

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Спектрофотометрическое определение железа в вине**

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ  
БАКАЛАВРА

Студентки 4 курса 411 группы  
направления (специальности) 04.03.01 Химия

Института химии  
Жалпаковой Гузель Имангалиевны

Научный руководитель  
Доц. к.х.н.

  
\_\_\_\_\_  
дата, подпись

Л.Ф. Кожина

Заведующий кафедрой  
Проф., д.х.н.

  
\_\_\_\_\_  
дата, подпись

С.П.Муштакова

Саратов 2016 год

**Введение.** Естественная концентрация железа в винах варьируется в пределах от 0,5 до 20 мг/л. При нормальных условиях содержание железа в гроздьях винограда весьма невелико, его содержание зависит от содержания железа в почве и налете на гроздьях винограда. Загрязнение вина железом может произойти в ходе сбора винограда и его транспортировки, в процессе брожения и хранения и т.п. Таким образом, содержание железа в вине может превышать 20 мг/л. С другой стороны, содержание железа в вине может существенно уменьшаться в процессе его приготовления.

По окончании процесса спиртового брожения наблюдается существенное уменьшение концентрации неорганических соединений. Однако, этого недостаточно для того, чтобы решить ряд проблем, связанных со стабильностью вина, а именно образованием винного камня и изменением органолептических показателей вина.

По своей значимости для растений и животных железо занимает промежуточное положение между макро- и микроэлементами. Увеличению подвижности ионов железа способствуют антропогенные факторы: кислотные дожди, внесение удобрений, влияющих на кислотность почвы, избыток органических удобрений. Железо играет чрезвычайно активную роль в жизнедеятельности любых организмов. Оно образует ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы, комплексы, служащие для переноса электронов, металлопротеины, являющиеся переносчиками кислорода. Железо в вине преимущественно присутствует в двухвалентном состоянии. Отношение концентрации иона  $Fe^{3+}$  к  $Fe^{2+}$  зависит от степени насыщенности вина кислородом, при этом при низком содержании кислорода преобладает именно двухвалентное железо.

**Актуальность работы.** Присутствие железа влияет на стабильность вина, в частности, на его окисление и старение. Важность учета содержания железа в процессе производства вина преимущественно заключается в том,

что при концентрации железа большей, чем 10 мг/л, наблюдаются нарушения в процессе брожения, изменяется окраска вина, вино мутнеет.

**Цель работы** - спектрофотометрическое определение железа в винах на основе реакции комплексообразования ионов железа (III) с гексацианоферратом (II) калия.

Для реализации поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- изучение данных литературы о методах определения железа в винах
- изучение реакции комплексообразования ионов железа (III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$
- анализ образцов вина на содержание железа (III).

**Объекты и методы исследования.** Наибольшее количество различных видов вина производится на предприятиях Ставропольского и Краснодарского края, Крыма и Кубани. Природные условия этих регионов наиболее благоприятны для выращивания винограда и производства вина. В настоящее время на территории России насчитывается порядка 200 предприятий, занимающихся изготовлением вин и коньяков различного вида.

Для проведения исследования выбрано белое вино российских производителей.

При выполнении работы использовали спектрометрический метод анализа. Спектры поглощения и оптическую плотность исследуемых систем контролировали на спектрофотометре СФ 201 в кюветах с длиной оптического пути 10 мм ( $l=1,0$  см) в видимой области спектра, шаг сканирования 1 нм. Раствор сравнения - дистиллированная вода.

Определение железа (III) в вине проводили методами градуировочного графика.

**Структура работы.** Работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка правил по технике безопасности и списка литературы. Работа изложена на 48 страницах, содержит 7 таблиц, 12 рисунков, список литературы из 34 наименований.

**Основное содержание работы.** В обзоре литературы (глава 1) охарактеризовано состояние ионов железа в вине и виноматериалах, обусловленное строением и свойствами ионов железа [1], его способностью к комплексообразованию. Ионы трехвалентного железа проявляют свойства сильного окислителя, разрушают витамины С и А в пищевых продуктах, при повышенном содержании токсичны, приводят к ухудшению органолептических свойств продуктов. По своей значимости для растений и животных железо занимает промежуточное положение между макро- и микроэлементами. Состояние железа в окружающей среде определяется его способностью изменять степень окисления и образовывать химические связи с другими элементами.

При недостатке железа в организме человека может развиваться болезнь – железодефицитная анемия (малокровие). Возникает тканевая кислородная недостаточность, связанная с нехваткой железа для синтеза гемоглобина. В результате доставка кислорода к периферическим органам снижается, и, соответственно, понижается уровень клеточного дыхания, замедляется обмен веществ.

Рассмотрены методы определения железа, особое внимание уделено методам анализа вин. Определение содержания железа в вине осуществляется с помощью различных методов [2], включая спектрофотометрию, атомно-адсорбционную спектроскопию; адсорбционную инверсионную вольтамперометрию, полярографию с дифференциальным пульсом, ионообменную хроматографию в сочетании с адсорбционной спектрофотометрией с плазменной атомизацией (АСПА, высокоэффективной жидкостной хроматографией в сочетании с электрохимическими методами).

Среди спектрофотометрических методов наибольшее применение находят методики, основанные на реакциях комплексообразования железа (III) с роданид – ионами [2,3] и гексацианоферрат (II) калием [4,5].

Железо в вине преимущественно присутствует в двухвалентном состоянии. Отношение концентрации иона  $Fe^{3+}$  к  $Fe^{2+}$  зависит от степени насыщенности вина кислородом, при этом при низком содержании кислорода преобладает именно двухвалентное железо [6]. Различные виноматериалы содержат большое количество разнообразных высокомолекулярных соединений (ВМС) с участием катионов металлов. Роль катионов металлов в динамике образования комплексных коллоидных помутнений не выяснена [7,8].

Экспериментальная часть (глава 2) содержит данные об органолептической оценке качества исследуемых вин.

Исследуемое вино	Цвет	Запах	Фильтрация
Образец 1	Соломенно-золотистый цвет	Отсутствие дрожжевого запаха	Отсутствие осадка на фильтре
Образец 2	Золотистый с розовым оттенком	Неприятный дрожжевой запах	Отсутствие осадка на фильтре
Образец 3	Соломенно-золотистый	Неприятный дрожжевой запах	Присутствие осадка на фильтре

Образец 1 - виноматериал столовый сухой белый сорта «Шардоне». Производитель Кубанский комбинат игристых вин «НЕБУГ».

Образец 2- Вино столовое полусладкое белое из винограда лучших сортов региона Фанагория. Производитель ОАО «АПФ «Фанагория» Краснодарский край, Темрюкский район.

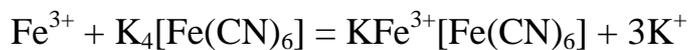
Образец 3 - Вино столовое полусладкое белое, изготовлено из отборного винограда сорта «Совиньон». Производитель «ТВК-Кубань» Краснодарский край, Темрюкский район.

Исследуемые образцы вин приобретены в торговой сети г. Саратова.

Определение железа в винах основано на образовании комплексного соединения синего цвета «берлинской лазури» при взаимодействии ионов железа (III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в кислой среде в присутствии избытка реагента.

Для окисления соединений Fe (II), содержащихся в вине, используется пероксид водорода перед введением реагента [5].

Добавление  $K_4[Fe(CN)_6]$  к раствору  $Fe^{3+}$  приводит к образованию интенсивно-синего коллоидного раствора, «берлинской лазури»:



гексацианоферрат (II) калия железа (III), «берлинская лазурь» (растворимая форма).



Рисунок 1- Растворы продуктов взаимодействия ионов железа (III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в кислой среде в отсутствие  $H_2O_2$

Спектр поглощения продуктов взаимодействия ионов Fe(III) с реагентом гексацианоферрат (II) калием характеризуется наличием широкой размытой полосы поглощения в интервале длин волн 600-750 нм. Характер полученного спектра поглощения исследуемой системы свидетельствует о наличии смеси различных соединений в растворе.

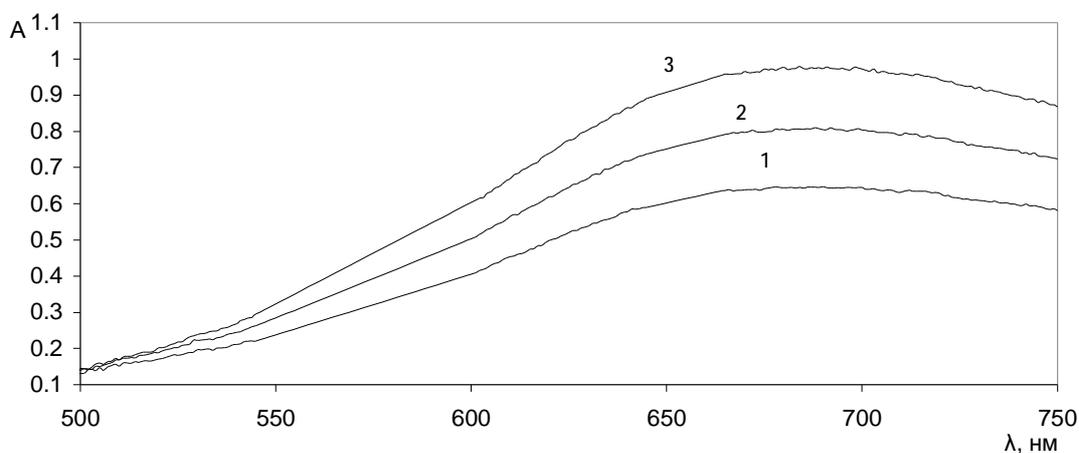
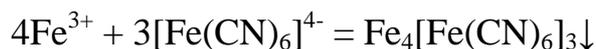


Рисунок 2 – Спектры поглощения продуктов взаимодействия ионов

железа (III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в кислой среде в отсутствие  $H_2O_2$

Концентрация Fe (III)= 3(1);4(2);5(3) мг/л.

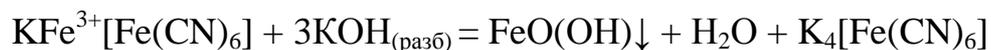
При стоянии в водном растворе под слоем реагентов или при избытке в системе ионов железа (III) продукты реакции переходят в нерастворимую «берлинскую лазурь»:



«берлинская лазурь» (нерастворимая форма).

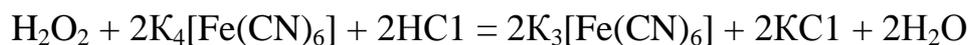
В этом случае нет возможности регистрации спектра поглощения.

«Берлинская лазурь» устойчива только в кислой среде [9], щелочами разлагается:



Кроме того, при взаимодействии  $K_4[Fe(CN)_6]$  с катионами  $Fe^{3+}$  отмечено образование соединения  $FeK_2[Fe(CN)_6]$  и  $Fe_2[Fe(CN)_6]$  или их смеси. Изменяя условия и соотношения реагентов, можно получить большой ряд веществ синего цвета с различным составом, часть из них представляет собой коллоидные системы, их описывают как растворимую «берлинскую лазурь».

При получении анализируемых растворов по прописи ГОСТа было обнаружено изменение окраски растворов продуктов взаимодействия ионов железа (III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  при добавлении пероксида водорода. При добавлении пероксида водорода не образуется раствор интенсивно - синего цвета, характерного для «берлинской лазури». Вероятно, это обусловлено взаимодействием пероксида водорода, как сильного окислителя, с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в соответствии с уравнением реакции:



Концентрация реагента  $K_4[Fe(CN)_6]$  в растворе уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности окраски раствора. Продукт реакции

$K_3[Fe(CN)_6]$  может взаимодействовать с ионами Fe(III) с образованием зеленоватого раствора комплексного соединения  $Fe[Fe(CN)_6]$  известного под названием «берлинская зелень». Возможно также образование «турнбуллевой сини».

Таким образом, при взаимодействии реагирующих компонентов возможно одновременное протекание следующих реакций:

$H_2O_2 + 2HCl = Cl_2 + 2H_2O$  (соляная кислота используется для создания среды)

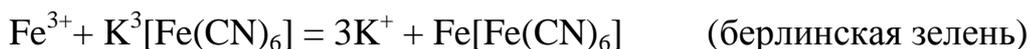
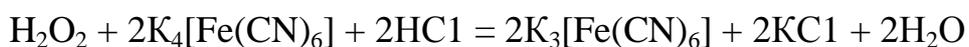
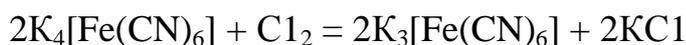


Рисунок 3 – Растворы продуктов взаимодействия Fe(III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в присутствии  $H_2O_2$

Кроме того, при взаимодействии  $K_4[Fe(CN)_6]$  с катионами  $Fe^{3+}$  образуются соединения  $FeK_2[Fe(CN)_6]$  и  $Fe_2[Fe(CN)_6]$  или их смесь.

Следует соблюдать точную концентрацию реагентов в исследуемых растворах для получения воспроизводимых результатов. Если состав комплексных частиц одинаковый, то наблюдается одинаковая интенсивность окраски растворов.

С целью избежания процессов окисления  $K_4[Fe(CN)_6]$  до  $K_3[Fe(CN)_6]$  и последующего образования «берлинской зелени» в анализируемых

растворах, нами было использовано нагревание на песчаной бане в течение 5 минут после добавления пероксида водорода (0,5 мл 3% раствора). Реагент  $K_4[Fe(CN)_6]$  вводили после охлаждения раствора до комнатной температуры. Полученные раствора имеют окраску «берлинской лазури» и характеризуются спектрами поглощения, совпадающими со спектрами поглощения продуктов взаимодействия ионов железа (III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в отсутствие пероксида водорода.

Изучена зависимость оптической плотности растворов продуктов взаимодействия ионов железа (III) от концентрации железа. Полученная зависимость является линейной ( $\lambda = 600$  нм) и может быть выражена уравнением:  $y = 0,1324x + 0,0533$ . Градуировочная кривая использована при анализе образцов вин.

При анализе вин часто используют пробоподготовку, сущность которой заключается в выпаривании аликвоты вина с последующей двухкратной (по 1 мл) обработкой концентрированной  $HNO_3$  до влажных солей. После этого остатки вина переносят с помощью дистиллированной воды в мерную колбу и далее проводили анализ, проводя аналогичные операции, что и при проведении анализа без указанной процедуры. Результаты анализа определения железа (III) в вине ( $n=5$ ,  $p=0,95$ ) с применением процедуры предварительной пробоподготовки приведены ниже:

Образец вина	Концентрация Fe(III), мг/л		
	Пробоподготовка ( $H_2O_2$ , нагревание)	Пробоподготовка, ( $HNO_3, H_2O_2$ , нагревание)	Пробоподготовка ( $H_2O_2$ , без нагревания, ГОСТ)
1	$7,4 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,4$
2	$6,4 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,5$
3	$5,3 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,4$

Результаты определения содержания железа (III) в образцах исследуемых белых вин не превышают допустимые ГОСТом значения концентрации железа в винах.

Таким образом, применение промежуточной стадии нагревания при анализе вина после добавления пероксида водорода позволяет избежать промежуточных стадий окисления реагента  $K_4[Fe(CN)_6]$  до  $K_3[Fe(CN)_6]$  с последующим взаимодействием с ионами Fe(III).

### **Заключение**

1. Проведен сбор и анализ данных литературы по методам определения железа в различных объектах и в вине.
2. Процесс взаимодействия ионов железа (III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  характеризуется образованием смеси различных продуктов.
3. Определено количественное содержание железа (III) в образцах белых вин отечественного производства.

### **Библиография**

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. Для вузов / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. – 2-2 изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.
2. K.A. Riganakos, P.G. Veltsistas Comparative Spectrophotometric Determination of of the Total Iron Content in Various White and Red Greek Wines // Food Chemistry 82 (2003) 637-643.
3. Скопенко, В.В., Григорьева, В.В. Координационная химия. Практикум. - К.: Вища шк. Головное изд-во, 1984. - 232 с.
4. Л.К. Кулова, Т.Р. Гайтова. Физико-химическое исследование красных вин/ Химия и химическое образование. XXI век. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием; Сев. Осет. Гос. Ун-т им. К.Л. Хетагурова. Владикавказ: Изд-во СОГУ, 2014. – 255-257 с.

5. ГОСТ13195-73. «Вина, виноматериалы, коньяки и коньячные спирты. Соки плодово-ягодные спиртованные. Метод определения железа».
6. Агеева Н.М. Стабилизация виноградных вин. Теоретические аспекты и практические рекомендации / Р.М. Агеева. – Краснодар: Просвещение – Юг, 2007.
7. Агеева Н.М. Анализ причин помутнений виноградных вин, производимых предприятиями Краснодарского края / Плодоводство и виноградарство Юга России №32(02), 2015.
8. Агеева Н.М. О роли катионов металлов в мезанизмах образования комплексов биополимеров в виноградных винах // Научные труды СКЗНИИСиВ. Том 7. 2015. – С.216.
9. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред.Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.