

**Вищий навчальний заклад Укоопспілки
«ПОЛТАВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТОРГІВЛІ»
(ПУЕТ)**

Кафедра товарознавства продовольчих товарів

Л.В. Баля, В.М. Волощук, З.Я. Котова

МЕТОДИ І ЗАСОБИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ

КУРС ЛЕКЦІЙ

**для студентів напряму підготовки
6.051401 «Біотехнологія»**

**Полтава
ПУЕТ
2016**

Автори:

Л.В. Баля, к.т.н., доцент кафедри товарознавства продовольчих товарів ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі».

В.М. Волощук д.с.-г.н., професор кафедри товарознавства продовольчих товарів ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі».

З.Я. Котова, асистент кафедри товарознавства продовольчих товарів ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі».

Рецензенти:

А.М. Шостя, д.с.-г.н., провідний науковий співробітник лабораторії фізіології відтворення Інституту свинарства і АПВ НААН України.

Г.О. Бірта, д.с.-г.н., професор, завідувач кафедри товарознавства непродовольчих товарів ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі».

Курс лекцій обговорено і схвалено на засіданні кафедри товарознавства продовольчих товарів.

Протокол № 7 від 31 березня 2016 р.

Зав. кафедри товарознавства продовольчих товарів _____
проф. Бірта Г.О.

УЗГОДЖЕНО

Начальник науково-методичного центру управління якістю діяльності

доц. Огуй Н.І. _____

« _____ » _____ 2016 р.

УЗГОДЖЕНО

Директор науково-навчального центру

доц. Герман Н.В. _____

« _____ » _____ 2016 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Модуль 1. Загальні положення з методів і засобів контролю якості, хроматографічні та електрохімічні методи.....	6
Тема 1. Загальні положення щодо методів і засобів контролю якості.....	6
Лекція 1.....	6
Лекція 2.....	13
Тема 2. Загальне лабораторне обладнання та матеріали.....	19
Лекція 3.....	19
Лекція 4.....	25
Тема 3. Хроматографічні методи аналізу.....	32
Лекція 5.....	32
Лекція 6.....	37
Тема 4. Електрохімічні методи дослідження.....	41
Лекція 7.....	41
Лекція 8.....	45
МОДУЛЬ 2. Контроль якості, що базується на оптичних властивостях, фізичних і хімічних методах та структурно-механічних якостях товарів.....	50
Тема 5. Спектральні методи аналізу.....	50
Лекція 9.....	50
Лекція 10.....	59
Тема 6. Фотометричні методи аналізу.....	62
Лекція 11.....	62
Лекція 12.....	65
Тема 7. Хімічні методи дослідження та прилади, що базуються на хімічних методах.....	69
Лекція 13.....	69
Тема 8. Прилади для контролю якості, що базуються на фізичних методах.....	69
Лекція 14.....	78
Лекція 15.....	82
Тема 9. Електрофоретичний аналіз, термічний метод, екстракція.....	85
Лекція 16.....	85
Тема 10. Дисперсійні та реологічні методи дослідження.....	89
Лекція 17.....	89
Список рекомендованих інформаційних джерел.....	95

ВСТУП

Питання контролю якості товарів є однією із проблем розвитку сучасного світового ринку. Знання методів і засобів контролю якості товарів має важливе значення для застосування сучасних методів визначення якості товарів. Тому вивчення майбутніми фахівцями навчальної дисципліни «Методи і засоби контролю якості» важливе, адже з наукових позицій обґрунтовує одне з найважливіших завдань професійної діяльності.

Навчальна дисципліна «Методи і засоби контролю якості» є важливою складовою загальною системи знань фахівців-біотехнологів і входить до циклу професійно-орієнтаційної підготовки бакалаврів за напрямом «Біотехнологія». Навчальна дисципліна спирається на раніше засвоєні студентами дисципліни: «Фізика», «Загальна та неорганічна хімія», «Аналітична хімія», «Теоретичні основи товарознавства», «Товарознавство продовольчих товарів з основами біотехнології».

Предметом навчальної дисципліни є методи аналізу та засоби, що забезпечують проведення контролю якості, специфіка та особливості їх застосування в практичній діяльності.

Метою навчальної дисципліни є набуття студентами теоретичних знань і практичних навичок щодо методів і засобів контролю якості товарів у сучасних економічних та екологічних умовах; формування у студентів творчого підходу під час вирішення питань у практичній діяльності.

Завдання навчальної дисципліни – навчити студентів класифікувати засоби контролю якості товарів; визначати особливості будови приладів для контролю якості товарів; використовувати технічні засоби для контролю якості товарів; вміти вибирати необхідний засіб для контролю якості товарів.

У результаті опанування навчальної дисципліни студенти повинні **знати**:

- лабораторне обладнання для контролю якості товарів;
- прилади та технічні засоби, які застосовуються під час досліджень якості;
- відмінні особливості різних фізико-хімічних та хімічних методів дослідження;

вміти:

- використовувати лабораторне обладнання, що застосовується для контролю якості товарів;

- застосовувати відповідний метод визначення якості товару у практичній діяльності;
- грамотно користуватися засобами контролю якості товарів;
- здійснювати контроль якості товарів під час транспортування і зберігання;
- творчо підходити до вирішення практичних завдань, пов'язаних із використанням засобів контролю якості товарів.

Модуль 1. Загальні положення з методів і засобів контролю якості, хроматографічні та електрохімічні методи

Тема 1. Загальні положення щодо методів і засобів контролю якості

Лекція 1.

План

1. Класифікація методів дослідження якості товарів.
2. Характеристика вимірювальних методів визначення якості товарів.
3. Поняття контролю якості товарів.

1. Класифікація методів дослідження якості товарів

Дослідження якості товарів – згідно ДСТУ 2925-94 – це сукупність операцій, яка складається з вибору номенклатури показників, що характеризують технічну досконалість якості оцінювання продукції, визначення цих показників і порівняння їх з базовими.

Для визначення якості товарів у товарознавстві використовують різноманітні методи дослідження. Всі методи за способом отримання інформації про той чи інший показник якості можна поділити на дві групи:

- методи з використанням об'єктивних способів вимірювання (вимірювальний, реєстраційний, розрахунковий та ін.);
- методи з використанням евристичних способів оцінки (органолептичний, експертний, соціологічний та ін.).

Вимірювальний метод – визначення значень показників якості продукції, який здійснюється на підставі даних, отриманих від технічних засобів вимірювань.

Розрахунковий – вивчення значень показників якості продукції, який здійснюється на підставі використання теоретичних і (чи) емпіричних залежностей показників якості продукції від її параметрів.

Реєстраційний – вивчення показників якості продукції, який здійснюють на підставі спостережень і підрахунку кількості певних подій, предметів або витрат.

Статистичний – оцінювання якості продукції, за яким значення показників якості продукції визначають, користуючись правилами математичної статистики.

Органолептичний – визначення значення показників якості продукції, який здійснюється на підставі аналізу сприйняття органами чуття.

Експертний – визначення значення показників якості продукції,

який здійснюється на підставі висновків, зроблених експертами.

Соціологічний метод – визначення значення показників якості продукції, який здійснюється на підставі збирання та аналізу думок фактичних або можливих її споживачів.

Комплексний – оцінювання якості продукції, який ґрунтується на використанні комплексних показників її якості.

Змішаний метод – оцінювання якості продукції товарів, який ґрунтується на одночасному використанні одиничних і комплексних показників її якості.

Диференційний метод – метод, який ґрунтується на використанні одиничних показників якості.

Об'єктивні умови сучасного виробництва все більше потребують надійних методів кількісної оцінки якості товарів, тобто виникла практична потреба у спеціальній галузі знань.

Кваліметрія – це галузь науки, предметом якої є методи кількісної оцінки якості продукції.

На певному етапі розвитку кваліметрія поділилася на теоретичну і прикладну.

Теоретична кваліметрія досліджує проблему якості у загальному вигляді, тобто вона абстрагується від конкретних об'єктів і вивчає загальні закономірності й математичні моделі, пов'язані з оцінкою якості. Об'єктом теоретичної кваліметрії є філософські й методологічні проблеми кількісної оцінки якості. Прикладна кваліметрія розробляє конкретні методики і математичні моделі для кількісної оцінки якості конкретних об'єктів.

Під кількісною оцінкою у кваліметрії розуміють функцію відношення показника якості досліджуваної продукції до показника якості продукції, прийнятої за еталон. При будь-якому кваліметричному аналізі спочатку треба встановити значення абсолютних показників, які характеризують певні властивості і виражаються певними одиницями. Потім слід встановити значення відносних показників, що являють собою відношення показників якості оцінюваної продукції до базових значень цих показників. І, нарешті, необхідно визначити комплексний показник, який може характеризувати декілька властивостей продукції.

Один з основних принципів, на яких базується кваліметрія, полягає в тому, що властивості, які характеризують якість досліджуваного об'єкта, являють собою не просто певну неупорядковану сукупність, а сукупність, упорядковану у вигляді багаторівневої ієрархічної структури – дерева властивостей.

У кваліметрії використовують диференціальні та комплексні методи оцінки якості.

Диференціальні методи ґрунтуються на використанні одиничних показників якості продукції, які характеризують прості властивості.

Комплексні методи базуються на використанні комплексних показників якості, що характеризують споживні властивості продукції в цілому.

Диференціальна оцінка полягає в порівнянні конкретних показників, які вимірюються в однакових одиницях.

Комплексна оцінка виходить з таких положень:

- порівнюються не конкретні властивості, а безрозмірні функції від цих властивостей;

- окремі корисні властивості, що порівнюються, мають не однакову значущість у загальній якості цієї продукції;

- враховується не вся сукупність властивостей, притаманних даній продукції, а лише ті, які зумовлюють її здатність задовольняти потреби людини відповідно до призначення.

Комплексний показник визначають як відношення якості досліджуваної продукції до якості еталона.

Особливості дослідження якості продовольчих товарів

Якщо розглядати дослідження якості продовольчих товарів, то можна відмітити, що до всіх товарів висуваються однакові вимоги, тому що вони споживаються і використовуються як їжа. Товар повинен мати відповідну харчову і біологічну цінність, відповідати гігієнічним вимогам, мати здатність до зберігання на певний проміжок часу та мати відповідні органолептичні властивості.

2. Характеристика вимірювальних методів визначення якості товарів

До вимірювальних методів визначення якості відносяться: фізичні, хімічні, фізико-хімічні методи.

Фізичні методи дослідження ґрунтуються на властивостях атомів і ядер атомів досліджуваної речовини.

Наприклад, у найбільш поширеному з фізичних методів – емісійному спектральному аналізі використовується відповідність між будовою атома і хвильовим складом (спектром) випромінювання елемента.

До фізичних методів відносяться мас-спектрометричний аналіз, оснований на ідентифікації елементів відповідно до їх маси за допомогою радіоактивних ізотопів.

За допомогою фізичних методів визначають густину, температуру плавлення, рН, пористість, міцність.

Хімічні методи базуються на протіканні хімічних реакцій, що супроводжуються помітним зовнішнім ефектом: утворенням осаду,

виділенням газу чи зміною забарвлення розчину досліджуваного об'єкта.

Так, кислотність продуктів визначається за реакцією нейтралізації (взаємодії кислоти і лугу); всі хімічні методи визначення вмісту цукрів у продуктових товарах базуються на здатності редукуючих цукрів вступати в окислювально-відновні реакції.

Фізико-хімічні методи базуються на взаємозв'язку між будь-яким фізичним параметром, який змінюється в процесі хімічної реакції. Наприклад, величина електродного потенціалу в потенціометрії, світлопоглинання у спектрометрії, заломлення світла в рефрактометрії. Існують певні залежності між величиною вимірювального фізичного параметру і концентрацією елементу (компоненту) в товарі.

Біохімічні методи базуються на вивченні змін формування якості в процесі зберігання товарів (інтенсивність дихання при зберіганні плодів), процеси дозрівання м'яса та риби та інші процеси, пов'язані з ферментативною активністю товарів.

Біологічні методи ґрунтуються на визначенні повноцінності продукту, перетравності поживних речовин, біологічної цінності, енергетичної цінності.

Товарознавчо-технологічні методи застосовуються для характеристики товарів, які проявляються в процесі використання продуктів до промислової або кулінарної переробки. Наприклад, м'ясні, рибні, плодоовочеві товари оцінюють за їх здатністю до довгого зберігання і переробки на консерви.

Особливості вимірювальних методів аналізу. Важливою характеристикою будь-якого вимірювального методу є його чутливість (межа виявлення), точність і правильність.

Чутливість (межа виявлення) – це мінімальна концентрація або граничне розведення речовини, яка може бути визначена даним методом.

Правильність – це близькість одержаного результату до істинного визначення.

Точність результату – це його відтворюваність, яка характеризується розсіюванням даних серії окремих вимірювань, проведених одним і тим же методом.

Розсіювання оцінюється стосовно середнього результату вимірювань. Аналіз вважається виконаним більш точно тоді, коли результати паралельних визначень менше відрізняються між собою, тобто коли більша відтворюваність показників. Висока точність визначень свідчить про відсутність значних випадкових і систематичних помилок.

Випадкові помилки можуть бути викликані недосконалістю наших органів чуття (зір, слух), а також зміною зовнішніх умов (температура, вологість повітря). Випадкові помилки при акуратній роботі зводяться до мінімуму.

Дати оцінку про правильність аналізу на основі високої точності можна лише у відсутності постійної систематичної помилки.

Систематичні помилки викликані недосконалістю приладу і неправильним вибором методу аналізу.

Помилки в кількісному аналізі поділяють на абсолютні та відносні.

Абсолютна помилка – це різниця між одержаним результатом та істинним значенням.

Наприклад, вміст білку у зерні пшениці по ГОСТУ – 12,5 % у результаті визначення одержали результати 15,0 %.

Абсолютна помилка (D) дорівнює:

$$D = 15,0 - 12,5 = 2,5 \%$$

Відношення абсолютної помилки до істинного значення називають *відносною* помилкою (D_0).

Наприклад,

$$D_0 = \frac{2,5}{12,5} = 0,2\%$$

3. Поняття контролю якості товарів.

Під контролем якості продукції або готового товару розуміють перевірку відповідності її кількісних і якісних характеристик вимогам нормативно-технічної документації, а також договорам і контрактам.

Залежно від поставленої мети і технічних особливостей проведення контроль буває: технічний, виробничий, вихідний, операційний, приймальний, інспекційний, суцільний, технічний, періодичний, руйнівний і неруйнівний.

Виробничий контроль може передбачати перевірку якості матеріалів, комплектуючих деталей, напівфабрикатів з метою своєчасного виявлення недоброякісної продукції і в такий спосіб попередити можливе зниження якості готових виробів.

При *суцільному контролі* визначається якість кожної одиниці продукції чи товару. Цей вид контролю проводиться при наявності у виробника застарілого виробничого обладнання, що не забезпечує необхідної якості товару, або коли в товарі абсолютно неприпустима наявність будь-яких дефектів.

Руйнівний контроль застосовується при визначенні смаку внутрішньої структури і виду харчових і непродовольчих товарів.

Наприклад, структури хлібобулочних виробів, при визначенні фізико-механічних властивостей тканин, шкіри тощо.

Неруйнівний контроль застосовується при визначенні показників зовнішнього вигляду товару, консистенції, прозорості, кольору.

Безумовно, що доцільніше використовувати при контролі якості товарів неруйнівний контроль, тому що це робить більш дешевим визначення якості товару. Однак для цього потрібно добре знати взаємозв'язки між зовнішніми і внутрішніми показниками якості конкретного товару.

Терміни і їх розуміння відносно контролю якості товарів викладені у ДСТУ № 3021-95 «Випробування і контроль якості продукції (терміни та визначення)».

У питаннях оцінки якості необхідно розпізнавати і такі поняття, як контроль якості та дослідження якості.

Контроль якості – це встановлення відповідності якості конкретної партії товару вимогам нормативної документації, а *дослідження якості* – це виявлення залежності якісних показників від різноманітних чинників (умов зберігання, технології виготовлення, якості сировини, особливостей пакування тощо). При дослідженні нерідко визначаються показники, що не застосовуються практикою контролю.

У торгівлі використовується приймальний, кількісний і якісний контроль, а при зберіганні і реалізації товарів – інспекційний. Як перший, так і другий можуть бути суцільними та вибірковими. Вибір виду контролю залежить від мети контролю і запланованої достовірності отримуваних результатів.

Вибірковий контроль якості товарів. При вибірковому контролі якість підконтрольної партії товару встановлюється за результатами оцінки якості однієї або кількох вибірок. Цей вид контролю кількості та якості товару проводиться при прийманні товарів від виробника або постачальника. Виконується він згідно з Інструкцією про порядок приймання продукції виробничо-технічного призначення і товарів народного споживання за якістю.

Вибіркою називається регламентована стандартом або контрактом кількість тарних одиниць продукції, відібраної з товарної партії. Підкреслимо, що у вибірку не входять пошкоджені тарні одиниці товару.

Якщо товар надається в не запакованому вигляді, то для дослідження відбирають точкові проби (виїмки).

Точковою пробою (виїмкою) називають встановлену стандартом кількість продукції, що відбирається із відповідного місця партії товару без відділення дефектних екземплярів.

Сукупність вибірок становить вихідний зразок партії товару. Якщо об'єм або маса вихідного зразка дуже велика, то з неї, згідно з методикою, регламентованою стандартами, виділяють середню пробу (зразок), який використовується для дослідження якості товару. Якщо ж об'єм або маса вихідного зразка невелика, то він виконує роль середньої проби (зразка), характеризуючи властивості всієї партії товару.

Частина середньої проби, що відбирається для проведення лабораторних досліджень, називається *лабораторним зразком* товару.

У зв'язку з тим, що якість усієї партії товару встановлюється за результатами дослідження якості середньої проби, достовірність якості партії майже повністю залежить від того, наскільки правдиво середній зразок відображає властивості всієї партії товару.

Тому відбір середньої проби (зразка) та окремих товарних одиниць для органолептичного і лабораторного дослідження якості товару повинен проводитися в чіткій відповідності до методик, регламентованих стандартами або іншими нормативно-технічними документами.

Організація контролю якості проводиться на державному рівні, на рівні підприємства та відомства.

На підприємствах є відділ технічного контролю (ВТК), робітники, які мають право самоконтролю та представники замовника, якщо це зумовлено контрактом на поставку великих підприємств.

ВТК проводить вхідний контроль сировини, що надходить, напівфабрикатів, комплектуючих виробів, операційний та приймальний контроль.

Відомчий контроль здійснюється міністерствами і відомствами. Органами цього контролю є інспекції з якості товару міністерств і відомств, які контролюють якість продукції і контроль діяльності підлеглих підприємств і організацій.

Державний контроль та нагляд за виконанням стандартів здійснюється відповідним органом Міністерства економічного розвитку і торгівлі, а саме, Департаментом технічного регулювання через відповідні структурні підрозділи.

Випробовування проводять в акредитованих лабораторіях Державних підприємств стандартизації, метрології та сертифікації, які діють в усіх областях України.

Контроль якості товарів у торгівлі здійснює Держінспекція з якості товарів, торгівлі та захисту прав споживачів. Здійснення

контролю пов'язано з метрологічним забезпеченням засобів вимірювання.

Ключові слова: методи дослідження, якість товарів, фізичні методи, фізико-хімічні методи, контроль якості, методи контролю якості.

Інформаційні джерела: 3, 4, 6, 7.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність поняття дослідження якості товарів.
2. Класифікація методів дослідження якості товарів з використанням об'єктивних способів вимірювання.
3. Сутність кваліметрії та її види.
4. Сутність хімічних методів аналізу якості товарів.
5. Характеристика фізичних методів дослідження якості товарів.

Лекція 2.

План

1. Класифікація засобів контролю якості.
2. Порядок відбору проб для досліджень та їх підготовка до виконання аналізів.
3. Оцінка достовірності результатів досліджень.

1. Класифікація засобів контролю якості

Згідно з державним стандартом України ДСТУ 3021-95 засіб контролю – це технічний пристрій, речовина і матеріал для проведення контролю.

Засоби контролю якості товарів можна класифікувати так:

1. Нормативна документація – державні стандарти України на товари («Технічні умови» та «Методи дослідження»).
2. Методики досліджень якості товарів, що описані в нормативній документації.
3. Загальне лабораторне обладнання.
4. Матеріали та лабораторний посуд.
5. Технічні пристрої загального призначення для проведення контролю якості товарів.
6. Лабораторні установки для хімічних визначень для контролю якості товарів.

2. Порядок відбору проб для досліджень та їх підготовка до виконання аналізів.

У лабораторіях якість сировини, напівфабрикатів і готових виробів оцінюється за результатами аналізу частини продукції, відібраної з партії. При цьому партією вважається будь-яка кількість продукції одного найменування, виготовленої підприємством за зміну. Добір проб сировини, напівфабрикатів і готових виробів, на які розроблена технічна документація, здійснюють, розкриваючи певну кількість транспортних одиниць упаковки, вказану в зазначених документах, і відбираючи частину продукції. Пробу, взятую з окремої одиниці упаковки, називають разовою.

Кількість продукції в разовій пробі з кожної одиниці упаковки має бути однаковою (рівновеликою). Разові проби з'єднують, перемішують і складають середню чи загальну пробу способом, описаним у ГОСТ, ДСТУ та інших документах. Середня проба повинна бути відібрана таким чином, щоб її склад відповідав усій партії. Якщо відсутні стандарти і технічні умови на сировину і напівфабрикати для добору середньої проби з невеликої партії продукції, розкривають всі одиниці упаковки, коли їх не більше п'яти. У більшій партії розкривають кожну другу або третю, але в цілому не менше п'яти.

Із середньої проби виділяють частини для органолептичної оцінки, визначення маси й лабораторного аналізу. Відібрані для аналізу проби упаковують у суху, чисту тару (скляні банки із щільно закритими кришками, металеві судки, целюфан, полімерну плівку тощо). Кожна проба повинна бути оснащена етикеткою з назвою продукту чи кулінарного виробу, зазначенням дати і часу добору проби, а також номеру стандарту або рецептури. Відібрані проби пломбують. При відбиранні проб складається акт.

Узяті для аналізу проби сировини, напівфабрикатів, страв, кулінарних і кондитерських виробів повинні бути негайно доставлені в лабораторію. У разі відсутності такої можливості їх варто зберігати в холодильнику і передати в лабораторію не пізніше ніж через 6 годин після добору.

Зразки сировини, напівфабрикатів, страв, кулінарних і кондитерських виробів, відібрані на підприємствах, розташованих далеко від лабораторії, можна здати на дослідження і після закінчення зазначених термінів за умови обов'язкового зберігання їх у холодильнику. Проби, що надійшли в лабораторію, реєструють у журналі, у якому записують порядковий номер проби, номер акта добору проб, дату добору і доставки проб, найменування підприємства, найменування проби, місце взяття проби, масу партії (кг, шт.), з якої відібрана проба, постачальника, номер накладної. У журналі зазначається, ким у лабораторію відібрана проба, кількість

порцій (маса або шт.), прізвище, ім'я та по батькові виробника, прізвища осіб, що здали і прийняли проби. У лабораторії проби необхідно підготувати до аналізу й досліджувати в день надходження.

Проби контролюють за органолептичними і фізико-хімічними показниками. Для фізико-хімічних досліджень частину проби перетворюють на однорідну масу, застосовуючи різні способи. Так, тверді, крихкі продукти (напівфабрикати, вироби) розтирають у ступці або подрібнюють на лабораторному млинку. Ступка повинна бути заповнена не більш ніж на 1/3 об'єму. Спочатку обережними ударами товчачки розбивають великі шматки, доводячи їх до розмірів горошини, потім круговими рухами повільно розтирають зразок, притискаючи товчачку до стінок ступки не дуже сильно. В міру зменшення розміру часток швидкість руху товчачки збільшують, слідкуючи за тим, щоб частки продукту не випадали зі ступки. Під час подрібнення частки проби періодично зачищають зі стінок ступки і товчачки шпателем, збирають до центру ступки і продовжують подрібнювати до одержання однорідної маси.

Пастоподібні продукти (напівфабрикати, вироби) розтирають у ступці, а продукти (напівфабрикати), вироби більш щільної консистенції пропускають крізь м'ясорубку.

Напівфабрикати і готові вироби з м'яса, м'ясопродуктів, птиці і риби двічі пропускають крізь ручну або електричну м'ясорубку. Сирі овочі подрібнюють на тертці. Проби кулінарних виробів і напівфабрикатів щільної консистенції багатокомпонентні за складом, доцільно гомогенізувати у подрібнювачі.

Подрібнювач тканин призначений для подрібнення в рідкому середовищі харчових продуктів тваринного і рослинного походження, тому при подрібненні деяких страв і напівфабрикатів у них додають певну кількість води. Прилад складається з корпусу, у який вмонтований електродвигун, що має на валу муфту з наконечником. Наконечник призначений для приєднання двигуна до приводу ножів, установлених на дні знімної посудини місткістю 800 см³. На валу приводу закріплені два ножі – різальний і змішувальний. Пробу масою не менше 200 г викладають у посудину, який встановлюють на корпус таким чином, щоб наконечник муфти ввійшов у гніздо приводу ножів, після цього посудину закривають кришкою і вмикають у мережу. Подрібнювання проби здійснюють при 4000 об/хв протягом 30 с, потім при 8000 об/хв протягом 30-60 с. Якщо після цього проба не стане однорідною, додатково подрібнюють ще протягом 1 хв.

Проби, підготовлені до аналізу будь-яким способом, ставлять у банку з притертою пробкою і беруть з неї частину для дослідження. Перед узяттям частини проби уміст банки ретельно перемішують.

Проби з вогких продуктів, напівфабрикатів, кулінарних і кондитерських виробів зберігають у холодильнику при температурі 4-8 °С не більше доби. Перед узяттям проби підігрівають у водяній бані при температурі 50-60 °С або на повітрі до 20 °С.

3. Оцінка достовірності результатів досліджень.

Для зменшення впливу випадкових помилок на результат аналізу, проводять не одне, а декілька паралельних визначень показника якості в даному товарі. Тому завданням дослідника, який проводить аналіз, є знаходження найімовірнішого значення величини, що визначається, і оцінка точності результату.

Припустимо, що в результаті проведення експертних досліджень одержано декілька значень процентного вмісту ($X_1; X_2; X_2; \dots; X_i; X_n$).

Середнє арифметичне значення (X_{cp}) визначається відношенням суми значень (X) ознаки об'єктів до кількості об'єктів (n):

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_i + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (1)$$

де n – число визначень, яке повинно бути ≥ 5 .

Середнє арифметичне характеризує середню величину показника, однак не враховує різноманітності за досліджуваними показниками. Заради цієї мети визначається середнє квадратичне відхилення та коефіцієнт варіації.

Середньоквадратичне відхилення показує відхилення вихідних даних від середнього значення:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{\bar{\alpha}})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

Якщо необхідно охарактеризувати ступінь залежності показника від його середнього значення, визначають коефіцієнт варіації.

$$V = \frac{S}{X_{\bar{\alpha}}} \times 100 \quad (3)$$

При визначенні достовірності результатів досліджень використовують помилку середньоарифметичної величини – m .

$$m = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Помилка середнього значення виражається в одиницях середньоарифметичного і пишеться $X_{cp} \pm m$.

Приклади оцінювання якості товарів методом математичної статистики:

Приклад № 1: Згідно 5-ти балової шкали оцінки якості, дегустатори оцінили смак шоколаду за такими оцінками: 5; 4; 3; 5; 4 бали

$$X_{cp} = \frac{5 + 4 + 3 + 5 + 4}{5} = \frac{21}{5} = 4,2.$$

Таблиця 1

Результати математично-статистичної обробки балової оцінки смаку шоколаду

X_i	$X_i - X_{cp}$	$(X_i - X_{cp})^2$	Стандартне відхилення S	Помилка вимірювання $m = \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коефіцієнт варіації V
5	$5 - 4,2 = 0,8$	0,64	$S = \sqrt{\frac{\sum X_i - X_{cp}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{2,8}{4}} = \sqrt{0,7} = 0,84$	$m = \frac{0,84}{2,23} = 0,38$	$V = \frac{S}{X_{cp}} \cdot 100 = \frac{0,84}{4,2} \cdot 100 = 20$
4	0,2	0,04			
3	1,2	1,44			
5	0,8	0,64			
4	0,2	0,04			
$X_{cp}=4,2$		$\sum X_i - X_{cp} = 2,8$			
$n = 5$					

Приклад № 2.

Фізико-хімічним методом визначили вміст білка в гречці, який становив: 13,4 %; 12,4 %; 10,4 %.

Результати математично-статистичної обробки фізико-хімічних досліджень гречки представлені в таблиці 5.

Таблиця 2

Результати математично-статистичної обробки фізико-хімічних досліджень гречки

X_i	$X_i - X_{cp}$	$(X_i - X_{cp})^2$	S	m	V
13,4	0,8	0,64	$S = \sqrt{\frac{5,52}{2}} = 1,66$	$m = \frac{1,66}{2,23} = 0,75$	$V = \frac{1,66}{12,6} \cdot 100 = 13,1$
12,4	0,2	0,04			
10,4	2,2	4,84			
12,6		$\sum 5,52$			

Якщо систематична помилка відсутня, то дуже важливо визначити, в яких межах. Мета більшості експериментів – встановити достовірну відмінність між результатами, які отримують в певних умовах. При оцінці достовірної різниці між результатами досліджень визначають нормоване відхилення, або критерій Стьюдента–Фішера за формулою:

$$t = \frac{X_{1cp} - X_{2cp}}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}},$$

$$m = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

де m – помилка середнього арифметичного показника;
 X_{cp} – середні арифметичні показники вибірки.

Достовірність відхилення перевіряють за критерієм Стьюдента–Фішера з використанням таблиць, визначивши перед цим число ступенів свободи $n' = n_1 + n_2 - 2$, де n – число дослідів.

У товарознавстві результати досліджень вважаються достовірними при $P < 0,05$ (P – довіряючий інтервал), тобто в тих випадках, коли вірогідність можливості розходжень більше 95 %.

Ймовірність такого припущення не може становити 100 % і характеризується визначеною довіряючою ймовірністю (надійністю) Pa . Межі для визначення довіряючої ймовірності називають *довіряючим інтервалом*.

Найчастіше (P) приймають рівним 0,90; 0,95; 0,99. Наприклад, якщо $P = 0,95$, це означає, що з 100 результатів лише 5 не вкладаються в межі довіряючого інтервалу.

У загальному випадку межа довіряючого інтервалу при визначеному коефіцієнті ймовірності (надійності) виражається рівнянням:

$$X = X_{cp} \pm \frac{t_2 \cdot S}{\sqrt{n}},$$

де t_2 – коефіцієнт Стьюдента.

$$\frac{t_2 \cdot S}{\sqrt{n}} = E_{\alpha}$$

– характеризує точність вимірювання, тобто точність приблизної рівності між середнім та істинним значенням $\bar{X} \approx \mu$.

Якщо $(\bar{X} - \mu) < E_{\alpha}$, тобто істинне значення величини, яка визначається, потрапляє в довіряючий інтервал, то можна стверджувати про відсутність систематичної помилки. Визначивши

значення $\overline{X}_1 \cdot \overline{X} \pm E_x \cdot S$ можна встановити точність і правильність аналізу.

Ключові слова: засобів контролю якості, разова проба, середня проба, подрібнювач тканин, середнє квадратичне відхилення, коефіцієнт варіації

Інформаційні джерела: 3, 4, 6, 7.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність поняття засіб контролю якості товарів.
2. Який алгоритм відбору проб зразків для контролю якості?
3. Документальне оформлення проб зразків, які направляються в лабораторію.
4. Сутність математично-статистичного методу оцінювання якості товарів.
5. Як можна визначити нормоване відхилення між результатами досліджень?

Тема 2. Загальне лабораторне обладнання та матеріали

Лекція 3.

План

1. Лабораторний посуд загального та спеціального призначення.
2. Мірний лабораторний посуд.
3. Реактиви: класифікація, приготування, концентрація, різновиди фіксаналів та індикаторів. Фільтрувальний папір.

1. Лабораторний посуд загального та спеціального призначення.

Лабораторний посуд залежно від призначення підрозділяють на три групи:

- загальний;
- спеціальний;
- мірний.

До лабораторного посуду *загального призначення* – відносяться пробірки, хімічні стакани, плоскодонні (круглі та конічні) колби, звичайні і ділильні лійки, холодильники і т. п.

Пробірки, що використовуються для проведення контролю якості товарів бувають звичайні і конічні. Вони нормуються за об'ємом, діаметром та висотою відповідно ГОСТ 10515-72.

Звичайні пробірки використовуються для проведення реакцій в малих об'ємах. Вміст пробірки при цьому повинен бути значно більший, ніж об'єм реакційної суміші (бажано 1/3 об'єму пробірки). Перемішування вмісту пробірки проводять утримуючи її між пальцями лівої руки і злегка постукуючи пальцем правої руки по її нижній частині. Ні в якому разі не слід закривати пробірку пальцями або пробкою і проводити перемішування шляхом струшування або перевертання. Якщо об'єм реакційної суміші, становить більше половини об'єму пробірки, перемішування слід проводити скляною паличкою. При необхідності нагріти розчин у пробірці, використовують гарячу водяну баню, оскільки при нагріванні пробірки над полум'ям горілки може пройти швидкий сплеск рідини. Конічні пробірки застосовуються для центрифугування.

Лабораторні стакани являють собою тонкостінні циліндри різної місткості. Вони діляться на низькі і високі, з носиком і без носика, різних розмірів і форм, які нормуються ГОСТом 10394-72.

Колби призначені для проведення аналітичних робіт і приготування різних препаратів. Бувають колби різного об'єму та форми (круглодонні, плоскодонні, конічні, грушевидні, гостродонні, з однією, двома і трьома горловинами).

Конічні колби (Ерленмейера) і хімічні стакани використовуються для приготування розчинів, проведення реакцій, фільтрування і т. п. Але колби більш зручні, ніж стакани та пробірки для проведення реакцій, бо дозволяють проводити інтенсивне перемішування без використання механічних мішалок.

Лійки застосовуються для переливання рідини і фільтрування. Вони можуть мати розміри у верхньому діаметрі: 35, 55, 70, 100, 150, 200, 250 і 300 мм. Для фільтрування слід використовувати лійки з довжиною, зрізаною під кутом трубкою. Якщо лійка дуже прилягає до горла посуду, в трубці можуть виникнути повітряні пробки, які заважають протіканню рідини. Це явище легко усунути, час від часу злегка піднімаючи лійку над горлом посуду.

Ділильні лійки призначені для розділення рідин, що не змішуються. Вони мають циліндричну або грушевидну форму і притертий кран у верхній частині відповідної трубки. Інколи ділильні воронки мають притерту скляну пробку.

Крапельні лійки відрізняються від ділильних тим, що вони більш тонкостінні, і в більшості випадків з довгим кінцем. Ці лійки застосовуються при багатьох роботах, коли речовина додається в реакційну масу невеликими порціями або по краплям. Тому вони майже завжди застосовуються у приладах.

Хімічні скляні холодильники використовуються для охолодження і конденсації пари. Для відведення конденсату від реакційної суміші і збору його в спеціальному прийомнику застосовують «прямі» холодильники Лібіха. Вони являють собою скляну трубку, яка знаходиться в скляній «сорочці з двома відростками» для входу і виходу води. Якщо експеримент передбачає повернення конденсату в реакційну суміш, використовують «обернені» холодильники, внутрішні частини яких виконані у вигляді трубки з шароподібними розширеннями або спіралі (холодильник Алліна). Користуючись холодильниками, слід пам'ятати, що прямий холодильник Лібіха можна застосовувати для конденсації парів з температурою не вище 150 °С, а кульковий холодильник Алліна слід встановлювати тільки у вертикальному положенні.

Посуд спеціального призначення використовується для однієї або декількох певних операцій, наприклад, ексикатори, колба К'ельдаля, колба Бунзена, воронка Бюхнера та інші.

Ексикатори – це посуд з товстого скла з притертою кришкою. Вони мають специфічну форму, яку розділяють на дві частини: верхня – циліндрична і нижня конусоподібна. Ексикатори застосовуються для повільного і рівномірного висушування, а також для зберігання речовин, які легко поглинають вологу після висушування або прокалювання. В нижній частині ексикатора розміщені різні речовини для поглинання вологи (CaCl_2 , P_2O_5 та інші), а у верхній на спеціальній фарфоровій вкладці встановлюють посуд з речовиною, що висушується. Для досягнення повної герметичності краї кришки додатково покривають спеціальною змазкою. Відкривати кришку слід повільно здвигаючи її в сторону.

Колба К'ельдаля виготовлена з тугоплавкого термостійкого скла, має грушевидну форму з довгим горлом. Використовують її в основному для визначення загального азоту в продуктових товарах.

До плоскодонних конічних колб відносяться також *колба Бунзена*, яка, маючи у верхній частині спеціальний відросток, з'єднується з вакуумним насосом і використовується для відсосу рідини (фільтрування) під вакуумом.

Воронка Бюхнера виготовлена з фарфору.

2. Мірний лабораторний посуд.

До мірного посуду відносяться мірні циліндри, стакани, мензурки, колби, а також піпетки і бюретки.

Мірні циліндричні, стакани і мензурки використовують для відмірювання потрібних об'ємів рідини.

Для вимірювання точних розчинів використовують *мірні колби*. Це круглі, плоскодонні колби з довгим горлом, на якому є кільцева мітка. На поверхні колби вказані їх місткість, яка може становити від 10 мл до 2 л.

Піпетки бувають градуйовані і не градуйовані. Градуйованими можна відміряти об'єми в межах їх вмісту. Не градуйовані являють собою трубку з однієї рискию зверху і призначені для відмірювання тільки одного певного об'єму (від 1 мл до 100 мл). При роботі з піпетками рекомендується дотримуватися таких правил:

- шкідливі і леткі речовини набирати в піпетку тільки за допомогою резинової груші,
- зливати набрану рідину, притуливши кінчик піпетки до стінок посуду.
- краплю, яка залишилася на кінчику, не витряхують, тому що градуювання піпетки проведено з урахування її об'єму.

В останній час застосовують автоматичні піпетки, розраховані на певний об'єм, що вказаний на піпетці.

Бюретки – це скляні градуйовані трубки з відтягнутим носиком, над яким знаходиться або припертий кран, або резинова трубка із зажимом. Частіше за все бюретки застосовуються для титрування розчинів. Важливо, щоб бюретка була закріплена чітко у вертикальному положенні. Щоб уникнути пазирів повітря, що виникають при заповненні бюретки, рідину слід налити вище «нуля», а потім опустити до потрібного рівня.

Крім скляного посуду, при проведенні фізико-хімічних аналізів, часто використовують фарфоровий посуд (ступки, чашки для випаровування, воронку Бюхнера та інші), також металічні інструменти і предмети (щипці, зажими для резинових трубок тощо).

Грамотна робота з будь-яким хімічним посудом передбачає декілька основних правил:

1. Використовувати тільки добре помитий і сухий посуд.
2. При підготовці до експерименту треба відібрати тільки посуд, необхідний для його проведення.
3. Використовувати посуд відповідно до його призначення.
4. Нагрівання проводити в посуді з відповідним маркуванням.
5. Мити посуд сразу після завершення роботи.

3. Реактиви: класифікація, приготування, концентрація, різновиди фіксаналів та індикаторів. Фільтрувальний папір.

Кожна лабораторія має певний запас реактивів. За призначенням вони діляться на дві групи: загальнозживані і спеціальні.

До I групи відносяться кислоти (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 та інші), луги (KOH , NaOH , NH_4OH та інші), неорганічні солі (хлориди та сульфати K , Na , NH_4 , Ca , Mg), деякі індикатори (фенолфталеїн, метиловий оранжевий та інші). До II групи відносяться спеціальні реактиви, які застосовуються для виконання лише певних видів робіт.

Залежно від ступеня очистки реактиви бувають чисті (ч), чисті для аналізу (ч.д.а.), хімічно-чисті (х.ч.) та особливої чистоти (ос.ч.). Для кожної категорії реактивів встановлений певний допустимий вміст домішок. При визначенні показників якості найчастіше використовуються реактиви з маркою «ч.д.а» та «х.ч.».

Зберігають реактиви у щільно закритих склянках з притертими пробками, але слід пам'ятати, що при зберіганні лугів притерті пробки можуть заклинити. Деякі реактиви потребують особливих умов зберігання: світлочутливі (йод, бром) – у склянках з темного скла; вогнебезпечні (ацетон, толуол) – в стороні від газових горілок; сильні окислювачі (марганцевокислий калій, H_2O_2) окремо від відновників; леткі з'єднання (HCl , ефіри) – під тягою.

Для проведення контролю якості товару застосовують велику кількість різних розчинів. Для точної концентрації розчинів застосовують таблиці густини розчинів.

У лабораторних дослідженнях часто застосовують насичені розчини. Насичений розчин – це розчин речовин з гранично можливою концентрацією при даній температурі.

Фіксонали застосовуються для приготування точних розчинів різних речовин (кислот, лугів і солей). *Фіксонали* – це раніше приготовані і запаяні в ампулах точно відважені кількості реактиву, необхідного для приготування 1 л 0,1N або 0,01N розчину. Вони продаються в коробках по 10 ампул. На ампулі вказано назву речовини, а також вкладена інструкція з приготування розчину.

Фіксонали використовують тоді, коли потрібно швидко приготувати точний розчин, а також вони особливо зручні в мало обладнаних лабораторіях і польових умовах.

Індикаторами називають речовини, які застосовують для визначення кінця реакції. Момент закінчення реакції визначається за зміною кольору (наприклад, метилового оранжевого), за зникненням або появленню кольору (наприклад, фенолфталеїн). Потрібно точно дотримуватися методики застосування індикатора і не замінювати іншим. Готують індикатори у вигляді розбавлених водних, спиртоводних або спиртових розчинів.

Для визначення реакції розчинів застосовується також фільтрувальний папір, який просякнутий відповідним індикатором.

У всіх випадках при визначенні реакції розчину за допомогою індикаторного паперу не слід опускати його в розчин. Треба взяти краплю розчину і нанести на індикаторний папір.

Для титрування темно-зафарбованих рідин, коли важко помітити момент зміни кольору звичайного індикатора, застосовують титрувальні палочки і спеціальні колби з відвідними трубками, в яких зручно спостерігати тонкий шар титруємої рідини

Фільтрування – це механічне розділення твердих і рідких компонентів сумішей. Є багато різних фільтруючих матеріалів, обладнань для фільтрування і способів його здійснення. Розрізняють фільтрування через паперові фільтри та фільтрування під вакуумом.

Паперові фільтри бувають звичайні й обеззолені. Також фільтри розрізняються по щільності, яку можна встановити за кольором паперової смужки на пачці з фільтрами. Рожева – швидко фільтруючий фільтр з діаметром пор 10 мкм; біла – середньопроникливий фільтр з діаметром пор 3 мкм; синя – щільний з діаметром 1–2,5 мкм, жовтою стрічкою оклеюють пачки з обезжиреними фільтрами. Недолік фільтрування через паперові фільтри – повільне протікання процесу.

Фільтрування через паперові фільтри.

Фільтр розміщують у лійці таким чином, щоб край його не доходив до краю лійки приблизно на 3–5 мм. Фільтр потрібного розміру може бути вирізаний з фільтрувального паперу, але частіше користуються стандартним фільтром з урахуванням розмірів скляних лійок.

Фільтрування під вакуумом.

Для фільтрування під вакуумом складають нескладну установку, до якої входить колба Бунзена, лійка Бюхнера, вакуумний насос і склянка. До колби підбирають гумову трубку з отвором, який відповідає діаметру лійки, і з'єднують з вакуумним насосом. У фарфорову лійку вкладають паперовий фільтр, який перед початком роботи, як і при звичайному фільтруванні, змочують розчином.

Як правило, відфільтрований осад багаторазово промивають водою (або іншим розчином).

Ключові слова: пробірки, лійки, колби, ексікатори, піпетки, бюретки, фіксонали, фільтрування.

Інформаційні джерела: 3, 4, 6, 7.

Питання для самоконтролю знань

1. Правила безпеки під час роботи в лабораторіях.

2. Характеристика лабораторного посуду загального призначення.
3. Ексікатори: будова, застосування, порядок використання.
4. Характеристика мірного лабораторного посуду.
5. Фіксонали: поняття, застосування.
6. Класифікація фільтрувального паперу.

Лекція 4.

План

1. Апарати для дистиляції, бідистиляції та демінералізації води. Сушильні шафи. Центрифуги. Ваги.
2. Прилади для вимірювання температури.
3. Обладнання для нагрівання та прокалювання.

1. Апарати для дистиляції, бідистиляції та демінералізації води. Сушильні шафи. Центрифуги. Ваги.

Водопровідна вода вміщує багато різних домішок, зокрема солей лужних металів, тому її не можна застосовувати для приготування особливо точних розчинів.

Очистку води від різних домішок проводять перегонкою (дистиляцією) або демінералізацією за допомогою іонітових фільтрів.

Така вода потрібна для приготування розчинів, ополіскування посуду після миття і т. п.

Дистильованою називають воду, яку одержують шляхом перегонки водопровідної води (воду перетворюють у пар і конденсують). Така вода майже не містить неорганічних і органічних речовин.

Одержання дистильованої води

Для одержання дистильованої води в лабораторіях застосовуються установки різної потужності залежно від потреб.

Найпростіший прилад складається з колби, наповненої водою, яка нагрівається, з'єднується зі скляним холодильником, відвідною трубкою та прийомною колбою.

Найчастіше в лабораторіях застосовують автоматичний електричний перегінний куб ПК-2 (схема апарата показана на рис. 1). Прилад складається з камери випаровування з вмонтованим дном, електронагрівача, конденсатора пару і установки для автоматичного наповнення камери водою або урівнювача. Надлишок води виливається через гумову трубку надіту на ніпель. Через ніпель по гумовій трубці вода з водопроводу безперервно надходить в сорочку конденсатора, де вона підігрівається і далі через вирівнювач потрапляє в камеру.

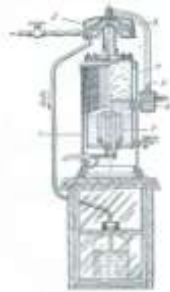


Рис. 1. – Принципова схема перегінного кубу ПК-2 для одержання дистильованої води

Пари води через патрубок поступають в конденсатор, і конденсат, який виник, стікає через ніпель по резиновій трубці в приймальник для дистильованої води. Для уникнення підвищеного тиску пару в конденсаторі в корпусі останнього зроблено отвір для виходу надлишкового пару. Прилад включають в електричну мережу.

За допомогою такого куба можна одержати 4–5 літрів води за годину.

Існує більш доскональний перегінний апарат Д-1, який відрізняється від апарата ПК-2 конструкцією нагрівального елемента і вирівнювачем.

Дистильована вода вміщує домішки мінеральних речовин, аміак, вуглекислий газ, тому якщо потрібна особливо чиста вода, її повторно переганяють і одержують бідистилат.

Для одержання бідистилату застосовують спеціальні установки (рис. 2).

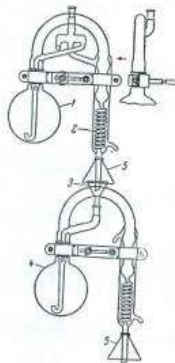


Рис. 2. – Установка для одержання бідистилату

Колбу (1) вмістом 1,5 л нагрівають за допомогою електричного струму або газової горілки. Вода в колбу поступає постійно з сорочки

холодильника (2). Подачу води слід відрегулювати так, щоб компенсувати воду, яка випаровується. Колба при цьому повинна бути заповнена приблизно на 2/3. Сконденсована вода з холодильника стікає через лійку (3) в колбу (4).

Для попередження потрапляння забруднень над лійкою (3) закріплюють захисну лійку (5), яка має дещо більший діаметр, ніж лійка (3).

Коли в колбі (4) накопичується близько 1 л дистильованої води, починають нагрів цієї колби, збирають бідистилят у спеціальний прийомник.

Бідистилят потрібний тільки для особливо точних аналітичних робіт.

Одержання демінералізованої води

За своєю якістю демінералізована вода не поступається дистильованій і подібна бідистиляту, вона зовсім вільна від мінеральних домішок, але може вміщувати незначні кількості органічних домішок.

Для одержання демінералізованої води застосовують іонітові фільтри. Дія їх базується на здатності деяких речовин вибірково зв'язувати катіони або аніони солей. Водопровідну воду спочатку пропускають через катіоніт, який зв'язує тільки катіони. В результаті одержується вода, яка має кислу реакцію. Далі цю воду пропускають через аніоніт, який зв'язує тільки аніони. Вода, яка пропущена через два іоніти, називається демінералізованою.

Для одержання демінералізованої води можна змонтувати установку, яка дозволить одержувати по 20-25 л/год. Установка (рис. 3) складається з двох трубок (колонок) висотою 70 см і діаметром близько 5 см. Колонки можуть бути скляними, кварцовими, а ще краще з прозорого пластика, наприклад, з плексигласу. В колонку поміщають 550 г іоннообмінних смол; в одну поміщають катіоніт (у H^+ формі), а в другу – аніоніт (в OH^- формі).

У пробірці колонки з катіонітом є трубка, яку гумовим шлангом з'єднують з водопровідним краном. Воду, яка пройшла катіоніт направляють в другу колонку з аніонітом, протікання води через колонки повинно бути не більше $450 \text{ см}^3/\text{хв}$.

У перших порціях води, пропущеної через катіоніт, необхідно встановити кислотність. Пробу води відбирають через триходовий кран, який з'єднує колонки. Попередній аналіз кислотності води необхідний для наступного контролю якості демінералізованої води.

Фільтри через деякий час роботи перестають діяти, такі фільтри замінюють новими або регенерують.

Сушильні шафи – це різновид термічного обладнання з температурою нагрівання до 500 градусів. У сучасних лабораторіях доводиться проводити дослідження різних речовин і матеріалів, при яких необхідно змінити вологість і висушити зразок. Для таких цілей застосовуються прилади для нагрівання і сушіння матеріалів. По конструкції сушильні шафи представляють прилади з електричним нагріванням робочого простору всередині і регулятором температури нагріву.

Для того щоб температура рівномірно розподілялася по всьому об'єму робочої області, випускають шафи з природною і примусовою вентиляцією. У першому випадку повітря витягується безпосередньо у вентиляційний канал, у другому – переміщується всередині камери.

Лабораторні сушильні шафи представляють собою електричні печі для дезінфекції, стерилізації, підігріву медичних інструментів, скляного та металевого посуду, матеріалів.

При проведенні різних досліджень дуже часто потрібно витримувати постійну температуру протягом тривалого часу. Тому кожна сушильна шафа оснащена регулятором температури для її підтримки в певному діапазоні.

Електричні лабораторні печі випускаються в Росії з середини минулого століття. За цей час налагоджено масове виробництво сушильних шаф, які знайшли застосування в багатьох галузях промисловості. Найбільш затребуваними стали моделі серії ШС і СНОЛ. Сучасна сушильна шафа ШС використовується для обробки медичних інструментів, лабораторного посуду та зразків матеріалів для досліджень. В шафах цього модельного ряду передбачена природна або примусова вентиляція. При першому варіанті діапазон температур становить 50-200 градусів, при другому – від 50 до 350. Для візуального спостереження за робочим процесом передбачена цифрова індикація температур. Така шафа широко використовується при проведенні лабораторних досліджень. Об'єм камери становить 80 літрів.

Не менш затребуваним у різних виробничих сферах є шафа сушильна СНОЛ. Серія представлена декількома моделями, що дозволяє вибрати потрібний температурний режим (від 50 до 500 градусів) і об'єм робочої камери (42-67 літрів). Сушильні шафи СНОЛ відрізняються високою точністю підтримуваних температур. У цій серії передбачено наявність датчика автоматичного відключення при перегріві.

Центрифуги та центрифугування

Центрифугування застосовується для розділення сумішей, які складаються з компонентів, що мають різну відносну густину, при

умові, що один з компонентів суміші – рідина. Воно може замінити процес фільтрування.

Центрифугування дозволяє відділити окремі речовини, які забивають пори паперового фільтру, речовини, які псуються при контакті з фільтром, а також коли не бажана адсорбція речовин на фільтрі. В основі цього методу лежить послідовне відокремлення частин з більшою питомою вагою, при цьому застосовують низькі швидкості центрифугування, при підвищених швидкостях центрифугування вдається відділити найбільш дрібні частинки.

Центрифуги бувають різних конструкцій (пробірочні, ультрацентрифуги) та розмірів. Головне для безпечної роботи є урівноваження пробірок. При виникненні вібрації та появи шуму необхідно терміново зупинити центрифугу.

Застосовується центрифуга для контролю якості деяких продовольчих товарів, зокрема вмісту жиру в молоці

З цією метою застосовують центрифугу молочну з нержавіючої сталі, яка зверху закривається кришкою з органічного скла. В середині камери знаходиться диск з гніздами для 24 стаканів, в які симетрично вставляються жироміри. Диск приводиться в рух електродвигуном, який включається тільки після закриття центрифуги. З відкритою кришкою пуск електродвигуна неможливий. Коли час, на який встановлено реле, проходить, центрифуга автоматично відключається. Для прискорення зупинки диску після відключення реле часу нажимають на кнопку «тормоз» і тримають до повної зупинки диска. Кришку камери слід відкрити тільки після повної зупинки диску.

Ваги

Залежно від того, з якою точністю може бути проведено зважування, ваги розділяють на такі групи:

- для грубого зважування (точність 1 г);
- для точного зважування (точність 0,01 г);
- аналітичні, які поділяються на звичайні (до 0,0001 – 0,0002 г), напівмікрохімічні (до 0,00001 – 0,00002 г), мікрохімічні (до 0,000001 г) та ультрамікрохімічні (до 10^{-9} г);
- спеціальні (пробірочні, квадратні, гідростатичні та інші).

Найбільш розповсюджені ваги для точного зважування і аналітичні. В останній час при проведенні контролю якості товарів застосовують електронні ваги.

При проведенні точного зважування треба дотримуватися наступних правил:

- ваги повинні стояти на певній відстані від нагрівальних приладів і прямих сонячних променів;
- перед початком роботи перевіряють правильність вагів;

- при зважуванні на ліву чашку поміщають речовину, яку треба зважити, на праву – різноваги;
- різноваги з футляру беруть тільки за допомогою щипців;
- сипучі речовини набирають зі склянок за допомогою шпателя;
- зважування проводять в попередньо відтареному посуді (бюксах, стаканчиках тощо);
- гігроскопічні та леткі речовини зважують тільки в закритій тарі;
- якщо ваги мають футляр, то в момент зважування його дверцята повинні бути закриті.

Гідростатичні ваги застосовують для визначення об'ємної маси тіл неправильної геометричної форми для контролю якості будівельних матеріалів.

2. Прилади для вимірювання температури.

Температуру вимірюють за допомогою термометрів. Термометри, які вимірюють температуру вище 300°C, називаються *пірометрами*.

За принципом дії термометри можуть бути:

1. Дилатометричні – принцип дії яких базується на зміні об'єму робочого тіла (в основному рідини) зі зміною температури.

2. Манометричні – принцип їх дії базується на вимірюванні тиску, що міняється зі зміною температури.

3. Електричні:

- термометри опору (болometri);
- термоелектричні пірометри (термопари);
- термістори (напівпровідники).

4. Оптичні:

- раднаційні пірометри;
- оптичні пірометри.

5. Термотехнічні. Температуру в цих термометрах вимірюють за допомогою речовин, що при зміні температури змінюють колір.

У лабораторії частіше всього застосовують дилатометричні термометри. Вони складаються із скляної трубки з капіляром в середині та з резервуара, який заповнений різними рідинами (ртуть, етиловий спирт, толуол, пентан).

3. Обладнання для нагрівання та прокалювання.

Однією з важливих операцій, що проводяться в лабораторії, є нагрівання і як один з його видів – проколювання.

Нагрівальні прилади, які використовуються залежно від мети застосування, розділяються на:

- електричні;
- газові;
- рідинні.

Електронагрівні прилади – це плити, печі, бані, сушильні шафи. Ці прилади мають цінність в лабораторіях, де відсутній природний газ.

Електричні плити бувають різного розміру, круглі або прямокутні з відкритою або закритою спіраллю.

Водяні бані мають автоматичне регулювання температури води і підтримання її на певному рівні в межах 30-100 °С. Пристрій для регулювання температури складається з контактного термометру, який можна налаштувати на будь-яку температуру в указаних межах. Цей термометр знаходиться у футлярі, нижньою частиною він проходить через кришку бані і опускається у воду, де знаходиться регулююче температуру реле.

Піщані бані – нагадують електричні плити з бортом. Вони застосовуються для нагрівання різних речовин до температури вище 100 °С. Нагрівачим середовищем піщаної бані є кварцовий дрібний очищений пісок. Посудину з речовиною ставлять на пісок так, щоб він не торкався дном кераміки. Переваги піщаної бані в тому, що вона є постійну температуру нагрівання. Недоліки – неможливість одержання високої t° (не вище 400 °С) і повільне розігрівання піску.

Повітряні бані – служать для нагрівання рідин, температура яких вище 100 °С. Максимальна температура близько 250°.

Муфельні печі – застосовуються для прокалювання, плавки та в інших випадках, коли необхідний нагрів до високої температури.

Піч являє собою муфель з вогнетривкого матеріалу з намотаним на ньому дротом, розміщеним у металевому корпусі. Простір між стінками корпусу і муфелем заповнений теплоізоляційним матеріалом.

Під муфелем у піч вмонтований реостат. Ручка движка реостату виведена на зовні або має автоматичний регулятор і сигнальні лампочки (зелена – піч включена, червона – піч виключена).

У муфельних печах можна досягти $t^{\circ}= 1\ 000 - 1\ 200$ °С. На задній стінці печі є виведена термопара, що дозволяє вимірювати температуру в будь-якому місці. Піч потрібно включати повільно, під піч треба класти товстий лист азбесту або металеву плиту. Під час роботи муфельної печі дверцята муфеля повинні бути обов'язково щільно закриті.

Тигельні і шахтні печі є різновидом муфельних печей, але вони мають форму у вигляді тигля або шахти.

До електронагрівальних приладів відносяться також колбонагрівачі з конусним поглибленням в середині, колби з прямим електронагрівом та сушильні шафи, які застосовуються в товарознавстві для визначення масової частки вологи.

Газові нагрівальні прилади

Газові горілки – найбільш розповсюджені в лабораторіях. Вони бувають різних типів, з яких найбільш розповсюджені газові горілки Теклю. Користуючись горілками, слід знати, що температура полум'я неоднакова в різних частинах.

Для запалення горілки спочатку закривають доступ повітря і відкривають газовий кран, підпалюють і потім регулюють надходження повітря. Якщо не придержуватись цього порядку, можливий «проскок» полум'я. В такому випадку негайно закривають газовий кран і після того як горілка остигне, підпалюють знову.

У лабораторіях зустрічаються кільцеві газові горілки, настільні газові плити, газові стінні водонагрівачі.

Рідинні горілки бувають спиртові, бензинові та керосинові.

Ключові слова: дистильована вода, сушильні шафи, центрифуги, ваги, термометри, водяні бані, муфельні печі, газові горілки.

Інформаційні джерела: 3, 4, 6, 7.

Питання для самоконтролю знань

1. Лабораторне обладнання для зважування.
2. Класифікація ваг за точністю зважування.
3. Правила техніки безпеки під час центрифугування.
4. Класифікація приладів для вимірювання температури за принципом дії.
5. Класифікація і характеристика приладів для нагрівання та прокалювання.

Тема 3. Хроматографічні методи аналізу

Лекція 5

План

1. Основні принципи і класифікація хроматографічних методів.
2. Характеристика хроматографічних методів аналізу.
3. Застосування хроматографічного методу аналізу.

1. Основні принципи і класифікація хроматографічних методів.

У практиці біотехнологічних досліджень значно поширилися хроматографічні методи контролю якості, що дає змогу робити якісний і кількісний аналіз складних речовин продовольчих товарів.

Хроматографія – це метод розділення, виявлення і визначення речовин; ґрунтується на різній швидкості руху концентраційних зон досліджуваних компонентів, які переміщуються в потоці рухомої фази (елюенту) вздовж шару нерухомої фази, причому досліджувані сполуки розділяються між обома фазами.

Нерухома фаза – це сорбент з розвиненою поверхнею, а рухома – потік газу або рідини, яка фільтрується через шар сорбенту. Процес вимивання називається елююванням, розчинник або газ для вимивання – елюент.

Значення основних термінів і понять, які використовуються в хроматографії.

Адсорбент – речовина, що приєднує до своєї поверхні молекули інших речовин. Адсорбентами можуть бути: активоване вугілля, окис алюмінію, глина, окис кремнію.

Адсорбція – це самовільний процес концентрування одного з компонентів гетерогенної системи на поверхні розділу фаз. Вона спостерігається на межі розділу рідина – газ, тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина, рідина – рідина (рідини, що не змішуються).

Абсорбція – процес поглинання речовиною випромінювання або іншої речовини.

Хроматографічний метод аналізу вперше був винайдений і використаний російським ботаніком М.С. Цветом (1903) з метою розділення і дослідження хлорофілів та інших рослинних пігментів. Розділення пігментів М.С. Цвет проводив у скляній колонці (трубці), наповненій сухим твердим адсорбентом – карбонатом кальцію (CaCO_3). Першим етапом досліду була екстракція пігментів з рослинних матеріалів органічним розчинником.

Екстракція – процес селективного переведення речовин з однієї рідкої фази (як правило, водної) в іншу рідку – органічну фазу, що не змішуються між собою.

Хроматографічний метод є одним із методів розділення складних сумішей різних товарів на окремі компоненти.

Залежно від механізму розділення сумішей розрізняють: адсорбційну, розподільчу, осадкову та іонообмінну хроматографію.

Класифікують хроматографічний метод також за апаратурним оформленням, способом проведення процесу розділення та агрегатним стану рухомої і нерухомої фаз.

Хроматографію можна класифікувати за такими ознаками:

- агрегатним станом рухомої фази (газова – ГХ і рідина хроматографія – РХ);
- агрегатним станом нерухомої фази (тверді речовини і рідини) – газотвердофазні і газорідинні;
- механізмом розділення (розподільча, адсорбційна, іонообмінна, осадкова та інші);
- апаратним оформленням (колоночна, паперова, тонкошарова, капілярна, газова);
- способом проведення процесу розділення (фронтальна, проявочна).

Хроматографічний якісний аналіз ґрунтується на ідентифікації окремих піків (компоненти ідентифікують за часом утримання). Для цього використовують внутрішній стандарт (еталонний розчин).

Хроматографічний кількісний аналіз – ґрунтується на тому, що при постійній температурі колонки, швидкості потоку, виконанні інших умов, площа кожного піка або його висота пропорційна концентрації речовини.

Для проведення газової хроматографії використовують газові хроматографи різних моделей.

Основна маса продуктових товарів не має летючості, але після переведення їх в леткі продукти і використовуючи газовий хроматограф можна розділити на складові частини.

Для вимірювання і запису підсиленого сигналу детектора в хроматографах застосовуються високочутливі реєстраційні прилади – потенціометри (мілівольтметри).

Вітчизняна промисловість випускає хроматографи: ХЛ-4; ХЛ-69; Цвет-100; ХЛМ-8М, Луч та інші.

2. Характеристика хроматографічних методів аналізу.

Розподільча хроматографія ґрунтується на різниці у величинах коефіцієнтів розподілу окремих компонентів сумішей між двома розчинниками, які не змішуються.

Розподільча хроматографія може бути проведена: на колонці – колоночна хроматографія, на папері – паперова хроматографія, в тонкому шарі адсорбента – тонкошарова хроматографія, на установці для газорідинної хроматографії – газорідинна хроматографія.

Сутність *паперової розподільчої хроматографії* в наступному.

На смужку хроматографічного паперу наносять краплю досліджуваної речовини. Кінчик смужки занурюють у розчин.

Під дією капілярних сил розчинник піднімається вверх і захоплює досліджувану речовину. Складові частини речовини, маючи

різну сорбційну здатність, рухаються з різною швидкістю, що і призводить до їх поступового розділення.

Тонкошарова хроматографія

Розділення проводять на пластинках, покритих тонким шаром адсорбенту (Al_2O_3 , силікагелю), який утримує нерухомий розчинник. Нижній край пластинки з нанесеною на неї пробою опускають в рухомий розчинник.

Газорідинна розподільча хроматографія застосовується для аналізу газів і рідин. Розподіл відбувається між газоподібною і рідкою фазами.

Нерухома фаза – високо кипляча рідина, нанесена на твердий, інертний носій.

Рухома фаза – газ носій, в якому міститься аналізована суміш.

При пропусканні газу-носія через колонку, протікають багаточисельні процеси розчинення і виділення газу в рідкій плівці.

Розподілення суміші визначається коефіцієнтом розподілу аналізованих речовин між фазами. Методика виконання аналізу така ж, як і в адсорбційній хроматографії. Розділ суміші є чіткішим, ніж у випадку адсорбційної газової хроматографії.

Осадкова хроматографія базується на різній розчинності осадів. Хроматограми можуть бути одержані на колонці, на папері, в тонкому шарі сорбента. Колонка, наповнена носієм, обробленим розчином осаджувача, може бути суха і мокра.

Через колонку пропускають суміш двох або більше речовин, які реагують з осаджувачем і утворюють відповідні осадки. У верхній зоні колонки утворюється осадок з найменшою розчинністю, а в нижній – осадок з найбільшою розчинністю. Ці зони можуть бути послідовно виміряні з колонки розчинником, у результаті чого суміш розділиться.

Іонообмінна хроматографія (адсорбція іонів)

Поряд з адсорбцією молекул часто спостерігається адсорбція іонів, що знаходяться в розчині. При однаковій зарядженості (наприклад Na^+ та Ca^{2+}) краще адсорбують іони з більшим радіусом. Часто іонна адсорбція супроводжується іонним обміном. При цьому тверда фаза поглинає іони, які містяться в розчині та виділяє еквівалентну кількість інших катіонів і аніонів. Основним показником іонітів є їх обмінна ємність, яка буває статистична і динамічна. *Статистична* – це число мікроеквівалентів іонів, які поглинаються одним грамом сухого іоніту, *динамічна* – число мікроеквівалентів іонів, які поглинаються 1 л іоніту до проходження іонів у фільтрат.

Іонообмінна хроматографія проводиться у скляних колонках діаметром 3,0–3,5 см і довжиною 60–80 см. Колонки заповнюються

іонообмінними смолами. Як катіони використовують КУ-1, КУ-2, СДВ-3, КБ-4 та ін., як аніоніти – АН-1, АЕ-2Ф та ін.

Кількісний і якісний аналіз сумішей

Кількісний аналіз на сучасних хроматографах здійснюється автоматично за допомогою електронних інтеграторів (системних блоків), які самі розраховують площі піків і далі концентрацію кожного компоненту.

Частіше всього застосовують:

1. Визначення коефіцієнту розподілу.
2. Спосіб «свідків» (користуються стандартами речовинами, з яких імовірно складається суміш).
3. Порівняння інтенсивності окрасу плями досліджуваної суміші з плямою «свідка» відомої концентрації.
4. Оцінка концентрації за площею плями.
5. Для точних вимірювань користуються методом елюювання. Плями з хроматограм вирізають, елюють відповідним розчинником, а густину окрасу визначають фотоелектроколометрично.
6. Метод калібрувального графіка.

7. Для визначення складу сумішей методом газової хроматографії користуються часом утримання і об'ємом утримання. Час утримання (t) – час від моменту введення зразка до виходу піку, а об'єм утримання (V) – це об'єм газу носія, який проходить за цей час через колонку. Після розгонки сумішей на хроматограмі знаходять $t(V)$ для кожного компоненту й ідентифікують ці дані з табличними або з даними на хроматограмі «свідків» і визначають якісний склад досліджуваної суміші.

Кількісний склад (концентрацію) визначають за висотою піку, а частіше – за площею. Площу можна визначити планіметром, або розрахунковим шляхом.

Кількісний аналіз на сучасних хроматографах проводять автоматично за допомогою електронних інтеграторів, які вимірюють на хроматограмі площі піків, розраховують з урахуванням розподільчих коефіцієнтів концентрацію кожного компоненту і представляють показники на дисплеї.

3. Застосування хроматографічного методу аналізу

Частіше всього застосовують:

1. Визначення хімічного складу багатьох харчових продуктів (води, спиртів, альдегідів, ароматичних речовин, вищих жирних кислот).
2. Кількісний і якісний аналіз амінокислот.
3. Розподілення і аналіз барвників.

4. Очистка цукрових концентратів за допомогою іонообмінної хроматографії.
5. Виділення і очистка вітамінів, антибіотиків, білків, металів.
6. Встановлення залишкових кількостей ядохімікатів, пестицидів у зерноборощняних товарах, в овочах і плодах.
7. При дослідженні різних пливчастих і пакувальних матеріалів.
8. Аналіз жирно-кислотного складу продуктів (рибний, м'ясний, молочний жир).
9. Визначення летких жирних кислот (оцтова, пропіонова, масляна, валеріанова).
10. Аналіз аромату продуктів, які мають специфічний смак і присутні в дуже малих кількостях – 0,01–0,00001 % (триметиламінооксид, що міститься в рибі).
11. Визначення фенольного залишку копчених продуктів, які мають значення для смакових та ароматичних властивостей копчених продуктів.
12. Визначення складових цукрів (альдолази, кетози, фруктози).

Ключові слова: хроматографія, нерухома фаза, абсорбція, адсорбція, адсорбент, екстракція.

Інформаційні джерела: 3, 4, 10, 11,12.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність методу хроматографічного аналізу.
2. За якими ознаками класифікують хроматографічні методи?
3. В чому сутність осадкової хроматографії?
4. В чому сутність паперової розподільчої хроматографії?
5. Сфера застосування хроматографічного методу аналізу.

Лекція 6.

План

1. Адсорбційна хроматографія на колонках.
2. Газовий хроматограф: будова, принцип роботи.

1. Адсорбційна хроматографія на колонках.

Адсорбційна хроматографія поділяється на рідинну і газову.

У *рідинній хроматографії* процес розділення проходить в хроматографічній колонці, яка заповнена адсорбентом (наприклад, окисом алюмінію, окисом магнію, окисом кальцію, вуглекислим кальцієм, які являються нерухомою фазою).

Колонками називають заповнені сорбентом трубки, через які пропускається суміш, що досліджується, в потоці розчинника. Форма, розміри і матеріал колонки можуть бути різними залежно від поставлених задач. В основному використовують скляні циліндричні трубки (типу бюреток) діаметром близько 1 см і висотою до 30-40 см, що має у верхній частині розширення, а в нижній – капілярний відросток з краном.

При заповненні колонки важливо, щоб в шарі сорбенту не було пустот і пазирів. Заповнену колонку промивають розчинником, слідкуючи за тим, щоб над сорбентом був завжди шар розчинника.

Проходячи з розчинником, суміш розділяють на компоненти. Компоненти, що мають меншу спорідненість сорбенту, рухаються скоріше, а які мають більшу спорідненість – рухаються повільніше.

Витікаючи з колонки, фракції можуть аналізуватися або в потоці, або окремими порціями (фракційний спосіб). Для ідентифікації використовують ряд методів: фотоколориметрію, рефрактометрію та інші.

На ефективність розділення впливають матеріал і розміри колонки, якість її заповнення сорбентом, температура, розмір і форма частинок сорбенту, швидкість подачі розчинника та інше.

Розчинники: вода, спирти, ацетон, етиловий ефір, хлороформ, бензол, чотирихлористий вуглець та інші.

Велике значення надається чистоті розчинників, оскільки забруднення впливає не тільки на забруднення компонентів, що визначаються, але і на їх розділення.

Повнота і швидкість розділення речовин залежить від природи рухомої і нерухомої фази.

Через колонку пропускають розчин аналізуючої суміші разом з рідкою рухомою фазою (розчинники). Речовини, які добре адсорбуються, поглинаються у верхній частині колонки, а ті, що гірше – опускаються нижче. В результаті утворюються зони, насичені окремими компонентами суміші.

Є два методи виділення компонентів суміші:

1. Для різко забарвлених сумішей:

Стовпчик адсорбенту з компонентами суміші витісняють з трубки і розрізають на частини. Адсорбовані компоненти суміші з допомогою розчинників переводять у розчини, далі проводять аналіз вмісту кожного компоненту.

2. Послідовне промивання адсорбенту спеціально підібраними розчинниками, що розчиняють окремі компоненти. Процес вимивання адсорбенту з компонентом суміші називається елююванням, а розчинник, який вимиває окремі компоненти – елюентом.

Витікаючи з колонки фракції сумішей можуть аналізуватися в потоці або окремими порціями. Для ідентифікації речовини використовують: фотоелектроколориметри, рефрактометри та інші прилади.

Газова хроматографія використовується для розділення і визначення компонентів летючих сумішей. За рухоми фазу використовують газ (гелій, азот та інші). В залежності від агрегатного стану нерухоми фазу, яка може бути або рідкою (нанесеною на твердий носій) або твердою, газову хроматографію ділять на (ГР) газорідну і (ГТ) газотвердофазну.

Розділення летючих сумішей в газовій хроматографії здійснюють в спеціальних приладах – хроматографах

Вибір газу-носія залежить від детектора. А швидкість потоку газу встановлюється постійною.

Принцип роботи базується на тому, що зразок, досліджуваній в рідкому або газоподібному стані подається автоматично або вручну в дозатор-випарювач, де випарюється і виноситься струменем чистого і висушеного газу-носія в розподільчу хроматографічну колонку. Проходячи через колонку, суміш речовин зразка в результаті різної адсорбції, або розчинності в нерухоми фазі розділяється на компоненти. Розділені компоненти в суміші з газом-носієм проходять через детектор, який реагує на зміну складу суміші, і його сигнал після підсилення реєструється на діаграмній стрічці самописця.

Найбільш важливими вузлами хроматографа є – дозатор випарювальник, колонка і детектор.

Газоподібні проби можна вводити газовими піпетками, газовими герметичними шарами, пневматичними дозаторами і спеціальними дозуючими пристроями. Рідини вводяться за допомогою звичайних шприців. Тверді проби попередньо розплавляються або розчиняються.

У системі підтримують таку температуру, яка забезпечує випаровування проби, а потім разом з газом-носієм зразок проби 0,01–50 мкг потрапляє в колонку, де відбувається розділення компонентів.

Хроматографічні колонки розрізняють за формою, розмірами, конструкційним матеріалом. Бувають спіральні колонки 0,2–6 мм та довжиною до 20 м (тому їх закручують у спіралі), капілярні колонки 0 0,2–0,5 мм з довжиною до 10 см.

Колонки вміщують у термостат, оскільки температура повинна бути близька до середньої температури кипіння проби (температура регулюється програматором температури).

У ГТ хроматографії колонку заповнюють твердою речовиною, здатною адсорбувати на поверхні компоненти суміші, що розділяється Si–O–Si(CH₃) (хромосорб; газохром).

У ГР хроматографії колонку заповнюють твердим носієм, на який наносять тонкий шар нелетучої органічної рідини. Ця рідина служить нерухомою фазою (диметилформамід та ін.).

Розділення компонентів відбувається при проходженні через колонку парів проби разом з газом-носієм. Компоненти розподіляються між рухомим газом-носієм і нерухомою фазою, і переміщуються по колонці з різними швидкостями, які залежать від природи компонентів суміші, природи нерухомої фази і температури.

Після цього окремі компоненти суміші надходять, в порядку їх розташування в колонці на детектор. Сигнал детектора залежить від концентрації компоненту. Для автоматичного запису сигналу детектор підключають до реєструючого приладу (комп'ютер).

Детектор – пристрій для реєстрації компонентів, які виходять з колонки. Для реєстрації можна використовувати вимірювання будь-якого аналітичного сигналу, який іде від рухомої фази і зв'язаний з природою і кількістю компонентів суміші.

У ГХ звичайно використовують детектори з теплопровідності (катарометри) або полум'яво-йонізаційні детектори.

Детектор теплопровідності вимірює різницю теплопровідностей чистого газу-носія і газу-носія, який містить окремі компоненти. Справа в тому, що теплопровідність газів-носіїв (H_2 , He) набагато більша, ніж того газу, що аналізується, тому зміна концентрації газу, що аналізується, одразу викликає зниження теплопровідності, що призводить до збільшення температури Рі-дротинки, яка знаходиться на виході з колонки, в порівнянні з температурою такої ж дротинки, яка знаходиться на початку колонки. Для виміру теплопровідності використовують пристрої, які працюють на принципі мостової схеми.

Полум'яно-іонізаційний детектор. Дія цих високочутливих детекторів ґрунтується на виникненні іонів при згорянні органічних сполук-газів. Йони об'єднують в направлений пучок і вимірюють одержаний струм іонізації. Для згорання в елюент вводять водень.

Відмітимо, що чутливість газових детекторів сягає 10 г на 1 мл проби.

Хроматограма включає:

I. Нульову лінію, яка відповідає протіканню через детектор чистого газу-носія, і ряд піків, які відповідають проходженню через детектор спільно з газом носієм компонентів суміші.

II. Хроматограма характеризується часом утримання (час, необхідний для елюювання речовини до їх максимальної концентрації) та об'ємом утримання – (об'єм вилучення з хроматографічної колонки газу, необхідний для максимальної кількості речовини).

Хроматографічний якісний аналіз ґрунтується на ідентифікації окремих піків (компоненти ідентифікують за часом утримання). Для цього використовують внутрішній стандарт (еталонний розчин).

Хроматографічний кількісний аналіз – ґрунтується на тому, що при постійній температурі колонки, швидкості потоку, виконанні інших умов, площа кожного піка або його висота пропорційна концентрації речовини.

Для проведення газової хроматографії використовують газові хроматографи різних моделей.

Основна маса продуктових товарів не має летючості, але після переведення їх в леткі продукти і використовуючи газовий хроматограф можна розділити на складові частини.

Для вимірювання і запису підсиленого сигналу детектора в хроматографах застосовуються високочутливі реєстраційні прилади – потенціометри (мілівольтметри).

Ключові слова: газова хроматографія, колонки, детектор, хроматографічний кількісний аналіз, хроматографічний якісний аналіз.

Інформаційні джерела: 3, 4, 10, 11,12.

Питання для самоконтролю знань

1. Характеристика колонок для адсорбційного методу аналізу.
2. Назвіть розчинники, які використовуються в адсорбційній хроматографії на колонках.
3. В чому сутність газової хроматографії?
4. Принцип роботи газового хроматографа.
5. В чому сутність хроматографічного якісного аналізу?

Тема 4. Електрохімічні методи дослідження

Лекція 7.

План

1. Потенціометричний метод аналізу.
2. Потенціометри: різновидності, будова, принцип роботи.
3. Сутність потенціо-метричного титрування.

1. Потенціометричний метод аналізу.

Більшість продовольчих товарів складається з різних речовин, які мають якості кислот або лугів. Це органічні та неорганічні кислоти, амінокислоти, пептиди, білки і т. п. У процесі виробництва і

зберігання продуктів вміст їх може суттєво змінюватися, що веде до змінення біологічної цінності смакових і ароматичних якостей. Тому важливим показником якості є кислотність товарів.

Найпростішим і найнадійнішим методом визначення кислотності є потенціометричний метод (рН – метрія).

Потенціометричний метод базується на залежності потенціалу електрода від концентрації (активності).

Електроди не беруть участі в реакції, а є лише носіями електронів між компонентами. Якщо ж електрод сам є одним із компонентів системи, то величина потенціалу електроду буде визначатися лише концентрацією іонів металу в розчині.

Цей метод називається методом *прямої потенціометрії*. Він знаходить застосування для визначення концентрації іонів водню (рН), інколи для визначення металів срібла, ртуті та інших.

Розрізняють електроди першого і другого роду:

I – чутливі до катіонів: срібний, ртутний, водневий;

II – чутливі до аніонів – хлорсрібний – каломельний.

Найбільше застосування має *сурм'яний* електрод, який застосовується для визначення рН кислих і лужних розчинів, що містять отрути (сульфіди, ціаніди). Останнім часом використовують *мембранні* електроди, що являють собою тонку мембрану, яка здатна реагувати на зміну концентрації іонів у розчині. До мембранних електродів належить скляний електрод. Наприклад, для визначення фторид-іонів селективний електрод виготовляють з монокристалів фториду лактану.

Металічні та мембранні електроди застосовуються як у прямому потенціометричному визначенні, так і при потенціометричному титруванні.

Для його здійснення необхідно мати два електроди – *індикаторний*, який реагує на зміну концентрації іону й *електроду порівняння*, який є величиною сталою. Вибір індикаторного електроду визначається типом реакції, природою визначуваного іону. Найбільш розповсюджені водневі, хінгідронні, скляні електроди.

Водневий електрод використовують частіше як стандартний електрод для визначення величин потенціалу інших електродів.

Хінгідроновий – для визначення рН в інтервалі від 0 до 8 при відсутності сильних окислювачів.

Скляний електрод – для визначення рН у широких межах 0–13. Скляний електрод – це кулька $d = 15\text{--}20$ мм, товщиною стінок 0,06–0,1 мм, виготовлена зі спеціального скла і заповнена розчином з певною концентрацією H^+ іонів (розчином HCl).

Потенціометрична установка складається з електролітичної чарунки, оснащеної індикаторним електродом і електродом порівняння та пристроєм для вимірювання різниці потенціалів. На практиці використовують *компенсаційний* і *некомпенсаційний* методи.

При *компенсаційному* методі різницю між індикаторним електродом і електродом порівняння визначають величиною *потенціалу індикаторного електроду*.

При *не компенсаційному* методі електрорушійну силу гальванічного елемента вимірюють за зміною сили струму в ланцюгу, під'єднавши до нього послідовно гальванометр.

Потенціометричний метод аналізу широко використовується при титруванні забарвлених чи каламутних розчинів різних товарів і для визначення: кислотності водних витяжок різноманітних товарів; вмісту нітратів і нітритів; вмісту металів.

2. Потенціометри: різновидності, будова, принцип роботи.

Потенціометр – це прилад для визначення величин електрорушійних сил, напруг, струмів та опорів компенсаційним методом. Використовуючи потенціометр у сукупності з мірами опору чи вимірювальними перетворювачами, можна вимірювати потужність, температуру, тиск тощо.

Електрорушійна сила чи напруга вимірюються потенціометром без споживання струму. Це можливо тому, що вимірювана потенціометром напруга врівноважується відомою напругою потенціометра, створеною проходженням точно відомого струму по точно відомому опору. Якщо ж струм у гальванометрі, який контролює наявність (чи відсутність) різниці напруг, відсутній, то роблять висновок, що вимірювана напруга і напруга потенціометра рівні між собою.

Потенціометри постійного струму бувають *великого* і *малого опору*. Величина опору робочого кола потенціометрів великого опору від кількох тисяч до десятків тисяч омів, робочі струми — 0,1 або 1,0 мА. Вони здатні вимірювати ЕРС і напруги величиною до 1,0...2,0 В.

Величини опору робочого кола потенціометрів малого опору від кількох десятків до кількох тисяч ом, а робочі струми — 1,0; 10 або 100 мА. Вони здатні вимірювати ЕРС і напруги величиною до 0,1 В.

Для вимірів більших значень ЕРС і напруг застосовують подільники напруги.

Потенціометри великого опору використовують для градування і повірки приладів з класами точності 0,1; 0,2 і 0,5 (для менш точних приладів доцільно користуватись зразковими приладами безпосереднього відліку).

Потенціометри малого опору використовують головним чином для вимірювання ЕРС термопар.

3. Сутність потенціометричного титрування

Потенціометричне титрування – це об'ємно-аналітичний метод, точку еквівалентності в якому фіксують за різким стрибком потенціалу індикаторного електроду чи електрорушійної сили гальванічного елемента.

Це варіант титрометричного аналізу, в якому кінцеву точку титрування визначають за різкою зміною потенціалу індикаторного електроду поблизу точки еквівалентності.

Суть методу потенціометричного титрування полягає в тому, що в досліджуваній розчин поміщають індикаторний електрод, який реагує на зміну концентрації визначуваних іонів, і вимірюють його потенціал по відношенню до електрода-порівняння. У процесі титрування спочатку поступово змінюється потенціал, а далі в точці еквівалентності виникає стрибок потенціалу. Далі будують криву титрування і визначають точку перегину, а за абсцисою – об'єм робочого розчину. Потенціометричне титрування використовується для визначення кислотності інтенсивно забарвлених і каламутних розчинів, водних витяжок харчових продуктів, молока, хліба, м'яса та ін. Визначення ґрунтується на нейтралізації вільних кислот розчином лугу. Повноту нейтралізації визначають за зміною потенціалу індикаторного електроду за допомогою потенціометра.

Потенціометричний метод аналізу застосовують в дослідженні непродовольчих товарів, наприклад, для визначення кислотності шкіри.

Кислотність харчових продуктів визначають в градусах Неймана – це кількість мл одномолярного розчину NaOH, необхідного для нейтралізації кислот, що міститься в досліджуваному продукті.

Недавно винайдені ферментні електроди – це іоноселективні електроди, покриті шаром ферменту, що викликає реакцію органічної або неорганічної речовини з утворенням (іонів або молекул), які обумовлюють відлік електродів. Кожний фермент каталізує тільки один тип реакції, тому ферментні електроди мають високу селективність.

Ключові слова: рН-метрія, потенціометр, скляний електрод, сурм'яний електрод, водневий електрод, хінгідроновий електрод, потенціометричне титрування.

Інформаційні джерела: 2, 8, 13.

Питання для самоконтролю знань

1. Назвіть електроди першого і другого роду?
2. Для чого застосовують потенціометри?
3. Назвіть види потенціометричного аналізу.
4. У чому сутність прямої потенціометрії?
5. У чому сутність потенціометричного титрування?

Лекція 8.

План

1. Кондуктометричний метод.
2. Полярграфічний метод аналізу.
3. Апаратура для полярграфії.

1. Кондуктометричний метод

Метод аналізу, що базується на зміні електропровідності розчину електроліту, називається *кондуктометричним*.

Електропровідність – здатність розчину проводити електричний струм – це величина, обернена до опору розчину. Одиниця виміру Сіменс (См), $C_m = \text{Ом}^{-1}$. Розрізняють питому й еквівалентну або мольну електропровідність.

Теорія електропровідності показує, що залежність між питомою та еквівалентною електропровідністю і концентрацією є досить складною. Ця обставина обмежує застосування кондуктометрії як прямого фізико-хімічного методу для безпосереднього визначення концентрації речовини за зміною її електропровідності. Він використовується тільки у спеціальному автоматичному контролі при аналізі електролітів, концентрація яких змінюється в незначних межах.

Широкого застосування набуло *кондуктометричне титрування* – метод аналізу, в якому точка еквівалентності фіксується за зміною електропровідності розчину. При титруванні розчину одного електроліту стандартним розчином іншого протікають хімічні реакції між іонами в результаті чого можуть утворюватись слабо іонізовані або мало розчинні сполуки. Протікання подібних реакцій призводить до зміни електропровідності розчину, яку можна використовувати для встановлення точки еквівалентності.

Метод кондуктометричного титрування має обмежене застосування внаслідок низької еквівалентності. Електропровідність розчину залежить від концентрації усіх іонів, які знаходяться в системі і визначення потрібного іону в присутності інших може бути недостатньо точними. Ці та інші недоліки методу, що викликані

зміною електропровідності електродів внаслідок осадження твердих частинок при титруванні за методом осадження, можуть бути усунуті при використанні *високочастотного титрування*, при якому досліджуваний розчин піддають дії електричного поля високої частоти.

Переваги кондуктометричного титрування порівняно з потенціометричним:

- відсутній контакт електродів з досліджуванним розчином, що дає можливість працювати в агресивних середовищах;

- дозволяє здійснювати визначення в присутності різних емульсій (мастил, смол);

- не заважає виділенню осаду при використанні реакцій осадження;

- титрування можна проводити в неводних середовищах.

Застосування кондуктометричного методу:

- титрування забарвлених і каламутних розчинів;

- для визначення концентрації жиру, амінокислот, пектинових і мінеральних речовин, алкалоїдів;

- аналіз суміші кислот;

- фіксування точки еквівалентності при визначенні слабких кислот і слабких основ;

- для дослідження вмісту барвників, латексів, дубильних речовин;

- у виробництві цукру (для автоматичного контролю випаровування цукрових розчинників);

- визначення вологості зерна;

- визначення вологості товарів дистанційно в ході технологічного процесу.

Прилади, які застосовуються для кондуктометричного методу: місток Кольрауша, реохордний міст Р-38.

Методика визначення вологості зерна кондуктометричним методом:

Відповідну кількість зерна вносять у спеціальну посудину між двома електродами і за допомогою містка Кольрауша вимірюють опір досліджуемого зразка. Чим вологіше зерно, тим менший опір воно має. Для кожного виду зерна визначають залежність між електропровідністю і вмістом вологості в зерні, тобто будують калібрувальні графіки. Як правило, шкала приладу градується в масових частках вологи для даного виду зерна. Цей метод є дуже простим і відрізняється швидкістю проведення.

2. Полярографічний метод аналізу.

Пропускання постійного електричного струму через розчин електроліту, в якому знаходиться електрод, викликає явище електролізу – розкладу речовини під дією електричного струму. В процесі електролізу виникає деяка різниця потенціалів між електродами, направлено протилежна тій, що прикладається ззовні. Це явище називається *поляризацією*.

Розрізняють хімічну і концентраційну поляризацію.

Хімічна – обумовлена тим, що виділення продуктів електролізу призводить до утворення гальванічного елемента.

Концентраційна виникає в результаті електролізу, коли концентрація електроліту в катодному й анодному просторах стають різними.

Метод аналізу при якому використовуються процеси поляризації на ртутному або іншому електроді, називається *полярографічним*. Він базується на вимірюванні сили струму, що виникає при окисненні або відновленні речовин на поверхні ртутного крапельного електроду. В основі методу лежить залежність між характером поляризації ртутного крапельного електроду і складом середовища, в якому знаходиться електрод.

Для проведення полярографічного аналізу складають електричне коло з двох електродів, поверхня одного з яких у багато разів більша за поверхню другого.

За допомогою полярограми можна здійснювати *якісний* і *кількісний* аналізи електрохімічної активної речовини. Якісний аналіз базується на визначенні потенціалу півхвилі речовини. Величина його залежить від концентрації речовини у розчині і визначається лише природою речовини і середовищем.

В основі *кількісного* полярографічного визначення лежить залежність величини дифузійного струму (висоти полярографічної хвилі) від концентрації речовини, що відновлюється. У полярографії для кількісного визначення речовин найчастіше використовують методи калібрувального графіка, стандартів і добавок. Перевагою полярографічного методу є можливість визначення відразу декількох речовин з одного розчину, потенціали яких відрізняються не менше ніж на 0,2–0,3В. При цьому висота хвилі кожної речовини не залежить від присутності інших.

Застосування полярографічного методу.

1. Для визначення малих кількостей речовин з концентрацією порядку 10^{-2} до 10^{-6} моль/л. Використання нових різновидів класичної полярографії – осцилополярографія (полярографія зі змінним струмом і амальгамної полярографії) дозволяє визначити елементи при

концентраціях 10^{-7} до 10^{-9} моль/л, що надзвичайно важливо для аналізу високочистих речовин.

2. Для визначення мікроелементів, альдегідів, пероксидних сполук, кисню.

3. При дослідженні поліамідних волокон.

4. Визначення складу металевих виробів, сплавів та ін.

Прилади. Автоматичні електронні полярографи з постійним і змінним струмом.

1. Полярографи ПЛ – 1, ПЛ – 2 – зміннострумові.

2. Полярографи LP – 60, LP – 7, ОН – 101, УПЕ – 612 У – з постійним струмом. Нині сконструйовані полярографи, які забезпечують роботу в кількох режимах.

3. Апаратура для полярографії.

Метод полярографії ґрунтується на вимірюванні величини струму, який виникає при відновленні або окисленні речовини на електродах. Якщо в розчин з речовиною опустити два електроди і підвести до них різницю потенціалів, то на електродах при певному потенціалі почнуть відбуватися електрохімічні процеси – електроокислення та електровідновлення. Електроокислення, що супроводжується віддачею електронів, відбувається на аноді, електровідновлення відбувається з прийняттям електронів – на катоді. Потенціали, при яких почнуть проходити ці процеси, будуть відрізнятися від рівноважних електродних потенціалів у даних умовах, на електроди накладається зайвий (побічний) потенціал. Це явище називається поляризацією електродів (від цього терміну і пішла назва методу).

Полярографічний аналіз проводять на спеціальних приладах – полярографах.

Полярограф складається із полярографічної чарунки, пристрою для подачі напруги і реєстратора. Полярографічна чарунка являє собою скляний об'єм з розчином речовини, куди занурений робочий електрод з малою поверхнею і електрод з великою поверхнею. В якості робочого електроду звичайно використовують ртутний електрод, який являє собою капіляр, до якого за допомогою гумового шланга приєднують балончик із ртуттю. При витіканні з капіляру ртуть утворює висячі краплі, які періодично відриваються від капіляра і падають. При зміні ртутних крапель поверхня електроду постійно оновлюється, що гарантує чистоту поверхні, відсутність забруднення відновлювальними іонами, постійність площі і т. ін. Ртутний крапельний електрод підключається до пристрою для подачі потенціалу і до реєстратора. Електродом з великою поверхнею

звичайно є шар ртуті, який знаходиться на дні чарунки, або каломельний електрод порівняння. Велика поверхня потрібна другому електроду для того, щоб запобігти явищу поляризації. Через одиницю поверхні другого електроду будуть проходити малі струми, за рахунок чого його потенціал значно не змінюється. Пристрій для подачі напруги (власне полярограф) дає змогу змінювати потенціал на електродах від 0 до -3 або $+3$ В. Реєстратор (самописець) або комп'ютер дає змогу записувати полярограми.

Розчини речовин, які полярографічно досліджують, готують на буферних розчинах або на розчинах електролітів, які відновлюються або окислюються при більш високих потенціалах (1,7 В і вище). Це необхідно для усунення впливу на полярографічний процес струму, який виникає за рахунок руху іонів через розчин (електропровідності розчину).

Якщо на полярографічну чарунку накладати і збільшувати потенціал (на ртутний електрод – від'ємний, на донну ртуть – позитивний), то до певного потенціалу струм, через чарунку, невеликий. Як тільки струм в електродах досягає певної величини, при якій почнеться процес відновлення іонів речовини, відбувається різке збільшення сили струму. Це відбувається за рахунок того, що всі іони, які знаходяться біля ртутного електрода, починають приймати електрони. Сила струму зростає до моменту, коли всі іони приелектродного шару відновлюються. При цьому починається дифузія іонів із розчину до електроду і величина струму стає стабільною й визначається швидкістю дифузії іонів.

Ділянку полярограми, на якій відбувається зростання струму, називають *полярографічною хвилею*. Граничний струм, що визначається швидкістю дифузії – *дифузійним струмом*. Положення полярографічної хвилі на полярограмі характеризують величиною потенціалу середньої точки хвилі, яка називається потенціалом напівхвилі. Потенціал напівхвилі є характеристикою речовини. Кожна речовина за своїх природних особливостей має певний потенціал напівхвилі, який змінюється залежно від концентрації розчину електроліту, в якому розчинена речовина, рН та інших факторів.

Якщо в аналізованій суміші є декілька іонів, то на полярограмах може спостерігатись декілька хвиль. Якщо речовини у розчині мало, полярографічна хвиля має невелику висоту; при збільшенні концентрації речовини висота хвилі збільшується.

Для кількісного визначення речовин полярографічним способом будують калібрувальний графік залежності величини дифузійного струму від концентрації. За калібрувальним графіком визначають

концентрацію аналізованого розчину, попередньо записавши його полярограму.

Ключові слова: електропровідність, кондуктометричне титрування, височастотне титрування, поляризація, полярограф, полярографічна хвиля, дифузійний струм.

Інформаційні джерела: 2, 8, 13.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність кондуктометричного методу.
2. Сутність кондуктометричного титрування.
3. Застосування кондуктометричного методу.
4. Сутність явища поляризація.
5. Застосування полярографічного методу.
6. Будова полярографа.

Модуль 2. Контроль якості, що базується на оптичних властивостях, фізичних і хімічних методах та структурно-механічних якостях товарів

Тема 5. Спектральні методи аналізу

Лекція 9.

План

1. Спектральні методи аналізу.
2. Походження люмінесценції, флуоресценції. Будова та принцип дії люмінесцентних і хемілюмінесцентних приладів.

1. Спектральні методи аналізу.

В основі методу вимірювання інтенсивності світлопоглинання лежить вимірювання послаблення світлового потоку після проходження його через поглинаючу речовину. Для цього порівнюють два потоки: один, який проходить через досліджуваний розчин, інший – через розчин порівняння (розчин, який містить всі реактиви, крім взятої для аналізу речовини) або чистий розчинник. Поглинання розчину – порівняння приймають за нуль, а поглинання розчину, який аналізуємо, вимірюють відносно розчину порівняння. Інтенсивність світлових потоків вимірюють фотоелектроколориметрично після перетворення випромінювання в електричний сигнал. В якості

приймача й аналізатора світлового потоку в фотометричних приладах служить *фотоелемент*.

Прилад для виміру світлопоглинання повинен виконувати дві основні функції:

1. Розклад поліхроматичного світла і виділення потрібного інтервалу довжин хвиль.

2. Вимірювання поглинання світла речовиною. Кожний спектральний прилад включає:

- I – джерело випромінювання;
- II – пристрій для виділення потрібного інтервалу довжин хвиль (монохроматор або світлофільтр);
- III – кюветне відділення;
- IV – детектор, перетворювач сигналу;
- V – індикатор сигналу (шкала або комп'ютерний дисплей).

У спектроскопії вимірюють не абсолютне значення оптичної густини, а різницю оптичних густин досліджуваного розчину і розчину порівняння, оптична густина якого прийнята за нуль. Кювету з досліджуваним розчином називають робочою, а з розчином порівняння – кюветою порівняння; обидві кювети повинні бути по можливості ідентичні. Основна вимога до кювет – прозорість в області спектру, в якій проводиться вимірювання оптичної густини. Для роботи у видимій області спектра кювети виготовляють із скла, а в ультрафіолетовій із кремнію. Кювети бувають прямокутними і циліндричними.

На грані кювети вказують на відстань між внутрішніми стінками. Звичайно кожний оптичний прилад має набір кювет товщиною від 0,5 до 5 см (при роботі на спектрофотометрах найбільш використовуються кремнієві кювети товщиною 1 см).

Для проведення деяких робіт необхідні кювети спеціальної конструкції. Так, при дослідженні кінетики реакцій використовують термостатовані кювети.

Фотоефектом називають відрив електронів від атомів речовини під дією світлового потоку. Найпростіший фотоелемент з запираючим шаром складається із залізної пластини, покритої шаром напівпровідника, наприклад, селену, на шар селену нанесена тонка напівпрозора плівка золота або платини. На межі контакту напівпровідника з металом утворюється тонкий шар, який має односторонню провідність, так званий запираючий шар. Цей шар пропускає електрони від напівпровідника до металу, але не пропускає їх в зворотному напрямку. При опромінуванні фотоелемента електрони вибиваються фотонами із атомів селену. Із шару селену електрони потрапляють в шар золота (або платини) і заряджають його від'ємно. В зворотному

напряму електрони проходити не можуть, тому що утворюється запираючий шар. У результаті на межі напівпровідника і провідника виникає різниця потенціалів, і в зовнішньому колі виникає електричний струм, який вимірюють гальванометром. Виникаючий фотострум – прямо пропорційний інтенсивності падаючого світлового потоку.

Для різних фотоелементів існують різні спектральні області, в яких виникає фотоэффект, тобто фотоелементи мають певну спектральну характеристику.

Наприклад, для селенового фотоелемента межа спектральної чутливості знаходиться в діапазоні 300–800 нм, при цьому максимум чутливості – в діапазоні 500–600 нм.

Залежно від способу вимірювання розрізняють одно- і двопробеневі прилади, від способу монохроматизації фотоелектроколометри і спектрофотометри.

Фотоелектроколометри мають просту конструкцію і придатні для вимірювань у видимій і близькій (до 300 нм) УФ області, оптичні деталі цих приладів виготовлені із скла. Фотоелектроколометри використовують найчастіше для серійних визначень концентрацій речовин.

Спектрофотометри мають більш складну конструкцію і часто мають електронні пристрої (підсилювачі фотоструму, дисплеї). Оптичні деталі виготовляють із кремнію, що дає змогу вимірювати світлопоглинання не тільки у видимій, але й в УФ області. Спектрофотометри використовують для одержання спектрів поглинання, а також для виміру концентрацій речовин у вузькій полосі поглинання або речовин з близькими довжинами хвиль поглинання.

Перед початком вимірювань прилад налаштовують на електричний нуль і встановлюють світлофільтр. У кювету 4 наливають розчин порівняння, в кювету 5 – досліджуваний розчин, на шляху світлового потоку поміщають розчин порівняння і налаштовують прилад на 100 % пропускання ($A = 0$) за допомогою допоміжної діафрагми, яка дає змогу змінити площу світлового потоку. Потім у світловий пучок вводять кювету 5 з досліджуваним розчином. При цьому світловий потік, який пройде через кювету з поглинаючою речовиною, зменшується пропорційно її концентрації. Стрілка приладу зупиниться на поділці, яка буде відповідати оптичній густині (світло пропускання) досліджуваного розчину.

Обов'язковою умовою при роботі з однопробневим приладом є стабільність світлового потоку від джерела світла при вимірі світлопропускання розчину порівняння і досліджуваного розчину.

Перед початком вимірювань прилад налагоджують на електричний нуль і встановлюють світлофільтр. Світловий потік від джерела світла проходить через світлофільтр, попадає на призму, яка ділить пучок на два: лівий і правий. Світлові пучки проходять через кювети, щілинні діафрагми і потрапляють на фотоелементи.

Спектрофотометри – це комбінація фотоколориметра і монохроматора, який застосовують для виділення світла певної довжини хвилі. Вони мають високу чутливість, що дає можливість працювати при чітко визначених довжинах хвиль і проводити визначення в ультрафіолетовому й інфрачервоному світлі. Застосовують спектрофотометри для визначення складу та будови речовин, і особливо для кількісної оцінки різних речовин: вітамінів, вуглеводів, білків, металів і т. п.

Вітчизняна промисловість випускає великий набір спектрофотометрів СФ-4; СФ-4А, СФ-5; СФ-15; СФ-8; СФ-9; СФ-10; СФ-14; СФ-2в; СФ-46 та інші. З зарубіжних приладів використовуються різні модифікації спектрофотометрів: «БЕКМан (ГДР), Юнікейм» (Англія), КЕРИ (США).

Спектрофотометри призначені для вимірювання пропускання T і оптичної густини (D) товарів в діапазоні 186–1100 нм. Найбільш розповсюдженими при контролі якості товарів спектрофотометрами є СФ-26, який використовується в двох варіантах комплектації – основному і допоміжному, що включає замість стрілочного вольтметра (приладу для вимірювання оптичної густини) цифровий вольтметр.

2. Походження люмінесценції, флуоресценції. Будова та принцип дії люмінесцентних і хемілюмінесцентних приладів.

Свічення атомів, молекул та іонів, яке виникає в результаті електронного переходу в цих частинках при їх поверненні зі збудженого в незбуджений стан називається *люмінесцентним*.

Класифікують явища люмінесценції за часом і методом збудження.

За часом післясвічення люмінесценцію розрізняють на:

- *флуоресценцію* – свічення, яке миттєво загасає після припинення джерела збудження;

- *фосфаресценцію* – свічення, яке продовжується певний проміжок часу після припинення збудження.

Залежно від методу збудження розрізняють:

- *фотолюмінесценцію* – свічення, яке виникає при поглинанні світлової енергії;

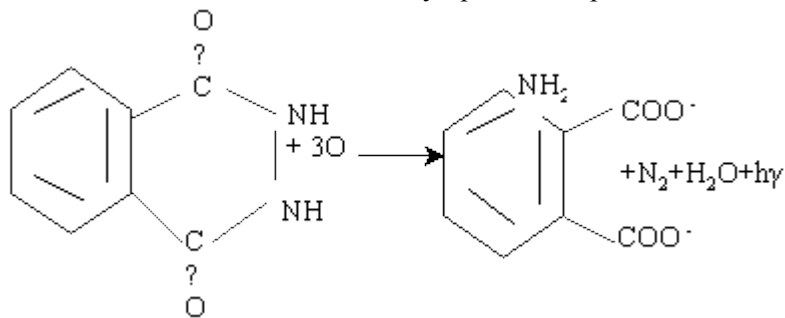
- *катодолюмінесценцію* – яка базується на свіченні речовин при поглинанні катодних променів (електронів);

- *хемілюмінесценцію* – свічення, яке виникає при протіканні хімічних реакцій.

Всі люмінесціюючі речовини мають загальну назву – *люмінофори*.

Значне застосування має *хемілюмінесцентний метод*, який базується на виділенні світла при проходженні хімічних реакцій. Як *хемілюмінесцентний* індикатор (люмінофор) найчастіше використовується гідрізид 3-амінофталевої кислоти, який за свою яскраву *хемілюмінесценцію* був названий *люмінолом*. При окисленні люмінолу пероксидом водню та іншими окисниками у лужному середовищі спостерігається слабка *хемілюмінесценція*, інтенсивність якої різко зростає у присутності слідових кількостей металів – каталізаторів розкладу передоксиду водню у лужному середовищі.

Реакція окислення люмінолу протікає за рівнянням:



Цей метод використовується для аналізу малих кількостей органічних речовин – ароматичних амінів, фенолів, вуглеводів, сахарози, міді, хрому, рибофлавіну та інших речовин.

Спектр люмінесценції будь-якої речовини залежить від її природи. На цій залежності базується *якісний люмінесцентний аналіз*, суть якого полягає в тому, що коли розглядати зовні однакові об'єкти в денному світлі, то вони не розрізняються між собою, але після освітлення їх ультрафіолетовим світлом можуть неоднаково світитися. Так, наприклад, неоднаково світиться свіже зерно і зерно, яке псується, що можна використати для визначення його якості.

Люмінісцентний аналіз застосовується для оцінки якості продовольчих товарів, а саме: виявлення початкових ознак мікробіологічного псування м'яса, риби і продуктів їх переробки; ранніх стадій захворювань плодів, овочів, картоплі; визначення вмісту вітамінів, білків, жирів, мінеральних речовин; виявлення в

продуктових товарах добавок домішок консервантів, пестицидів, канцерогенів та інших речовин.

Розрізняють якісний і кількісний аналіз люмінесцентного та хемілюмінесцентного методів.

Якісний аналіз використовується для:

- визначення свіжості м'яса;
- встановлення сорту борошна;
- визначення ароматичних речовин;
- виявлення захворювання картоплі;
- виявлення маргарину в вершковому маслі;
- визначення початку гниття овочів;
- структурні зміни, які відбуваються в молекулах целюлози в результаті обробки її різними препаратами і т. д.

Кількісне визначення можна проводити шляхом титрування в присутності люмінесцентних індикаторів, які мають переваги перед звичайними кольоровими індикаторами. В основі кількісного люмінесцентного аналізу (або флюорометрії) покладено залежність:

$$I = KC,$$

де I – інтенсивність флуоресценції;

C – концентрація.

Лінійна залежність I від C спостерігається при малих концентраціях, менших «порогових». Інтенсивність флуоресценції визначають як візуально, так і за допомогою спеціальних приладів.

При візуальному визначенні порівнюють інтенсивності випромінювання аналізованого розчину зі шкалою стандартних розчинів.

При вимірюванні інтенсивності за допомогою флуориметрів використовують метод побудови калібрувального графіка.

Флуоресцентні індикатори використовують для аналізу мутних і забарвлених розчинів, в яких важко зафіксувати зміну кольору звичайних індикаторів, наприклад для аналізу вин, масел та інших. Флуоресцентні індикатори використовують в дуже малих кількостях, що знижує похибку титрування.

Існують різні види флуоресцентних індикаторів, але найбільш широке застосування знайшли металофлуоресцентні індикатори, які утворюють комплекси з титруємим йоном; кислотно-основні індикатори, зміна інтенсивності або кольору люмінесценції яких залежить від рН середовища, та деякі інші. Більшість харчових продуктів світяться в ультрафіолетовій і у видимій областях спектру. В якості джерела збудження люмінісценції використовують ртутні і ртутно-кремнієві лампи.

Флуорометр призначений для вимірювання концентрації флуоресцентних розчинів шляхом порівняння яскравості світіння досліджуваного і еталонного розчинів. Світло (довжиною хвилі $X = 350\text{--}480$ нм) від кремнієвої лампи проходить через оптичну систему (2–7) і потрапляє на фотоелемент, який перетворює світлову енергію флуоресценції в електричну і подає її на вхід електронного підсилювача. В анодному ланцюзі електронного підсилювача ввімкнений гальванометр, показання якого прямопропорційні концентрації речовини.

Найбільш розповсюджені вітчизняні флуорометри: «Квант», ФАД-1, КФЛ-1, ФАС-2, ФЛ-1, ФО-1, НФМ, ЭФ-3М та інші. Закордонні флуорометри: А-4, Рэйтио, Флуорометр-2, М-1000, М-2000, Модель-М, М-110 (США); ЕІЛ-244 (Англія).

Для вимірювання флуоресценції використовують спектрофлуорометри і флуорометри, для вимірювання фосфоресценції – фосфориметри.

Для збудження люмінесценції використовують ртутно-кварцеві, вольфрамогалогенові та інші лампи, які дають випромінювання в УФ-і видимій області.

В оптичних схемах приладів передбачені два пристрої для виділення спектрального діапазону. Один з них – для виділення смуги випромінювання збуджуючої речовини, другий – для виділення потрібної довжини хвилі (чи інтервалу довжини хвилі) із спектра люмінесценції. Для цих цілей використовують призменні і дифракційні монохроматори (у спектрофлуориметрах) і світлофільтри (у флуориметрах).

Як детектори для люмінесцентного випромінювання використовують фотомножники, які перетворюють світловий сигнал в електричний і лічильники фотонів.

Для вимірювання спектральних характеристик люмінесценції використовують спектрофлуориметри.

Спектрофлуорометри – прилади, які реєструють спектри люмінесценції і спектри збудження, в яких замість світлофільтрів використовують монохроматори, тобто на відміну від флуорометрів необхідні ділянки спектрів виділяють монохроматором.

Для спектральних вимірювань люмінесценції використовують спектрофлуорометри «Нева», СКФ-601 та акордонні прилади – SPF-125, SPF-500, Модель – 430.

Хемілюмінесцентний аналіз – різновид люмінесцентного аналізу і відмінний від люмінесцентного тим, що не потребує джерела збудження.

Хемілюмінесценція (ХЛ) може виникнути в будь-якій хімічній реакції, яка супроводжується виділенням енергії, достатньої для електронного збудження.

Залежно від агрегатного стану компонентів є ХЛ реакції газофазні і рідинофазні. В рідинній фазі ХЛ супроводжує реакції окислення молекулярним киснем, переписом водню, озоном, хлором, бромом та окислювачами вуглеводів, спиртів, альдегідів, кетонів, кислот, амінів, амідів, амінокислот та інших органічних і неорганічних сполук.

Найбільше аналітичне застосування для дослідження продовольчих товарів одержали реакції люмінола (гідрозид 3-амінофталевої кислоти, скорочено *L* – дрібно кристалічна речовина білого кольору з $t_{пл.} = 328\text{ }^{\circ}\text{C}$) з перекисом водню (H_2O_2), що каталізуються іонами міді.

Принцип вимірювання: готують серію стандартних розчинів з продукту, що вивчається. В рівні об'єми цих розчинів вносять однакові наважки гідрату окису міді. При цьому мідь частково переходить в розчин у вигляді сполук з компонентами продукту. Надлишок гідрату окису міді відокремлюють фільтруванням або центрифугуванням. Аліквотну частину фільтру (5 мл) вносять в ХЛ систему і заміряють параметр. За результатами вимірювань будують калібрувальний графік. Далі аналогічно обробляють досліджений розчин і по параметру з допомогою графіку знаходять його концентрацію.

Недивлячись на конструктивні відмінності, всі хемілюмінометри складаються з слідуючих вузлів: системи подачі і переміщення реагентів, реакційного посуду, детектора ХЛ, системи підсилення і вимірювання сигналу детектора.

Найбільш розповсюдженим для аналізу продовольчих товарів є «Люміномер 1251» (фірма «ЛКБ – Вэллейк», Фінляндія).

Різновидом приладів люмінісцентного методу є прилади виявлення, принцип і дія яких базується на зміні кольору продуктів після обробки флуорохромом – диметилнафтейродином та іншими люміночутливими речовинами.

Люмінесцентні методи виявлення застосовуються для видового і сортового аналізу зерна, борошна, круп; виявлення домішок.

За кольором флуоресценції розпізнають ботанічні сорти картоплі, зараженість її деякими захворюваннями. Колір свічення картоплі, що уражена кільцевою гниллю – зеленуватий, фітофторою – яскраво-блакитний, у підмороженій картоплі – білувато-блакитний.

Виявлення люмінесценції харчових жирів дало можливість розробити метод виявлення маргарину у вершковому маслі (блакитна флуоресценція на фоні яскраво жовтого кольору вершкового масла).

Проводять видовий і сортовий аналіз м'яса не тільки в розрубках, а й меленому стані, оскільки різні тканини (м'язова, сполучна, жирова, кісткова) в різних видах м'яса (свинина, яловичина, баранина) суттєво різняться за кольором люмінесценції.

Розроблені методи оцінки свіжості та якості м'ясних і рибних товарів молока і молочних товарів (молоко здорових корів люмінесцює жовто-коричневим кольором, хворих маститом – світло-жовтим, молоко кобилиць – синьо-голубим). Свіже м'ясо великої рогатої худоби флуоресцює червоно-оксамитовим кольором, баранини – темно-коричневим, свинини – світло-коричневим, телятини – коричневим, конини – іржаво-коричневим. У несвіжому м'ясі на загально-темному фоні спостерігається свічення у вигляді жовтих крапок.

У процесі зберігання яєць колір їх люмінесценції змінюється від червоного до блакитного або блакитно-фіолетового залежно від кольору шкарлупи.

На основі люмінесценції були розроблені методи контролю якості мийки склотари, знайдені приховані дефекти в тарі та упаковці. За кольором люмінесценції встановлюють сорт муки, чим більше в ній висівок, тим інтенсивніше світіння.

Широко використовують люмінесцентний аналіз для визначення білків. Здатність до люмінесценції – загальна властивість білкових речовин, обумовлена вмістом в них ароматичних речовин.

Ключові слова: фотоелемент, фотоэффект, фотоелектроколориметри, спектрофотометри, люмінофори, люміналі, люмінесценція, хемілюмінесценція, флуорометр, хемілюмінесцентний аналіз.

Інформаційні джерела: 2, 9, 13, 18.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність спектральних методів аналізу.
2. Будова спектрофотометрів.
3. Сфера застосування спектрофотометрів.
4. В чому сутність люмінесцентного аналізу.
5. Які найбільш розповсюджені вітчизняні флуорометри?
6. В чому сутність хемілюмінесцентного аналізу?

Лекція 10.

План

1. Полум'яна емісійна фотометрія.
2. Атомно-абсорбційна спектроскопія.
3. Безполум'яна спектроскопія.

1. Полум'яна емісійна фотометрія.

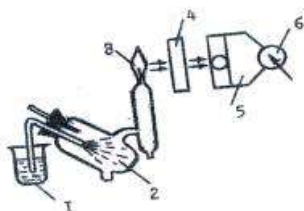
В останні роки широке застосування одержали фотоелектричні спектральні методи, які використовують в якості випромінювання полум'я.

Одним з них є *емісійний спектральний аналіз*, який базується на дослідженні оптичних спектрів випромінювання.

Метод спектрального аналізу, який базується на вимірюванні інтенсивності випромінювання атомів, збуджених у полум'ї, називається *фотометрією полум'я*. Фотометрія полум'я є різновидністю емісійного спектрального аналізу, в якому техніка фотографування спектру або візуального порівняння спектральних ліній замінена точнішим прямим методом вимірювання за допомогою фотоелемента і гальванометра. Це швидкий і точний метод визначення близько 70 елементів періодичної системи.

Емісійні спектри виникають при збудженні атомів речовини під дією високої температури. Це може бути полум'я газу (пропану, ацетилену) дуговий та іскровий розряди. При передачі атому високої енергії за рахунок зіткнення з частинками, що швидко рухаються (іонами, електронами), відбувається переміщення електронів на незаповнені більш віддалені від ядра енергетичні рівні. При цьому виділяється квант енергії, яка фіксується приладами.

Принцип методу фотометрії полум'я полягає в тому, що досліджуваний зразок розпилюють у повітрі під тиском і вводять у полум'я пальника. Виділений світлофільтром або монохроматором від інших елементів спектр спрямовують на фотоелемент і за допомогою гальванометра вимірюють силу фотоструму. Схема приладу для емісійної полум'яневої фотометрії наведена на рис. 3.



1 – досліджуваний розчин;

2 – розпилювач;

3 – полум'я;

4 – світлофільтр;

5 – фотоелемент;

6 – гальванометр.

Рис. 3. –Схема фотометра для емісійної фотометрії полум'я
За певних умов величина фотоструму, що виникає, лінійно пов'язана з концентрацією елемента, що визначається формулою:

$$I = K \cdot C$$

де I – фотострум, мкА;
 K – коефіцієнт пропорційності;
 C – концентрація елемента в розчині.

Оскільки при температурі полум'я можна одержати спектри лише легкозбуджуваних елементів, то метод полум'яневої фотометрії застосовують для визначення лужних і лужноземельних металів.

2. Атомно-абсорбційна спектроскопія.

Атомно-абсорбційний аналіз базується на визначенні вмісту хімічних елементів (макро- та мікроелементів) за поглинанням електромагнітного випромінювання незбудженими атомами, що знаходяться в атомізованій газовій фазі. Поглинаючи випромінювання, атоми переходять з нижчого (незбудженого) енергетичного рівня з енергією E_0 на вищий (збуджений) енергетичний рівень з енергією E_x .

Для проведення аналізу досліджуваній розчин переводять в газоподібний атомізований стан і вимірюють зменшення інтенсивності випромінювання, що пройшло через середовище, обумовлене поглинанням світла незбудженими атомами.

Атомізація елементів. Для атомізації елементів, тобто переведення досліджуваної речовини в газоподібний атомізований стан, необхідна температура порядку 2000-3000 °С. А. Уолш запропонував атомно-абсорбційну спектрофотометрію як аналітичний метод визначення елементів, де атомізатором елементів використано полум'я. Полум'я в атомно-абсорбційному методі виконує функцію не тільки атомізатора, але й кювети для атомних парів.

Вимірювання атомної абсорбції. Для вимірювання величини атомного поглинання (A) необхідно виконання двох умов:

- довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів λ_{Emax} , тобто $\lambda_{Emax} = \lambda_{Amax}$;
- напівширина лінії поглинання атомних парів δ_A має бути, як мінімум, у два рази більшою за напівширину лінії випромінювання джерела δ_E , тобто $\delta_A \geq 2\delta_E$.

В атомно-абсорбційній спектроскопії для визначення концентрації речовини використовують методи порівняння, калібрувального графіка і метод добавок.

3. Безполум'яна спектроскопія.

Використання полум'я для атомізації досліджуваних елементів потребує переводу твердих товарів у розчини. Це складно.

Довгі роки проводилися досліди по одержанню атомного пару без допомоги полум'я. У 1959 р. Б.В. Львов запропонував графітову кювету для атомізації речовин. Автор кювети застосував електроконтакти, які підвищують чутливість приладів. Піч повинна бути виконана з матеріалу з високою електропровідністю, антикорозійністю. Таким матеріалом став графіт.

Для проведення аналізу певну кількість проби вводять у графітову кювету, яка нагрівається електричним струмом до 3100 °С і постійно охолоджують інертним газом (аргоном). Програмування температури дозволяє висушити продукт, зруйнувати його і провести атомізацію. Монохроматичний промінь світла (від лампи для визначення того чи іншого елемента) пропускають через кювету і виміряють атомне поглинання елемента, що визначається.

Універсальна графітова кювета застосовується як для дослідження продовольчих товарів, так і сировини для непродовольчих товарів. Невеликі розміри кювети дозволяють швидко їх розігріти, одержати високу густину атомів, що обумовлює високу чутливість і велику точність приладів. Інертний газ охороняє нагріту кювету від дій атмосферного кисню і сприяє видаленню атомізованого зразка з атомізатора. «Графітова піч» є найбільш перспективним атомізатором, а безполум'янева спектроскопія найбільш сучасним перспективним методом.

Порівняння можливостей атомно-абсорбційного аналізу (ААС) з іншими аналітичними методами

1. *Стандартні зразки (еталони для калібровки).* Найбільш прості в приготуванні стандартів для атомно-абсорбційного та полум'янево-фотометричного аналізу – це розчини з невеликим числом компонентів. Значно складніше приготувати еталони для емісійного і рентгено-флюоресційного спектрального аналізу.

2. *Кількість одночасно визначаємих елементів.* На відміну від інших методів у ААС елементи визначають послідовно, тому для якісного аналізу він не підходить.

3. *Кількість зразка.* В ААС зразки використовується в дуже малій кількості.

4. *Вартість одиничного визначення.* Найбільш дешевим методом є полум'янева фотометрія, за нею йде ААС. Більш дорогі флюоресцентні методи й особливо мас-спектральні методи.

5. *Простота в роботі, кваліфікація персоналу.* В цьому відношенні методи ААС і полум'янева фотометрія найбільш зручні. Інші

спектральні методи потребують високої кваліфікації обслуговуючого персоналу.

ААС як і інші оптичні методи – відносні й, відповідно, можуть вноситися систематичні помилки за рахунок калібрування.

Застосування атомно-абсорбційного методу дослідження якості товарів.

Метод ААС застосовується для визначення макро- та мікроелементів:

- у різних харчових продуктах: молоці й молочних товарах, цукрах і виробих з нього, напоях, жирах і сирах, яйцях, м'ясі та м'ясних виробих, рибі, консервах та ін.;

- у цементі, склі, кераміці, пластмасах, сплавах, штучних волокнах, нафтопродуктах та інших непродовольчих товарах;

- у повітрі;

- у крові, сечі, поті, слині та т. п.

Ключові слова: емісійний спектральний аналіз, фотометрія полум'я, «графітова піч».

Інформаційні джерела: 2, 9, 13, 18.

Питання для самоконтролю знань

1. В чому сутність методу емісійної фотометрії полум'я?
2. Сфера застосування емісійної фотометрії полум'я.
3. В чому сутність атомно-абсорбційної спектроскопії?
4. Сфера застосування атомно-абсорбційної спектроскопії.
5. В чому сутність безполум'яної спектроскопії?
6. Дайте характеристику універсальної графітової кювети.

Тема 6. Фотометричні методи аналізу

Лекція 11.

План

1. Рефрактометричний метод аналізу.
2. Рефрактометри: різновидності, будова, принцип роботи.

1. Рефрактометричний метод аналізу.

Рефрактометричний метод аналізу ґрунтується на визначенні концентрації речовини або її складу шляхом вимірювання показника заломлення світла. *Заломленням або рефракцією* називають зміну напрямку прямолінійного розповсюдження світла при переході від одного середовища в інше. Якщо промінь світла перетинає межу

розподілу двох прозорих однорідних середовищ, то напрямком його зміниться, тобто промінь заломиться.

Рефрактометрія – це оптичний експериментальний метод, який дає змогу шляхом дослідження декількох капель речовини за 1–2 хвилини провести аналіз з точністю до 10^{-2} %.

Метод аналізу, який ґрунтується на визначенні показника заломлення досліджуваного розчину, називається *рефрактометричним*.

Рефрактометричний метод базується на визначенні показника заломлення (рефракції) світла під час переходу його з одного середовища в інше. *Коефіцієнт заломлення* – це відношення синусу кута падіння променя світла до синусу кута його заломлення. Коефіцієнт заломлення прямо пропорційний концентрації речовин у розчині товару, що аналізується.

Показник заломлення речовини визначається природою речовини, температурою і довжиною хвилі падаючого світла. Звичайно підвищення температури призводить до зменшення показника заломлення. Найчастіше результати рефрактичних вимірювань наводять при 20 °С; у довідниках наведені значення показників заломлення виміряні саме при цій температурі.

Величина показника заломлення залежить від складу (природи) індивідуальних компонентів розчину, від концентрації окремих молекул, які по-різному поляризуються променями. Розрізняють *абсолютний* і *відносний* показники заломлення світла. Відношення швидкості світла у вакуумі і в даному середовищі називають *абсолютним показником заломлення*.

Для одержання абсолютного показника заломлення необхідно помножити виміряне значення показника заломлення на абсолютний показник заломлення повітря: $n_{\text{пов.}} = 1,00027$ при тиску, рівному 101325 Па і кімнатній температурі (20 °С). Тобто:

$$N = 1,00027 - n.$$

На коливання заряджених частинок, що виникли внаслідок світових хвиль, впливають сусідні заряджені частинки – електрони і ядра інших атомів і молекул системи. Чим більше цих частинок в одиниці об'єму, тим виразніше проявляється цей вплив. Дане положення пояснює залежність *показника заломлення від густини речовини*.

Величина мольної рефракції визначаються інтенсивністю поляризації молекул речовини. Молярна рефракція має адитивні властивості, тобто складається з суми атомних рефракцій.

Застосування рефрактометричного методу

Рефрактометричний метод застосовується:

1. Для визначення вмісту цукру в продуктових товарах.
2. Для визначення концентрації спирту в смакових товарах.
3. Для визначення зв'язаної води в різноманітних продуктах.
4. При дослідженні жирів.
5. Вміст сухих речовин у сиропях, соках та інших напоях.
6. При контролі технологічних процесів при виготовленні товарів.
7. Мольна рефракція застосовується для встановлення будови та ідентифікації речовин.

Для вимірювання показника заломлення рідких речовин і розчинів застосовуються прилади – *рефрактометри*.

2. Рефрактометри: різновидності, будова, принцип роботи.

Рефрактометри застосовуються для визначення вмісту сухих розчинних речовин (за цукрозою, глюкозою, фруктозою) у кондитерських виробках, консервах, соках, компотах, плодах, овочах, крохмалі, патоці та інших продуктах, вмісту спирту в алкогольних напоях, визначення зв'язаної води в різноманітних продуктах.

Для контролю якості продовольчих товарів використовують рефрактометри марок РЛ, РЛУ-3, РПЛ, НРФ-22, ИТР-2, ИРФ-454Б2М та інші.

В основі будови приладу лежать дві призми: освітлювальна і вимірювальна. Вони розміщені в камері, що закріплені в металевому корпусі.

Вимірювальна призма закріплена нерухомо, а освітлювальна – з'єднується з нею шарніром і відкидається уверх. Постійна температура ($t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$) контролюється термометром. Призми вставлені в оправу, які мають по дві відвідні трубки. У кожному напівциліндрі є вікна через, які освітлювачем направляється промінь світла в одну з половинок призми.

Промінь світла проходячи через призму і досліджуваній розчин заломлюється, утворюючи при цьому різку межу світла і тіні. Далі він направляється через систему поворотних призм в окуляр, через який дослідник здійснює відлік по шкалі. В окулярі видно дві половини шкали, ліворуч нанесені значення показника заломлення світла, праворуч – концентрація сухих розчинних речовин (цукрів) у відсотках.

Принцип роботи рефрактометра. Перш ніж розпочати роботу необхідно перевірити правильність показання приладу: на площину вимірювальної призми скляною паличкою наносять краплину дистильованої води, закривають верхньою призмою і через окуляр по шкалі знаходять показник заломлення світла ($t^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$), він становить 1,333299, вміст цукру 0 %.

Після того, як призми насухо протерті, на поверхню вимірювальної призми наносять 1–2 краплі досліджуваного розчину, опускають верхню призму і відраховують показник заломлення світла.

Отримані результати досліджень порівнюють з даними стандартів і роблять висновок про якість і харчову цінність продукту.

Ключові слова: рефракція, рефрактометрія, рефрактометричний метод, абсолютний показник заломлення, рефрактометр, коефіцієнт заломлення.

Інформаційні джерела: 2, 9, 13, 18.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність рефрактометричного методу аналізу.
2. Будова рефрактометра.
3. Принцип роботи рефрактометра.
4. Класифікація і види рефрактометрів.

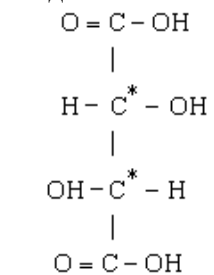
Лекція 12.

План

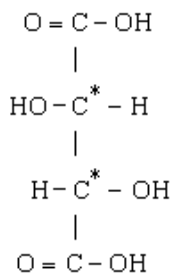
1. Поляриметричний метод аналізу.
2. Поляриметри: різновидності, будова, принцип роботи.

1. Поляриметричний метод аналізу.

Поляриметричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні кута обертання площини поляризованого світлового променя. Здатність обертання площини поляризації світлового пучка притаманна речовинам, які називаються оптично активними. До них відносять, зокрема, речовини з асиметричною структурою молекул. Це більшість вуглеводів, антибіотиків, ефірних масел та інші. Наприклад винна кислота:



D – винна кислота



L – винна кислота

Оптична активність речовини обумовлена двома факторами: особливостями структури кристалічної решітки та особливостями будови молекул речовини. До першого типу відносяться тверді речовини, наприклад, кристали кварцу. Речовини другого типу проявляють оптичну активність лише в розчиненому або газоподібному станах. До цієї категорії сполук відносяться, головним чином, органічні речовини, які містять у своїх молекулах асиметрично розташовані атоми вуглецю.

У природному світлі коливання відбувається у всіх площинах перпендикулярно його напрямку. Таке світло є неполяризоване. В поляризованому світлі орієнтація коливань відбувається за певним законом. Деякі речовини здатні пропускати промені тільки певного напрямку коливань, за рахунок чого на виході із такого кристалу відбувається коливання тільки в одній площині. Світло, яке проходить через таке середовище, називається лінійно поляризованим. Коливання електромагнітних хвиль у ньому відбувається в одній площині – площині коливань (рис. 4).

Поляриметричний метод базується на вимірюванні кута обертання площини поляризації променя світла, який пройшов через речовину. Його застосовують лише для оптично активних речовин.

Оптична активність речовин обумовлена особливостями будови кристалічної решітки або молекул. Оптично активними речовинами є цукроза, фруктоза, глюкоза, винна кислота.

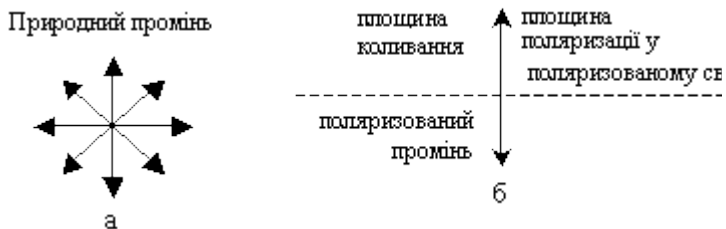


Рис. 4 – а) природне, неполяризоване світло; б) поляризоване світло

Відповідно до електромагнітної теорії світла – коливання світлових хвиль у природному пучку світла здійснюється у всіх площинах перпендикулярних до напрямку руху променя. Якщо поперечні коливання світлових хвиль здійснюються тільки в одній площині, то такий промінь називають *поляризованим*. Речовини, які здатні обертати площину поляризації світла, називаються *оптично активними речовинами*, активність яких обумовлена двома факторами: особливостями структури кристалічної решітки речовини

та особливостями будови її молекули. Якщо промінь поляризованого світла пропустити через оптично активну речовину, то на виході з неї коливання в поляризованому промені будуть проходити вже в іншій площині, яка розташована по відношенню до первинної під деяким кутом. Цей кут називається *кутом обертання площини поляризації*.

$$\beta = \frac{\alpha \cdot l \cdot C}{100} = \alpha \cdot l \cdot C,$$

де α – питоме обертання площини поляризації;

l – товщина шару;

C – концентрація.

Питоме обертання площини поляризації дорівнює куту обертання (в градусах) площини поляризації, яке викликає розчин, що містить 1 г/мл оптично активної речовини при товщині шару 10 см, ϵ мірою оптичної активності даної речовини.

Обертання площини поляризації може здійснюватись за годинниковою стрілкою і проти. У першому випадку обертання називається *правим* і значення величини α вважають *позитивним*, у другому – *лівим*, а значення величини α вважають *негативним*.

Питоме обертання залежить від збільшення довжини хвилі поляризації світла, температури та природи речовини. Як правило $t^{\circ} = 20^{\circ}$. Для рідких і твердих речовин питоме обертання площини поляризації є величиною сталою.

Методи визначення концентрації оптично активної речовини поляриметричним методом:

1. Якщо питоме обертання α відоме, то вимірюють кут обертання площини поляризації оптично активні речовини β , тоді концентрацію (C) вираховують за формулою:

$$C = \frac{\beta \cdot 100}{\alpha \cdot l},$$

де l – товщина шару, см.

2. Якщо α невідомо, використовують метод калібрувального графіка, який будується у координатах $\beta - C$.

Застосування поляриметричного методу

Метод застосовують для:

1. Дослідження кінетики гідролітичного розкладу сахарози, при цьому її правообертаючий розчин стає лівообертаючим. Це оптичне явище називається *інверсією*.

2. У цукровій промисловості метод широко використовується для визначення сахарози.

3. У фармацевтичній – при виробництві пеніциліну та інших лікарських препаратів.

2. Поляриметри: різновидності, будова, принцип роботи.

Метод контролю якості товарів, який ґрунтується на вимірюванні кута обертання площини поляризації променя називається *поляриметричним*. При виборі методу аналізу в кожному конкретному випадку треба враховувати: мету аналізу (якісний чи кількісний аналіз), агрегатний стан зразка, природу атомів (метал чи неметал, важко- або легко-збуджуваний елемент), чутливість, точність, вибірковість, діапазон визначаючих концентрацій, межю виявлення.

Вимірювання кута обертання площини поляризації світла проводять за допомогою *поляриметра*. Головними частинами приладу є дві спеціальні поляризаційні призми Ніколя. Одна призма нерухома і служить для поляризації світла (поляризатор). Інша – призначена для вимірювання кута обертання площини поляризації (аналізатор). При встановленні призм Ніколя паралельно одна одній промінь світла проходить через обидві призми. Якщо аналізатор повернути на 90° , то промінь, який виходить з поляризатора, не проходить через аналізатор: у цьому випадку в просторі за аналізатором світло не спостерігається. Якщо при такому положенні призми помістити між ними розчин оптично активної речовини, то в аналізаторі з'явиться світло. Це пояснюється тим, що промінь світла, який виходить із розчину, коливається в площині не перпендикулярній площині аналізатора. Щоб повторно досягти темноти в окулярі, треба повернути аналізатор на відповідний кут (кут обертання площини поляризації).

Розчин, що аналізується, вміщують в поляриметричну трубку. Вибір трубки для рішення конкретної аналітичної задачі ґрунтується на ймовірному значенні кута обертання площини поляризації: чим більший цей кут, тим коротше повинна бути поляриметрична трубка.

За кутом обертання площини поляризації знаходять концентрацію аналізованого розчину.

Поляриметричний метод аналізу харчових продуктів найбільш часто застосовується для визначення в них сахарози. Деякі конструкції приладів спеціально призначені для цієї мети (поляриметри – сахариметри). Шкала таких приладів градуйована не в колових градусах, а в градусах міжнародної цукрової шкали. За цією шкалою 100 градусів (100°) відповідають куту обертання площини поляризації водним розчином, який містить 26,00 г сахарози в 100 мл розчину (20°) при вимірюванні в трубці довжиною 2 дм. При цьому використовується біле світло та біхроматний світлофільтр. Таким чином, 1 градус за міжнародною цукровою шкалою відповідає вмісту 0,26 г сахарози в 100 мл розчину.

Міжнародна цукрова шкала має певні переваги. Якщо аналізувати продукт на вміст в ньому сахарози, то для проби, що вміщує 26 г, у 100 мл розчину, і при вимірюванні в трубці довжиною 2 дм прилад одразу покаже процентний вміст сахарози у досліджуваному продукті. Для лактози або глюкози калібрована маса дорівнює 33 г, одна поділлка шкали при цьому відповідає вмісту в аналізованому об'єкті 0,33 г лактози або глюкози.

Сучасні цукрометри СУ-1, СУ-2, СУ-3 мають майже однакові оптичні схеми з двома шкалами: великою – основною і меншою – ноніусною.

Одна поділлка шкали (умовно 1°) відповідає 1° . Шкала ноніуса дає змогу визначити концентрацію розчину з точністю до $0,1^\circ$.

Порядок роботи на поляриметрі.

Перед початком вимірювань прилад встановлюють на нуль. Для цього (за відсутності в камері трубки з досліджуваним розчином) досягають повної однорідності обох половин поля зору.

До камери приладу вкладають трубку з досліджуваною речовиною, в результаті чого змінюється однорідність обох половин поля зору, таким чином, як і при перевірці нульової точки, потім відлічують показник з точністю до $0,1^\circ$ за допомогою ноніуса.

Ключові слова: оптично активна речовина, поляриметричний метод, поляризований промінь, інверсія, поляриметр.

Інформаційні джерела: 2, 9, 13, 18.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність поляриметричного методу аналізу.
2. Будова поляриметра.
3. Принцип роботи поляриметра.
4. Класифікація і види поляриметрів.

Тема 7. Хімічні методи дослідження та прилади, що базуються на хімічних методах

Лекція 13

План

1. Характеристика хімічних методів дослідження якості товарів.
2. Визначення масової частки жиру та азоту.
3. Визначення вітаміну С та вмісту каротину.
4. Установки для визначення кількості летких жирних кислот.

1. Характеристика хімічних методів дослідження якості товарів

Хімічні методи аналізу базуються на протіканні хімічних реакцій, що супроводжуються помітним зовнішнім ефектом: утворенням осаду чи забарвлених розчинів, виділенням газу, зміною забарвлення об'єкта, що досліджується тощо.

У кількісному аналізі на основі хімічної реакції визначають кількість виділеного продукту реакції, або кількість реактиву, витраченого на утворення цього продукту.

До хімічних методів аналізу відносять *гравіметричний* (ваговий) і *титрометричний* (об'ємний).

Гравіметричний метод аналізу базується на визначенні точної маси продукту реакції і малорозчинного осаду. Цей метод є найточнішим, проте в масових аналізах використовується рідко, оскільки є досить громіздким і вимагає багато часу.

При *титрометричному методі* вимірюють об'єм витраченого на реакцію розчину реагенту з точно відомою концентрацією. Титрометричний аналіз хоч і менш точний, ніж гравіметричний, але має перевагу в швидкості проведення аналізу.

У товарознавстві найчастіше використовується титрометричний метод.

Застосування хімічних методів у біотехнології

У біотехнології хімічні методи використовуються для визначення вологи, кислотності, азотовмісних речовин (азоту, білку, амінокислот), вітамінів, активності ферментів, жиру тощо.

1. Для визначення *вологи* застосовують метод *азеатропної відгонки* та метод *Фішера*.

Метод *азеатропної відгонки* базується на відгонці вологи з високо-киплячою рідиною, що не змішується з водою. Такими речовинами частіше всього є вуглеводні – бензол, толуол, кселол та інші.

Метод застосовують для визначення вологи в пряностях, рибі, сухофруктах та інших товарах.

Метод Фішера базується на взаємодії йоду з діоксидом сірки в розчині метану в присутності води.

2. *Визначення кислотності* (загальної) базується на нейтралізації розчином гідроокису натрію або калію (в присутності індикаторів) водних витяжок вільних кислот з продукту.

3. *Визначення цукрів* (вуглеводів) хімічними методами базується на здатності цукрів окислюватися в лужному середовищі. Масову частку цукрів знаходять за кількістю відновлених (встановлених) речовин. Розрізняють наступні хімічні методи визначення цукрів:

а) встановлення солей окису міді і ртуті в лужному розчині – *перманганатний метод*;

б) встановлення в лужному розчині червоної кров'яної солі $[K_3 Fe (CN)_6]$ – *ферроціанідний метод*;

в) окислення цукрів, які мають альдегідні групи, йодом у лужному розчині – *йодометричний метод*;

г) *колориметричні методи* визначення цукрів базуються на здатності цукрів створювати різні стійкі забарвлені речовини. За інтенсивністю забарвлення визначають концентрацію цукрів у розчині товару, що досліджується.

4. *Визначення азотовмісних речовин* (азоту, білка, амінокислот) хімічними методами:

а) метод К'ельдаля, який базується на виділенні аміаку та уловлюванні його титрованим розчином сірчаної кислоти;

б) біуретовий метод – це здатність пептидних зв'язків білка створити комплексне забарвлення, поєднавшись з іонами міді в лужному розчині;

в) метод Лоурі – здатність активних груп різних амінокислот, що входять до складу поліпептидних ланцюгів білка, давати характерні реакції.

5. *Визначення жиру*. Методи визначення масової частки сирого жиру ґрунтується на вилученні його за допомогою розчинників.

Арбітражний метод (метод Сокслета) базується на екстрагуванні жиру з наважки товару розчинником. Далі з одержаної витяжки відганяють розчинник, сирий жир висушують і зважують.

Метод Рушковського С.В. У наважці товару шляхом екстрагування розчинником видаляють жир. Обезжирений залишок висушують і зважують. За різницею між початковою масою речовини і його масою після екстракції визначають кількість жиру в наважці. Наважку продукту настоюють з розчинником у колбі з притертою пробкою. Після цього розчин фільтрують, розчинник відганяють, а залишок висушують і зважують. Це простий метод, але менш точний, ніж інші методи (повна методика визначення жиру цим методом представлена нижче).

6. *Визначення вітамінів* (зокрема вітаміну С, каротину та ін.).

7. *Визначення активності ферментів* у процесі переробки плодів та овочів.

2. Визначення масової частки жиру та азоту.

Визначення масової частки жиру за С.В. Рушковським

На лабораторних заняттях масову частку жиру зручно визначати у борошняних кондитерських виробках, наприклад, у печиві. Ці

продукти можна швидко підготувати до знежирення, оскільки в них низька масова частка води. Окрім цього, масова частка жиру у печиві є одним з фізико-хімічних показників якості, що нормується стандартами. Бажано для дослідження представити не менше п'яти найменувань печива, виробленого різними кондитерськими фабриками.

Масову частку жиру в досліджуваному продукті визначають за масою знежиреного залишку.

Порядок проведення аналізу. Попередньо подрібнений і висушений продукт масою 1...2 г поміщають у подвійний пакет із фільтрувального паперу, висушеного до постійної маси. Пакети поміщають у бюксу, висушують у сушильній шафі при температурі від 100 до 105 °С до постійної маси. Внутрішній пакет виготовляють із прямокутного аркуша фільтрувального паперу розміром 6 × 7 см, зовнішній – розміром 7 × 8 см. Внутрішній пакет поміщають у зовнішній таким чином, щоб їх шви не співпадали. Висушені пакети з досліджуваною наважкою поміщають в екстрактор апарату Сокслета, заливають ефіром, збирають апарат (закривають пробкою верхню частину трубки холодильника) і залишають на 8...12 год. Після цього проводять екстрагування до повного витягування жиру з продукту. Об'єм ефіру в прийомній колбі повинен у 1,5 рази перевищувати об'єм екстрактора. Закінчення екстрагування встановлюють так само, як і при прямому методі.

Після витягування жиру пакети виймають з екстрактора, поміщають у бюкси (або на годинникове скло), в яких висушували пакети до екстрагування, і витримують 20–30 хв. у витяжній шафі для усунення ефіру. Потім бюкси з пакетиками висушують у сушильній шафі при температурі від 100 до 105 °С до постійної маси, яку визначають із точністю до 0,001 г.

Масову частку жиру, %, для кожної проби вираховують за формулою:

$$M = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \cdot 100,$$

де m , m_1 , m_2 – відповідно маса наважки продукту, висушеного пакетика до і після екстрагування жиру, г.

Визначення масової частки загального азоту за К'ельдалем

Прилади та обладнання: установка для спалювання наважки, колби К'ельдаля місткістю 300 см³ із насадкою для спалювання наважки і відгінні колби місткістю 750 см³, конічна колба місткістю 250 см³ (приймач), фарфорова ступка, бюкса і пробірка, аналітичні ваги.

Реактиви: розчин гідроокису натрію концентрації 0,1 моль/дм³, розчин сірчаної кислоти концентрації 0,1 моль/дм³, концентрована сірчана кислота густиною 1,84; 33 %-й розчин гідроокису натрію, що не містить азотовмісних сполук; хімічно чиста сірчаноокисла мідь, метилрот (0,1 г метилроту розчиняють у 30 см³ спирту і розбавляють до 50 см³ водою), прожарені шматочки пемзи, червоні лакмусові папірці.

Для аналізу беруть таку масу наважки, щоб в ній містилося приблизно 30–40 мг азоту. Маса наважки м'яса не більше 1 г (у середньому 0,5–0,7 г); зерна і борошна – 1–1,5; сирих коренеплодів – 8–10 г; висушених – 1–1,5; сирих бульбоплодів – 8–12 г.

Невелику наважку масою 0,5–0,7 г зважують на аналітичних вагах. У бюксу, в якій є невеличкий шпатель, поміщають 20 г середньої проби дрібно подрібненого продукту, зважують її. Потім відбирають частину проби у пакетик, виготовлений з беззольного фільтру або кальки. Бюксу з продуктами знову зважують і за різницею маси визначають масу наважки, перенесеної у пакетик.

Наважку рослинного продукту масою 1 г зважують у пакетик у кальки. Пакетик з наважкою переносять у чисту суху колбу К'ельдаля таким чином, щоб він потрапив на дно колби. У робочому зошиті записують номер бірки, прикріпленої дротиком до шийки колби.

У витяжній шафі мірним циліндром відмірюють 15–20 см концентрованої сірчаної кислоти густиною 1,84, яку обережно доливають у колбу з наважкою. До неї додають 0,5 г сірчаноокислої міді, яка під час наступного нагрівання колби каталізує передачу кисню від сірчаної кислоти до органічних речовин, що окислюються. Колбу у витяжній шафі закріплюють на штативі під нахилом, шийка колби повинна мати насадку. Колбу К'ельдаля нагрівають дуже обережно, оскільки рідина спінюється. Спалювання припиняють, коли вміст колби набуває зеленувато-голубуватого кольору і стає прозорим.

Вміст колби охолоджують, потім додають дистильовану воду до 1/3 її об'єму. Воду доливають невеликими порціями по стінках колби. Отриманий розчин без втрат переливають у відгінну колбу. Для запобігання поштовхів під час кипіння в неї додають декілька шматочків (3–4) крупнозернистої пемзи. Реакцію середовища контролюють червоним лакмусовим папірцем. Колбу закривають пробкою, в яку вставлена довга трубка, що відходить від лійки, і коротка трубка, яка відходить від краплеуловлювача. Краплеуловлювач з'єднується з холодильником. З іншого кінця до холодильника приєднують скляну трубку-форштос або алонж, під яким ставлять приймач – конічну колбу, в яку додають з бюретки титрувальної установки 25–30 см³ розчину сірчаної кислоти

концентрації 0,1 моль/дм, і додають декілька крапель індикатора. Під час відгонки аміаку реакція середовища в прийомній колбі повинна бути кислою. Нижню частину форштосу занурюють у кислоту.

При включенні холодильника перевіряють міцність і герметичність з'єднання всіх вузлів в установці. Після цього починають відгонку аміаку. У відгінну колбу обережно через лійку доливають із циліндра 100 мл 33 %-го розчину гідроокису натрію. Для запобігання звітрювання аміаку після доливання лугу кран лійки (або зажим Мора, якщо лійка з'єднана гумовою трубкою) закривають. Вміст відгінної колби, який повинен мати лужну реакцію, обережно збовтують. Колбу нагрівають на сітці, спочатку обережно, а потім доводять до кипіння. Аміак разом із парами води потрапляє з відгінної колби через краплеуловлювач у сполучну трубку і холодильник, а з нього безпосередньо в титрований розчин сірчаної кислоти, який завжди беруть із надлишком, щоб запобігти втратам аміаку. У процесі відгону не допускають послаблення нагрівання, оскільки це призводить до втягування кислоти у відгінну колбу. Якщо починається всмоктування кислоти (кислота піднімається до трубки холодильника), трубку, занурену у кислоту, ненадовго виймають із рідини для вирівнювання тиску у приладі. Потім трубку знову занурюють у кислоту і продовжують перегонку.

При нормальному кипінні через 15–20 хв. відганяється 70–90 % аміаку. У прийомну колбу відганяють близько 150 см³ рідини. Повноту відгону аміаку перевіряють червоним лакмусовим папірцем, який змочений дистильованою водою. Форштос віднімають від трубки холодильника і дають краплі відгону стекти на лакмусовий папірець. Якщо колір папірця залишається червоним, відгонку закінчено. Якщо папірець посинів, відгонку необхідно продовжити.

Після відгонки форштос роз'єднують із холодильником, виймають із кислоти, ополіскують дистильованою водою над прийомною колбою і тоді прибирають вогонь з-під відгінної колби. Якщо спочатку загасити палик, а потім відняти приймач, вміст прийомної колби може потрапити у відгонку через різке падіння тиску.

Залишок кислоти в прийомній колбі відтитрують розчином гідроокису натрію концентрації 0,1 моль/дм³ у присутності метилового оранжевого, чи при подвійному індикаторі метилрот-метиленблау до змінювання забарвлення.

Масову частку загального азоту, %, вираховують за формулою:

$$M = \frac{(V_1 K_1 - V_2 K_2) 0,0014}{m} \cdot 100,$$

де V_1 – об'єм розчину сірчаної кислоти концентрації 0,1 моль/дм, що знаходиться в прийомній колбі, см³;

K_1 – коефіцієнт для перерахунку на розчин кислоти концентрації 0,1 моль/дм³;

V_2 – об'єм розчину гідроокису натрію концентрації 0,1 моль/дм, витраченого на титрування надлишку кислоти в прийомній колбі після відгону азоту, см³;

K_2 – коефіцієнт для перерахунку на розчин гідроокису натрію (калію) концентрації 0,1 моль/дм³;

m – маса наважки досліджуваного продукту, г;

0,0014 – маса азоту, що відповідає 1 см³ розчину сірчаної кислоти концентрації 0,1 моль/ дм³, г.

Встановивши масу загального азоту, визначають масову частку сирого білка або сирого протеїну в продукті. Для визначення масової частки сирого білка отриману масову частку загального азоту у відсотках множать на відповідний коефіцієнт. Коефіцієнти для перерахунку загального азоту на білок різні тому, що масова частка білка у продуктах неоднакова. Для м'яса, яєць, картоплі й овочів він становить 6,25, для молока і молочних продуктів – 6,37, пшениці, жита, вівса, гороху – 5,68, ячменю, кукурудзи, гречки, квасолі – 6,00.

3. Визначення вітаміну С та вмісту каротину.

Визначення вмісту вітаміну С у забарвлених рослинних екстрактах йодометричним методом. Витяжки з рослинного матеріалу титрують розчином йодноватокислого калію в присутності крохмалю як індикатора.

Проведення аналізу. Спочатку готують витяжку для визначення аскорбінової кислоти. Потім відбирають у три конічні колбочки по 10 см³ витяжки, додають по 0,5 см³ 1 %-го розчину йодистого калію (КJ), 2 см³ 0,5 %-го розчину крохмалю і вміст колбочок відтитровують 0,001 Н розчином йодноватокислого калію (КJО₃) до стійкого синього забарвлення. Для того, щоб краще зафіксувати кінець титрування, поруч ставлять колбочку з дослідним екстрактом. При відтитровуванні аскорбінової кислоти від однієї зайвої краплі йодату з'явиться фіолетове забарвлення, яке істотно відрізняється від вихідного забарвлення екстракту.

Паралельно проводять контрольне титрування суміші реактивів, що використовуються в дослідному титруванні (замість досліджуваного фільтрату беруть таку ж саму кількість дистильованої води).

Вміст вітаміну С у продукті (мг на 100 г продукту) розраховують за формулою:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,088 \times V_2 \cdot 100}{g \cdot V_3},$$

де V, V_1 – об'єм відповідно 0,001н К JO_3 , що пішло на титрування досліджуваної та контрольної проби, см 3 ;

V_2 – загальний об'єм водної витяжки, приготовленої з наважки, см 3 ;

0,088 – кількість мг аскорбінової кислоти, що відповідає 1 см 3 0,001н розчину йодноватокислого калію;

K – поправочний коефіцієнт до титру 0,001н розчину К JO_3 ;

g – наважка продукту, г;

V_3 – об'єм витяжки, взятої для титрування, см 3 .

Визначення вмісту каротину у свіжих плодах, овочах і в продуктах їх переробки

Каротин екстрагують із досліджуваного матеріалу ацетоном, потім додають бензин і перемішують. Із бензинового розчину усувають інші каротиноїди (ксантофіл, лікопін та ін.), а також хлорофіл методом хроматографічної адсорбції. Кількість каротину в очищеному бензиновому розчині визначають колориметрично за інтенсивністю жовтого забарвлення розчину порівнянням його з розчином біхромату калію або азобензолу, який стандартизований за чистим каротином.

Проведення аналізу. Оскільки каротин міститься в продуктах рослинного походження, на лабораторному занятті доцільно дослідити вміст каротину у свіжих плодах і овочах та продуктах їх переробки. Особливу увагу слід приділяти методиці підготовки проби свіжих плодів і овочів до аналізу, оскільки різні тканини відрізняються за вмістом каротину. Пробу до аналізу каротину готують так само, як і при дослідженні вітаміну С.

Реактиви: стандартизований розчин К $_2$ С $_2$ О $_7$ (на аналітичних вагах відважують 0,072 г двічі перекристалізованого К $_2$ С $_2$ О $_7$, розчиняють його в мірній колбі на 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки; (1 см 3 цього розчину відповідає 0,0416 мг каротину), ацетон, бензин, вата, кварцовий пісок або бите скло.

Обладнання: хроматографічна колонка, ділильна лійка, колби Бунзена, лійки Бюхнера, фарфорові ступки, мірні колби місткістю 50 і 100 см 3 , мірні циліндри, тертушка, фотоелектроколориметр або спектрофотометр, вакуумний насос.

Для аналізу беруть 5–20 г подрібненого на тертушці рослинного матеріалу, ретельно розтирають його в ступці з кварцовим піском або

скляним порошком. Оскільки каротин у кислому середовищі нестійкий, то під час розтирання наважки з метою нейтралізації кислот додають трішки соди (Na_2CO_3). Після попереднього розтирання наважки у ступку наливають 10 мл ацетону та знову розтирають матеріал. Після цього вміст ступки переносять у лійку Бюхнера, яка з'єднана з чистою сухою колбою Бунзена, а остання – з вакуумним або водострумним насосом. На лійку Бюхнера попередньо поміщають два обеззолених фільтри, вирізаних за розміром лійки. Вмикають вакуумний насос і фільтрують. Ступку змивають невеликими порціями ацетону та промивають матеріал на фільтри лійки до повного зникнення забарвлення фільтрату, що стікає. Ацетоновий екстракт переносять у ділильну лійку.

Для того, щоб перевести пігменти в бензин до екстракту, в ділильну лійку додають 10–20 см³ бензину, суміш ретельно перемішують. Ацетон із суміші усувають промивною водою, яку додають невеликими порціями, та легко струшують суміш. Промивні води зливають; вони не повинні містити розчинних у бензині пігментів.

Бензиновому розчину пігментів, який повністю звільнений від ацетону, дають відстоятися від води або висушують його шляхом фільтрування через безводний Na_2SO_4 . Після цього хроматографічною адсорбцією в бензиновому розчині відділяють каротин від хлорофілу, ксантофілу, лікопину та інших пігментів.

На дно хроматографічної колонки щільно вкладають ватний тампон товщиною 1 см, котрий перешкоджає проходженню адсорбента в колбу Бунзена. Потім у колонку вносять невеликими порціями активованій MgCO_3 або Al_2O_3 , поступово ущільнюючі кожну порцію скляною паличкою. Довжина стовпчика адсорбенту в колонці повинна становити 5–7 см.

Бензиновий розчин пігментів при слабкому відсмоктуванні пропускають через хроматографічну колонку (необхідно слідкувати за тим, щоб на поверхні постійно був шар бензину, оскільки каротин окислюється під дією повітря). Потім через колонку пропускають чистий бензин доти, доки весь каротин, відділений від інших пігментів, у вигляді жовтої смужки не пройде у прийомну колбу. Каротин адсорбується MgCO_3 і Al_2O_3 слабше, ніж інші пігменти. Про завершення хроматографування свідчить зникнення жовтого забарвлення елюанта, що витікає з колонки. Бензиновий розчин каротину переносять у мірну колбу на 50 або 100 см³ і доводять бензином до мітки.

Оскільки хімічно чистий каротин є нестійкою речовиною, то під час колориметрування як стандартний розчин використовують водний

розчин біхромату калію ($K_2Cr_2O_7$) або спиртовий розчин азобензолу. 1 см стандартного розчину $K_2Cr_2O_7$ відповідає 0,00416 мг каротину, 1 см³ стандартного розчину азобензолу – 0,00235 мг каротину.

Вміст каротину в отриманій бензиновій витяжці визначають на фотоелектроколориметрі або спектрофотометрі при довжині хвилі 450 нм. Записують показник екстинції (оптичну густину). На основі вимірної екстинції за побудованою стандартною кривою визначають концентрацію каротину в розчині, а потім вміст каротину (X) у досліджуваному матеріалі в мг на 100 г продукту і розраховують за формулою:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot 100}{g},$$

де a – вміст каротину в 1 см³ розчину, знайденого по графіку, мг;

V – об'єм готового бензинового екстракту каротину, отриманого з наважки, см³;

g – наважка продукту, г.

Ключові слова: хімічні методи, гравіметричний метод, титрометричний метод, метод Фішера, визначення цукрів, колориметричний метод, метод К'ельдаля, біуретовий метод, арбітражний метод.

Інформаційні джерела: 5, 7, 15.

Питання для самоконтролю знань

1. Сутність хімічних методів аналізу якості товарів.
2. Застосування хімічних методів у біотехнології.
3. В чому сутність методу К'ельдаля і методу Лоурі?
4. В чому сутність методу Рушкова С.В.?
5. В чому сутність методу визначення вмісту вітаміну С йодометричним методом?
6. В чому сутність методу визначення вмісту каротину у свіжих плодах і овочах?

Тема 8. Прилади для контролю якості, що базуються на фізичних методах

Лекція 14.

План

1. Визначення зольності методом зоління із застосуванням прискорювачів.

2. Обладнання для визначення масової частки вологи.

1. Визначення зольності методом зоління із застосуванням прискорювачів.

Сучасні фізико-хімічні та фізичні методи аналізу широко застосовуються для аналізу високо чистих матеріалів, а також для дослідження продовольчих товарів.

Для визначення зольності методом зоління готують не менше п'яти зразків харчових продуктів із різною зольністю. Рекомендується використовувати харчові продукти, для яких зольність нормується стандартами, наприклад, борошно пшеничне і житнє різних сортів. Дослідні зразки мають бути зашифровані, тобто позначені номерами, які відповідають робочому місцю студентів. Кожний студент індивідуально досліджує зашифрований зразок.

Під час зоління наважки продукту як прискорювач використовують спиртовий розчин оцтовокислого магнію, внаслідок чого зола стає пухкою, або хімічно чисту азотну кислоту, що сприяє окисленню частинок вугілля. Застосування прискорювачів запобігає втратам летких елементів золи (фосфору, калію та ін.), що має місце при високих температурах.

Спиртовий розчин оцтовокислого магнію готують так: 1,61 г оцтовокислого магнію розчиняють у 100 см^3 96 %-го етилового спирту, до розчину додають 1–2 кристалики йоду, потім розчин фільтрують.

Проведення аналізу з використанням спиртового розчину оцтовокислого магнію

У тигель з наважкою (борошна, крупи та ін.) вносять піпеткою 3 мл прискорювача і залишають на 1...2 хв. для просочування наважки прискорювачем. Потім тигель переносять під витяжну шафу, ставлять на фарфорову або металеву підставку, наважку запалюють змоченою спиртом ватою, що горить і надіта на металевий стержень. Після згорання спирту тигель поміщають біля дверці відкритої муфельної печі, нагрітої до яскраво-червоного жару. Після вигорання речовин тигель поступово переміщують у глибину муфельної печі. Прожарюють тигель приблизно 1 год. до утворення білої або сірої золи. Потім тигель охолоджують в ексикаторі 35...40 хв. і швидко зважують. Із загальної маси золи вираховують масу золи прискорювача.

Масову частку золи M_1 і M_2 (на суху і сиру речовину) розраховують за формулами:

$$M_1 = \frac{[m_1 - (m_2 + 0,001)]}{m(100 - m_3)} \cdot 100;$$

$$M_2 = \frac{[m_1 - (m_2 + 0,001)]}{m} \cdot 100,$$

де m , m_1 , m_2 – відповідно маса наважки продукту, тигля з золюю, пустого тигля, г;

m_3 – масова частка води в продукті, %;

0,001 – маса оксиду магнію, який утворився із 3 мл доданого спиртового розчину оцтовокислого магнію.

Проведення аналізу з використанням азотної кислоти

Наважку до зоління готують і золять так само, як і при визначенні масової частки золи без прискорювача. Її золять приблизно 1 год. до утворення пухкої маси сірого кольору. Потім тигель виймають із печі і охолоджують на фарфоровій або металевій підставці. Після охолодження в тигель вносять піпеткою або скляною паличкою 2–3 краплі хімічно чистої азотної кислоти, яку випаровують біля відкритої дверці муфельної печі, не допускаючи її кипіння або розбризкування. Після цього тигель поміщають у муфельну піч, нагріту до яскраво-червоного жару. Зоління проводять протягом 20 хв. до повного зникнення із золи темних краплин. Масову частку золи розраховують так, як і в методі без використання прискорювачів. Поправку на прискорювач у формулу не вносять.

2. Обладнання для визначення масової частки вологи.

Масова частка вологи – є важливим показником контролю якості сировини і готових товарів. Методи визначення класифікуються на дві групи: прямі і непрямі.

Прямі методи базуються на визначенні вмісту води шляхом безпосередньої відгонки її з продукту за допомогою парів безводних органічних розчинників, які не змішуються з водою. Непрямі методи можуть бути фізичні, хімічні і висушування. До фізичних методів належить рефрактометричний, аерометричний, пікнометричний і електрометричний. Найбільш розповсюдженим при контролі якості товарів є визначення масової частки вологи висушуванням.

Визначення масової частки вологи висушуванням є стандартним арбітражним методом.

Порядок проведення: наважку товару масою 3–5 г поміщають в попередньо висушену до постійної маси пунту або зі скляною паличкою і піском бюксу, зважують до 0,001 г і висушують в сушильній шафі при температурі 100–105 °С. У процесі висушування бюксу з наважкою періодично зважують до одержання постійної маси. За

кінцевий варіант приймають середнє арифметичне 2–3 паралельних визначень.

Прискорений метод проводять при $t^{\circ}=150\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильній шафі або в апаратах з використанням теплової енергії інфрачервоного випромінювання (САЛ-апарат). Частіше всього застосовується прилад конструкції Чижової.

Високочастотний прилад (конструкція Чижової) застосовується для швидкого висушування речовин. Метод базується на обезводжуванні за допомогою теплової енергії інфрачервоного випромінювання. Прилад складається з двох металічних плит (1) круглих або прямокутних, які з'єднані шарніром (2). У робочому положенні між плитами встановлено зазор (2–3 мм). Плити нагрівають плоскими електронагрівачами, які знаходяться з їх зовнішньої сторони. Температура поверхонь, які нагріваються, контролюється двома ртутними термометрами (3). Прилад має терморегулюючий контактний термометр для підтримання заданої температури.

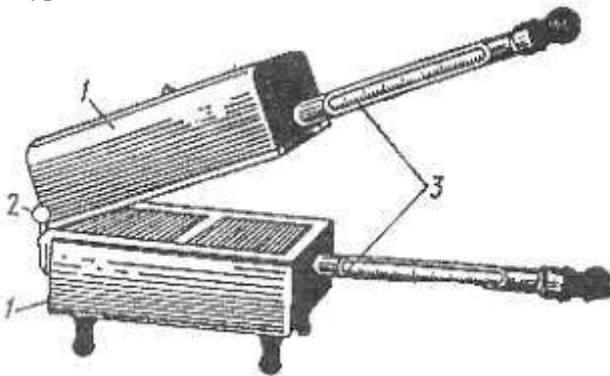


Рис. 5 – Високочастотний прилад (конструкція Чижової)

Розмір плит розрахований для проведення двох паралельних визначень. Цей метод використовується для визначення масової частки вологи в концентратах, сушених плодах і овочах, каві, в молочних, рибних продуктах, консервах та інших товарах.

Для визначення масової частки вологи різних продуктів складені таблиці, де вказано масу наважки, температуру при висушуванні та час висушування.

Ключові слова: масова частка вологи, прилад (конструкція Чижової).

Інформаційні джерела: 2, 7, 14, 18.

Питання для самоконтролю знань

1. Назвіть хімічні речовини, які використовуються як прискорювачі під час зоління наважки.
2. З якою метою використовують прискорювачі під час зоління?
3. Назвіть прямі методи визначення масової частки вологи.
4. На чому ґрунтується дія приладу (конструкція Чижової)?
5. Будова приладу (конструкція Чижової).

Лекція 15.

План

1. Прилад для визначення пористості хліба.
2. Овоскоп. Діафаноскоп.
3. Прилад для визначення намочуваності борошняних кондитерських виробів.

1. Прилад для визначення пористості хліба.

Прилад Журавльова застосовується при контролі якості товарів для визначення пористості хліба.

Пористість – це відношення об'єму пор до загального об'єму хлібної м'якушки, в %. Метод визначення пористості базується на тому, що безпориста маса хліба з муки має приблизно постійну питому вагу. Визначивши об'єм і масу хлібної м'якушки і знаючи питому вагу безпористої м'якушки, можна розрахувати, який об'єм займають пори.

Прилад Журавльова складається з металічного циліндра з внутрішнім діаметром 3 см і загостреним краєм з однієї сторони, дерев'яної втулки і дерев'яного або металічного лотка з поперечною стінкою і прорізом для виступу металічного циліндру на відстані 3,8 см від стінки; глибина прорізу – 1,5 см.

Проведення дослідження.

З м'якушки роблять виїмки циліндром приладу (3 шт.). Ці виїмки мають об'єм 27 см³ кожна, їх зважують з точністю до 0,01 г (*m*).

Пористість *X* (у %) вираховують за формулою:

$$X = \frac{V - \frac{m}{g}}{V} \cdot 100,$$

де *V* – загальний об'єм виїмок хліба, см³;

m – маса виїмок;

g – питома вага безпористої маси м'якушки (табличні дані – 1,21 – 1,31 для різних сортів хліба).

2. Овоскоп. Діафаноскоп.

Овоскоп – прилад для визначення контролю якості яєць, а саме – величини повітряної камери, щільності шкарлупи, стану жовтка.

Прилад складається з корпусу, який зверху являє собою коло з виїмками для яєць. Яйця просвічуються джерелом світла. Висоту повітряної камери вимірюють за допомогою шаблону – спеціального вимірювача (рис. б).

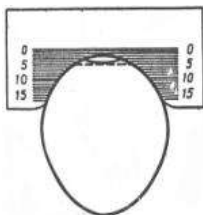


Рис. б – Вимірювання повітряної камери яєць

Згідно зі стандартом для дієтичних яєць – висота повітряної камери повинна бути не більше 4 мм, столових – висота не більше 7 мм, для яєць, що зберігаються в холодильнику – не більше 9 мм.

Діафаноскоп – прилад визначення скловидності зерна. До складу приладу входить касета з решіткою з 100 виїмками, джерело світла, ручка управління і лічильника, які знаходяться в металічному корпусі.

Застосовують діафаноскопи марки ДСЗ-2, марки ДСЗ-2 з касетою і лічильником та марки ДСЗ-2с. Скловидність зерна визначають згідно з ГОСТ 10987-76.

Порядок роботи на приладі:

1. На касету діафаноскопа висипають наважку (10,0 г) зерна пшениці (рису), очищеного від сміття і зернових домішок.
2. Заповнюють 100 виїмок решітки цілими зернами, роблячи кругові рухи касети в горизонтальній площині.
3. Включають джерело світла і за допомогою ручки управління касету встановлюють так, щоб було видно перший ряд виїмок з зерном.
4. Встановлюють лічильник: верхнє табло 00, а нижнє – 50.
5. Продивляються через окуляр діафаноскопу перший ряд зерен, підраховуючи кількість повністю скловидних і мучнистих зерен.
6. На лічильнику відкладають число скловидних зерен, поворотом ручки за часовою стрічкою, а поворотом ручки проти часової стрілки – число мучнистих зерен.

7. Після огляду останнього десятого рядка зерен на нижньому табло лічильника буде вказано відсоток (%) загальної скловидності, а на верхньому табло – вміст повністю скловидних зерен у відсотках.

Загальну скловидність зерна (O_c), у відсотках розраховують за формулою:

$$O_c = P_c + C_c/2,$$

де P_c – кількість повністю скловидних зерен, шт.;

C_c – кількість частково скловидних зерен, шт.

3. Прилад для визначення намочуваності борошняних кондитерських виробів.

Спеціальний прилад для визначення намочуваності борошнянокондитерських виробів (пряники, печиво).

Прилад складається з 3-х секційної камери з загальними для всіх секцій дверцятами і ємністю для води. Камера представляє собою сітчасту конструкцію з розмірами $93 \times 80 \times 60$ мм з площею отворів 2 мм^2 , виготовлену з нержавіючого дроту $d = 0,5$ мм. Ємність для води висотою 150 мм і $d = 140$ мм виконана також з нержавіючої сталі.

Хід визначення: у кожен секцію сухої камери закладають по одній печенині, половині галети або крекера, при цьому вироби, прямокутної форми розрізають по діагоналі, а круглі по діаметру і зважують камеру з виробом з точністю до $0,01$ г, далі камеру опускають в посуд, заповнюють водою з $t^\circ = 20^\circ$; видержують 2 хв, – для печева і 4 хв – для крекера і галет. Після цього камеру виймають з води, витирають фільтрувальним папером і знову зважують.

Намочуваність:

$$D = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

де m – маса камери з намоченим виробом, г;

m_1 – маса пустої камери, г;

m_2 – маса камери з сухим виробом, г;

100 – коефіцієнт переведення, %.

Ключові слова: пористість, прилад Журавльова, овоскоп, діафаноскоп.

Інформаційні джерела: 3, 4, 6, 7.

Питання для самоконтролю знань

1. Сфера застосування приладу Журавльова.
2. Будова приладу Журавльова.

3. Сфера застосування овоскопу.
4. Сфера застосування діафаноскопу.
5. Будова приладу для визначення намочуваності борошняних кондитерських виробів.

Тема 9. Електрофоретичний аналіз, термічний метод, екстракція

Лекція 16.

План

1. Термічні методи аналізу.
2. Екстракція.

1. Термічні методи аналізу.

Термічний метод аналізу служить для встановлення рівноваги між кристалічними та рідкими фазами. Основним показником (параметром) у методі використовують тепловий ефект реакції фазових перетворень, що протікають у даному об'єкті. До фазових перетворень відносяться процеси плавлення, переходи однієї модифікації речовини в іншу, а також термічні процеси, що пов'язані з втратою кристалізованої води і діоксиду вуглецю та ін.

Властивості сплавів у вигляді механічних сумішей займають проміжне місце між властивостями окремих металів, що утворюють суміші. Як правило, обробка металів різанням у вигляді суміші проходить легше, ніж чистих металів. При утворенні твердих розчинів властивості сплавів змінюються у порівнянні з чистими компонентами. Так, твердість і міцність твердого розчину завжди більша середньої величини цих властивостей для чистих компонентів.

Застосовують метод для дослідження залежності між складом сплавів, його структурою і властивостями, що виражається діаграмою стану.

Характеристика електрофоретичного методу

Явище електрофорезу й електроосмосу використовується для розділення і аналізу суміші білків і білкових препаратів.

Розділення базується на тому, що під дією постійного електричного поля молекули білків, які мають заряд, рухаються з різною швидкістю до полюсів джерела струму. Швидкість руху залежить від величини заряду, полярної маси і розмірів молекули білка.

Багато продовольчих товарів і сировини, що йдуть на виробництво, являють собою дисперсні або колоїдні системи з різною

кінетичною агрегативною стійкістю. При визначенні потенціалу використовують явище електрофорезу й електроосмосу.

Сутність електрокінетичних явищ у колоїдних розчинах. Перенесення колоїдних частинок в електричному полі називається *електрофорезом*, а протікання рідини через капіляри системи під впливом різниці потенціалів – *електроосмосом*.

Електрокінетичні явища – це переміщення однієї фази відносно іншої в електричному полі.

В електричному полі колоїдні частинки рухаються до одного електроду, а протиіони дифузійного шару – до іншого. Швидкість електрофорезу залежить від потенціалу на межі ковзання, яка розділяє дві частини відносно другої. Потенціал подвійного електричного шару, який відповідає межі ковзання, називається *електрокінетичним* або *потенціалом*.

Залежно від напруги, що використовується, розрізняють низьковольтний (до 100 в) і високовольтний електрофорез.

За характером застосування приладів бувають наступні їх різновиди: електрофорез фронтальний, зональний (метод на носіях); (метод рухомого кордону), імуноелектрофорез; ізоелектрофокусування, ізотахофорез.

При *фронтальному* електрофорезі досліджуваний розчин з зарядженими частинками розміщують під шар розчинника так, щоб між ними створилася чітка смуга розділу, далі пропускають постійний струм. При цьому частинки розчинів починають пересуватись до електроду протилежного знаку (межа розділу переміщується єдиним фронтом).

За переміщенням межі розподілу спостерігають. За швидкістю руху частинок судять про склад, структуру і властивості речовин у розчинах.

Застосовують цей метод для визначення структури білків, складу білкових комплексів. Електрофорез проводиться в спеціальному приладі Тиземуса або його модифікації.

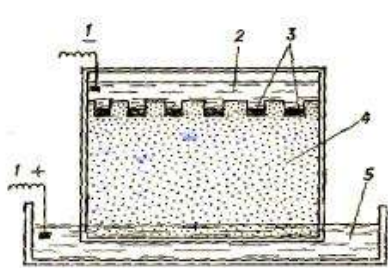
Найбільш розповсюджений *зональний електрофорез*, який характеризується простотою, швидкістю, універсальністю.

Він проводиться в гетерогенному середовищі, який складається з пористого носія і буферного розчину. Частіше всього носієм буває крохмаль у вигляді суспензії або гелю, порошок целюлози, папір, поліакриломідний і агаровий гелі.

За видом носія і технікою проведення аналізу розрізняють зональний електрофорез на колонках, у блоках, на папері або плівці, проточний електрофорез, диск – електрофорез.

Найбільш розповсюджений електрофорез на агарі та поліакриломідному гелі (рис. 7).

Поліакриломідний гель одержують реакцією сополімерізації акриламіда.



- 1 – електроди;
- 2 – буферний розчин;
- 3 – комірки з досліджуваними зразками;
- 4 – пластинка гелю;
- 5 – посуд з буферним розчином

Рис. 7 – Схема установки для електрофорезу в поліакриламідному гелі

У спеціальній формі зі скла або пластика формують стовпчик або пластинку з гелю. У верхній частинці пластинки вирізають комірки, в які поміщають досліджувані зразки. Поверх проб наповнюють буферним розчином і опускають катод. Електроди підключають до джерела струму і проводять електрофорез. Застосовують електрофорез з метою розділення суміші білків, нуклеїнових кислот, пептидів, амінокислот, полісахаридів.

Крохмальний і агаровий гелі застосовуються зазвичай часто, але розділююча здатність у них менша, хоча швидкість більша.

До зонального електрофорезу відносять диск-електрофорез, який також проводиться в поліакриламідному гелі, але процес проходить у скляній колонці, яка заповнена шарами гелю з різним рівнем полімеризації. У верхній частині колонки гель має більше пор, а в нижній – більш щільний. Крім цього по висоті колонки створюють градієнт рН-іонної сили буферного розчину.

Після розділення стовпчик гелю виймають з колонки і аналізують зони або прямою фотометрією (після їх фарбування), або розділяють на шари й елюють окремо кожну зону.

Превага диск-електрофорезу – висока розділююча здатність, велика швидкість розділення, простота. Використовується як аналітичний метод для перевірки чистоти речовин.

Ізоелектрофокусування й ізотахофорез застосовують досить рідко. Перевага в порівнянні з іншими, в тому, що зони досліджуваних речовин суміші в ході електрофорезу не розмиваються, а навпаки концентруються, фокушуються, це значно полегшує розділення компонентів.

Електрофорез застосовується для аналізу:

- білків;
- пептидів;
- амінокислот;
- вітамінів;
- солей металів та інших речовин.

2. Екстракція

Екстракція – це процес відокремлення одного або декількох компонентів від інших, в основі якого лежить селективне переведення речовини з однієї рідкої фази (як провідної) в іншу рідку – органічну фазу.

Екстракцію твердих речовин рідиною називають процесом *селективного розчинення*.

Причиною екстракції є різна розчинність речовин у двох рідинах, що не змішуються одна з одною.

Для екстракції речовин найчастіше використовують такі органічні розчинники, які практично не змішуються з водою. Органічні розчинники реагують з речовинами, які екстрагуються, утворюючи при цьому сполуки – *сольвенти*, які бувають активні й інертні. Активні (містять кисень) – спирти, прості та складні ефіри, кетони. Інертні (сольватують речовину слабо) – це вуглеводневі сполуки – бензол, толуол, чотирихлористий вуглець, хлороформ тощо.

Інколи вміст компонента, що визначається в певному об'ємі, менший ніж граничні межі його визначення. У такому випадку перед визначенням цих компонентів необхідно проводити їх концентрування.

Серед органічних реактивів, які застосовуються для аналізу мікроконцентрацій різних елементів, найважливішими є дитизон (рН-фенілтіокарбазон). Він і його комплекси з металами погано розчиняються у воді, але добре у хлороформі. У даний час широкого застосування набули так звані гібридні й комбіновані методи аналізу. У гібридних методах в одному приладі поєднується концентрування чи розділення і визначення речовини (приклад – титрометричне визначення ацетату натрію з використанням іонообмінної хроматографії).

До комбінованих методів концентрування і кількісного визначення речовини відносять: екстракційно-фотометричний, екстракційно-атомно-абсорбційний, екстракційно-люмінесцентний, екстракційно-спектральний та ін.

Екстракція, як правило, протікає досить швидко і може бути використана як для визначення мікрокількостей компонентів, так і при

аналізі основи. Селективність розділення можна підвищити підбором відповідних умов, наприклад, рН розчинника, концентрації реагенту та інших.

Екстракція застосовується при визначенні багатьох показників хімічного складу товарів у поєднанні з іншими фізико-хімічними методами. Спочатку товари переводять у комплексні сполуки з органічними чи неорганічними лігандами, які практично не розчиняються у воді.

Ключові слова: термічний метод аналізу, електрофорез, електроосмос, електрокінетичні явища, потенціал, екстракція, селективне розчинення

Інформаційні джерела: 1, 4, 5, 10, 13

Питання для самоконтролю знань

1. В чому сутність термічних методів аналізу?
2. Назвіть види термічних методів аналізу, їх відмінні особливості та застосування.
3. В чому суть екстракції як методу контролю якості?
4. З яких стадій складається процес екстрагування?
5. Сфера застосування методу екстракції.

Тема 10. Дисперсійні та реологічні методи дослідження

Лекція 17.

План

1. Дисперсійний метод.
2. Реологічні методи дослідження.
3. Будова і принцип роботи віскозиметрів, ареометрів і пікнометрів.

1. Дисперсійний метод.

Дисперсійний метод використовується в основному для дослідження якості порошкоподібних матеріалів. За допомогою дисперсійного аналізу встановлюють полідисперсність системи, тобто розміри частинок, характер їх розподілу за розмірами, процентний вміст частинок порошку в заданих інтервалах радіусів, інакше кажучи, фракційний склад системи. Від дрібності помолу зерна залежить якість хліба, що випікається.

Чим вищий ступінь дисперсності частинок, тим ймовірнішим є рівномірний розподіл даного матеріалу за всім об'ємом полімерної композиції. Для визначення розміру і фракційного складу

порошкоподібних матеріалів використовують різні методи дисперсійного аналізу: седиментаційний та ситовий аналіз, мікроскопію, електронну мікроскопію та ін.

У біотехнології найчастіше застосовують седиментаційний і ситовий аналіз.

Седиментаційний аналіз використовують для визначення відносного фракційного складу частинок у грубодисперсних системах. Здатність системи зберігати рівномірний розподіл дисперсної фази у всьому об'ємі називається седиментаційною або кінетичною стійкістю.

Принцип седиментаційного аналізу полягає у вимірюванні швидкості осідання частинок дисперсної фази в повному дисперсійному середовищі.

Суть *ситового аналізу* полягає у визначенні ступеня дисперсності сипучих порошкоподібних матеріалів просіюванням. Для цього використовують набір сит з отворами різної величини. При просіюванні частина порошкоподібного матеріалу залишається на ситі (залишок на ситі). Для виготовлення сит використовують дріт зі сталі, міді, латуні, нікелю. Сита розрізняють за величиною лінійного розміру отвору, який є квадратним. Номер сітки відповідає розміру чарунки в міліметрах. Характеристика сит, які використовуються для ситового аналізу, наведена в таблиці 1.

Таблиця 1 – Характеристика сит

Показники сита	Номер сітки							
	2,5	2,0	1,25	0,7	0,4	0,25	0,1	0,04
Розмір сторони чарунки, мм	2,5	2,0	1,25	0,7	0,4	0,25	0,1	0,04
Діаметр дроту, мм	0,5	0,5	0,4	0,3	0,15	0,13	0,07	0,03

Ситовий аналіз проводять сухим або мокрим методом. Мокрий метод використовують тоді, коли частинки порошкоподібного матеріалу піддаються агрегації при струшуванні, а також у випадку, коли порошкоподібний матеріал містить велику кількість дрібнодисперсної фракції.

Мокрий метод є більш точним. В інших випадках використовують сухий метод ситового аналізу. При проведенні ситового аналізу мокрим методом порошкоподібний матеріал диспергують в рідині, в ній він не розчиняється і не руйнується.

Залишок на ситі X і тонкість помолу M визначають за формулами:

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \%, \quad M = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100,$$

де m – маса матеріалу, взятого для аналізу;

m_1 – маса матеріалу, що залишився на ситі.

Дисперсійний метод (седиментаційний, ситовий) широко застосовують для визначення розміру частинок і фракційного складу порошкоподібних матеріалів у різних галузях господарства.

Ситовий аналіз використовують для визначення тонкості помолу борошна, крохмалю, цукрової пудри, сухого молока, сахарози для шампанського, мелених прянощів, харчових концентратів, желатину.

Використовуючи набір сит з різними розмірами отворів, можна розділити порошкоподібний матеріал на окремі фракції, потім їх зважити і побудувати інтегральну і диференціальну криві розподілу. Криві розподілу дають можливість визначити найімовірніший радіус часток, а також обчислити питому поверхню частинок дисперсної фази. Ситовий аналіз використовують для фракціонування подрібнених речовин з розміром частинок 40 мкм. Якщо розмір частинок матеріалу, що використовується, менший 40 мкм, для визначення дисперсійних характеристик використовують седиментаційний аналіз.

2. Реологічні методи дослідження.

При оцінці якості продовольчих товарів велике значення приділяється структурно-механічним якостям або реологічним методам.

Реологія – це частина механіки, що вивчає деформації різних матеріалів.

Всі реальні тіла здатні деформуватися під дією зовнішніх сил, змінювати свою форму і розміри.

Продовольчі товари в основному – це дисперсні системи – суспензії, емульсії, пористі тіла, піни і т. д. Реологічні властивості цих систем обумовлені їх структурою, внутрішньою будовою і характером взаємодії її складових. До реологічних якостей товарів відносяться в'язкість, пружність, еластичність, міцність та ін.

В'язкість – це властивість газів, рідин і твердих тіл, які обумовлюють опір відносно переміщення шарів.

Пружність – здатність тіл опиратися зміні їх об'єму і форми під дією зовнішніх сил, тобто здатність тіла встановлювати свою форму після зняття навантаження.

Еластичність – здатність матеріалів при незначних зусиллях сприймати більш менш значні деформації без руйнації.

Міцність – здатність матеріалів товару опиратися руйнації.

Пластичність – властивість матеріалу не зворотно деформуватися під дією навантаження.

Всі закони реології розроблені для ідеальних тіл.

Ідеально пружним називається тіло, яке під навантаженням підчиняється закону Гука, сутність якого в тому, що лінійна деформація, яка виникає в тілі, пропорційна прикладеній силі

$$P = E \cdot \varepsilon,$$

де P – прикладне навантаження;

E – лінійна деформація, відносна зміна довжини;

ε – модуль пружності є величиною, яка характеризує здатність матеріалу опиратися деформації розтягування.

Ідеально пластичним – вважається тіло, яке залишається незмінним до тих пір, доки величина прикладної напруги лежить нижче деякого критичного значення.

Ідеально в'язкою – вважається рідина, протікання якої не залежить від зовнішнього тиску.

Пружні якості мають багато твердих продовольчих товарів (м'ясо, риба, плоди, овочі, хліб і т. д.). Для характеристики пружних якостей використовують модуль пружності.

Жоден з реальних товарів не може відповідати ідеальному тілу. Частіше всього вони є пружно-пластичними, пружно – в'язкими, або в'язко-пластичними тілами. Причому залежно від температури, вологості, тиску, способу і швидкості прикладного навантаження якості проявляються в більшій чи меншій мірі. Тому при вивченні реологічних якостей товарів обов'язково повинні бути чітко вказані умови дослідження.

Контроль якості продуктів може проходити за допомогою таких реологічних методів, як віскозиметрія, ареометрії, пенетрометрія, адгезіометрії та ін.

3. Будова і принцип роботи віскозиметрів, ареометрів і пікнометрів.

Віскозиметрія – найбільш простий і доступний реологічний метод. Вона використовується для вимірювання в'язкості рідких продуктів, сиропів, пастоподібних харчових мас та інших товарів.

Залежно від характеру продукту, що досліджується, вимірювання в'язкості може суттєво відрізняються:

Для оцінки якості продуктивних товарів з невеликою в'язкістю використовують *капілярні* і *шарикові* віскозиметри.

З капілярних частіше всього застосовують віскозиметр Оствольда й Убеллоде. Які представляють собою U – подібні скляні трубки, в одному з колін якого є калібрований капіляр.

З шарикових віскозиметрів – віскозиметр Гепплера. В ньому рідину поміщають у термостатичну скляну трубку, яка нахилена під кутом 10°. За допомогою цих віскозиметрів визначають в'язкість топлених товарних жирів і рослинних олій, м'ясних бульйонів, патоки, цукрових сиропів, кондитерських жирів та інші.

Для вимірювання в'язкості продуктів з помірною і високою в'язкістю використовують *ротаційні* віскозиметри. Застосовуються вони для контролю за технологічними процесами і якістю готової продукції у хлібопекарній, кондитерській, консервній, цукровій, крохмале-патоковій, м'ясній, молочній та інших промисловостях.

Ареометричний метод побудовано на застосуванні закону Архімеда, згідно з яким на занурене у рідину тіло діє сила виштовхування, що направлена вертикально і дорівнює масі рідини в об'ємі зануреної частини тіла. Густину рідини визначають за шкалою ареометра, градуйованому при температурі 20 °С. Оскільки абсолютну густину виміряти важко, визначають відносну густину – відношення маси продукту до маси води в одному і тому ж об'ємі при однаковій температурі. По густині контролюють якість молока і молочних продуктів, лікєро-горілчанних виробів, вина, соків, сиропів, рослинних олій, тваринних жирів та інших товарів. В ареометрії застосовують густиноміри різних конструкцій. Найпростіший і найбільш розповсюдженим ареометром є скляний ареометр.

Ареометр – це скляна циліндрична посудина, запаяна з обох кінців. Нижня, товста частина заповнена дробом, щоб ареометр плавав суворо вертикально. У верхній частині міститься шкала з поділками. Шкалу ареометра градуують залежно від призначення приладу. Ареометри загального призначення мають шкалу відносних густин і тому їх називають денсиметрами. Щоб визначити концентрацію СР, використовують ареометри, які градуйовані при температурі 20 °С по розчинам чистої цукрози. Їх специфічна назва – цукроміри. Шкала цукроміра градуйована зверху вниз. В нечистих цукрових розчинах вони вказують на видимий вміст СР у масових частках, %.

Пікнометричний метод побудовано на визначенні маси досліджуваної рідини при температурі 20 °С і такого самого об'єму дистильованої води цієї ж температури. Метод досить точний.

Пікнометр являє собою скляну посудину з міткою об'ємами від 1 до 100 мл. *Пікнометр* – фізико-хімічний прилад, скляна посудина спеціальної форми і певної місткості, що застосовується для

вимірювання щільності речовин, в газоподібному, рідкому і твердому станах.

Проведення роботи на пікнометрі. Чистий висушений пікнометр зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г. Потім заповнюють дистильованою водою дещо вище мітки і ставлять в ультратермостат на 20-30 хв. при температурі 20 °С. Після цього об'єм води у пікнометрі доводять точно до мітки. У випадку нестачі води її додають капілярною піпеткою, надлишок усувають джгутиком із фільтрувального паперу. Внутрішню поверхню шийки пікнометра, що вільна від рідини, ретельно просушують фільтрувальним папером, згорнутим у вигляді палички. Пікнометр закривають пробкою, витирають досуха фільтрувальним папером і залишають на 30 хв. біля вагів, після чого зважують.

Воду виливають, пікнометр промивають декілька разів досліджуваною рідиною і визначення проводять так само, як і для дистильованої води. Під час визначення густини рослинних олій пікнометр промивають спиртом (для усунення води) і підсушують у сушильній шафі.

Густину досліджуваної рідини, з точністю до десяткового знаку, розраховують за формулою:

$$d_{20}^{20} = \frac{m_1 - m}{m_2 - m}$$

де m , m_1 , m_2 , – відповідно маси пустого пікнометра, з досліджуваною рідиною, з дистильованою водою, г.

Ключові слова: дисперсійний метод, в'язкість, пружність, міцність, еластичність, пластичність, віскозиметрія, ареометр, пікнометр.

Інформаційні джерела: 2, 3, 5.

Питання для самоконтролю знань

1. В чому сутність дисперсійних методів аналізу?
2. Застосування дисперсійних методів.
3. Основні поняття реології.
4. Сутність поняття віскозиметрія.
5. Будова і принцип роботи ареометрів.
6. Будова і принцип роботи пікнометрів.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Україна. Верховна Рада. Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини : Закон від 23.12.1997 р. № 771 (97) // Закони України, Т. 13. – К. : Ун-т законодавства ВР України, 1998. – С. 418–431.
2. Випробування і контроль якості продукції. Терміни та визначення: ДСТУ 3021-95 [Введ. 28.02.95.] – К. : Держстандарт України, 1995. – 71 с.
3. Ветеринарно-санітарна експертиза харчових продуктів в Україні. Нормативні документи : довідник : у 3 т. / за заг. ред. Б. М. Куртка, Р. П. Симонова. – Львів : НІЦ «Леонорм», 2000. – Т. 2. – 294 с.
4. Ветеринарно-санітарна експертиза харчових продуктів в Україні. Нормативні документи : довідник : у 3 т. / за заг. ред. Б. М. Куртка, Р. П. Симонова. – Львів : НІЦ «Леонорм», 2000. – Т. 3 – 290 с.
5. Орлова Н. Я. Теоретичні основи товарознавства продовольчих товарів : лабораторний практикум. / Н. Я. Орлова. – К. : Київ. держ. торг.-екон. ун-т, 1999. – 107 с.
6. Плахотин В. Я. Контроль качества пищевых продуктов / В. Я. Плахотин. – К. : Урожай, 1988. – 140 с.
7. Парамонова Т. Н. Экспресс-методы оценки качества продовольственных товаров / Т. Н. Парамонова. – М. : Экономика, 1988. – 110 с.
8. Правдин П. В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла / П. В. Правдин. – М. : Химия, 1978. – 302 с.
9. Скробагатий Я. П. Фізико-хімічні методи аналізу / Я. П. Скробагатий. – Львів : «Каменя», 1993. – 164 с.
10. Современные методы исследования качества пищевых продуктов / [Снегирёва И. А., Жванко Ю. И., Родина Т. Г. и др.] – М. : «Экономика», 1976. – 222 с.
11. Антипова Л. В. Методы исследования мяса и мясных продуктов / Л. В. Антипова, И. А. Глотова, И. А. Рогов. – М. : Колос, 2001. – 236 с.
12. Васильев В. П. Физико-химические методы анализа : учебник / В. П. Васильев – М. : Высшая школа. – 1989. – 384 с.
13. Гуревич А. Л. Автоматический хроматографический анализ / А. Л. Гуревич, Л. А. Русинов, Н. А. Сягаев. – Ленинград : «Химия», 1980. – 192 с.
14. Душейко В. А. Фізико-хімічні методи дослідження сировини і матеріалів : навч. посіб. / В. А. Душейко. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2003. – 202 с.

15. Исследование продовольственных товаров / [В. И. Базарова, Л. А. Боровикова, А. Л. Дорофеева и др.] – М. : Экономика, 1986. – 295 с.
16. Молоко та молочні продукти. Нормативні документи : довідник у 2 т. / за ред. В. Л. Іванова – Львів : НІЦ «Леонорм», 2000. – т. 2. – 344 с.
17. Правдин П. В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла / Правдин П. В. – М. : Химия, 1978. – 302 с.
18. Скуратовская О. В. Контроль качества продукции физико-химическими методами (мучные кондитерские изделия) / О. В. Скуратовская. – М. : Делипринт, 2001. – 141 с.
19. Татарченко И. И. Контроль качества пищевых продуктов на основе спектрофотометрии / И. И. Татарченко, Г. Касьянов // Хранение и переработка сельхозсырья. – № 1. – 2002. – С. 21–25.
20. Товароведение продовольственных товаров : лабораторный практикум / [Мицьк В. Е., Коробкина З. В., Рудавська А. Б. и др.] – К. : Высш. шк., 1988. – 416 с.
21. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Ленинград, 1983. – 144 с.