному ряду зменшує екстракційні властивості гомологів, оскільки зростає частка неполярних груп і в такий спосіб послаблюється водневий зв'язок між полярною групою екстрагентів та аналогічною групою визначуваного барвника.

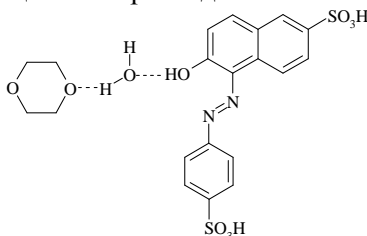
Використання екстрагентів з малою молекулярною масою має інший недолік – такі екстрагенти водорозчинні. Тому утворення окремої органічної фази у цьому випадку неможливе без додавання значних кількостей реагентів-висолювачів. Дія висолювача полягає у руйнуванні сольватної оболонки барвника внаслідок сольватації

іонів, що утворюються внаслідок його дисоціації. Оскільки під час поділу фаз рекомендують утворювати насичені розчини, то це вказує на практично повне “використання” води на утворення сольватних оболонок. Унаслідок цього зменшується як розчинність барвника у водній фазі, так і органічного розчинника, тому утворюється нова органічна фаза (екстракт). У працях Я. І. Коренмана зазначено, що найефективнішим висолювачем для полярних екстрагентів є амоній сульфат. Ефективність екстракційного концентрування прямо пропорційно залежить від здатності полярного екстрагента утворювати сольвати (гідратосольвати, іонні асоціати) з молекулою барвника, а також від співвідношення об’ємів водної та органічної фаз.

Екстракція кетонами. Найкращими екстракційними характеристиками серед представників цього класу володіє ацетон – це полярний розчинник з вираженою диференціуючою дією щодо багатьох сумішей електролітів. Хімічний вплив молекули ацетону полягає у високому дипольному моменті карбонільної групи та її поляризованості. Екстракційні характеристики ацетону щодо поширених синтетичних харчових барвників досліджено й опубліковано у працях Я. І. Коренмана та показано таку залежність зростання екстракційних характеристик ряду барвників: $E102 < E124 < E110 < E129 < E122$ (дод. А, табл. А1). Найбільш гідрофобний барвник E122 характеризується максимальною спорідненістю до органічної фази та, як наслідок, найбільшим значенням коефіцієнта розподілу (додаток А, табл. А1). Найбільш гідрофільний барвник E102 володіє максимальною спорідненістю до води, тому екстракційні властивості ацетону в цьому випадку є найнижчими. Окрім перелічених вище барвників, ацетон практично повністю вилучає з водної фази харчові барвники E132 та E151, що часто використовують в аналітичній практиці. Високу ефективність ацетону як екстрагента (наявність висолювача обов’язкова) можна пояснити утворенням певного роду асоціатів його протонованого гідрату з молекулою барвника, причому молекула води відіграє роль “містка”, що можна продемонструвати на прикладі асоціату з барвником E110:



Екстракція ефірами (естерами). За проведення паралелі між водорозчинними кетонами та водорозчинними ефірами (діоксан) можна припустити, що висока здатність до сольватації молекул барвників у цьому випадку також може бути спричинена здатністю утворювати водневі зв'язки з гідрофільними групами барвника. У цьому випадку можливе утворення аналогічних “містків” з молекул води, адже її концентрація в екстракті доволі висока:



За екстракції частково розчинними у воді естерами (етилацетат) також спостерігається висока екстракційна здатність, що можна пояснити відсутністю самоасоціації та екрануванням алкільними замісниками атомів кисню та подвійних зв'язків. Екстракційні характеристики обговорених розчинників щодо деяких харчових барвників наведено в табл. А4 (дод. А).

Екстракція спиртами. Спирти як екстрагенти поступаються кетонам у здатності концентрувати барвники. Причиною зниження екстракційних властивостей спиртів може бути їхня здатність до самоасоціації, що, своєю чергою, зменшує ймовірність утворення водневих зв'язків з молекулою барвника. Відомості про застосування перших двох гомологів спиртів для екстракції барвників у літературі відсутні. Натомість найширшого застосування набули ізопропіловий

та ізобутиловий спирти. Екстракційна активність спиртів залежить насамперед від їхньої полярності (йдеться лише про екстракцію полярних речовин з іншого полярного середовища). Наприклад, найбільш полярний ізопропіловий спирт практично повністю вилучає харчові барвники.

Мета роботи: встановити вміст синтетичних барвників у харчових продуктах, порівняти його з допустимими кількостями у продуктах.

Завдання роботи: оволодіти технікою екстракції водорозчинними полярними екстрагентами з використанням висоловувальних агентів.

Апаратура і матеріали:

Ділильна лійка місткістю 20–50 мл з притертим корком.

Мірна піпетка на 5,0 мл та гумова груша.

Хімічна склянка, лійка, фільтрувальний папір (червона стрічка).

Розчини стандартів харчових барвників 0,001 М.

Амоній сульфат (твердий).

Ацетон чи спирт (метанол, етанол).

Хід виконання роботи

Методика екстракційно-фотометричного визначення харчових барвників. У пробірку ємністю 20 мл з притертим корком вносять аліквоту водного розчину аналізованого продукту об'ємом 10,0 мл, додають амоній сульфат до насичення (~ 7,5 г), про що свідчитиме наявність кількох кристаликів. Після розчинення висоловувального агента (за винятком вищезгаданих кількох кристалів), додають 3,0 мл ацетону та струшують упродовж 10 хв. Після цього суміш залишають до розділення фаз. Органічну фазу обережно відбирають піпеткою (з використанням гумової груші чи дозатора) та переносять у кювету з товщиною світлопоглинального шару 1,0 см.

Вміст барвника знаходять способом градувального графіка. Для цього готують серію стандартних розчинів з концентраціями 5,0–80,0 мкг/мл. Зі стандартним розчином (10 мл), поміщеним у

пробірку з притертим корком, проводять аналогічні операції, як і з аналізованим розчином. Вимірювання оптичної густини екстрактів проводять у максимумі їхнього поглинання навпроти ацетону та порівнюють розрахований вміст барвника в препараті з допустимою добовою кількістю [15].

! За визначення барвників у газованих напоях відібрану пробу слід попередньо витримати для видалення вуглекислого газу.

! Під час аналізу фруктових соків з м'якоттю пробу доцільно розвести дистиллятом у два рази та відфільтрувати через нецільний фільтр (червона стрічка).

! За визначення вмісту барвників у фармацевтичних препаратах таблетки чи оболонки капсул слід попередньо подрібнити, а вже тоді відбирати необхідну наважку та проводити екстракцію.

! Під час аналізу киселю на вміст барвників розраховану наважку продукту розчиняють у двократному надлишку холодної дистильованої води та відфільтровують крохмаль і желатин через фільтр середньої щільності (біла стрічка). Визначення барвників проводять у фільтраті.

Запитання до захисту лабораторних робіт

1. Чи потрібно висушувати екстракти в разі таких варіантів екстракції:
а) водорозчинними екстрагентами, б) екстрагентами, які не змішуються з водою? Відповідь обґрунтуйте.
2. Чим зумовлені високі екстракційні властивості ацетону, порівняно з водорозчинними ефірами та спиртами?
3. Якими функціональними групами повинен володіти сорбент для твердофазної екстракції, щоб ефективно вилучати аналізовані в роботі барвники?
4. Чи можливе концентрування харчових барвників з використанням водорозчинних полімерів? Якими функціональними групами повинен володіти такий полімер? Наведіть відповідні приклади.
5. Поясніть принцип дії висолювача за екстракції водорозчинними екстрагентами.
6. Для визначення $Pb(C_2H_3)_4$ тетраетилсвинцю в придорожньому пилі наважку ґрунту масою m_1 г помістили в камеру для термодесорбції, в якій упродовж t год підтримували температуру $250^\circ C$. Під час

нагрівання через камеру пропускали очищений гелій зі швидкістю ν мл/хв. Захоплений потоком гелію $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ сорбували модифікованим активованим вугіллям (маса сорбенту m_2 мг). Визначення $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ проводили з допомогою емісійного спектрального аналізу способом добавок, для чого відбирали m_3 мг активованого вугілля і запресовували в графітовий електрод. Розрахуйте вміст $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ у придорожньому пилі (в мг/кг), якщо емісійний сигнал від зразка без добавки складає I_1 у.о., а з добавкою m_4 мкг – I_2 у.о.

№ з/п	m_1 , г	t , год.	ν , мл/хв	m_2 мг	m_3 мг	m_4 мкг	I_1 у.о.	I_2 у.о.	Відповідь, мг/кг
1	100	2,0	100	100	40	10	45	93	0,23
2	150	1,0	100	100	50	10	37	68	0,16
3	200	0,75	200	200	50	10	40	78	0,21
4	250	0,5	150	200	50	5	24	55	0,06
5	50	2,5	100	150	50	5	18	43	0,22
6	100	2,5	50	150	50	15	61	140	0,35
7	150	1,5	50	100	30	15	66	117	0,43
8	200	1,5	200	200	50	15	74	173	0,22
9	250	1,0	200	300	50	20	86	177	0,45
10	50	2,0	50	100	30	10	30	55	0,80

7. Для екстракційно-фотометричного визначення купруму в ґрунті його наважку масою m г струшували з 50 мл 1 М HCl упродовж 1 год. Далі кислотну витяжку відфільтрували та відібрали дві аліквоти фільтрату по A мл. Обидві проби нейтралізували до рН 5,0 після чого до однієї з них внесли 50 мг натрій діетилдитіокарбамінату (ДДТКNa). Проби перенесли у ділительні лійки, внесли в кожну по 10,0 мл CCl_4 та після 2 хв струшування відділили органічну фазу. Оптичні густини екстрактів дорівнювали B (розчин з додаванням ДДТКNa) та B . Для визначення купруму приготували серію стандартних розчинів об'ємом 20,0 мл, для цього в хімічні склянки внесли G мл; D мл та E мл стандартного розчину Cu(II) ($C_{\text{Cu(II)}} = E$ мкг/мл), створили необхідне рН, додали по 50 мг ДДТКNa та провели екстракцію 10,0 мл CCl_4 . Оптичні густини екстрактів, відповідно, дорівнювали: J ; 3 ; I . Розрахуйте вміст купруму в ґрунті (мг/кг).

№ з/п	<i>m</i> , г	<i>A</i> , мл	<i>Б</i>	<i>В</i>	<i>Г</i> , мл	<i>Д</i> , мл	<i>Е</i> , мл	<i>Є</i> , мкг/мл	<i>Ж</i>	<i>З</i>	<i>І</i>	Відп., мг/кг
1	5,226	20	0,311	0,036	0	0,4	0,6	1,0	0,021	0,267	0,335	0,20
2	5,673	10	0,192	0,018	0	0,2	0,4	2,0	0,022	0,146	0,248	0,45
3	6,172	20	0,322	0,022	0	0,3	0,5	1,5	0,027	0,264	0,356	0,23
4	6,547	10	0,561	0,009	0	0,7	1,0	1,0	0,012	0,522	0,622	0,60
5	7,254	20	0,726	0,032	0	1,0	1,5	1,0	0,019	0,651	0,772	0,41
6	7,379	10	0,472	0,016	0	0,5	1,0	1,5	0,027	0,427	0,523	0,66
7	8,225	20	0,532	0,024	0	0,5	0,75	2,0	0,031	0,461	0,645	0,34
8	8,462	10	0,315	0,014	0	0,3	0,4	3,0	0,014	0,275	0,341	0,60
9	9,853	20	0,186	0,032	0	0,1	0,2	5,0	0,025	0,111	0,198	0,19
10	9,274	10	0,416	0,028	0	0,3	0,6	2,0	0,023	0,328	0,525	0,42

8. Для визначення високомолекулярних алкілполіфосфатів (аніонні поверхнево-активні речовини) у стічній воді міста відібрали V_B л досліджуваної води. Одержаний після m -кратної екстракції у ділительній лійці порціями по V_O мл гексану розчин об'єднали. Для хроматографічного визначення алкілполіфосфатів відібрали $V_{алікв}$ мкл одержаного екстракту. Який вміст алкілполіфосфатів у стічній воді (мг/л), якщо хроматографічний пік стандартного розчину ($m_{ст.}$, мкг) дорівнював $I_{ст.}$ у.о., а досліджуваного – I_x у.о.? Визначте коефіцієнт розподілу і ступінь вилучення алкілполіфосфатів за однократну екстракцію, якщо відомо, що загалом у процесі пробопідготовки з досліджуваної стічної води вилучено R_m % аналіту.

№ з/п	V_B , л	m	V_O , мл	$V_{алікв}$, мкл	$m_{ст.}$, мкг	$I_{ст.}$, у.о.	I_x , у.о.	R_m , %	Відповідь		
									C , мг/л	D	R , %
1	1,0	2	5	5	1,0	34	39	80	2,9	247	55
2	0,5	2	10	2	0,2	26	32	99	5,0	450	90
3	2,0	2	5	4	0,8	13	19	85,6	1,7	654	62
4	1,0	1	2	5	0,46	22	31	87	0,3	3346	87
5	2,0	1	5	10	25,6	46	37	83	6,2	1953	83
6	2,0	2	5	3	3,8	21	17	98	5,2	2428	86
7	2,0	3	5	3	2,0	29	30	96	5,4	770	66
8	1,0	3	3	5	2,3	14	12	97	3,7	739	69
9	2,0	3	5	10	4,0	16	21	98,6	4,0	1260	76
10	3,0	3	10	10	6,2	33	20	99,4	3,8	1351	82