

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УО «Белорусский государственный экономический университет»

А.М. Брайкова

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ТОВАРОВ**

Лабораторный практикум

Рекомендовано

Учебно-методическим объединением по экономическому образованию
в качестве лабораторного практикума
для студентов учреждений высшего образования,
обучающихся по специальностям
«Товароведение и экспертиза товаров»,
«Товароведение и торговое предпринимательство»

Минск 2021

УДК 542.8

ББК 24

Р е ц е н з е н т ы: доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции УО «Белорусский государственный технологический университет», кандидат технических наук, доцент *Н.И. Заяц*; директор Центра физико-химических методов исследования УО «Белорусский государственный технологический университет», кандидат химических наук, доцент *В.Г. Лугин*

Р е к о м е н д о в а н о кафедрой физикохимии материалов и производственных технологий БГЭУ

У т в е р ж д е н о Редакционно-издательским советом БГЭУ

Брайкова, А.М.

Методы и средства исследования товаров: лабораторный практикум для студентов специальности «Товароведение и экспертиза товаров, «Товароведение и торговое предпринимательство» / А. М. Брайкова. – Минск: БГЭУ, 2021. – 243 с.

ISBN

Лабораторный практикум содержит лабораторные работы, знакомящие студентов с физико-химическими методами и средствами исследования товаров. Описаниям последовательности выполнения лабораторных работ предшествуют краткие теоретические сведения. Таким образом, лабораторный практикум направлен на оказание методической помощи студентам при изучении как теоретической, так практической части учебных дисциплин «Методы и средства исследования продовольственных (непродовольственных) товаров», «Методы и средства исследования товаров», «Исследование товаров инструментальными методами», а также при подготовке к контрольным работам и экзаменам.

Пособие рекомендуется студентам специальностей: 1-25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров», 1–25 10 14 «Товароведение и торговое предпринимательство», а также магистрантам и аспирантам специальности 05 19 08 «Товароведение, экспертиза и безопасность непродовольственных товаров и сырьевых материалов».

УДК 542.8

ББК 24

© Брайкова А.М., 2021

© Белорусский государственный экономический университет, 2021

ISBN

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ТЕМА 1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК АНАЛИЗА. ОСНОВЫ РАСЧЕТА ПОГРЕШНОСТИ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	9
1.1. Понятие измерение, характеристики качества результата измерения, классификация погрешностей измерения	9
1.2. Математическая обработка результатов измерений	11
1.3. Понятие и классификация неопределенностей	14
1.4. Описание измерений, выявление источников неопределенности и составление модели	16
1.5. Оценивание неопределенностей	17
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 Расчет метрологических характеристик методик анализа.	20
ТЕМА 2. ОБОР И УСРЕДНЕНИЕ ПРОБ. ПРОБОПОДГОТОВКА	27
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 Изучение основных методов пробоподготовки продовольственного сырья и пищевых продуктов.	31
ТЕМА 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	43
3.1. Сущность титриметрии	43
3.2. Классификация титриметрических методов анализа	46
3.3. Требования к реакциям в титриметрии	48
3.4. Требования к индикаторам	49
3.5. Кривые титрования	49
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 Определение кислотности молочных продуктов методом кислотно-основного титрования.	52
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 Определение содержания щелочи и соды в растворе при совместном их присутствии.	57
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Титриметрическое определение	60

витамина С в драже и таблетках (йодатный метод).	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 Определение свободного хлора в питьевой воде методом окислительно-восстановительного титрования (йодометрия).	63
ТЕМА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	68
4.1. Суть электрохимических методов	68
4.2. Электроды, применяемые в электрохимических методах анализа	69
4.3. Классификация электрохимических методов исследования продукции	72
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 Ионметрическое определение нитратов в пищевых продуктах.	80
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8 Определение содержания цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии в пищевых продуктах.	85
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9 Определение содержания витаминов группы В методом инверсионной вольтамперометрии в растворимых витаминных комплексах.	90
ТЕМА 5. ХРОМАТОГРАФИЯ И РОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	93
5.1. Сущность хроматографии	93
5.2. Классификация хроматографических методов анализа	95
5.3. Хроматографические параметры. Качественный и количественный хроматографический анализ	96
5.4. Сущность и реализация метода плоскостной хроматографии	98
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10 Определение углеводов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).	100
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11 Применение метода капиллярного электрофореза для контроля качества напитков.	103
ТЕМА 6. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	107
6.1. Рефрактометрия	107

6.2. Поляриметрия	111
6.3. Фотометрические методы анализа	113
6.4. Фотонепелометрический анализ и турбодиметрия	115
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12 Применение метода рефрактометрии для контроля показателей качества продовольственной продукции и определения содержания (концентрации) веществ в растворе.	117
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13 Определение содержания железа в пищевых продуктах спектрофотометрическим методом.	127
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14 Спектрофотометрическое определение содержания антацианов в винограде.	132
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15 Спектрофотометрическое определение содержания сульфатов в минеральных водах.	134
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16 Спектрофотометрическое определение восстановленного и окисленного рибофлавина	137
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17 Определение цветности растворов сахара фотометрическим методом анализа	139
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18 Определение цветности пива фотометрическим методом анализа	142
ТЕМА 7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	147
7.1. Основы спектроскопии	147
7.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	148
7.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	152
7.4. ИК-спектроскопия (ИКС)	154
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19 Расшифровка ИК-спектров.	156
ТЕМА 8. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ	159
8.1. Основные термины и определения	159
8.2. Формы ионизирующего излучения	162
8.3. Виды ядерных превращений	165
8.4. Приборы для регистрации ионизирующих излучений	166

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №20 Измерение β -активности продовольственного сырья и пищевых продуктов с помощью комбинированного прибора РКС-107	172
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №21 Измерение удельной (объемной) активности цезия-137 и калия-40 в объектах окружающей среды	180
ТЕМА 9. ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ	190
9.1. Общая характеристика, назначение и виды органолептического анализа	190
9.2. Отбор дегустаторов и организация сенсорных исследований	191
9.3. Этапы и порядок проведения органолептического анализа	195
9.4. Методы сенсорного анализа	195
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №22 Изучение оценки уровня качества продукции методом предпочтения	197
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №23 Изучение оценки уровня качества продукции методом сравнений	201
ТЕМА 10. ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ	207
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 24 Определение pH пищевых продуктов.	211
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 25 Измерение общей минерализации минеральной воды методом прямой кондуктометрии	214
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №26 Контроль содержания нитратов в продовольственном сырье экспресс-методом	219
Приложение 1	226
Приложение 2	227
Приложение 3	233
Приложение 4	239
ЛИТЕРАТУРА	240

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплины, направленные на изучение инструментальных методов исследования, являются ключевыми при формировании высококвалифицированных специалистов в области товароведения и экспертизы товаров. Определение значений показателей качества и безопасности продовольственных и непродовольственных товаров – одна из важнейших аналитических задач. От полноты и эффективности решения этой задачи в первую очередь зависит безопасность и здоровье населения. Кроме того, текущий мониторинг качества и безопасности выпускаемой продукции, соответствие ее регламентированным требованиям национальных, межгосударственных и международных стандартов является необходимым требованием для обеспечения свободного обращения продукции как на внутреннем, так и на внешних рынках.

Контроль показателей качества продовольственных товаров и продукции предполагает применение большого спектра различных физико-химических методов анализа. Современные методики определения значений показателей качества и безопасности товаров базируются как на классических химических, физических, органолептических методах, так и на современных физико-химических методах, основанных на использовании высокоэффективного оборудования. Знание и правильный выбор метода и методики исследования – залог получения объективных результатов, в том числе о показателях качества и безопасности выпускаемого товара.

Целями преподавания дисциплины «Методы и средства исследования продовольственных товаров» являются: *формирование* у студентов знаний в области методов измерений и контроля физико-химических показателей качества товаров и продукции; *ознакомление* с теоретическими основами методов проведения физико-химического анализа и факторами, влияющими на точность и возможность применения современных методик проведения анализа; *ознакомление* с устройством типового аппаратного оснащения, используемого для проведения физико-химических исследований. Изучение

данной дисциплины необходимо для подготовки специалистов высокой квалификации, способных применять современные методы исследований, а также достижения науки и техники в практической деятельности товаровед-эксперта.

Основными *задачами* преподавания дисциплины являются: ознакомление с основными методами физико-химического анализа различных видов продовольственных товаров и продукции; ознакомление с теоретическими основами различных физико-химических методов исследований; ознакомление с областями применения и аналитическими возможностями современных методов физико-химического анализа; ознакомление с устройством и принципами функционирования оборудования для проведения физико-химических исследований; ознакомление с методами оценки показателей точности, правильности, прецизионности, повторяемости, воспроизводимости методик анализа; изучение способов отбора и подготовки проб к анализу; развитие и закрепление практических навыков по применению методов физико-химического анализа.

Лабораторный практикум содержит краткие теоретические сведения и описания лабораторных работ, знакомящие студентов с основными физико-химическими методами и средствами исследования товаров, такими как: титриметрические, электрохимические, хроматографические, оптические, спектроскопические, радиометрические, органолептические. Отдельные разделы лабораторного практикума посвящены методам отбора и подготовки проб продукции к исследованию, а также проведению статистической обработки результатов измерений. Лабораторный практикум направлен на оказание методической помощи студентам при изучении как теоретической, так практической части учебных дисциплин «Методы и средства исследования продовольственных (непродовольственных) товаров», «Методы и средства исследования товаров», «Исследование товаров инструментальными методами», а также при подготовке к контрольным работам и экзаменам.

ТЕМА 1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК АНАЛИЗА. ОСНОВЫ РАСЧЕТА ПОГРЕШНОСТИ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Понятие измерение, характеристики качества результата измерения, классификация погрешностей измерения

Измерение физической величины – совокупность операций по применению технического средства, хранящего единицу физической величины, обеспечивающих нахождение соотношения измеряемой величины с ее единицей и получение значения этой величины.

Точность результата измерений – характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю погрешности результата измерений.

Правильность результатов измерений – качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей в их результатах.

Сходимость (повторяемость) результатов измерений – близость друг к другу результатов измерений одной и той же величины, выполненных повторно одними и теми же средствами измерений, одним и тем же методом, в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью.

Воспроизводимость результатов измерений – качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в разное время, разными методами и т. д.).

Достоверность результатов измерений – определяется степенью доверия к результату измерения, характеризуется вероятностью того, что истинное значение измеряемой величины с определенной вероятностью находится в указанных пределах.

Истинное значение можно получить путем анализа образца множеством различных, независимых друг от друга, методов, либо при помощи стандартных образцов, для которых значение содержания официально удостоверяется. Анализ образца независимыми методами обычно проводят в

форме межлабораторного сличения. Для этого образец рассылают в разные лаборатории и там анализируют. Истинное значение находят в результате анализа и оценки массива полученных данных. Состав стандартного образца тщательно контролируют на этапе его приготовления.

Поскольку истинное значение неизвестно, на практике это понятие заменяют *действительным значением*, за которое принимают значение физической величины, полученное экспериментальным путем в ходе выполнения ряда измерений. Заменяя истинное значение действительным, погрешность можно определить как отклонение измеренного значения от действительного:

$$\Delta = X - X_D \quad (1.1).$$

Погрешностью измерения называют отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины. Погрешности измерений классифицируются по различным признакам.

По способу выражения различают абсолютную и относительную погрешности. *Абсолютная* погрешность описывается формулой (1) и выражается в единицах измеряемой величины. *Относительная погрешность* выражается отношением абсолютной погрешности к действительному или измеренному значению измеряемой величины:

$$\delta = \frac{\Delta}{X} \cdot 100 \% \quad (1.2),$$

где δ – относительная погрешность; Δ – абсолютная погрешность измерений; X – действительное или измеренное значение величины. Относительная погрешность может быть рассчитана в относительных единицах (долях) или в процентах.

По характеру проявления погрешности делятся на систематические, случайные и грубые. Погрешности измерения, которые при повторных измерениях остаются постоянными или закономерно изменяются, называются *систематическими погрешностями*. Знак систематической погрешности от опыта к опыту не меняется. Систематическая погрешность или только

завышает, или только занижает результат. Систематические погрешности вызваны постоянно действующей причиной.

Погрешности, которые при повторных измерениях изменяются случайным образом, называются *случайными погрешностями* измерения. Знак случайной величины от опыта к опыту меняется. Причины появления случайных погрешностей неизвестны.

Грубые погрешности, существенно превышающие ожидаемые при данных условиях результаты, называются промахами. Они, как правило, являются следствием небрежности или некомпетентности исследователя. Промахи обычно легко обнаруживаются.

1.2. Математическая обработка результатов измерений

Обработка результатов многократных измерений проводится с целью нахождения оценки измеряемой величины и доверительного интервала, в котором находится ее истинное значение. Результаты измерений должны быть получены одинаковыми по точности средствами измерений, выполнены в одних и тех же условиях, с одинаковой тщательностью. Таким образом, исходной информацией для обработки является группа из n независимых результатов наблюдений (измерений) случайной величины X .

Обработка результатов измерений проводится в следующей последовательности:

1. Исключить известные систематические погрешности из результатов наблюдений.

2. Исключить грубые погрешности (промахи). С этой целью могут быть применены различные критерии. Один из них – критерий Романовского, применяемый, если число измерений $n < 20$. При этом вычисляется отношение $|(x_{cp} - x_i)/S_x| = \beta$ и сравнивается с критерием β_T , выбранным по таблице 1.1. Если $\beta \geq \beta_T$, то результат x_i считается промахом и отбрасывается.

Таблица 1.1 – Значения критерия Романовского $\beta=f(n)$

Доверительная вероятность P	$n=4$	$n=6$	$n=8$	$n=10$	$n=12$	$n=15$	$n=20$
0,99	1,73	2,16	2,43	2,62	2,75	2,90	3,08
0,98	1,72	2,13	2,37	2,54	2,66	2,80	2,96
0,95	1,71	2,10	2,27	2,41	2,52	2,64	2,78
0,90	1,69	2,00	2,17	2,29	2,39	2,49	2,62

3. Вычислить среднее арифметическое исправленных (после исключения промахов) результатов измерений x_{cp} , принимаемое за результат измерения,

$$x_{\text{н\ddot{o}}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.3).$$

4. Вычислить среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов наблюдений S_x :

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{н\ddot{o}}})^2}{n-1}} \quad (1.4).$$

5. Вычислить среднее квадратическое отклонение (СКО) результата измерения (среднего арифметического) $S_{x_{cp}}$:

$$S_{x_{cc}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \quad (1.5).$$

6. Определить доверительные границы случайной погрешности результата измерения ε при доверительной вероятности P и $n < 20$:

$$\varepsilon = \pm t \cdot S_{x_{cp}} \quad (1.6),$$

где t – коэффициент Стьюдента (таблица 1.2).

7. Вычислить границы суммарной неисключенной систематической погрешности результата измерений:

$$Q = k \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^m Q_i^2} \quad (1.7),$$

где k – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью и количеством неисключенных составляющих погрешности m ; Q_i – границы i -ой неисключенной составляющей систематической погрешности (таблица 1.3).

8. Вычислить доверительные границы погрешности результата измерения. В большинстве случаев вычисляют СКО результата измерения, как сумму СКО неисключенной систематической погрешности S_Q^2 и случайной составляющей S_{xcc}^2 :

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_Q^2 + S_{xcc}^2} \quad (1.8),$$

$$S_Q = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{Q_i^2}{3}} \quad (1.9).$$

Границы погрешности результата измерения Δ вычисляются по формуле:

$$\Delta = \pm k S_{\Sigma} \quad (1.10),$$

$$k = \frac{\varepsilon + Q}{S_{xcc} + S_Q} \quad (1.11).$$

9. Представить результат измерений в форме $x_{cp} \pm \Delta, P$, где x_{cp} – результат измерения; Δ - погрешность измерения; P – доверительная вероятность.

Таблица 1.2 – Значения коэффициентов Стьюдента при числе результатов измерений n и доверительной вероятности P

n	Доверительная вероятность P				
	0,90	0,95	0,98	0,99	0,999
1	2	3	4	5	6
2	6,31	12,71	31,82	63,68	636,62
3	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60
4	2,35	3,18	4,54	5,84	12,92
5	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61
6	2,02	2,57	3,37	4,06	6,87
7	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
8	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41

<i>l</i>	2	3	4	5	6
2	6,31	12,71	31,82	63,68	636,62
3	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60
4	2,35	3,18	4,54	5,84	12,92
5	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61
6	2,02	2,57	3,37	4,06	6,87
7	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
8	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41
9	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04
10	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
11	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
12	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44
13	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32
14	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22
15	1,76	2,15	2,62	2,98	4,14
16	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07
17	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02
18	1,74	2,11	2,57	2,90	3,097
19	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
20	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
∞	1,65	1,96	2,33	2,58	3,29

Таблица 1.3 – Значения коэффициентов *k* при $m > 4$

<i>P</i>	0,90	0,95	0,98	0,99
<i>k</i>	0,95	1,1	1,3	1,4

1.3. Понятие и классификация неопределенностей

Неопределенность измерения трактуется в двух смыслах: широком и узком. В широком смысле «неопределенность» определяют как «сомнение» в том, насколько точно результат измерения представляет значение измеряемой

величины. В узком смысле это определение означает параметр, связанный с результатом измерений, характеризующий разброс значений, который мог бы быть обоснованно приписан измеряемой величине.

Неопределенность – количественная мера того, насколько надежной оценкой измеряемой величины является полученный результат. Неопределенность не означает сомнение в результате, а наоборот, неопределенность предполагает увеличение степени достоверности результата. Неопределенность является мерой:

- наших знаний о физической величине после измерений;
- качества измерений с точки зрения точности;
- надежности результата измерений.

В качестве неопределенности измерения рассчитывают стандартную неопределенность и расширенную неопределенность.

Стандартная неопределенность – неопределенность результата измерений, выраженная как стандартное отклонение (СКО).

Расширенная неопределенность – величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого, можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны измеряемой величине.

Вводятся две оценки неопределенности:

- оценка по типу А – метод оценивания неопределенности путем статистического анализа рядов наблюдений;
- оценка по типу В – метод оценивания иным способом, чем статистический анализ рядов наблюдений.

Стандартная неопределенность по типа А ($u(A)$) оценивается по результатам многократных измерений. Стандартная неопределенность по типу В используется для оценки величины x , которая не была получена в результате повторных наблюдений. Оценивание неопределенности по типу В позволяет выйти за рамки традиционного статистического подхода, отнесенного к оцениванию по типу А, и находить значения составляющих неопределенности,

для которых получение необходимой статистической информации затруднено или невозможно.

1.4. Описание измерений, выявление источников неопределенности и составление модели

Любой процесс измерения может быть представлен в виде последовательности выполнения операций. Поэтому для описания измеряемой величины и выявления источников неопределенности целесообразно представить цепь преобразования измеряемой величины в виде схемы, отображающей последовательность процесса измерений. Источником неопределенности могут быть пробоотбор, условия хранения, аппаратурные эффекты, чистота реактивов, условия измерений, влияние пробы, компетентность исследователя, вычислительные и случайные эффекты.

В большинстве случаев измеряемая величина Y не является прямо измеряемой, а зависит от N других измеряемых величин X_1, \dots, X_N . Эти влияющие величины воздействуют на нее и преобразуют ее «истинное» значение в то, которое показывает средство измерений. Таким образом, модель измерения – это функциональная зависимость измеряемой величины Y от других величин X :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N),$$

где Y – измеряемая (выходная) величина;

X_1, X_2, \dots, X_N – входные (влияющие) величины.

Сами входные величины X_1, X_2, \dots, X_N можно рассматривать как измеряемые величины, и они сами могут зависеть от других величин, включая поправки и поправочные коэффициенты на систематические эффекты:

$$X_1 = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_N),$$

где X_1 – измеряемая (входная) величина;

Z_1, Z_2, \dots, Z_N – физические величины, от которых зависит измеряемая величина.

Все входные величины являются источниками неопределенности. Выявленные источники неопределенности для наглядности располагают на

диаграмме «Причина - следствие», образец которой представлен в приложении 1.

1.5. Оценивание неопределенностей

1.5.1. Оценивание значений и стандартных неопределенностей

ВХОДНЫХ ВЕЛИЧИН

1). Оценивание стандартной неопределенности по типу А

Оценивание по типу А может основываться на любых обоснованных методах статистической обработки данных, таких как:

- расчет стандартного отклонения и среднего значения на основании серии наблюдений;
- использование метода наименьших квадратов для подбора кривой к данным (например, градуировочной кривой) и для получения соответствующих оценок параметров аппроксимации и их стандартных отклонений;
- проведение дисперсионного анализа для идентификации и определения значений отдельных случайных эффектов в измерениях, чтобы эти эффекты могли быть правильно приняты во внимание при оценивании неопределенности.

Стандартная неопределенность входной величины X по типу А $u(X_i)$ выражается следующим образом:

$$u(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N \cdot (N - 1)}} \quad (1.12),$$

где N – количество измерений;

$X_{i, \dots, N}$ – значения измеренной входной величины.

Выражение (1.12) рассчитывается в абсолютных единицах, т.е. в единицах измеряемой величины.

2). Оценивание стандартной неопределенности по типу В

Оценивание стандартной неопределенности по типу В основывается на базе научного суждения, использующего всю доступную информацию о возможной изменчивости результатов измерений. Фонд информации может включать:

- данные предварительных измерений;
- спецификацию изготовителя;
- данные свидетельств о калибровке, сертификатов и других документах;
- неопределенности, приписываемые справочным данными, взятым из справочников.

Имеющуюся информацию о величинах необходимо правильно описать с помощью функции распределения вероятностей, чтобы затем оценить величины и их стандартные отклонения. При этом используются следующие основные распределения:

- а) прямоугольное (равномерное);
- б) треугольное;
- в) нормальное (Гаусса).

Прямоугольное распределение выражается с использованием следующей формулы:

$$u(X_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (1.13),$$

где a – границы неточности измерений.

Этот закон используется, когда известны границы неточности измерений a , но не известно значение доверительной вероятности P .

Треугольное распределение выражается с использованием следующей формулы:

$$u(X_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (1.14).$$

По формуле (1.14) рассчитывают стандартные неопределенности, вызванные неточностью мерной посуды.

При использовании *нормального распределения* случайной величины X используются следующие выражения:

$$u(X_i) = \frac{a}{2}, \text{ при } P=0,95 \text{ (1.15);}$$

$$u(X_i) = \frac{a}{3}, \text{ при } P=0,99 \text{ (1.16).}$$

Входные величины могут быть связаны друг с другом, т.е. коррелированы. На сколько эффект корреляции должен приниматься в расчет, зависит от конкретного измерения, от знаний о методе измерения и др. Мерой взаимной корреляции является коэффициент корреляции. В ряде случаев исходят из положения о том, что входные величины не коррелированы.

1.5.2. Расчет оценки выходной величины

Оценку выходной величины (результата) измерения рассчитывают из уравнения связи, подставив в формулу вместо входных величин их оценки.

1.5.3. Расчет стандартной неопределенности выходной величины

Стандартная неопределенность выходной величины определяется суммированием стандартных неопределенностей входных величин и является суммарной стандартной неопределенностью $U_c(y)$.

Если входные величины не коррелированы, то суммарная стандартная неопределенность рассчитывается по формуле:

$$U_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m c_i^2 \cdot u(x_i)^2} \text{ (1.17),}$$

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \text{ (1.18),}$$

где c_i – коэффициент корреляции, показывающий как выходная величина y изменяется с изменением входных оценок x_i . Значение $U_c(y)$ выражено в единицах измерения измеряемой величины.

1.5.4. Расчет расширенной неопределенности

Расширенная неопределенность указывает интервал для результата измерений, в пределах которого находится большая часть распределения значений измеряемой величины. Расчет расширенной неопределенности осуществляется по формуле:

$$U=k \cdot U_c(y) \quad (1.19),$$

где k – коэффициент охвата. При $P=0,95$ $k=2$, при $P=0,99$ $k=3$.

1.5.5. Представление результата

Представление результата проводится в следующем виде:

$(y \pm U_c(y))$ единиц измерений, $P=(указать)$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Тема: Расчет метрологических характеристик методик анализа.

Цель – выполнить расчет метрологических характеристик методики определения содержания токсичных металлов (Zn, Cd, Pb, Cu) методом инверсионной вольтамперометрии.

1. Краткое описание методики анализа

Для определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди в объекте была отобрана лабораторная проба массой 1,000 г. Взвешивание проводили на электронных аналитических весах (класс точности). Затем пробу продукта подвергли пробоподготовке (мокрому озолению, минерализации при температуре 450⁰С) с применением печи ПДП-18М согласно требованиям ГОСТ 26929-94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов». Подготовленную золу растворили в 10 см³ дистиллированной воды. Для анализа отбирали аликвоту объемом 0,15 см³. Для определения содержания токсичных металлов применяли метод инверсионной вольтамперометрии.

Исследование проводили на анализаторе вольтамперометрическом марки АВА-3. Неизвестное содержание анализируемых металлов выполняли с применением метода добавок стандартного раствора состава четырех металлов.

2. Модель измерения

Диаграмма «Причина-следствие» приведена в приложении 1.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Средства измерений:

Анализатор вольтамперометрический марки АВА-3.

В комплект анализатора входят:

- индикаторный электрод – ртутный пленочный;
- электрод сравнения – хлорсеребряный;
- вспомогательный электрод – хлорсеребряный;
- стаканчики из оптически прозрачного стекла вместимостью

40 см³.

Весы лабораторные аналитические первого класса точности.

Пипетки мерные лабораторные стеклянные второго класса точности вместимостью 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³

Посуда мерная лабораторная стеклянная второго класса точности: колбы мерные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 см³; цилиндры на 10 см³ или пробирки мерные на 10,0; 15,0 см³.

Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01 – 1,00 см³ (10 – 1000 мкл).

Материалы и реактивы:

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава растворов ионов цинка, кадмия, свинца и меди;

Кислота муравьиная концентрированная;
Вода дистиллированная;
Бумага фильтровальная.

4. Оценка систематической составляющей погрешности выполнения измерения

4.1. Расчет погрешности приготовления стандартного раствора.

Для анализа готовили стандартный раствор (100 см³), содержащий по 2 мг/дм³ ионов цинка, кадмия, свинца и меди. Стандартный раствор использовали в качестве добавки на стадии измерения.

Для приготовления стандартного раствора использовали ГСО (ампулы объемом 5 см³) с аттестованным значением концентрации каждого из ионов металлов 1 г/дм³. Содержимое ампул ГСО растворяли в мерных колбах объемом 100 см³. В результате получили 4 раствора ГСО, содержащие по 50 мг/дм³ иона металла. Затем путем разбавления полученных растворов ГСО готовили 100 см³ стандартного раствора, содержащего по 2 мг/дм³ каждого из катионов металлов.

Погрешность измерения объема с помощью мерной колбы определяют по формуле:

$$Q_M = \frac{\Delta V_M}{V_M} \cdot 100, \% \quad (1.20)$$

где ΔV_M – допускаемое отклонение (погрешность) мерной колбы (Приложение 2);

V_M – объем колбы.

Погрешность чистоты реактива определяют по формуле:

$$Q_C = 100 - M, \% \quad (1.21)$$

где M – содержание основного вещества, %.

Погрешность измерения объема с помощью пипетки определяют по формуле (3):

$$Q_n = \frac{\Delta V_{\text{п}}}{V_{\text{п}}} \cdot 100 \%, \quad (1.22)$$

где $\Delta V_{\text{п}}$ – погрешность пипетки (Приложение 2);

$V_{\text{п}}$ – объем, измеряемый пипеткой.

Погрешность приготовления стандартного раствора ионов цинка, кадмия, свинца и меди определяют по формуле

$$Q_1 = 1,1 \sqrt{\sum_i Q_i^2} \quad (1.23).$$

4.2. Погрешность чистоты реактивов

Для азотной кислоты и пероксида водорода погрешности чистоты реактивов оценить по формуле (1.21).

$$Q_2 = 1,1 \sqrt{\sum_i Q_i^2} \quad (1.24).$$

4.3. Погрешность взвешивания

Погрешность взвешивания навески пробы массой $(1,000 \pm 0,001)$ г составляет

$$Q_3 = (0,001/1,000) \cdot 100 \% = 0,1\%$$

4.4. Погрешность прибора,

Согласно паспорту (Q_4) составляет 15 %.

4.5. Погрешность подготовки пробы продукта и внесения добавки

Поскольку данной методикой установлено, что:

- масса исследуемой пробы m_n составляет 1 г;
 - объем аликвоты, взятой для анализа V_a - $0,15 \text{ см}^3$;
 - объем раствора в ячейке $V_{\text{я}}$ - 10 см^3 ;
 - объем раствора, приготовленного из окисленной пробы продукта V_o - 10 см^3 ;
 - объем добавки контрольного (рабочего) раствора хрома V_d - $0,2 \text{ см}^3$,
- необходимо рассчитать погрешность отбора указанных объемов.

Погрешность измерения объемов $V_{\text{я}}$ и V_o при помощи пипетки определяют по формуле 1.20.

Погрешность измерения объемов V_d и V_a с помощью микродозатора пипеточного составляет 1 %.

Таким образом, погрешность отбора проб Q_5 равна:

$$Q_5 = 1,1 \sqrt{\sum_i Q_i^2} \quad (1.25).$$

Границы суммарной неисключенной систематической погрешности Q и СКО неисключенной систематической погрешности S_Q , характеризующие правильность результата измерений, рассчитываются по формулам:

$$Q = k \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2 + Q_4^2 + Q_5^2} \quad (1.26),$$

$$S_Q = \sqrt{\sum_{i=1}^5 \frac{Q_i^2}{3}} \quad (1.27),$$

где k – коэффициент, определяемый доверительной вероятностью (при $P=0,95$, $k=1,1$).

5. Оценка случайной составляющей погрешности выполнения измерения

Статистические данные, полученные по результатам анализа 6 образцов ($m=1...6$) плодоовощной продукции на содержание в них тяжелых металлов, представлены в приложении 3 (номер варианата, соответствующий номеру образца m , уточнить у преподавателя; данные внести в таблицу 3). От каждого образца плодоовощной продукции отобрали по пять проб и получили соответственно по 5 параллельных результатов количественного химического анализа (КХА) определения содержания металла ($l=1...L$; $L=5$). При анализе каждой пробы соблюдены условия внутрилабораторной воспроизводимости, в соответствии с которыми каждую пробу анализировали три раза ($N=3$).

Обработка результатов измерений проводится с учетом последовательности и с использованием формул, рассмотренных в пункте 1.2 теоретической части раздела 1.

1. Систематическая погрешность S_Q рассчитана в пункте 4 лабораторной работы и будем учтена при расчете суммарной погрешности методики анализа.

2. Исключаем грубые погрешности (промахи). С этой целью необходимо применить критерий Романовского (см. пункт 1.2 теоретической части раздела 1 для числа измерений 15). Не исключенные из расчетов результаты КХА считаем однородными и по ним далее рассчитываем среднее арифметическое значение, а также оцениваем среднее квадратическое отклонение СКО.

3. Среднее арифметическое значение результатов КХА X_l находим по формуле

$$X_l = \frac{\sum_{n=1}^N X_{ln}}{N}, \quad (1.28)$$

где $N=3$, $l=1...5$. Результаты расчета заносим в таблицу 1.4.

Таблица 1.4 – Результаты параллельных определений содержания анализируемого компонента и расчета X_l и S_{ml}

Номер результат а КХА ($l=1,L$)	Номер результата определения, ($n=1,N$)			X_l <i>мг/кг</i>	S_l
	1	2	3		
1					
2					
3					
4					
5					

4. Рассчитываем среднее квадратическое отклонение СКО результатов параллельных наблюдений S_l в m -ном образце по формуле:

$$S_l = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (X_{ln} - X_l)^2}{N-1}}, \quad (1.29)$$

где $N=3$, $l=1...5$. Результаты расчета S_l заносим в таблицу 1.4.

5. Вычисляем СКО результата измерения (среднего арифметического) по формулам:

$$S_m = \frac{\sum_{l=1}^L S_l}{L} \quad (1.30);$$

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (S_l - S_m)^2}{L}} \quad L=5. \quad (1.31)$$

Данный показатель характеризуем **повторяемость** методики анализа.

6. Рассчитываем среднее арифметическое значение результатов единичного анализа и СКО результатов анализа m -ного образца:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_l}{L}, \quad (1.32)$$

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_l - X_m)^2}{L-1}}. \quad (1.33)$$

Показатель $S_{R,m}$ характеризует **воспроизводимость** методики анализа.

7. Определяем доверительные границы случайной составляющей погрешности измерений по формуле $\varepsilon = \pm t \cdot S_{Rm}$, где t – коэффициент Стьюдента (см. таблицу 1.2).

8. Границы интервала, в котором суммарная погрешность результатов анализа находится с доверительной вероятностью $P=0,95$, определяем по формуле

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_Q^2 + S_{Rm}^2} \quad (1.34)$$

Границы погрешности результата измерения Δ (характеристика **точности** измерения) вычисляются по формуле:

$$\Delta = \pm k S_{\Sigma}, \quad \% \quad (1.35)$$

$$k = \frac{\varepsilon + Q}{S_{Rm} + S_Q} \quad (1.36).$$

9. Представить результат измерений в форме $C=(X_m \pm \Delta)$ мг/кг, $P=0,95$, где C – концентрация определяемого металла; X_m – среднее арифметическое значение результатов единичного анализа, мг/кг; Δ – погрешность измерения, мг/кг; P – доверительная вероятность.

10. Подготовить выводы к работе.

ТЕМА 2. ОБОР И УСРЕДНЕНИЕ ПРОБ. ПРОБОПОДГОТОВКА

Успех химического анализа в решающей мере зависит от качества отбора пробы. Проба должна удовлетворять ряду требований.

Во-первых, она должна быть представительной по отношению к объекту анализа. Это значит, что проба имеет состав и содержит определяемый компонент в количестве одинаковом с анализируемым объектом. Поэтому предполагается, что проба является *гомогенной*, и если она гетерогенна, то ее следует гомогенизировать.

Кроме того, пробу следует отбирать в нужное время и в нужном месте. *Время отбора пробы* может определяться временем года или суток. *Место отбора пробы* может играть большую роль, например, при исследовании геологических материалов или растений. В этом случае важно, какие части растений анализировать – листья, корни, цветы и т.д.

Во-вторых, проба не должна содержать *никаких загрязнений* – ни из устройства отбора проб, ни из материала контейнера, ни из воздуха, ни из консервирующего реактива.

В-третьих, вплоть до выполнения анализа проба должна быть *устойчивой*. Для этого ее иногда, приходится специально *консервировать*. Из нее не должны выделяться никакие вещества, и никакие вещества не должны загрязнять пробу в процессе хранения. Следует также предотвращать протекание возможных химических (окисление, восстановление) или

биохимических (с участием микроорганизмов) реакций. Ход транспортировки и хранения пробы следует точно документировать.

В-четвертых, проба должна быть представлена в количестве, достаточном для анализа. При исследовании вод и минерального сырья отбор достаточного количества пробы не представляет проблем. Однако совершенно иначе обстоит дело, например, при анализе изделия микроэлектроники.

2.1. Особенности отбор жидкостей, газов и твердых проб

Отбор жидкой пробы фактически сводится к помещению ее в закрытый сосуд из стекла, кварца или полиэтилена. Чтобы избежать нежелательных фотохимических превращений, часто используют сосуды из темного стекла. Жидкие пробы можно консервировать физическим способом, охлаждая их до 2–5°C, или замораживая до минус 15–20°C. Для химической стабилизации проб воды их часто подкисляют до значения рН ниже 2 или добавляют специальные консервирующие реактивы, например, хлорид ртути (для предотвращения биохимических процессов).

При отборе проб воздуха и других газов следует исходить из того, требуется ли анализ самой *газовой фазы* или содержащихся в ней *аэрозольных частиц*, например, частиц пыли. Для непосредственного отбора пробы газа служит устройство, изображенное на рисунке 2.1. Газ, подлежащий анализу, прокачивают насосом в течение определенного времени через сосуд, который после этого закрывают. Отбор проб из этого сосуда можно осуществить через вентили или с помощью шприца через прокладку, например из силиконовой резины. Газы, *поглощаемые жидкостями*, можно улавливать, пропуская их через *капилляр* или *пористый стеклянный фильтр* (рис. 2.2). При использовании стеклянного фильтра достигается более полное поглощение газа вследствие меньшего размера пузырьков, образующихся в этом случае.

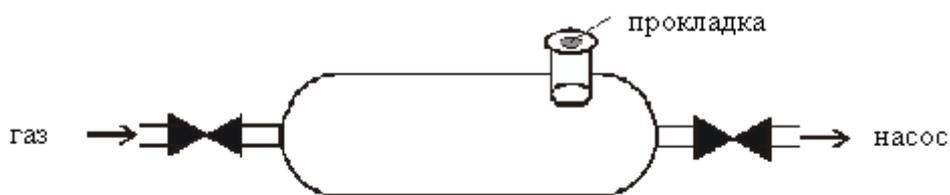


Рисунок 2.1. Устройство для отбора проб газов

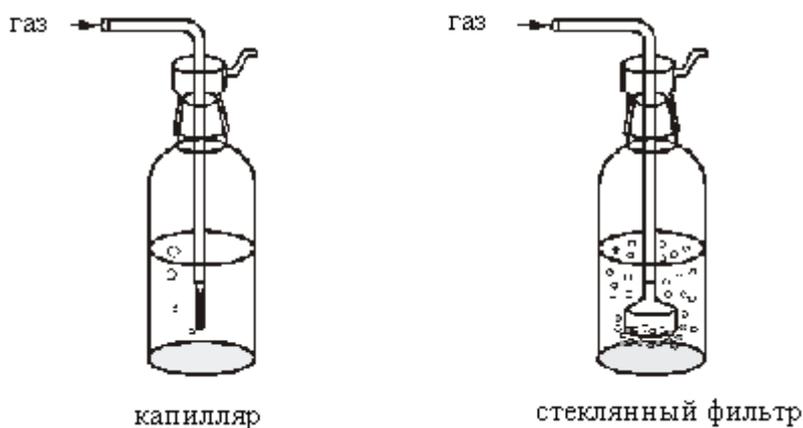


Рисунок 2.2. Поглощение газов жидкостями

Для отбора проб воздуха используют так называемые *адсорбирующие патрончики* различной конструкции. Газы или пары, содержащиеся в воздухе, адсорбируются на активной поверхности адсорбента. Для анализа их смывают подходящим растворителем. В частности, пары бензола можно эффективно адсорбировать на активированном угле. Для сбора взвешенных частиц и аэрозолей можно использовать *фильтры*, представленные на рис. 2.3.

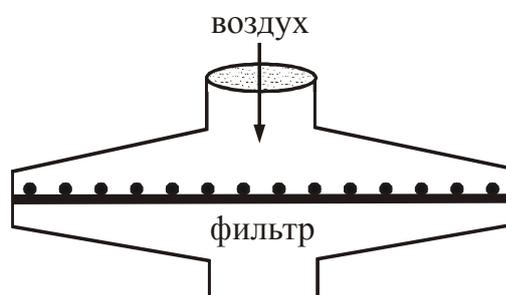


Рисунок 2.3. Фильтр для отбора взвешенных частиц из воздуха

Твердые вещества лишь в редких случаях (например, стекло) являются гомогенными. Руды, горные породы, суспензии, почвы, таблетки или

промышленные материалы всегда в большей или меньшей степени неоднородны. В общем случае, чем более *неоднороден* объект, тем *больше* должна быть отбираемая проба. Для гомогенизации пробы ее *размалывают*, *растворяют* или *разлагают*, а также *сплавляют* в стеклообразную массу.

2.2. Растворение, разложение, плавление и элюирование проб

Эти способы подготовки проб применяют для перевода твердой пробы в раствор, который часто необходим для последующих аналитических операций, а также вымывания из образца определенных компонентов.

Для *растворения* твердых проб используют воду, кислоты (например, для растворения металлов и сплавов), щелочные растворы или органические растворители. Нередко используется смесь кислот, например «царская водка» (смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот), или смесь кислот и окислителя (пероксида водорода, брома), или (реже) смесь кислоты и восстановителя.

Элюирование (выщелачивание) – характерный прием при анализе почв. Например, твердый образец массой 100 г смешивают с 1 л воды, встряхивают в течение 24 ч, отделяют не растворившуюся часть, а раствор анализируют.

Разложение (вскрытие) проб бывает «мокрое» и «сухое». «Мокрое» разложение проводится при нормальном и повышенном давлении, и предполагает добавление разлагающего реагента (например, концентрированной кислоты, пероксида водорода). Поскольку разлагающий реагент берется в большом избытке, к его чистоте предъявляются повышенные требования.

Для разложения можно использовать микроволновые печи, УФ-излучение ртутной лампы высокого давления. Разложение некоторых пищевых продуктов, смазочных масел, пластмасс нужно проводить в особо жестких условиях при повышенном давлении (например, в автоклавах).

«Сухое» разложение проводится без применения жидких компонентов различными способами, например, озолением, сжиганием пробы или ее плавлением.

Как для отделения определяемого компонента от матрицы, так и для концентрирования можно применять одни и те же способы.

2.3. Разделение и концентрирование компонентов пробы

Концентрированием называется процесс, в результате которого возрастает концентрация компонента в растворе либо его доля по отношению к матрице по сравнению с исходной пробой.

Важнейшими *методами разделения и концентрирования* являются:

- отгонка летучих компонентов;
- осаждение или соосаждение компонента на коллекторе, например, гидроксиде железа при определении следов металлов;
- экстракция, а также ионный обмен;
- электролитическое выделение;
- колоночная хроматография и сорбция.

Для получения аналитической информации отобранную и подготовленную пробу необходимо подвергнуть измерительному процессу (измерению) в соответствии с принципом, положенным в основу выбранного метода анализа. Все принципы анализа базируются либо на протекании химических реакций, либо на физических взаимодействиях.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Тема: Изучение основных методов пробоподготовки продовольственного сырья и пищевых продуктов.

Цели работы:

- изучить основные способы минерализации проб;

- ознакомиться с современным оборудованием, применяемым для пробоподготовки;
- провести подготовки пробы продукта для определения токсичных металлов методом инверсионной вольтамперометрии.

Приборы и реактивы:

программируемая двухкамерная печь ПДП-18М;

весы аналитические;

пероксид водорода 30%;

азотная кислота концентрированная ($\approx 60\%$).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Изучение основных способов минерализации проб, описанных в ГОСТ 26929-94 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов».

1.1. Способ сухой минерализации

Способ сухой минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья или продуктов в электропечи при контролируемом температурном режиме и предназначен для всех видов сырья и продуктов, кроме животных, растительных жиров и масел.

1.1.1. Подготовка к минерализации

Новую или сильно загрязненную лабораторную посуду после обычной мойки в растворе любого моющего средства промывают водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой.

Непосредственно перед использованием посуду дополнительно обрабатывают горячим раствором азотной кислоты (1:1), затем ополаскивают дистиллированной водой, обрабатывают горячим раствором соляной кислоты (1:1), ополаскивают 3-4 раза дистиллированной водой, затем 1-2 раза бидистиллированной водой и сушат.

Вместо обработки посуды одним из растворов кислот допускается выдерживание чаш или тиглей с раствором уксусной кислоты на кипящей бане в течение 1 ч.

1.1.2. Продукты, содержащие углекислый газ (пиво, шипучие и игристые вина, минеральные воды, газированные напитки и соки), освобождают от него.

1.1.3. В чашу (чашку, тигель) берут навеску продукта из подготовленной к испытаниям пробы. Необходимый объем жидкого продукта отмеряют пипеткой. Значения массы навески (или объема пробы) указаны в таблице 1).

1.1.4. Минерализация проб для определения содержания меди, свинца, кадмия, цинка, хрома, никеля, алюминия, а также железа методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

При содержании в продукте до 20% влаги чашу с навеской помещают на электроплитку и проводят осторожно обугливание, не допуская сильного дымления. После прекращения выделения дыма чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°C.

При содержании влаги в продукте от 20 до 80% чашу с навеской помещают на кипящую водяную баню или в сушильный шкаф (доводя его температуру до 150°C), или на электрическую плитку и удаляют влагу. Затем осторожно обугливают содержимое чаши на газовой горелке или электрической плитке до прекращения выделения дыма, не допуская сильного дымления, воспламенения и выбросов. Чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°C, а продукцию, содержащую более 20% сахаров, помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 150°C.

При содержании в продукте влаги более 80% навеску в чаше обрабатывают следующим образом:

винодельческие продукты упаривают досуха на водяной бане и помещают в электропечь;

пиво, минеральную воду, безалкогольные напитки и плодоовощные соки и напитки на электроплитке упаривают досуха и проводят обугливание до прекращения выделения дыма, затем помещают в электропечь, отрегулированную на температуру около 150°C;

в навеску жидких молочных продуктов (молока, кисломолочных продуктов и молочных консервов) добавляют раствор азотной кислоты из расчета 1 см³ на 50 г продукта, перемешивают, помещают на электроплитку и осторожно проводят обугливание до прекращения выделения дыма, затем чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°C.

После окончания обугливания минерализацию проб проводят в электропечи, постепенно (на 50°C через каждые 30 мин) повышая температуру до 450°C. Продолжают минерализацию при этой температуре до получения серой золы. Допускается минерализация зерна и зернопродуктов при температуре 500°C.

Чашу с золой вынимают из электропечи через 10-15 ч озоления, охлаждают до комнатной температуры и смачивают содержимое по каплям минимальным количеством раствора азотной кислоты.

Выпаривают кислоту досуха на водяной бане с последующей выдержкой в сушильном шкафу при температуре до 140°C, либо под инфракрасной лампой, либо на электроплитке со слабым нагревом. После охлаждения чашу с навеской снова помещают в охлажденную электропечь. Постепенно доводят температуру до 300°C и выдерживают в течение 0,5 ч. Указанный цикл повторяет несколько раз. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета, без обугленных истиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором азотной кислоты или водой.

Параллельно в двух чашках проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

1.2. Способ мокрой минерализации

Способ основан на полном разрушении органических веществ пробы продукта при нагревании с серной и азотной концентрированными кислотами с добавлением хлорной кислоты или перекиси водорода или при нагревании только с перекисью водорода и предназначен для всех видов сырья и продуктов, кроме сливочного масла и животных жиров.

1.2.1. Подготовка к минерализации

Стеклопосуду моют, как указано в п. 1.1.1.

Навеску жидких и пюреобразных продуктов массой, указанной в таблице 1, взвешивают в стакане, переносят в колбу Кьельдаля или в плоскодонную колбу, смывая стенки стакана 10-15 см³ дистиллированной воды. Допускается брать навеску непосредственно в плоскодонную колбу.

Навеску твердых и пастообразных продуктов массой, указанной в таблице 1, берут на обеззоленный фильтр, заворачивают в него и стеклянной палочкой помещают на дно колбы Кьельдаля /или плоскодонной колбы.

1.2.2. Кислотная минерализация проб сырья и пищевых продуктов, кроме винодельческих продуктов, растительных масел, маргарина, пищевых жиров, для определения содержания олова, меди, железа, алюминия.

В колбу с пробой продукта, подготовленной к минерализации по п. 1.2.1, вносят азотную кислоту из расчета 10 см³ на каждые 5 г продукта, на каждые 1-2,5 г консервированного молока или 20 см³ пива, минеральной воды или безалкогольного напитка и выдерживают не менее 15 мин. Можно оставить на ночь. Затем в колбу вносят 2-3 стеклянных шарика для равномерного кипения, закрывают грушевидной стеклянной пробкой и начинают нагревать на электроплитке слабо, затем сильнее, упаривая содержимое колбы до объема 3-5 см³.

Колбы охлаждают, вносят 10 см³ азотной кислоты, содержимое упаривают до объема 5 см³, после чего охлаждают. Эту процедуру повторяют 2-4 раза.

В колбу вносят 10 см³ азотной кислоты, 5 см³ серной кислоты, 4 см³ хлорной кислоты (или вместо хлорной кислоты 4 см³ перекиси водорода) из

расчета на каждые 5 г продукта или на 20 см³ пива, минеральной воды или безалкогольного напитка. Минерализацию молочных продуктов при определении меди и железа проводят без добавления серной кислоты. Не допускается изменять последовательность внесения кислот; хлорная кислота всегда добавляется последней. Содержимое колбы упаривают до объема около 5 см³, не допуская образования коричневой окраски жидкости. При появлении коричневой окраски нагревание прекращают.

Колбу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 5 см³ азотной кислоты и 2 см³ хлорной кислоты (или вместо хлорной кислоты 2 см³ перекиси водорода) и снова нагревают до появления белых паров серного ангидрида. Если при этом раствор не обесцветился, эту процедуру повторяют. Минерализацию считают законченной, если раствор после охлаждения остается бесцветным или бледно-желтым.

Для удаления остатков кислот в охлажденную колбу добавляют 10 см³ воды и кипятят 10 мин с момента выделения белых паров, затем охлаждают. Добавление воды и нагревание повторяют еще два раза.

Если при этом образуется осадок, в колбу вносят 20 см³ воды, 2 см³ серной кислоты, 5 см³ соляной кислоты и кипятят до растворения осадка, постоянно дополняя испаряющуюся воду. Полученный минерализат после охлаждения используют для анализа полностью или количественно переносят водой в мерную колбу, доводят до метки водой и перемешивают.

Параллельно проводят минерализацию добавляемых реактивов для контроля их чистоты.

1.3. Способ кислотной экстракции (неполной минерализации)

Способ основан на экстракции токсичных элементов из пробы продукта кипячением с разбавленными соляной или азотной кислотами и предназначен для растительного и сливочного масел, маргарина, пищевых жиров и сыров.

1.3.1. Подготовка к экстракции.

Стеклопосуду, используемую для экстракции, обрабатывают по п. 1.1.1.

1.3.2. Экстракция и подготовка экстрактов к анализу

В термостойкую колбу с навеской продукта, массой, указанной в таблице, вносят цилиндром 40 см³ раствора соляной кислоты (1:1) по объему.

В колбу добавляют несколько стеклянных шариков, вставляют в нее холодильник, помещают на электроплитку, покрытую асбестом, и кипятят в течение 1,5 ч с момента закипания. Затем содержимое колбы медленно охлаждают до комнатной температуры, не вынимая холодильника.

Колбу с экстракционной смесью сливочного масла или жиров, или маргарина с кислотой помещают в холодную водяную баню для затвердевания жира. Затвердевший жир прокалывают стеклянной палочкой, водный слой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, используемой для экстракции, в сосуд, выбор которого определяется дальнейшим ходом анализа и зависит от определяемого элемента (реакционную колбу, колбу Кьельдаля, кварцевую или фарфоровую чашу). Оставшийся в колбе жир расплавляют на водяной бане, добавляют 10 см³ раствора используемой кислоты, встряхивают, охлаждают, после охлаждения жир прокалывают и промывную жидкость сливают в тот же сосуд через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5-7 см³ воды.

Экстракционную смесь растительного масла с кислотой переносят в делительную воронку. Колбу ополаскивают 10 см³ раствора используемой кислоты, который сливают в ту же воронку. После разделения слоев нижний водный слой сливают через фильтр, смоченный раствором используемой кислоты, в сосуд, выбор которого определяется дальнейшим ходом анализа, затем фильтр промывают 5-7 дм³ воды.

Экстракционную смесь сыра с кислотой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, в сосуд, выбор которого определяется дальнейшим ходом анализа. Колбу ополаскивают 10 см³ раствора кислоты, который фильтруют через тот же фильтр,

1.3.3. Подготовка экстрактов для полярографического и атомно-абсорбционного анализа.

Экстракционную смесь, полученную по п. 1.3.2., фильтруют в кварцевую или фарфоровую чашу. Жидкость осторожно выпаривают, а затем обугливают на электроплитке. Затем чашу помещают в электропечь и далее продолжают минерализацию по п. 1.1.4.

Параллельно в двух колбах проводят экстракцию и подготовку экстрактов к анализу добавляемых к навеске реактивов, для контроля их чистоты.

2. Ознакомление с назначением, устройством, принципом работы и возможностями программируемой двухкамерной печи ПДП-18М.

2.1. Назначение

Печь ПДП-18М (рисунок 2.4) предназначена для выпаривания и озоления проб образцов пищевых и сельскохозяйственных продуктов, объектов окружающей среды и других материалов с целью их пробоподготовки для дальнейшего количественного химического анализа различными методами.

Процессы выпаривания и озоления управляются независимо друг от друга и могут осуществляться одновременно.

2.2. Устройство и принцип работы

ПДП-18М представляет собой устройство, которое содержит пульт управления и двухкамерную печь, соединенные гибким кабелем.

Двухкамерная печь состоит из камеры озоления, над которой расположена камера выпаривания. В корпусе печи размещен электронный блок, который содержит источники питания и коммутаторы, управляющие работой нагревателей. На основании корпуса расположен переключатель «Сеть».



Рисунок 2.4. Печь ПДП-18М

Камера озоления представляет собой толстостенную прямоугольную камеру, выполненную из теплоизоляционного материала. Внутри крышек и стенок камеры расположены нагреватели. На дне камеры установлена подставка для кварцевых стаканчиков объемом 25 см³.

Камера выпаривания представляет собой закрытый кожухом плоский нагреватель, размещенный в крышке камеры озоления, через отверстие в которой устанавливаются кварцевые стаканчики с пробами.

Пульт управления представляет собой двухканальный программируемый регулятор температуры и предназначен для ввода, редактирования и выполнения программ, которые управляют режимами работы камер печи, и обеспечивает одновременное выполнение двух независимых программ пробоподготовки для выпаривания и озоления проб.

При подготовке проб необходимо руководствоваться указаниями, изложенными в методиках количественного химического анализа на определение содержания конкретных примесей в конкретных объектах (ГОСТ 26929-94).

3. Подготовка проб пищевых продуктов на печи ПДП-18М для определения цинка, кадмия, свинца и меди на анализаторе вольтамперометрическом марки ТА-4 или АВА-3.

Способы пробоподготовки, приведенные ниже, были разработаны для последующего определения содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. Высокая чувствительность метода позволяет проводить озоление малых навесок гомогенизированной пробы от 0,1 до 5,0 г.

Навеску анализируемой пробы берут в соответствии с данными, приведенными в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Навеска пробы при определении содержания Zn, Cd, Pb, Cu

Анализируемый объект	Навеска
Мука, мучные и кондитерские изделия, крупа, зерно, конфеты, овощи,	1,0 – 1,5
Кофе, какао, чай, сублиматы, концентраты, БАДы	0,5 – 1,0
Мясо, рыба, продукты их переработки, молочные продукты	1,0 – 1,5
Напитки алкогольные и безалкогольные	5,0
Корма, кормовые добавки	0,1 – 0,5

Для проведения пробоподготовки с использованием печи ПДП-18М потребуется две программы для камеры выпаривания и одну - для камеры озоления. Параметры программ приведены в таблице 2.2. Схема пробоподготовки пищевых продуктов для определения содержания Zn, Cd, Pb, Cu приведена в таблице 2.3.

Провести пробоподготовку, как описано ниже.

1. Стаканчик с пробой установить в камеру выпаривания печи ПДП и запустить программу 1 для камеры выпаривания. Навеску пробы высушить при температуре 150-300°C до прекращения выделения дымов. Высушивание предотвращает вспенивание пробы при растворении.
2. Стаканчик снять с печи, через 2-3 минуты добавить 2,5-3,0 см³ концентрированной HNO_3 . Стаканчик установить в камеру выпаривания печи ПДП, запустить программу 2 для камеры выпаривания и упарить раствор до трети первоначального объема. При этом проба должна полностью раствориться. Если проба растворилась частично, стаканчик снять с печи, через 2-3 минуты добавить 2,5-3,0 см³ концентрированной

HNO_3 . Пробу установить в камеру выпаривания печи ПДП и снова запустить программу 2 для камеры выпаривания и выпарить снова до трети первоначального объема. Пробу слегка охладить (выдержать 3-4 минуты при комнатной температуре). Сначала добавить 2-2,5 см³ концентрированной азотной кислоты, потом по каплям 1-1,5 см³ 30 %-ого раствора перекиси водорода. Запустить программу 2 для камеры выпаривания. Выпарить раствор досуха до прекращения выделения дымов. Следить, чтобы не было разбрызгивания раствора.

3. Стаканчик поместить в камеру озоления, запустить программу 1 для камеры озоления и выдержать пробу при температуре 450 °С 30 минут, после чего стаканчик вынуть.
4. Пробу слегка охладить (выдержать 5-6 минут при комнатной температуре). Сначала добавить 2-2,5 см³ концентрированной HNO_3 , потом по каплям 0,5-1,0 см³ 30 %-ого раствора перекиси водорода. Стаканчик установить в камеру выпаривания печи ПДП и запустить программу 2 для камеры выпаривания. Выпарить досуха до прекращения выделения дымов при температуре 150-350 °С. Не допускать разбрызгивания пробы.
5. Пробу поместить в камеру озоления, запустить программу 1 для камеры озоления (выдержать пробу 30 минут при температуре 450 °С). Стаканчик достать из печи.
6. Если зола черного цвета или имеет угольные включения, повторить операции по пунктам 4, 5. Эти операции повторять до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета. Для некоторых продуктов приходится осуществлять повтор до трех-четырех раз.
7. Стаканчик охладить до комнатной температуры. Перед анализом золу растворить в 1,0 см³ концентрированной муравьиной кислоты и 9,0 см³ бидистиллированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Добавляемую кислоту и воду отмерить с точностью до 0,01 см³. Для анализа брать аликвоту подготовленной пробы.

Таблица 2.2 – Параметры программ минерализации пищевых продуктов для определения содержания Zn, Cd, Pb, Cu

Программа	Этап	Время, мин	Температура, °С
Программы для камеры выпаривания			
Программа 1. Высушивание пробы	1	5	150
	2	10	200
	3	5	250
	4	5	300
Программа 2. Мокрая минерализация пробы.	1	20	150
	2	20	180
	3	10	200
	4	1	220
	5	5	250
	6	5	350
Программы для камеры озоления			
Программа 1. Сухое озоление пробы.	1	30	450

Таблица 2.3 – Схема пробоподготовки пищевых продуктов при определении содержания Zn, Cd, Pb, Cu

№	Операции	Камера	Программа	Температура, °С	Время, мин
1	2	3	4	5	6
1	Высушивание	Выпаривания	1	150 - 300	25
2	Окисление 2,5 – 3,0 см ³ HNO ₃ , растворение и упаривание до 1/3 объема	Выпаривания	2	150 - 250	50 - 60
3	Окисление 2,0 – 2,5 см ³ HNO ₃ + 1,0 – 1,5 см ³ H ₂ O ₂	Выпаривания	2	150 - 350	60 - 70
4	Озоление	Озоления	1	450	30

1	2	3	4	5	6
5	Окисление 2,0 – 2,5 см ³ HNO ₃ + 1,0 – 1,5 см ³ H ₂ O ₂	Выпаривания	2	150 - 350	60 - 70
6	Озоление	Озоления	1	450	30
7	Повтор операций 5-6 до получения однородной золы белого, серого или рыжеватого цвета				

Подготовить выводы к работе.

ТЕМА 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Сущность титриметрии

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Титрование – постепенное прибавление титрованного (стандартного) раствора к анализируемому.

Стандартный раствор (титрант, рабочий раствор) – раствор вещества с точно известной концентрацией, которым производится титрование.

Титриметрический анализ базируется на *законе эквивалентов*: все вещества реагируют и образуются в эквивалентных отношениях. *Эквивалент* – количество вещества, способное в результате химической реакции присоединить или заместить один моль атомов водорода.

Эквивалентная (нормальная) концентрация (или нормальность) показывает число молей эквивалентов растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора:

$$C_n = \frac{m_B}{M_{\text{эк}} \cdot V} \quad (3.1),$$

$$M_{\text{эк}} = \frac{Mr}{z} \quad (3.2),$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, л;

$M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

M_r – молярная масса вещества, г/моль;

z – эквивалент. Для щелочей z равно числу гидроксильных групп, для кислот – числу атомов водорода в кислоте, для солей $z = n \cdot b$, где n – число атомов металла в молекуле соли, b – валентность металла.

Единицей измерения эквивалентной концентрации моль/дм³ = 1 моль/л.

Таким образом, согласно закону эквивалентов, для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$C_{n1} \cdot V_1 = C_{n2} \cdot V_2 \quad (3.3),$$

где C_{n1} и C_{n2} – эквивалентные концентрации реагирующих веществ; V_1 и V_2 – объемы растворов реагирующих веществ.

В аналитической химии одним из способов выражения концентрации растворов является титр.

Титр по рабочему веществу (или просто титр) показывает количество граммов вещества, содержащееся в 1 мл рабочего раствора, и обозначается через T_B (где B — формула вещества, содержащегося в рабочем растворе), например, $T_{\text{HCl}} = 0,003610$ г обозначает, что в 1 мл раствора содержится 0,003610 г HCl.

Титр по определяемому веществу показывает количество граммов определяемого вещества, соответствующее 1 мл рабочего раствора (например, реагирующее с 1 мл этого раствора). Такой титр обозначают через $T_{B1/B2}$ (где B_1 – формула вещества, содержащегося в рабочем растворе, а B_2 – формула определяемого вещества). Так, $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO}} = 0,002800$ обозначает, что 1 мл раствора серной кислоты может нейтрализовать 0,002800 г CaO.

Аналитическим сигналом в титриметрии является *объем титранта*, затраченный на стехиометрическую реакцию с определяемым веществом.

Точка эквивалентности (т. эк.) – момент титрования, в котором количество прибавляемого титранта точно эквивалентно количеству определяемого вещества. Ее замечают по изменению, например, окраски

индикатора – специального вещества, которое добавляют в титруемый раствор. В области т. э. индикатор меняет свой цвет. Момент титрования, в котором наблюдается изменение окраски индикатора, называется *конечная точка титрования (к. т. т.)*. В идеальном случае т. э. и к. т. т. совпадают, однако на практике между ними наблюдается некоторая разница, обуславливающая погрешность титрования. Экспериментально окончание титрования можно установить также по изменению какого-нибудь физико-химического свойства раствора, связанного с концентрацией анализируемого вещества, например показателя рН в случае кислотно-основного взаимодействия.

Реакции, лежащие в основе титриметрических методов, должны отвечать следующим требованиям:

- взаимодействие титранта с определяемым веществом должно проходить в строгом соответствии со стехиометрическим уравнением реакции;
- реакция титрования должна протекать количественно (константа равновесия должна быть велика);
- реакция титрования должна протекать;
- должен существовать способ определения окончания титрования;
- титрант должен быть стандартизован.

Под стандартизацией раствора титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1\%$.

Различают *приготовленные (первичные) и установленные (вторичные)* растворы титрантов. Приготовленные растворы титрантов получают растворением точной навески тщательно очищенного исходного вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме воды. Концентрацию титранта определяют расчетным методом.

Однако многие растворы приготовить этим путем нельзя, т.к. вещество либо не удастся очистить от примесей, либо его стехиометрический состав не известен. В таких случаях готовят раствор титранта, концентрация которого известна лишь приблизительно, а затем его стандартизируют (определяют его

концентрацию) по подходящему первичному стандартному раствору. Для приготовления многих стандартных растворов используют фиксаналы.

3.2. Классификация титриметрических методов анализа

Титриметрические методы анализа классифицируются:

- а) по типу химической реакции взаимодействия титранта и анализируемого вещества;
- б) по способу титрования.

Классификация титриметрических методов анализа в зависимости от типа реакции взаимодействия титранта и анализируемого вещества представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Классификация титриметрических методов анализа по типу реакции между титрантом и анализируемым веществом

Метод титрования, реакция	Подгруппа метода	Вещества – титранты
1). Кислотно-основной, $H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl $NaOH, Na_2CO_3$
2). Окислительно-восстановительный, $aOx_1 + bRed_2 \leftrightarrow aRed_1 + bOx_2$	Перманганатометрия Йодометрия Дихроматометрия Броматометрия Йодатометрия Хромометрия Аскорбинометрия	$KMnO_4$ I_3^- $K_2Cr_2O_7$ $KBrO_3$ KIO_3 $CrCl_3$ Аскорбиновая кислота
3). Комплексометрический, $M + L = ML$ (комплекс)	Меркуриметрия Комплексонометрия	$Hg(NO_3)_2$ ЭДТА (трилон Б)
4). Осадительный, $M + X = MX \downarrow$	Аргентометрия Меркурометрия	$AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$

1) Методы кислотно-основного взаимодействия связаны с переносом протона:



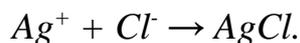
2) Методы окисления-восстановления сопровождаются изменением степени окисления, например



3) Методы комплексонометрии используют реакции образования координационных соединений, например

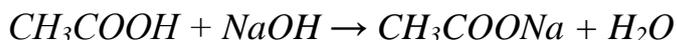


4) Методы осаждения основаны на образовании малорастворимых веществ (седиметрия), например



По способу выполнения титрования различают: *прямое, обратное титрование, титрование заместителя (или титрование по заместителю)*.

Прямое титрование – это титрование раствора определяемого вещества *A* непосредственно раствором титранта *B*. Его применяют в том случае, если реакция между *A* и *B* протекает быстро. Содержание компонента *A* при прямом титровании титрантом *B* рассчитывают на основе равенства $n_{(A)} = n_{(B)}$ (n – число эквивалентов). В качестве примера определения вещества способом прямого титрования следующая реакция титрования:



$$n_{(CH_3COOH)} = n_{(NaOH)}$$

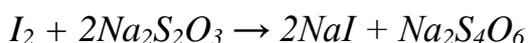
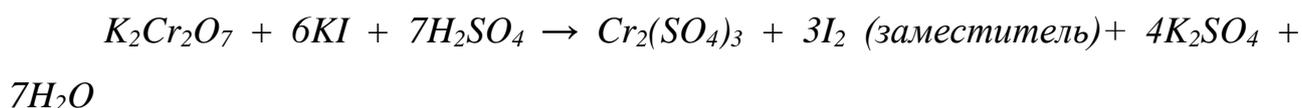
Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу *A* избытка точно известного количества стандартного раствора вещества *B* и после завершения реакции между веществами *A* и *B*, титровании оставшегося количества вещества *B* раствором титранта *B'*. Этот способ применяют в тех случаях когда реакция между веществами *A* и *B* протекает недостаточно быстро, либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности этой реакции. Примером обратного титрования может служить определение карбоната кальция:



$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}).$$

Титрование по заместителю заключается в титровании титрантом *B* не определяемого вещества *A*, а эквивалентного ему количества заместителя *A'*, получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом *A* и каким-либо реагентом. Титрование заместителя применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.

Число эквивалентов определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно числу эквивалентов титранта $n_{(A)} = n_{(A')} = n_{(B)}$. Примером титрования по заместителю является определение бихромата калия:



$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

3.3. Требования к реакциям в титриметрии

В титриметрическом анализе могут быть использованы любые реакции удовлетворяющие требованиям:

- реакции протекают практически до конца, любая равновесная реакция должна быть смещена в сторону продуктов реакции;
- реакция должна протекать достаточно быстро;
- конечная точка титрования должна совпадать с точкой эквивалентности;
- при титровании не должны протекать побочные реакции;
- реакции – стехиометричны.

3.4. Требования к индикаторам

Для определения точки эквивалентности в кислотно-основном титровании используют два способа: визуальный (индикаторы) и инструментальный (потенциометрический, спектрофотометрический и т.д.).

При визуальном определении точки эквивалентности (правильнее конечной точки титрования) используют кислотно-основные индикаторы – слабые органические кислоты или основания, окраска которых меняется с изменением рН среды.

Резкое изменение pH (окислительно-восстановительного потенциала E) в области точки эквивалентности называется *скачком титрования*. Для характеристики индикаторов в аналитической химии используется *показатель титрования индикатора (pT)* – величина $pH (E)$, при которой заканчивается титрование с данным индикатором.

Только правильно выбранный индикатор изменяет свою окраску в области скачка титрования, у неправильно подобранного индикатора изменение окраски может происходить до наступления точки эквивалентности (недотитрованный раствор) или после нее (перетитрованный раствор). Для каждого титрования можно применять только те индикаторы, показатель титрования (pT) которых лежит в пределах скачка титрования, который определяют по кривым титрования.

Требования к индикаторам:

- должен обладать высоким светопоглощением, так чтобы небольшое его количество было заметно для глаза;
- переход окраски должен быть контрастным;
- область перехода – как можно уже.

3.5. Кривые титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации определяемого вещества, титранта и продуктов реакции. При этом изменяются и свойства раствора. Так, при окислительно-восстановительном титровании

меняются: концентрации веществ и окислительно-восстановительный потенциал системы. В кислотно-основном титровании меняются концентрации веществ и рН раствора.

График зависимости параметра системы в процессе титрования, связанного с концентрацией определяемого вещества, титранта и продукта реакции, от состава раствора называют *кривой титрования*.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования.

Ординатой (осью Y) на кривой титрования является параметр, который фиксируется в процессе титрования (pH , ток, напряжение, температура раствора и так далее), а абсциссой (независимой переменной, осью X) – количество добавленного титранта. Иногда абсциссой выступает степень оттитрованности (обозначается τ или f) – соотношение количества вещества титранта к количеству определяемого вещества. Это показатель может использоваться или в виде абсолютного значения, или же в процентах. Примеры *линейных кривых титрования* представлены на рисунке 3.1. Линейные кривые титрования состоят из двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в точке эквивалентности. Резкий перегиб в т.э. наблюдается, если константа равновесия реакции достаточна велика. В противном случае вблизи т.э. происходит искривление прямолинейных участков. В этом случае т.э. находят экстраполяцией линейных участков. Достоинством линейных кривых титрования является простота построения.

Если в ходе титрования фиксированные значения меняются на несколько порядков, для удобства применяют построение логарифмических зависимостей – величину A на оси Y представляют в виде $-\lg A$ (аналогично pH , который является логарифмом $-\lg C_{H^+}$). В результате получается логарифмическая кривая титрования (рисунок 3.2).

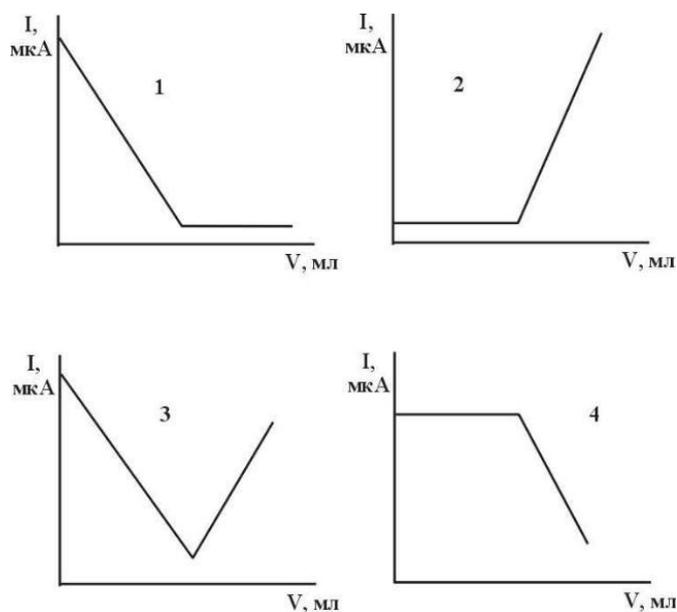


Рисунок 3.1. Линейные кривые титрования, 1 – сигнал обусловлен титруемым веществом; 2 – сигнал обусловлен титрантом; 3 – сигнал обусловлен и титрантом и титруемым веществом; 4 – сигнал обусловлен продуктом взаимодействия титранта и титруемого вещества

На логарифмических кривых титрования имеются области плавного (до и после т.э.) и резкого (вблизи т.э.) изменения рассчитываемого (или измеряемого) параметра. Область резкого изменения называется *скачком титрования*. Границы скачка устанавливаются в зависимости от заданной точности титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже скачок титрования.

При визуальном обнаружении т.э. пользуются индикаторами (вещества, окраска которых изменяется при определенном значении изменяющегося параметра). Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в т.э.). При этом точка изменения окраски индикатора (конечная точка титрования к.т.т.) не совпадает с т.э., что вызывает погрешность титрования. Для правильного выбора индикатора и оценки погрешности титрования необходимо предварительное построение кривой титрования.

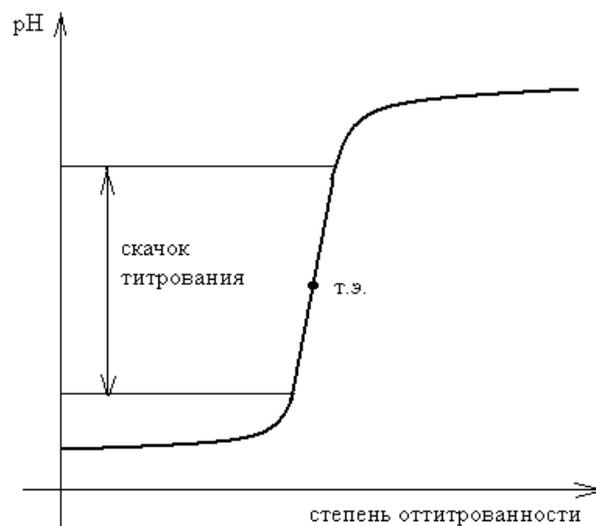


Рисунок 3.2. Логарифмическая кривая титрования

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Тема: Определение кислотности молочных продуктов методом кислотно-основного титрования.

Цель работы – методом кислотно-основного титрования с применением индикатора фенолфталеина определить кислотность различных молочных продуктов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

1. Метод с применением индикатора фенолфталеина.

Метод основан на нейтрализации кислот, содержащихся в молочном продукте, раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина (прямое кислотно-основное титрование).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1.1. Молоко, молокосодержащий продукт, молочный составной продукт, сливки, простокваша, ацидофилин, кефир, кумыс и другие кисломолочные продукты.

В колбу вместимостью 100 или 250 мл отмеривают дистиллированную воду и анализируемый продукт в объемах, указанных в таблице 9, и три капли фенолфталеина. При анализе сливок и кисломолочных продуктов переносят остатки продукта из пипетки в колбу путем промывания пипетки полученной смесью 3-4 раза.

Смесь тщательно перемешивают и титруют раствором гидроокиси натрия 0,1 моль/л до появления слаборозового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Для молочного составного продукта для более точного установления конца титрования рядом с титруемой пробой ставят контрольную колбу с 10 мл той же пробы продукта и 40 см дистиллированной воды (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2 – Объемы продукта и дистиллированной воды

Наименование продукта	Объем продукта, мл	Объем дистиллированной воды, мл
молоко, молокосодержащий продукт	10	20
молочный составной продукт	10	40
сливки	10	20
простакваша, ацидофилин, кефир, кумыс и др. кисломолочные продукты	10	20

1.2. Мороженое, сметана.

В неокрашенном мороженом и сметане кислотность определяют следующим образом: в колбе вместимостью 100 или 250 мл взвешивают 5 г

продукта, добавляют 30 мл воды и три капли фенолфталеина. Смесь тщательно перемешивают и титруют раствором гидроокиси натрия 0,1 моль/л до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Кислотность окрашенного мороженого определяют следующим образом: взвешивают в колбе вместимостью 250 мл 5 г мороженого, добавляют 80 мл воды и три капли фенолфталеина. Смесь тщательно перемешивают и титруют раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Для определения конца титрования окрашенного мороженого колбу с титруемой смесью помещают на белый лист бумаги и рядом помещают колбу со смесью: 5 г данного образца мороженого и 80 мл воды.

1.3. Творог и творожные продукты.

В фарфоровую ступку вносят 5 г продукта. Тщательно перемешивают и растирают продукт пестиком. Затем прибавляют небольшими порциями 50 мл воды, нагретой до температуры 35-40 °С и три капли фенолфталеина. Смесь перемешивают и титруют раствором щелочи 0,1 моль/л до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Кислотность, в градусах Тернера ($^{\circ}T$), находят умножением объема, мл, раствора 0,1 моль/л гидроокиси натрия, затраченного на нейтрализацию кислот, содержащихся в определенном объеме продукта, на следующие коэффициенты:

10 - для молока, молочного составного продукта, сливок, простокваши, ацидофильного молока, кефира, кумыса, других кисломолочных продуктов;

20 - для мороженого, сметаны, творога и творожных изделий.

Под градусами Тернера ($^{\circ}T$) понимают объем, мл, водного раствора гидроокиси натрия молярной концентрации 0,1 моль/л, необходимый для нейтрализации 100 г (мл) исследуемого продукта.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать:

$2,6^{\circ}T$ - для молока, молочного составного продукта, сливок, простокваши, ацидофильного молока, кефира, кумыса, других кисломолочных продуктов и мороженого;

$3,2^{\circ}T$ - для сметаны;

$5,0^{\circ}T$ - для творога и творожных изделий;

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, округляя результат до второго десятичного знака.

При большем расхождении испытание повторяют с четырьмя параллельными определениями. При этом расхождение между средним арифметическим значением результатов четырех определений и любым значением из четырех результатов определения не должно превышать:

$1,8^{\circ}T$ - для молока, молочного составного продукта, сливок, простокваши, ацидофильного молока, кефира, кумыса, других кисломолочных продуктов и мороженого;

$2,3^{\circ}T$ - для сметаны;

$3,6^{\circ}T$ - для творога и творожных изделий.

Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции» установлены допустимые значения показателя кислотности в $^{\circ}T$ для различных молочных продуктов, приведенные в таблице 3.3.

2. Метод определения предельной кислотности молока.

Метод применяется при проведении предварительной сортировки молока, молочного и молокосодержащего продукта. Метод основан на нейтрализации кислот, содержащихся в продукте, избыточным количеством гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина. При этом избыток гидроксида натрия и интенсивность окраски в полученной смеси обратно пропорциональны кислотности молока.

Таблица 3.3 – Требования к показателю кислотности молочных продуктов

Наименование продукта	Кислотность, °T
молоко	16-21
сливки	14-19
творог	не более 150
мороженое:	
пломбир	не более 21
сливочное	не более 22
молочное	не более 23
кисломолочное	не более 90
с заменителем молочного жира	не более 22

Сделать вывод о соответствии испытанных молочных продуктов требованиям ТР ТС 033/2013.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В мерную колбу вместимостью 100 мл отмеривают необходимый объем раствора гидроокиси натрия в соответствии с требованиями таблицы 3.4, добавляют 10 мл фенолфталеина (70%-ный раствор массовой концентрации фенолфталеина 10 г/л) и дистиллированную воду до метки.

Таблица 3.4 – Соотношение введенного объема 0,1 моль/л раствора NaOH и кислотности

объем 0,1 моль/л раствора NaOH	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0
кислотность, °T	16	17	18	19	20	21	22

В ряд пробирок внести по 10 мл раствора гидроокиси натрия, приготовленного для определения соответствующего градуса кислотности. В каждую пробирку с раствором приливают по 5 см продукта и содержимое пробирки перемешивают путем перевертывания. Если содержимое пробирки

обесцвечивается, то кислотность данной пробы продукта будет выше соответствующего данному раствору градуса.

Подготовить выводы к работе.

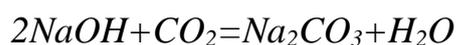
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Тема: Определение содержания щелочи и соды в растворе при совместном их присутствии.

Цель работы – методом кислотно-основного титрования с применением двух индикаторов (фенолфталеина и метилоранжа) определить массовые концентрации щелочи и карбоната натрия в анализируемом растворе при их совместном присутствии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Как известно, щелочи поглощают из воздуха CO_2 , превращаясь в соответствующие карбонаты:



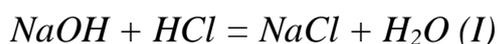
Поэтому раствор щелочи всегда содержит примеси карбонатов.

В некоторых случаях необходимо знать содержание щелочи, карбоната и гидрокарбоната натрия в растворе. Так, например, в пищевой соде регламентируется содержание как $NaHCO_3$, так и Na_2CO_3 .

В данной лабораторной работе в качестве примера рассмотрим определение содержания $NaOH$, и Na_2CO_3 при их совместном присутствии.

Взаимодействие смеси $NaOH$ и Na_2CO_3 с сильной кислотой можно рассматривать как три процесса.

Если в растворе присутствует щелочь, то она практически полностью вступает в реакцию (I):



Карбонат-ион представляет собой двухкислотное основание и может последовательно присоединять два иона водорода:

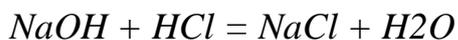
в ионном виде



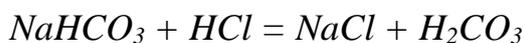
в молекулярном виде



Таким образом, титруя исходный раствор кислотой, одновременно нейтрализуют щелочь и половину карбоната, превращая его в гидрокарбонат. Индикатором служит фенолфталеин.



Дальнейшее прибавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в свободную угольную кислоту. Титрование проводят с метиловым оранжевым.



Таким образом, анализ смеси щелочи и карбоната сводится к последовательному титрованию исследуемого раствора кислотой сначала до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода желтой окраски метилоранжа в оранжевую.

Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование ($V_{ф.ф.}$), эквивалентен содержащейся в растворе щелочи и половине карбоната, т.к. последний присоединяет один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование ($V_{м.о.}$), эквивалентен половине карбоната, т.к. при этом титровании идет реакция присоединения второго иона водорода. Поскольку кислота, затраченная на титрование с метилоранжем, оттитровывает лишь половину карбоната, то на титрование всего карбоната расходуется $2 V_{м.о.}$ кислоты. Остальная кислота, т.е. ($V_{ф.ф.} - V_{м.о.}$) идет на нейтрализацию

щелочи. По объемам затраченной кислоты рассчитывают содержание каждого компонента в анализируемой смеси.

Количество кислоты, которое вступило в реакцию с ионом HCO_3^- равно

$$V(\text{HCl}/\text{HCO}_3^-) = V_{\text{м.о.}} - V_{\text{ф.ф.}},$$

следовательно:

$$V(\text{HCl}/\text{CO}_3^{2-}) = 2(V_{\text{м.о.}} - V_{\text{ф.ф.}})$$

Количество кислоты, эквивалентное щелочи, равно:

$$V(\text{HCl}/\text{NaOH}) = V_{\text{м.о.}} - 2(V_{\text{м.о.}} - V_{\text{ф.ф.}}) = 2V_{\text{ф.ф.}} - V_{\text{м.о.}}$$

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получите контрольную смесь NaOH и Na_2CO_3 в мерной колбе на 100 мл и добавьте дистиллированной воды до метки. Перемешайте раствор.

2. Ополосните и заполните бюретку 0,1 моль/л соляной кислотой (не забудьте заполнить конец бюретки).

3. Ополосните пипетку контрольным раствором и отмерьте 10 мл исследуемого раствора. Перенесите раствор в колбу для титрования. Добавьте 20-30 мл дистиллированной воды и 5-6 капель фенолфталеина.

4. Оттитруйте смесь соляной кислотой до исчезновения розовой окраски фенолфталеина. Запишите объем кислоты ($V_{\text{ф.ф.}}$).

5. В колбу для титрования добавьте 2-3 капли метилоранжа. Раствор окрасится в желтый цвет. Продолжите титрование (кислоту в бюретку не доливать) до оранжевой окраски раствора. Запишите объем кислоты ($V_{\text{м.о.}}$).

6. Титрование повторите несколько раз до получения сходящихся результатов.

7. Вычислите массу каждого из компонентов анализируемой смеси в растворе по приведенным формулам:

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (2 \cdot V_{\text{ф.ф.}} - V_{\text{м.о.}})}{1000} \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}}, \text{ Г};$$

$$m_{Na_2CO_3} = \frac{C_{HCl} \cdot 2 \cdot (V_{м.о.} - V_{ф.ф.})}{1000} \cdot M_{1/2 Na_2CO_3} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ Г};$$

$$m_{NaOH_{общ.}} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{м.о.}}{1000} \cdot M_{NaOH} \cdot \frac{V_K}{V_n}, \text{ Г}.$$

где $m_{NaOH_{общ.}}$ – общая щелочность раствора;

M_{NaOH} и $M_{1/2 Na_2CO_3}$ – молярные массы;

C_{HCl} – эквивалентная концентрация кислоты (0,1 моль/л);

V_K – объёмы колбы с анализируемым раствором (100 мл);

V_n – объём пипетки (10 мл).

8. Рассчитайте относительную ошибку определения по каждому веществу.

Подготовьте вывод к работе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Тема: Титриметрическое определение витамина С в драже и таблетках (йодатный метод).

Цель работы – методом окислительно-восстановительного титрования определить содержание витамина С в драже и в препарате.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Витамин С играет очень важную роль в организме человека. Аскорбиновая кислота представляет собой одну из форм гексуроновых кислот $C_6H_8O_6$. Аскорбиновая кислота существует в двух формах – собственно

аскорбиновая кислота и образующаяся из нее при окислении дегидроаскорбиновая кислота.

Легкой окисляемостью обусловлены также и восстановительные свойства аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота устойчива в кислых растворах и при этом выдерживает кипячение, менее устойчива в нейтральных и быстро теряет С-витаминную активность в щелочных растворах. Образуется аскорбиновая кислота в растениях и накапливается в листьях, плодах, клубнях, корнеплодах. Суточная потребность в витамине С для взрослого человека составляет 70-100 мг.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

а) Определение аскорбиновой кислоты в драже

При анализе драже взвешивают 10 шт и определяют вес 1 шт как среднее арифметическое. Навеску 0,5 г драже тщательно растирают в фарфоровой ступке и постепенно приливают экстрагирующий раствор (2 % соляной кислоты) в кратном к навеске соотношении (не менее 3 мл на 1 г навески). После растирания смесь оставляют в ступке настаиваться в течение 10 минут.

Затем содержимое ступки количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и отмеренную для настаивания кислоту расходуют не полностью, часть кислоты оставляют для промывки ступки и пестика и доведения жидкости и колбе до метки.

Содержимое колбы перемешивают путем переворачивания и фильтруют через слой гигроскопической ваты. После фильтрования получают первоначальный экстракт.

Из первоначального экстракта берут 10 мл, вносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 50 мл и прибавляют 0,4 г углекислого кальция, слегка встряхивая.

Затем приливают пипеткой 5 мл 5 % раствора уксуснокислого свинца (приготовленного на 5 %-ной уксусной кислоте), взбалтывают и тотчас в течение 1-2 мин фильтруют через бумажный складчатый фильтр.

Из фильтрата отбирают 0,5 мл экстракта, вносят в коническую колбу емкостью 50 мл, куда заранее налито:

0,5 мл 1 % р-ра KI ;

2 мл 0,5 % раствора крахмала;

1 мл 2% HCl ;

воды для общего объема 10 мл.

Затем титруют из бюретки 0,001 н раствором йодноватокислого калия до появления стойкого слабо-синего окрашивания.

Контрольный опыт проводят следующим образом: в коническую колбу наливают

0,5 мл 1 % р-ра KI ;

2 мл 0,5 % раствора крахмала;

1 мл 2% HCl ;

воды для общего объема 10 мл

и титруют 0,001 н раствором KIO_3 до появления слабосинего окрашивания.

б) Определение витамина С в препарате

Точную навеску аскорбиновой кислоты 0,1 г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл с помощью экстрагирующего раствора (2-% HCl), затратив 25 мл 2 % HCl , растворяют и настаивают содержимое колбы в течение 10 мин.

Далее обработку экстракта проводят, как описано выше. Для титрования используют первоначальный экстракт без обработки $CaCO_3$ и $Pb(CH_3COO)_2$ в количестве 0,5 мл.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание аскорбиновой кислоты (витамина С) X в % вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,088 \cdot V_3 \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot V_4},$$

где V_1 – объем 0,001 н раствора KIO_3 , пошедшего на титрование испытуемой пробы, мл;

V_2 – объем 0,001 н раствора KIO_3 , пошедшего на титрование контрольной пробы, мл;

V_3 – объем, до которого доведена навеска при прибавлении к ней экстрагирующей жидкости, мл;

V_4 – количество экстракта, взятое для титрования, мл;

0,088 – количество аскорбиновой кислоты, соответствующей 1 мл 0,001 н раствора йодноватокислого калия, мг;

m – навеска, г.

Содержание аскорбиновой кислоты на 1 шт драже Y в мг вычисляют по следующей формуле:

$$Y = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,088 \cdot p \cdot 100}{m \cdot V_4}$$

где p — средняя масса 1 шт драже, г.

Подготовить вывод к работе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Тема: Определение свободного хлора в питьевой воде методом окислительно-восстановительного титрования (йодометрия).

Цель работы – определить содержание свободного хлора в питьевой воде с применением йодометрии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

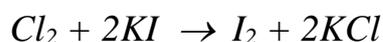
Хлорированное воды – это один из способов ее дезинфекции. Однако наличие избытка свободного хлора (сильного окислителя) ухудшает вкусовые качества питьевой воды. ПДК для свободного хлора 0,2 – 0,5 мг/л.

При определении хлора пробу воды нельзя консервировать. Ее собирают в бутылки из темного стекла, предохраняя от действия солнечных лучей и сотрясений. Определение надо проводить сразу же после отбора пробы (содержание хлора в пробе не является постоянным, вследствие летучести хлора).

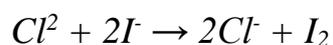
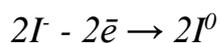
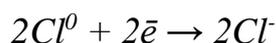
Титрантом при йодометрическом определении содержания хлора в воде является 0,01н раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, вспомогательный раствор – 0,1н и 0,5н растворы йодида калия.

Раствор 0,01н тиосульфата натрия готовят заранее приблизительной концентрации с последующим уточнением ее с помощью 0,01н стандартного раствора дихромата калия (установочного вещества), полученного растворением навески $K_2Cr_2O_7$ (0,045 – 0,05 г) в мерной колбе на 100 мл.

При определении хлора в воде также используют метод заместительного титрования, поскольку невозможно протекание однозначной реакции между хлором и тиосульфатом натрия. Поэтому



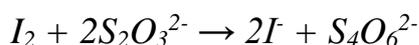
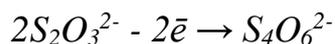
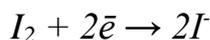
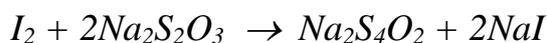
избыток



Избыток KI добавляют для растворения йода и более полного и быстрого протекания реакции. Выделившийся йод (его количество эквивалентно

содержанию хлора в пробе) оттитровывают эквивалентным количеством раствора тиосульфата натрия в присутствии индикатора крахмала.

крахмал



Реакция идет до конца и слева направо, поскольку разность потенциалов между окислителем и восстановителем больше 0,00 В.

Определение молярной концентрации эквивалента тиосульфата натрия и задача на определение содержания свободного хлора в воде проводится в один день!

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. *Приготовление 100 мл 0,01н титрованного раствора дихромата калия*

В кольце штатива устанавливается воронка таким образом, чтобы ее оттянутый конец входил на 1 – 2 см в горлышко мерной колбы на 100 мл.

На аналитических весах взвешивается сухое, чистое часовое стекло и берется навеска дихромата калия в пределах 0,0450 – 0,0500 г. Навеска дихромата калия количественно переносится в мерную колбу.

Объем жидкости в колбе доводится до метки только после *полного растворения вещества в половинном объеме раствора!*

Плотно закрыв колбу пробкой, производят тщательное перемешивание раствора, переворачивая колбу 10 – 20 раз.

2. *Уточнение концентрации раствора тиосульфата натрия*

Получить у лаборанта склянку на 500 мл с приблизительно 0,01н рабочим раствором тиосульфата натрия.

Чистую бюретку ополаскивают раствором тиосульфата натрия, затем заполняют ее этим раствором до нулевой отметки *Недопустимо наличие в пипеточном окончании пузырька воздуха.*

Чистую пипетку, ополоснутую дистиллированной водой, промывают приготовленным раствором дихромата калия.

В чистую, ополоснутую дистиллированной водой, коническую колбу для титрования наливают отмеренные цилиндром 10 мл 0,1н раствора KI, 10 мл 2н раствора H_2SO_4 и 10 мл стандартного раствора дихромата калия.

Реакция протекает во времени, поэтому колбу для титрования накрывают часовым стеклом и оставляют на 5 минут в темном месте, после чего при тщательном перемешивании титруют выделившийся йод тиосульфатом натрия. Титрование ведут без индикатора до перехода темно-бурой окраски реакционной смеси в лимонно-желтую, после чего добавляют 2-3 мл раствора крахмала. Далее титрование тиосульфатом натрия посиневшего раствора ведут по каплям до его обесцвечивания.

Титрование повторяют 3 раза. Различие в объемах тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, не должно превышать 0,05 мл. За окончательный результат принимается среднее арифметическое из полученных результатов.

3. Определение содержания свободного хлора в воде

В коническую колбу на 500 мл наливают отмеренные цилиндром 10 мл 0,5н раствора KI, 2 мл 2н раствора H_2SO_4 и точно отмеренные пипеткой или мерной колбой 250 мл водопроводной воды.

Содержимое колбы перемешивают, выдерживают 5 минут и титруют 0,01н раствором тиосульфата натрия до лимонно-желтой окраски, затем к содержимому колбы прибавляют 1 мл раствора индикатора (крахмала). Далее раствор тиосульфата натрия добавляют по каплям до исчезновения синей окраски реакционной смеси. Титрование повторяют 3 раза. Различие в объемах тиосульфата натрия, пошедшего на титрование не должно превышать 0,05 мл. За окончательный результат принимается среднее арифметическое из полученных результатов.

ПРИМЕР РАСЧЕТА И ОФОРМЛЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление титрованного раствора $K_2Cr_2O_7$

$$m_{(K_2Cr_2O_7)} = C_{н\ теор.}(K_2Cr_2O_7) \cdot M_{эк.}(K_2Cr_2O_7) \cdot V_{колбы} \cdot 10^{-3}$$

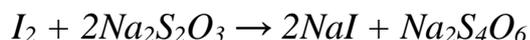
$$m_{(K_2Cr_2O_7)} = 0,01 \cdot 49,09 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0,04903 \text{ г.}$$

Практическая навеска $K_2Cr_2O_7$ берется в пределах 0,0450 – 0,0500 г

$$C_{н\ практ.}(K_2Cr_2O_7) = C_{н\ теор.}(K_2Cr_2O_7) \cdot m_{(K_2Cr_2O_7)_{\text{практ.}}} / m_{\text{теор.}} = 0,01 \cdot m_{\text{практ.}} / 0,04903 =$$

моль/л

2. Уточнение концентрации раствора



Результаты титрования

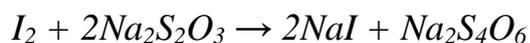
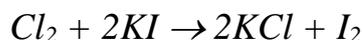
Титрование $V_{(K_2Cr_2O_7)}$, мл $V_{(Na_2S_2O_3)}$, мл индикатор

1	10,0	крахмал
2	10,0	крахмал
3	10,0	крахмал
среднее	10,0	

$$C_{н\ практ.}(Na_2S_2O_3) = C_{н\ практ.}(K_2Cr_2O_7) \cdot V_{(K_2Cr_2O_7)} / V_{сп}(Na_2S_2O_3) = \text{ моль/л}$$

$$K_{(Na_2S_2O_3)} = C_{н\ практ.}(Na_2S_2O_3) / C_{н\ теор.}(Na_2S_2O_3)$$

2. Определение содержания хлора в воде



Результаты титрования

Титрование $V_{(H_2O)}$, мл $V_{(Na_2S_2O_3)}$, мл индикатор

1	250,0	крахмал
2	250,0	крахмал
3	250,0	крахмал
среднее	250,0	

$$T_{(Na_2S_2O_3)/Cl_2 \text{ теор.}} = C_n \text{ теор.} \cdot (Na_2S_2O_3) \cdot M_{эк(Cl_2)} \cdot 10^{-3} = 0,01 \cdot 35,45 \cdot 10^{-3} = 0,3545 \text{ мг/мл}$$

Содержание хлора в 1 л водопроводной воды в мг

$$m_{(Cl_2)} = T_{(Na_2S_2O_3)/Cl_2 \text{ теор.}} \cdot V_{cp(Na_2S_2O_3)} \cdot K_{(Na_2S_2O_3)} \cdot 1000 / V_{(H_2O)} = \\ = 0,3545 \cdot V_{cp(Na_2S_2O_3)} \cdot K_{(Na_2S_2O_3)} \cdot 4 = \dots \text{ мг/л}$$

Подготовить вывод к работе.

ТЕМА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Суть электрохимических методов

Электрохимические (эл/х) методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электродов или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом, который связан с составом и количеством вещества в растворе может служить любой эл/х параметр (ток, потенциал, сопротивление), который может быть точно измерен.

Различают *прямые и косвенные* эл/х методы. В прямых методах используют зависимость потенциала и силы тока от концентрации анализируемого вещества. В косвенных методах потенциал и ток измеряют для определения конечной точки титрования.

Для любого эл/х анализа необходимо создать эл/х цепь, в которой имеются 2 электрода, погруженные в раствор электролита (электролитов). Если электроды погружены в один и тот же электролит, то говорят о ячейке безжидкостного соединения. Если электроды погружены в электролиты разного состава и электролиты разделены с помощью пористой перегородки или электролитического ключа, то это ячейка с жидкостным соединением. В ней на границе раздела электролитов возникает диффузионный потенциал. Причиной возникновения этого потенциала является разная скорость движения ионов через границу раздела. Диффузионный потенциал можно свести к минимальной воспроизводимой величине, если электролитический ключ (солевой мостик) заполнить насыщенным раствором соли, образованной ионами с одинаковой подвижностью (KCl , NH_4NO_3 , NH_4SO_4).

Перенос заряда происходит за счет эл/х реакции на границе электрод-электролит. Электрод, на котором протекают процессы восстановления называют катодом, а процесс – катодным. Электрод, на котором протекают процессы окисления называют анодом, а процесс – анодным.

4.2. Электроды, применяемые в электрохимических методах анализа

Существуют различные подходы к классификации электродов, входящих в состав электрохимической ячейки, а именно: с позиции участия в электрохимических процессах, с точки зрения их строения, выполняемой роли. Так, одни из вариантов классификации электродов представлен на рисунке 4.1.

Электроды, роль которых сводится только к переносу электронов между частицами, находящимися в растворе, называются *инертными* (без электрохимической реакции). Роль *активных* электродов (с электрохимической реакцией) – перенос ионов через границу фаз. При этом металл, из которого изготовлен активный электрод, может непосредственно принимать участие в электродной реакции (например, электроды I, II, III рода), либо не участвовать (окислительно-восстановительные, газовые).

С другой стороны, электроды делятся на *индикаторные* и *электроды сравнения*.

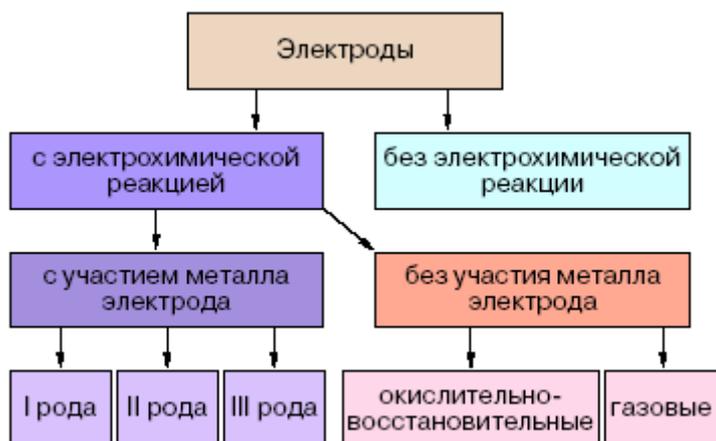


Рисунок 4.1. Классификация электродов

Потенциал индикаторного электрода изменяется в зависимости от концентрации определяемого компонента в растворе (от протекающих электрохимических реакций на его поверхности). Потенциал индикаторного электрода связан с концентрацией определяемого иона уравнением Нернста. Индикаторный электрод должен удовлетворять ряду требований: его потенциал должен быть воспроизводимым и устанавливаться достаточно быстро, индикаторный электрод должен быть обратимым и обладать химической устойчивостью (не реагировать с др. компонентами пробы). В качестве индикаторных электродов чаще используют металлические электроды первого и второго рода, которые рассмотрим подробнее.

Металлические электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла. Электроды из серебра, ртути, кадмия и некоторых других металлов обратимы и дают воспроизводимые результаты. Например:



Однако электроды из таких металлов, как хром, кобальт и другие в качестве индикаторных не используются, так как они не дают достаточно воспроизводимых результатов. У многих электродов воспроизводимость значительно улучшается, если использовать не просто металл, а его амальгаму. Это амальгамные электроды.

Особое место среди индикаторных электродов занимают редокс-электроды, служащие для измерения окислительно-восстановительного потенциала системы. В качестве редокс-электродов металлы: платина, золото, иридии или графит. Потенциал таких электродов зависит от отношения концентраций (активностей) окисленной и восстановленной форм редокс-пары и не зависит от материала электрода.

Потенциал электрода сравнения постоянен при прохождении небольшого тока, устойчив во времени. Чаще в качестве электродов сравнения применяют электроды II рода: хлорсеребряный и каломельный.

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого металла и погруженного в раствор хорошо растворимого соединения с тем же анионом. К ним относятся хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие электроды.

В качестве примера рассмотрим принцип работы каломельного электрода. КЭ состоит из ртути, покрытой слоем каломели (Hg_2Cl_2) и погруженной в раствор KCl .

Схема конструкции каломельного электрода приведена на рисунке 4.2.

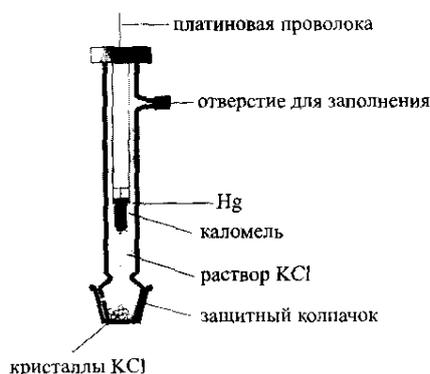
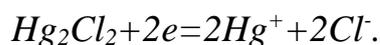


Рисунок 4.2. Каломельный электрод

Контакт раствора с анализируемым раствором может осуществляться посредством мембраны. Потенциал каломельного электрода определяет следующая электродная реакция:



Потенциал каломельного электрода зависит от концентрации хлорид-ионов. Потенциал насыщенного каломельного электрода $E = 0,242В$.

Насыщенный хлоридсеребряный электрод устроен аналогично. Он представляет собой серебряную пластинку или проволоку, покрытую слоем $AgCl$ и помещенную в раствор KCl . Его потенциал также определяется концентрацией хлорид-ионов в растворе. Обычно используют насыщенный раствор KCl . В таких условиях потенциал равен $0,197В$.

4.3. Классификация электрохимических методов исследования продукции

Классификация электрохимических методов, основанная на природе измеряемого электрического или электрохимического показателя, приведена в таблице 4.1.

4.3.1. Потенциометрия

Потенциометрические методы основаны на измерении ЭДС, возникающей между электродами, поскольку потенциал электродов связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, согласно уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (4.1),$$

где E_0 – стандартный потенциал системы; $R = 8,312$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; $F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея; n – число электронов, участвующих в реакции; a_{ox} и a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм, пропорциональные концентрациям (C_{ox} и C_{red}) данных форм и коэффициентам их активности.

Один из электродов является неполяризуемым индикаторным, а другой – электродом сравнения.

Рассмотрим общий принцип потенциометрического анализа на примере определения ионов Ag^+ при помощи серебряного индикаторного электрода. Устройство ячейки приведено на рисунке 4.3.

Измеряемое вольтметром напряжение на электродах ячейки в соответствие с уравнением Нернста (коэффициенты активности приняты равными единице) в общем случае равно:

$$E = E^0 + (RT/zF) \cdot \ln(C_{ox}/C_{red}) \quad (4.2).$$

В данном случае концентрация восстановленной формы (Ag^0) постоянна и может быть принята равной единице, поэтому

$$E = E^0 + (RT/zF) \cdot \ln(C_{Ag^+}) \quad (4.3).$$

Таблица 4.1 – Классификация электрохимических методов анализа

Наименование метода	Функциональная зависимость	Измеряемый параметр	Разновидность метода	Основные условия
<i>Методы, основанные на протекании электрохимических реакций</i>				
Потенциометрия	$E=f(C)$, C – концентрация	ЭДС гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения	Прямая потенциометрия, потенциометрическое титрование	Обратимость потенциал-определяющей реакции
Электрогравиметрия	$Q=f(m)$, Q – количество электричества, m – масса	Масса выделяемого вещества	Классический электроанализ, внутренний электроанализ	Контроль тока или потенциала
Кулонометрия	$Q=f(C)$	Количество электричества	Прямая кулонометрия с контролем E , кулонометрическое титрование	$E=const$ $E=f(t)$ $I=const$ $I=f(t)$
Вольтамперометрия	$I=f(E)$, $I=f(C)$ при $E=const$ E – потенциал	Предельный диффузионный ток	Полярография, амперометрия, амперометрическое титрование, инверсионная вольтамперометрия	капающий эл-д твердые микроэлектроды 2 основ. стадии: накопление в-ва на эл-де; растворение тв. фазы
Хронопотенциометрия	$E=f(t)$ t – время	Переходное время	Хронопотенциометрия с контролируемым током	$I=const$ $I=f(E)$

<i>Методы, основанные на процессах, протекающих в межэлектродном пространстве</i>				
Кондуктометрия	-	Электропроводимость	Прямая кондуктометрия, кондуктометрическое титрование	Переменный ток средней частоты, различное измерение электропроводности до и после достижения конечной точки титрования

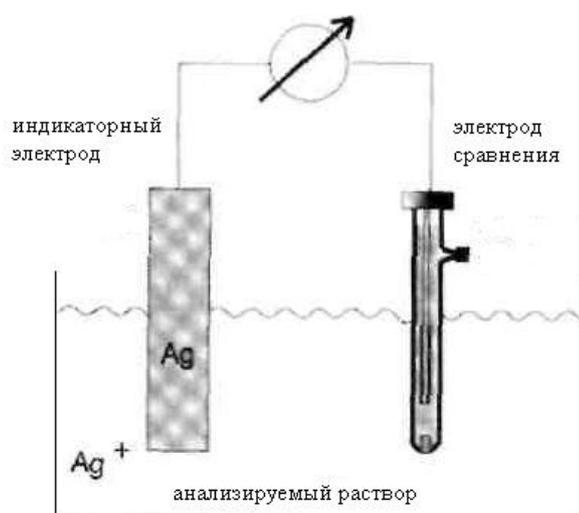


Рисунок 4.3. Ячейка для потенциометрического определения Ag^+ с помощью серебряного электрода (электрод сравнения – насыщенный каломельный). Напряжение измеряют вольтметром при отсутствии тока

Прямая потенциометрия. Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионселективный электрод, называют **ионометрией**. Ионселективные электроды – это специальные электрохимические электроды, равновесный потенциал (когда окислительная и восстановительная реакции уравновешены) которых в растворе электролита, содержащего определенные ионы, в любом случае зависит от концентрации этих ионов. Т.е. это электрохимические электроды, сигнал которых напрямую зависит от содержания измеряемых ионов в растворе. Чаще всего, основным

элементом ионоселективного электрода является мембрана, проницаемая, в идеале, только для определенного иона.

Ионометрия – это простой в исполнении, экспрессный и доступный современный метод. Продолжительность анализа определяется длительностью пробоподготовки, поскольку на само измерение тратится не более 1-2 минут. Современные ионометры позволяют проводить измерения с использованием двух стандартных растворов, по которым проводят калибровку ионоселективного индикаторного электрода. Важно, чтобы концентрация анализируемого вещества находилась в интервале концентраций этих стандартных растворов.

Прямая потенциометрия применяется для определения концентрации ионов водорода (рН растворов), анионов, катионов металлов.

Потенциометрическое титрование (косвенная потенциометрия).

Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора, описываемую уравнением Нернста, можно использовать для нахождения конечной точки титрования. Для этого измеряют потенциал после добавления каждой порции титранта. Заметив объем, при котором наблюдается резкое изменение потенциала (скачек титрования), проводят точное титрование, для чего прибавляют сразу почти весь необходимый объем титранта (на 1,5 – 2 мл меньше), а затем добавляют его маленькими порциями (по 0,01мл из микробюретки или по 2-4 капли из обычной бюретки) до достижения резкого изменения потенциала и еще некоторый избыток. Из экспериментальных данных, записанных в виде таблицы (объем титранта – потенциал), можно методом численной интерполяции (найдя величины $\Delta E/\Delta V$, $\Delta E^2 / \Delta V^2$) найти объем титранта, затраченный на достижение конечной точки титрования. По полученным данным можно построить кривую титрования в интегральной форме, в виде первой и второй производной, и найти конечную точку титрования графически.

4.3.2. Вольтамперометрия

Методы, использующие зависимость между напряжением, приложенным к ячейке, и силой протекающего через него тока, называют вольтамперометрическими.

Протекание тока через ячейку приводит к отклонению системы от равновесного состояния. Через некоторое время равновесие восстанавливается. Изменение напряжения ячейки вследствие перестройки двойного электрического слоя называется *поляризацией*. Ее можно определить как разность потенциалов одного и того же электрода при протекании тока (E_1) и в отсутствие тока (E_0):

$$P = E_1 - E_0 \quad (4.4).$$

Потенциал электрода в отсутствие тока – это потенциал покоя. Экспериментально измеренный потенциал покоя лишь в редких случаях (например, в случае серебряного электрода) совпадает с теоретическим равновесным значением E_{eq} .

Разность между потенциалом электрода при протекании тока и равновесным потенциалом называется *перенапряжением* η :

$$\eta = E_1 - E_{eq} \quad (4.5).$$

Все электроды поляризуемы лишь в некоторой ограниченной области потенциалов. Твердые электроды – стеклоуглеродные, графитовые, платиновые, золотые – в водных растворах поляризуемы в области приблизительно от -1 до +1 В. Область поляризации ртутного электрода от -2 до +0,2 В. Неполяризуемые электроды не изменяют своего потенциала при прохождении тока (каломельный, хлоридсеребряный).

Методы вольтамперометрии основаны на изучении зависимостей силы тока от напряжения между электродами, которые называются вольтамперными кривыми.

Полярография – вольтамперометрический метод, в котором в качестве рабочего электрода используют ртутный капающий электрод. Он был разработан в 1922 г. Я. Гейеровским. Полярографическая установка включает в

себя резервуар со ртутью, соединенный шлангом с капилляром, погруженным в анализируемый раствор (рисунок 4.4). Электродом сравнения может служить слой донной ртути. В настоящее время применяют обычные электроды сравнения (каломельный, хлоридсеребряный).

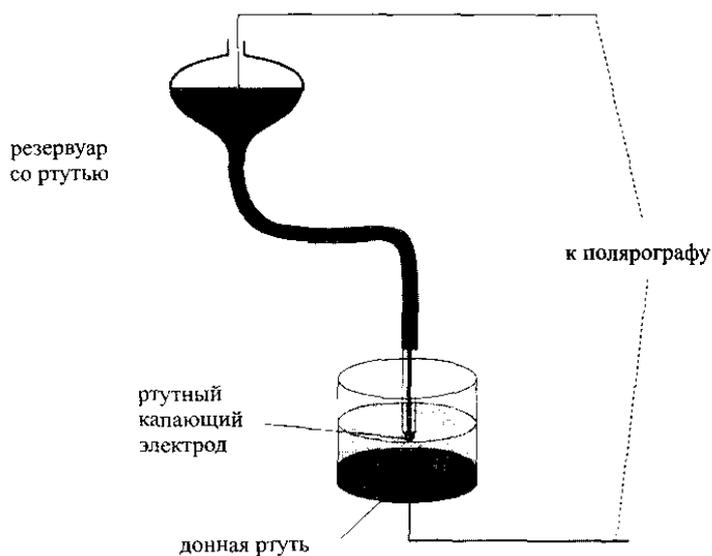
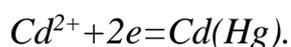


Рисунок 4.4. Ртутный капающий электрод

Восстановление иона металла, например Cd^{2+} , на ртутном электроде происходит по реакции:



Кадмий, восстанавливаясь до металла, образует амальгаму.

Процесс восстановления отражается на полярограмме в виде ступени, называемой волной (рисунок 4.5). Она содержит как *количественную*, так и *качественную* информацию о восстанавливаемом ионе.

Потенциал, при котором сила тока равна половине предельного диффузионного тока, называется потенциалом полуволны ($E_{1/2}$).

При этом значение потенциалов окисленной и восстановленной форм можно в первом приближении считать равными друг другу. Следовательно получаем, что $E_{1/2} = E^0$. Таким образом, для обратимой электродной реакции потенциал полуволны приблизительно равен стандартному электродному

потенциалу. При использовании электрода сравнения с потенциалом $E(B)$ измеренное значение потенциала полуволны равно $E_{1/2}=E^0-E(B)$.

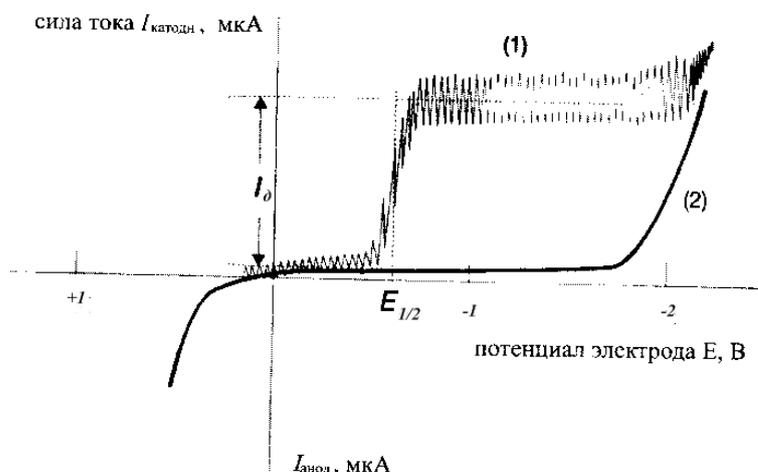


Рисунок 4.5. Пример полярограмм, полученных на ртутном капающем электроде:

(1) – полярограмма восстановления ионов кадмия на фоне 1М раствора KCl ; (2) – полярограмма фонового раствора электролита; I_0 – предельный диффузионный ток

Прямая амперометрия и вольтамперометрия.

Прямая вольтамперометрия – это электрохимический метод анализа, основанный на изучении вольтамперограмм, полученных на любом индикаторном электроде, кроме ртутного капающего. В качестве индикаторного используются стационарный платиновый, графитовый, вращающийся платиновый, графитовый, висячая ртутная капля, тонкая ртутная пленка и др. Эти электроды отличаются тем, что их поверхность не обновляется во время снятия вольтамперограмм, а также интервалом потенциалов, где может проводиться окисление или восстановление анализируемых веществ по сравнению с ртутным капающим электродом. Интервал потенциалов определяется потенциалом выделения водорода и потенциалом окисления компонентов фона.

Амперометрическое титрование – разновидность вольтамперометрического метода, основанный на измерении величины тока между электродами электрохимической ячейки, к которым приложено

некоторое напряжение (постоянное), как функции объема прибавленного титранта. В соответствии с уравнением Ильковича ($I_d = kC$) диффузионный ток в полярографической ячейке тем больше, чем концентрация полярографически активного вещества. Точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению падения или роста диффузионного тока, что отвечает окончанию реакции титруемого вещества с титрантом.

Потенциал, при котором проводят измерения, определяют следующим образом: готовят серию стандартных растворов, содержащих разные концентрации определяемого вещества ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$); снимают вольтамперные кривые ($I_1 > I_2 > I_3 > I_4$). Если использовать потенциал, при котором достигается предельный диффузионный ток, то можно считать, что $I \sim C$.

Инверсионная вольтамперометрия. Около двадцати лет тому назад в полярографии возникло направление, которое получило несколько названий в зависимости от типа рабочего электрода, на котором определяемое вещество концентрируется электрохимически, т.е. в процессе электролиза.

Электрохимическое накопление вещества из разбавленного раствора в большинстве случаев происходит при постоянном потенциале, величина которого обеспечивает достаточно большую скорость электродной реакции. Для ускорения электролиза раствор при этом перемешивают. В результате электролиза происходит концентрирование определяемого вещества с образованием амальгамы или пленки малорастворимого соединения на поверхности ртутного или твердого микроэлектрода.

После стадии успокоения выделенное вещество электрохимически растворяют, регистрируя зависимость тока растворения от потенциала, который снижается при этом линейно со временем. Регистрируемая вольтамперограмма имеет вид пика, положение которого на оси потенциалов характеризует природу вещества, а высота или площадь пропорциональна его концентрации в растворе при некоторых условиях электронакопления.

Если накопление происходило в объеме стационарной ртутной капли с образованием амальгамы, то инверсионный процесс является *анодным*,

окисление металла из амальгамы на стационарном электроде обычно проявляется в форме пика на поляризованной кривой, что связано с обеднением амальгамы во время регистрации вольтамперограммы, т.е. ее растворения. *Катодная* инверсионная вольтамперометрия имеет дело с растворением пленок малорастворимых соединений с ртутью. Высота пика растворения обычно зависит от такого фактора, как количество вещества, сконцентрированного на электроде.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

Тема: Ионметрическое определение нитратов в пищевых продуктах.

Цель работы – изучить методы потенциометрии и ионометрии; освоить методику определения содержания нитратов в различных объектах с использованием иономера; определить содержание нитратов в пищевом продукте.

Аппаратура и реактивы:

нитратомер марки рNO₃-07 (могут также быть использованы иономер или другие аналогичные приборы);

калия нитрат KNO₃;

1% раствор алюмокалиевых квасцов;

весы лабораторные.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Применение минеральных азотных удобрений помимо положительного влияния на урожайность сельскохозяйственных культур имеет ряд негативных последствий, обусловленных высокой подвижностью соединений азота. Нитраты легко вымываются из почвы и загрязняют поверхностные и грунтовые воды, что приводит к эвтрофикации воды, нарушению кислородного режима и

гибели гидробионтов. Внесение больших доз азотных удобрений приводит к накоплению нитратов в растениях. Содержание нитратов в растениях выше 0,5% представляет опасность для отравления животных и человека. Под действием бактерий нитраты способны переходить в нитриты, обладающие высокой токсичностью и способные соединяться с гемоглобином крови переводя с образованием метгемоглобина, препятствующим переносу кислорода. Из нитратов могут образовываться нитрозамины, обладающие канцерогенным действием. В связи с этим возникает необходимость контроля содержания нитратов в растительной продукции, воде, почве и других объектах.

Метод прямой потенциометрии основан на непосредственном применении уравнения Нернста для участника электродной реакции по экспериментально измеренной разности потенциалов. Данные методы осуществляют с применением ионоселективных электродов.

Ионоселективные электроды конструируют на основе мембран различного вида, например, стеклянные, чувствительные к ионам лития, натрия, калия, рубидия, цезия, серебра, таллия, аммония, водорода и др. Чувствительность к определенному роду ионов определяется составом мембраны. Такие электроды, в том числе, применяют для исследований ряда биообъектов, таких, как кровь, плазма крови, сыворотка и т.д.

Наиболее часто используют в электродах такого типа ионочувствительный элемент, изготовленный из материала с ионным типом проводимости (проводником второго рода), а перенос заряда происходит за счет заполнения и (или) движения вакансий ионами только одного сорта (данный эффект является преимущественным, но не исчерпывающим). Примером может служить диффузия ионов хлора в подрешетке хлора в структуре хлорида серебра при наличии градиента концентрации таких ионов. Такое движение ионов сопровождается либо переносом заряда сквозь материал, либо накоплением заряда в определенной части ионного проводника.

Конструктивно мембранные ионоселективные электроды схожи со стеклянными (их используют для измерения значения рН растворов): мембрана

разделяет исследуемый раствор и раствор сравнения, в который погружен электрод сравнения (например, хлорсеребряный).

Существуют также жидкостные ионоселективные электроды, в которых раствор сравнения отделен от анализируемого раствора тонким слоем жидкости (как правило, органической), содержащей жидкий ионит, не смешивающийся с водой, но селективно реагирующий с определяемым ионом. Такие мембраны обычно получают методом пропитки пористого органического соединения (полимера) водным раствором определенного состава.

В данной работе для определения содержания нитратов используется нитратомер марки рNO₃-07 (могут также быть использованы иономер или другие аналогичные приборы). Схема измерения потенциала электрода приведена на рисунке 4.6.

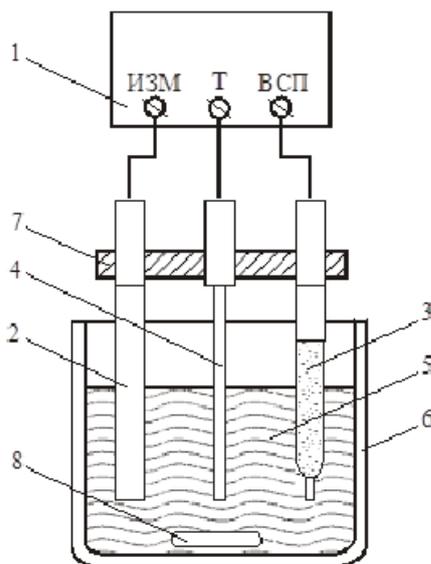


Рисунок 4.6. Схема измерения потенциала электрода: 1 – нитратомер; 2 – измерительный мембранный электрод; 3 – вспомогательный хлорсеребряный электрод; 4 – датчик температуры раствора; 5 – исследуемый раствор; 6 – измерительная ячейка; 7 – штатив; 8 – магнитная мешалка.

Нитратомер рNO₃-07 позволяет осуществлять измерения в трех режимах: ЭДС электродной системы (E , мВ); активность нитрат-ионов (pX); концентрация нитрат-ионов (C_x , мг/кг). Выбор режима отображения одной из

трех измеряемых величин осуществляется нажатием кнопки «РЕЖИМ», при этом перебор осуществляется по кольцевому циклу.

В режимах измерения величин E и pX на дисплее дополнительно отображается значение температуры раствора. В режим измерения величины S_x в нижней строке дисплея отображается номер системы пересчета, которая настраивается предварительно перед началом работы и хранится в памяти прибора (прибор позволяет сохранять 12 систем пересчета).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготовка электродов

Электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 подготавливают для исследований следующим образом. Предварительно электрод, представляющий собой стеклянную ампулу с размещенным внутри хлорсеребряным элементом, изнутри промывают дистиллированной водой, после чего ампулу электрода заполняют насыщенным раствором KCl . Затем электрод помещают в насыщенный раствор KCl и выдерживают в нем в течение 48 часов.

Электрод мембранный ЭМ- NO_3 -07 подготавливают к работе следующим образом. Внутреннюю полость корпуса электрода, в нижней части которого расположена мембрана, промывают дистиллированной водой, а затем приэлектродным раствором, содержащим 0,1 моль/л KNO_3 и 0,1 моль/л KCl . После этого корпус заполняют этим раствором в объеме примерно 25 мл. Затем электрод необходимо вымочить в растворе KNO_3 концентрацией 0,1 моль/л не менее суток.

2. Подготовка нитратомера к работе

Измерительный и вспомогательный электроды необходимо закрепить в штативе и подключить к соответствующим гнездам прибора. Перед настройкой электроды тщательно отмывают в дистиллированной воде и осушают фильтровальной бумагой.

Вначале производят внутреннюю настройку нитратомера в одной из систем пересчета. Настройка осуществляется в трех контрольных точках, используя которые прибор автоматически рассчитывает функциональную зависимость между ЭДС электродной системы и активностью настроечных растворов. Настройку осуществляют по растворам KNO_3 с $pNO_3^- = 4$, $pNO_3^- = 3$ и $pNO_3^- = 2$ в соответствии с руководством по эксплуатации (если такая настройка проведена заранее, повторная настройка не требуется).

3. Построение калибровочного графика

Перед измерениями содержания нитрат-ионов в растворах с неизвестной концентрацией необходимо произвести калибровку с применением растворов с известной концентрацией ионов NO_3^- . Калибровку осуществляют путем измерения потенциалов мембранного электрода относительно хлорсеребряного в водных растворах следующих концентраций: 0,0001; 0,001; 0,01 и 0,1 моль/л KNO_3 .

При измерениях электродную систему погружают в калибровочные растворы начиная с меньшей концентрации и определяют ЭДС. Перед погружением в растворы электроды промывают дистиллированной водой и подсушивают фильтровальной бумагой. Показания прибора считывают после прекращения заметного дрейфа показаний (1-3 минуты).

По полученным значениям строят калибровочный график в координатах ЭДС электродной системы – показатель активности нитрат ионов ($E = f(pNO_3^-)$), в которых он представляет собой прямую линию.

4. Определение содержания нитрат-ионов в исследуемых объектах

4.1. Определение содержания нитратов в растворе с неизвестной концентрацией. Для определения содержания нитрат-ионов в питьевой или другой воде, электродную систему погружают непосредственно в исследуемый образец, измеряют ЭДС электродной системы и, отложив ее значение на градуировочной прямой, опускают перпендикуляр до пересечения с осью активности, определив которую осуществляют расчет концентрации (C_x , моль/л):

$$C_x = 10^{-pNO_3} \quad (4.6)$$

4.2. Определение содержания нитратов в соках, напитках, коктейлях.

Определение нитратов проводят непосредственно в продуктах без разведения. Для этого в образец добавляют алюмокалиевые квасцы из расчета 1 г на 100 г продукта. Проводят полное растворение квасцов, перемешивание и встряхивание в течение 5 минут, после чего измеряют ЭДС электродной системы, погруженной в образец и, используя градуировочный график и формулу (45), определяют концентрацию нитрат-ионов.

4.3. Определение содержание нитратов в плодах и овощах. Для определения 10 г анализируемого продукта измельчают и гомогенизируют, после чего помещают в колбу, добавляют 50 мл 1% раствора алюмокалиевых квасцов и встряхивают в течение 5 минут. Измеряют ЭДС электродной системы, помещенной в полученную суспензию, по градуировочному графику определяют pNO_3^- и массовую долю нитратов (m_x , мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$m_x = \frac{10^{-pNO_3} \cdot M \cdot V}{m_n} \quad (4.7),$$

где M – молекулярная масса азота; V – объем экстрагируемого раствора, см³; m_n – масса навески продукта, кг.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Тема: Определение содержания цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии в пищевых продуктах.

Цель работы – методом инверсионной вольтамперометрии определить концентрацию свинца, кадмия, цинка и меди в подготовленной пробе пищевого продукта.

Приборы и реактивы:

анализатор вольтамперометрический АВА-3, сопряженный с

компьютером; электрохимическая ячейка, включающая индикаторный электрод из углеситалла, хлорсеребряный электрод сравнения, платиновый вспомогательный электрод;

фоновый электролит – водный раствор муравьиной кислоты (10 см³ дистиллированной воды + 0,035 см³ концентрированной муравьиной кислоты);

раствор $Hg(NO_3)_2$ концентрацией 10 г/дм³;

стандартный раствор, содержащий свинец, кадмий, цинк и медь по 2 мг/дм³ каждого металла.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Вольтамперометрия – электрохимический метод анализа, основанный на получении и расшифровке вольтамперограмм (кривых зависимостей силы тока от потенциала системы). Метод инверсионной вольтамперометрии основан на предварительном накоплении анализируемого компонента на поверхности индикаторного электрода с последующей регистрации вольтамперограммы в процессе растворения накопленного анализируемого компонента.

Процесс снятия вольтамперограммы состоит из четырех стадий:

I. *Регенерация индикаторного электрода.* Эта стадия необходима для очистки поверхности электрода от примесей.

II. *Стадия накопления.* Необходима для электролитического накопления анализируемого компонента на рабочем электроде.

III. *Успокоение раствора.* Стадия применяется для стабилизации состояния электрода и раствора.

IV. *Измерение* – снятие вольтамперограммы при изменении потенциала по линейному закону. Накопленный анализируемый компонент растворяется, что приводит к изменению тока и появлению пика на вольтамперной кривой.

Каждая стадия осуществляется при определенном значении потенциала в течение точно установленного времени. Потенциал и длительность каждой

стадии определяются экспериментально и зависят от природы анализируемого элемента, его концентрации, природы (вида) индикаторного электрода.

Все измерения проводятся в фоновом электролите (растворе веществ хорошо проводящих ток, но не участвующий в процессе).

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Подготовленную озоленную пробу продукта растворить в 10 см³ фонового электролита. Включить анализатор АВА-3 в *СЕТЬ*. Установить параметры анализа:

I стадия – *регенерация* индикаторного электрода осуществляется анодным током за счет окисления примесей и осаждаемого металла на поверхности электрода. Потенциал 1-ой стадии для углеситаллового электрода +450 мВ, длительность 20 с.

II стадия – *накопление* определяемого металлов. Необходимо установить катодный потенциал, при котором осуществляется осаждение металла на электроде. Потенциал накопления определяется природой металлов. Для совместного определения цинка, кадмия, свинца и меди он равен - 1400 мВ. Время осаждения зависит от концентрации металлов. Устанавливаем время накопления равное 60 с. II стадия осуществляется при перемешивании, что достигается путем вращения рабочего электрода. Однако снятие вольтамперной кривой необходимо проводить при неподвижном электроде.

III стадия – *успокоение* раствора. Данная стадия необходима для стабилизации раствора электролита, что позволяет снять вольтамперную кривую без искажений. Потенциал III стадии примерно равен потенциалу II стадии. В данном случае - 1350 мВ, длительность – 10 с (подбирается экспериментально и зависит от природы и состава фонового электролита, анализируемого объекта, но не превышает 60 с).

IV стадия – *измерительная*. Вольтамперную кривую снимаем в потенциодинамическом режиме с определенной скоростью развертки

(изменения) потенциала. Скорость развертки потенциала влияет на форму кривой и на чувствительность анализа (при малой скорости может быть низкая чувствительность, а при большой — возможность искажения кривой). В данном случае оптимальная скорость развертки потенциала равна 500 мВ/с.

Зона пика определяемого элемента зависит от его природы. Коэффициент усреднения равен 1, т.е. вольтамперная кривая снимается 2 раза и усредняется.

Для определения концентрации металлов в анализируемой пробе снимаем три вольтамперные кривые: кривую фона, кривую пробы, кривую пробы с добавкой.

1. Снятие вольтамперной кривой фона

В электрохимическую ячейку заливаем 10 см³ фонового электролита, с помощью пипетки добавляем 2-3 капли раствора ртути (при накоплении металлов на электроде осаждается ртуть, которая с определяемыми металлами образует амальгаму, что способствует увеличению чувствительности и селективности анализа). Погружаем электроды в ячейку. В меню программы прибора выбираем команду «фон измерить».

2. Снятие вольтамперной кривой пробы

После снятия кривой фона заливаем в ячейку аликвоту подготовленного раствора озоленной пробы, добавляем 2-3 капли раствора ртути, погружаем электроды. В меню программы прибора выбираем команду «проба измерить».

3. Снятие вольтамперной кривой пробы с добавкой

После снятия кривой анализируемого раствора вынимаем электроды и с помощью пипетки вводим добавку стандартного раствора ионов металлов концентрацией каждого из них по 2 мг/дм³, равную 0,2 см³. Погружаем электроды, В меню программы прибора выбираем команду «добавка измерить».

После снятия всех вольтамперных кривых необходимо выполнить

команду «вычисть фон», а также ввести данные для расчета концентрации металлов в продукте.

Расчет концентрации металлов в ячейке программа выполняет автоматически ($C_{яч}$). Расчет концентраций металлов в пробе ($C_{пр}$) анализируемого продукта выполнить самостоятельно с учетом этапов подготовки пробы к анализу, применив формулу 4.8:

$$C_{пр}(\text{мг/кг}) = \frac{C_{яч}(\text{мг/дм}^3) \cdot V_{яч}(\text{см}^3) \cdot V_{оз}(\text{см}^3)}{V_{ал}(\text{см}^3) \cdot m_{навески}(\text{мг})} \quad (4.8),$$

где $C_{яч}$ – концентрация металла в ячейке, мг/дм³;

$C_{пр}$ – концентрация металла в пробе продукта, мг/кг;

$V_{яч}$ – объем ячейки, мл ($V_{яч}=10 \text{ см}^3$);

$V_{оз}$ – объем фонового электролита, в котором растворили озоленную пробу, мл ($V_{оз}=10 \text{ см}^3$);

$V_{ал}$ – объем аликвоты, внесенный в ячейку для «снятия вольтамперной кривой пробы», см³;

$m_{навески}$ – масса навески продукта, взятого для пробоподготовки, г.

Результаты оформить в виде таблицы 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты определения содержания *Zn, Cd, Pb, Cu*

Металл	Концентрация в ячейке, мкг/л	Концентрация в пробе, мг/кг	ПДК, мг/кг
<i>Zn</i>			
<i>Cd</i>			
<i>Pb</i>			
<i>Cu</i>			

Сопоставить полученные результаты определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди с требованиями ТНПА и подготовить выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

Тема: Определение содержания витаминов группы *B* методом инверсионной вольтамперометрии в растворимых витаминных комплексах.

Цель работы – методом инверсионной вольтамперометрии определить содержание рибофлавина (витамина B_2) в растворимых витаминных комплексах; сопоставить содержание витамина B_2 , указанное на упаковке, с установленным экспериментально.

Приборы и реактивы:

анализатор вольтамперометрический АВА-3, сопряженный с компьютером; электрохимическая ячейка, включающая индикаторный электрод из углеситалла, хлорсеребряный электрод сравнения, платиновый вспомогательный электрод;

фоновый электролит 0,2 моль/дм³ KCl (рН=2÷4);

стандартный раствор рибофлавина, концентрацией 0,5 г/дм³.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В настоящее время в нашей республике реализуется большое количество поли- и мультивитаминных препаратов, которые в своем составе содержат витамин B_2 (рибофлавин).

Рибофлавин (рис. 4.7) широко распространен в природе. Он входит в состав растительных и животных клеток.

Ряд микроорганизмов и растений обладают способностью к биосинтезу рибофлавина. Животные и человек синтезировать рибофлавин не могут. Вместе с тем для нормальной жизнедеятельности человека он крайне необходим. При дефиците витамина B_2 происходит нарушение функционирования нервной и сердечно-сосудистой систем, органов пищеварения, наблюдается поражение

глаз, кожи и слизистой оболочки, особенно желудочно-кишечного тракта, появляется мышечная слабость, а у детей, кроме того, отмечается задержка роста.

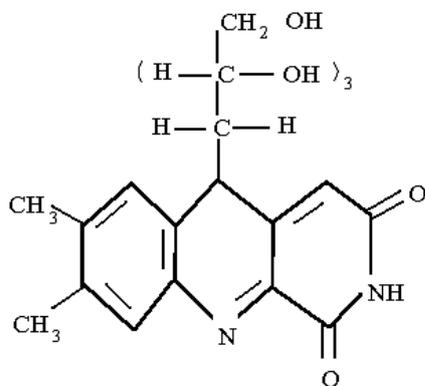


Рисунок 4.7. Структурная формула рибофлавина

Витамин В₂ поступает в организм человека преимущественно с пищей. Значительные количества этого витамина содержатся в зерновых культурах, мясных и молочных продуктах. Богатым источником рибофлавина являются дрожжевые грибки, особенно пивные дрожжи.

Определение рибофлавина очень важно для оценки качества пищевых продуктов и идентификации действующих веществ в лекарственных формах витаминов группы В. С каждым годом совершенствуется рецептура детского питания, расширяется ассортимент и увеличивается производство поливитаминных препаратов и продуктов питания. Все это требует совершенствования методов определения микроколичеств рибофлавина в различных объектах.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить в мерной колбе 500 см³ фонового электролита 0,2 моль/дм³ KCl. Добиться значения pH фонового электролита от 2 до 4. Для этого в

приготовленный электролит по каплям вводить 10 моль/дм³ раствор соляной кислоты до тех пор, пока не установится нужное значение рН.

2. Приготовить стандартный раствор рибофлавина, концентрацией 0,5 г/дм³. Для этого вскрыть 1 ампулу объемом 1 см³ раствора рибофлавина, содержащего 10 мг/см³ рибофлавина, добавить к нему автоматическим дозатором 19 см³ бидистиллированной воды. Ампулы приобретаются в аптечной сети, как раствор рибофлавина для внутримышечного введения.

3. Взвесить 1 таблетку водорастворимого витаминного комплекса и растворить в 50 см³ фонового электролита до полного прекращения выделения газа.

4. Для определения рибофлавина на анализаторе АВА-3 установить следующие условия проведения анализа:

регенерацию электрода при потенциале +50 мВ в течение 20 секунд;
концентрирование при потенциале – 600 мВ в течение 60 секунд;
скорость развертки потенциала 200 мВ/с.

5. Для определения концентрации рибофлавина снимаем три вольтамперные кривые: кривую фона, кривую пробы, кривую пробы с добавкой стандартного раствора рибофлавина. Объем аликвоты подготовленной пробы витамина должен составлять от 0,5 до 1 см³. Объем добавки стандартного раствора рибофлавина 0,2 см³.

Расчет концентрации витамина В₂ в ячейке программа выполняет автоматически ($C_{яч}$). Расчет концентраций рибофлавина в пробе ($C_{пр}$) анализируемого витаминного комплекса выполнить самостоятельно с учетом этапов подготовки пробы к анализу, применив формулу 4.9:

$$C_{пр}(\text{мг/кг}) = \frac{C_{яч}(\text{мг/дм}^3) \cdot V_{яч}(\text{см}^3) \cdot V_{оз}(\text{см}^3)}{V_{ал}(\text{см}^3) \cdot m_{навески}(\text{мг})} \quad (4.9),$$

где $C_{яч}$ – концентрация рибофлавина в ячейке, мг/дм³;

$C_{пр}$ – концентрация рибофлавина в пробе, мг/кг;

$V_{яч}$ – объем ячейки, мл ($V_{яч}=10 \text{ см}^3$);

V_{oz} – объем фонового электролита, в котором растворили таблетку витаминного комплекса, мл ($V_{oz}=10 \text{ см}^3$);

$V_{ал}$ – объем аликвоты, внесенный в ячейку для «снятия вольтамперной кривой пробы», см^3 ;

$m_{навески}$ – масса таблетки, мг.

Рассчитать содержание рибофлавина в пересчете на 1 таблетку. Результаты занести в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты определения содержания рибофлавина в растворимых витаминных комплексах

Наименование исследуемого образца витамина	Концентрация витамина B_2 в ячейке, мг/дм^3	Содержание витамина B_2 , указанное на упаковке, мг/1табл	Содержание витамина B_2 , установленное экспериментально, мг/1табл	Содержание витамина B_2 , установленное экспериментально, мг/кг

Сопоставить содержание витамина B_2 , указанное на упаковке, с установленным экспериментально. Подготовить вывод к работе.

ТЕМА 5. ХРОМАТОГРАФИЯ И РОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1. Сущность хроматографии

Хроматография – это физико-химический метод разделения смесей веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – *неподвижной* и *подвижной*.

Неподвижной фазой служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество, а подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль неподвижной фазы, помещенной обычно в хроматографическую колонку. В зависимости от сил взаимодействия с поверхностью сорбента за счет сорбции или других физико-химических явлений, компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью и, таким образом, по мере продвижения через колонку происходит разделение компонентов анализируемого вещества. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, а другие, с меньшей степенью взаимодействия с сорбентом, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Таким образом, компоненты разделяются.

Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее количественный состав. Поэтому детектирование сигнала, а также его запись и обработка, имеют важное значение при реализации метода хроматографии.

Классическая теория хроматографии трактует хроматографический процесс как серию последовательных однократных актов разделения. Создатели этой теории Мартин и Синдж (Нобелевская премия 1952 г.) ввели понятие *высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)* и *числа теоретических тарелок*. Под теоретической тарелкой понимается условный участок колонки, в пределах которого устанавливается равновесие частиц хроматографируемого вещества между подвижной и неподвижной фазами. Движение вещества вдоль колонки можно представить как последовательный его перенос с одной теоретической тарелки на другую.

Число теоретических тарелок N равно отношению длины колонки L к высоте, эквивалентной теоретической тарелке H :

$$N=L/H \quad (5.1).$$

Чем меньше ВЭТТ, тем выше эффективность колонки, тем лучшее разрешение пиков может быть достигнуто.

5.2. Классификация хроматографических методов анализа

Хроматографические методы в основном применяются в аналитической химии, где на основе разделения смесей осуществляется их качественный и количественный анализ. Несмотря на большое разнообразие хроматографических методов, все они характеризуются набором общих признаков. В основу классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз,
- механизм взаимодействия сорбент-сорбат,
- форма слоя сорбента (техника выполнения),
- цель хроматографирования.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают *газовую* и *жидкостную хроматографию*, причем газовая в свою очередь подразделяется на *газо-адсорбционную* и *газо-жидкостную*, а жидкостная делится, в зависимости от состояния неподвижной фазы, на *жидко-жидкостную* и *твердо-жидкостную* (см. таблицу 5.1).

Таблица 5.1 – Классификация хроматографических методов анализа в зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза		
	газовая	жидкая	флюидная
твердая	<i>газо-твердофазная</i>	<i>твердо-жидкостная</i>	<i>сверхкритическая флюидная</i>
жидкая	<i>газо-жидкостная</i>	<i>жидко-жидкостная</i>	-

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии:

- *распределительная хроматография* основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- *ионообменная хроматография* – на разной способности веществ к ионному обмену;
- *адсорбционная хроматография* – на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом;
- *эксклюзионная хроматография* – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;
- *аффинная хроматография* – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов.

По технике выполнения выделяют *колоночную хроматографию*, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную хроматографию*, когда разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

По цели хроматографирования выделяют *аналитическую хроматографию* (качественный и количественный анализ); *препаративную хроматографию* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) *хроматографию* для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

5.3. Хроматографические параметры. Качественный и количественный хроматографический анализ

Ознакомимся с основными хроматографическими параметрами, характеризующими поведение вещества в колонке. Для этого рассмотрим

рисунок 5.1, на котором представлена идеализированная хроматограмма смеси двух веществ. По оси абсцисс отложено время хроматографирования (можно отложить объем элюата), по оси ординат – аналитический сигнал, зависящий от концентрации веществ в элюате (отклик А).

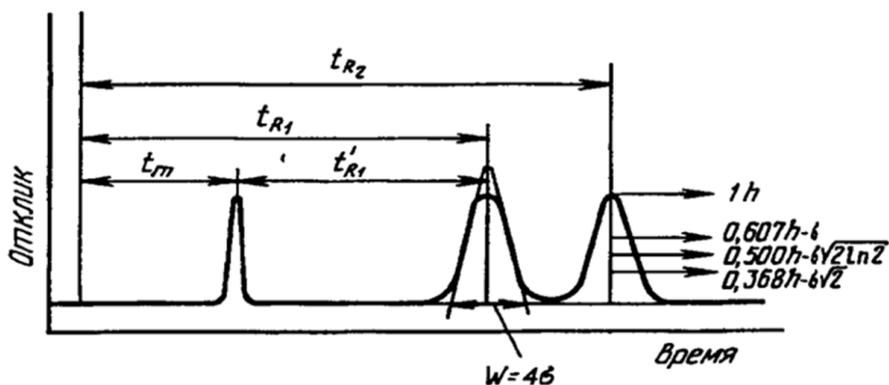


Рисунок 5.1. Хроматограмма смеси двух веществ

Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют *временем удерживания* (элюирования) t_R .

Время удерживания складывается из двух составляющих – *времени пребывания вещества в подвижной t_M и неподвижной t_S фазах*: $t_R = t_M + t_S$.

Значение t_M фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого (неудерживаемого) компонента.

Значение t_R не зависит от количества пробы, но зависит от природы вещества и сорбента, а также упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке.

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значение времени удерживания t_R точно воспроизводимо и может быть использовано для идентификации веществ (качественного анализа).

Количество вещества, вымываемого из колонки, можно найти по площади под кривой элюирования:

$$m = \int_0^{\infty} c dV, \quad (5.2),$$

где c – концентрация, ммоль/мл; V – объем, мл.

Таким образом, в колоночной хроматографии информацию о количестве вещества содержит высота или площадь пика.

При использовании высот пиков следует убедиться, что форма всех пиков определяемого компонента – как для анализируемой пробы, так и для образцов сравнения – одна и та же. В противном случае высота пика не будет прямо пропорциональна концентрации.

При использовании площадей пиков возможное изменение их формы (вследствие размывания или других причин) играет меньшую роль, и результаты, как правило, получаются более точными. Сейчас для измерения площадей пиков широко используют компьютерные программы.

В плоскостной хроматографии информацию о природе вещества несет положение его зоны. Для определения содержания вещества можно, например, измерить интенсивность окраски зоны (пятна) компонента.

Все хроматографические методы требуют градуировки с использованием образцов сравнения (стандартов).

5.4. Сущность и реализация метода плоскостной хроматографии

К плоскостным методам относятся *бумажная* и *тонкослойная хроматографии*, а также *электрохроматография*.

Плоский носитель неподвижной фазы может использоваться непосредственно (полоска бумаги в бумажной хроматографии) или быть нанесен в виде тонкого слоя на пластинку (из стекла, пластмассы, металла). Движение подвижной фазы может обеспечиваться капиллярными, гравитационными или электромиграционными силами.

Мы ограничимся рассмотрением лишь наиболее распространенного метода плоскостной хроматографии – тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Тонкослойная хроматография широко применяется для обзорного анализа в химических, производственных, медицинских, фармацевтических, биохимических и биологических лабораториях.

В тонкослойной хроматографии используют те же неподвижные фазы, что и в соответствующих методах колоночной. Слой тонкоизмельченного носителя наносят на пластинки размерами 5x10, 10x20 или 20x20 см. Для стандартных пластинок толщина слоя носителя составляет 200-250 мкм, а размеры частиц носителя – 20 мкм и более. При длине разделяющего пути 12 см число теоретических тарелок может достигать 2000, а время разделения составлять порядка 25 мин.

Современным методом ТСХ является высокоэффективная тонкослойная хроматография (ВЭТСХ). В этом методе толщина слоя носителя составляет порядка 100 мкм, а размер зерен – 5 мкм и менее. Разделение происходит более полно и за более короткое время, около 10 мин. При длине разделяющего пути 3 см число теоретических тарелок достигает 4000.

Нанесение пробы (в виде раствора с концентрацией от 0,01 до 0,1%) на пластинку проще всего осуществить при помощи капилляра. Объем раствора составляет от 0,5 до 5 мкл. Каплю раствора наносят на расстоянии 1-2 см от края пластинки диаметром не более 5 мм. После нанесения капли необходимо полностью испарить растворитель.

Для получения хроматограммы необходимо обеспечить движение подвижной фазы вдоль пластинки. Для этого пластинку помещают в закрытую хроматографическую камеру. На дно камеры наливают немного растворителя подвижной фазы и насыщают ее парами. Под действием капиллярных сил растворитель начинает перемещаться вверх по пластинке. После того, как растворитель пройдет примерно две трети длины пластинки, пластинку вынимают из камеры. На этом получение хроматограммы заканчивается. После этого растворитель высушивают и детектируют пятна компонентов пробы. В ходе предварительных, обзорных, анализов, как правило, ограничиваются визуальным детектированием с целью идентификации компонентов смеси.

Идентификацию вещества на основании положения его пятна можно осуществить очень легко, если одновременно с пробой на той же пластинке для сравнения провести хроматографирование индивидуальных предполагаемых

веществ. При этом в случае использования проявляющих реактивов должны совпасть не только положения пятен, но и их окраска.

Среди инструментальных методов детектирования преобладает измерение интенсивности локального диффузного отражения света в УФ- или видимой области. Предназначенный для этого прибор называется денситометром или сканнером. Кроме того, можно послойно снимать носитель с пластинки и анализировать его отдельные порции обычными методами химического анализа, например спектроскопическими.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

Тема: Определение углеводов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Цель работы – ознакомиться с методом тонкослойной хроматографии углеводов; провести ТСХ углеводов, идентифицировать их и определить содержание в пробе меда.

Оборудование:

пластинки Silufol или Silufol–UV;

микропипетки;

пульверизатор в случае использования пластинок Silufol или источник ультрафиолетового света в случае использования пластинок Silufol–UV;

хроматографическая камера;

сушильный шкаф;

линейка, простой карандаш.

Реактивы:

исследуемый 5%-ный раствор меда;

стандартные растворы углеводов (глюкозы, фруктозы, сахарозы) концентрацией 10г/л (для приготовления 10 мл стандартного раствора взвесить

0,1 г углевода и добавить 9,9 мл воды автоматическим дозатором или из бюретки);

растворитель – смесь бутанол-ацетон-вода (4:5:1) или н-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:1,5);

раствор нафторезорцина в случае использования пластинок SilufoI.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

При проведении хроматографического разделения углеводов методом тонкослойной хроматографии пластинку с тонким слоем пористого носителя (например, пластинку SiluFol), на которую нанесены растворы углеводов, помещают в растворитель, который, продвигаясь за счет капиллярных сил, перемещает углевод. По завершению хроматографии проводят обработку пластинки, позволяющую выявить пятна углевода. Качественной характеристикой в методе тонкослойной хроматографии является положение и цвет пятна на пластине. Сравнивая цвет и положение пятен стандартных растворов углеводов (свидетелей) и исследуемых углеводов, проводят их идентификацию. Расчетным методом определяют массу углевода в исследуемом растворе.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

На пластинке на расстоянии 2 см от нижнего края (линия старта) аккуратно намечают карандашом пять точек нанесения растворов углеводов. С помощью микропипетки в отмеченные места наносят равные объемы исследуемого раствора меда, разбавленного в 3-5 раз исследуемого раствора меда и трех стандартных растворов углеводов таким образом, чтобы получить пятна одного диаметра. После высушивания пятен пластинку помещают в хроматографическую камеру, на дне которой находится растворитель, например, смесь бутанол-ацетон-вода (4:5:1). Высота слоя растворителя – 1 см.

Хроматографию проводят до прохождения растворителем 10 см от линии старта. После этого хроматограмму высушивают и проявляют. При использовании пластинок Silufol хроматограмму опрыскивают из пульверизатора раствором нафторезорцина и сушат в сушильном шкафу 5 – 10 мин при температуре 90 – 100 °С для проявления пятен углевода. В случае использования пластинок Silufol–UV пятна углевода выявляют под ультрафиолетовым светом.

Идентификацию сахаров проводят с помощью свидетелей по таблице 5.2.

По результатам исследования делается заключительный вывод о структуре исследуемого вещества.

Определяют площадь пятен. Массу углевода в пробе исследуемого раствора (мкг) рассчитывают по формуле

$$\lg M = \lg M_{st} + \left(\frac{\sqrt{S} - \sqrt{S_{st}}}{\sqrt{S_p} - \sqrt{S}} \right) \lg P \quad (5.3),$$

где M_{st} – масса углевода в пробе стандартного раствора;

S_{st} , S , S_p – площади пятна стандарта; исследуемого раствора и разбавленного исследуемого раствора;

P – фактор разведения (3-5).

Таблица 5.2 – Результаты тонкослойной хроматографии

№ п/п	Углеводы	Цвет пятна
Моносахариды:		
1	глюкоза	оливково-серый
2	фруктоза	красный
3	ксилоза	зелёный
Дисахариды:		
4	мальтоза	серо-голубой
5	лактоза	оливково-серый
6	сахароза	коричневый

Привести расчеты по приготовлению реактивов. Провести ТСХ углеводов, идентифицировать их и определить содержание в пробе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Тема: Применение метода капиллярного электрофореза для контроля качества напитков.

Цель работы – изучить сущность метод капиллярного электрофореза, применяемое оборудование, выполнить расшифровку электрофореграмм напитков.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Метод капиллярного электрофореза основан на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. Микрообъем анализируемого раствора вводят в капилляр, предварительно заполненный подходящим буфером - электролитом. После подачи к концам высокого напряжения (до 30 кВ) компоненты смеси начинают двигаться по капилляру с разной скоростью, зависящей в первую очередь от заряда и массы (точнее – от величины ионного радиуса), и соответственно в разное время достигают зоны детектирования. Полученная последовательность пиков называется электрофореграммой, при этом качественной характеристикой вещества является параметр удерживания (время миграции), а количественной (после построения градуировочной зависимости) – высота или площадь пика, пропорциональная концентрации вещества.

Достоинства метода капиллярного электрофореза:

- экспресс-метод (результаты можно получить за несколько минут);

- микро-метод (в каждом анализе используются нанолитровые объемы пробы; сотни электрофоретических определений могут быть выполнены из объема пробы в 1 мкл);
- высокая селективность и разделительная способность метода (для достижения практически неограниченного диапазона селективности разделения более чем достаточно изменять только состав электрофоретического буфера, благодаря этому возможно использовать один капилляр для получения разделений различных компонентов по широкому диапазону молекулярных свойств);
- относительная простота методик анализа;
- экономичность и доступность аппаратного оснащения (метод не требует применения дорогостоящих хроматографических колонок и насосов высокого давления, необходимых для ВЭЖХ).

Оборудование.

Минимальный состав системы, реализующей принципы электрофоретического разделения, должен иметь следующие узлы: кварцевый капилляр, источник высокого напряжения, устройство ввода пробы, детектор и систему вывода информации (рис.5.2).

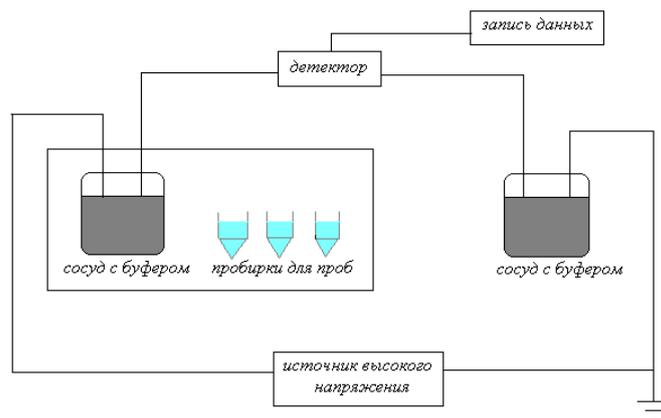


Рисунок 5.2. Устройство системы капиллярного электрофореза

- Используют кварцевые капилляры с внешним полиимидным защитным покрытием (внутренний диаметр 50–75 мкм, внешний 365 мкм, общая длина 30 – 100 см).
- Для разделения используют положительные и отрицательные напряжения до 30 кВ.
- Для ввода пробы применяют избыточное давление или высокое напряжение. Объем вводимой в капилляр пробы составляет несколько нанолитров.
- Для регистрации электрофореграмм чаще всего используют УФ-детектирование непосредственно в капилляре.

Молекулы разделяются по мере продвижения их под действием электрического поля с различными скоростями в капилляре, заполненном электролитом. Разделенные компоненты пробы определяются детектором непосредственно внутри капилляра по мере их продвижения через специальный сегмент капилляра, который выполняет функцию кюветы. Сигнал детектора изображается в виде пиков на электрофореграмме.

Система капиллярного электрофореза «Капель» (рис. 5.3) является первым российским серийно выпускаемым семейством приборов, внесенных в Госреестр средств измерений и предназначенных для реализации этого метода.



Рисунок 5.3. Система капиллярного электрофореза «Капель»

Области применения систем капиллярного электрофореза «Капель»:

- ✓ экологический и технологический контроль водных объектов (катионный и анионный состав, пестициды и др.);
- ✓ пищевая промышленность (определение консервантов и подсластителей, пищевых красителей и витаминов в напитках и соках; контроль качества бутилированных вод и напитков, оценка подлинности вин и виноматериалов; контроль за содержанием биогенных аминов (аминокислот, гистамина и др.));
- ✓ фармацевтика, биохимия, клиническая медицина (анализ лекарственных препаратов и биологических жидкостей);
- ✓ производственный контроль (анализ следовых количеств сопутствующего компонента на фоне матрицы);
- ✓ судебная экспертиза и криминалистика (анализ наркотических средств, следов взрывчатых веществ т.д.);
- ✓ научные исследования.

Снятию электрофореграмм проб с помощью системы «Капель» предшествуют следующие работы: отбор и подготовка проб; приготовление градуировочных растворов, градуировка системы и построение градуировочного графика.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Используя градуировочные зависимости (приложение 1) по заданию преподавателя провести анализ двух электрофореграмм проб напитков из приложения 2, пользуясь следующим алгоритмом:

1. Определить высоту пиков консервантов в мм. Обратить внимание, что высота пика определяется не от оси x , а от линии фонового сигнала. На электрофореграммах подписаны пики определенных в каждом из напитков консервантов (аскорбиновой, бензойной и сорбиновой кислот).

2. Определяете по оси y масштаб, т.е. сколько мкА приходится на 1 мм.

3. Умножить высоту пика в мм (пункт 1) на масштаб (пункт 2), таким образом получить интенсивность пика в мкА.

4. По градуировочному графику, зная интенсивность пика в мкА, определить концентрацию консерванта. Результаты занести в таблицу 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты анализа электрофореграмм

<i>Наименование консерванта</i>	<i>Наименование напитка</i>		
	<i>Концентрация, мг/л</i>		
Сорбиновая кислота			
Аскорбиновая кислота			
Бензойная кислота			

Согласно требованиям ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств», содержание бензойной кислоты и ее солей в напитках безалкогольных ароматизированных не должно превышать 150 мг/л, сорбиновой кислоты – 300 мг/л, аскорбиновая кислота вносится в количестве, согласно технической документации на напиток.

Сделать вывод о соответствии напитков требованиям, установленным ТР ТС 029/2012 к содержанию антиокислителя (аскорбиновой кислоты) и консервантов.

ТЕМА 6. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

6.1. Рефрактометрия

Рефрактометрический метод анализа основан на измерении показателя преломления жидкого анализируемого вещества (или его раствора). Луч света, проходя из одной прозрачной среды (воздух) в другую (жидкость), падая наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое первоначальное направление,

т.е. преломляется (рис. 6.1). Отношение синуса угла падения α к синусу угла преломления β является постоянной величиной для данных двух сред и называется показателем преломления n среды II по отношению к среде I (средой I обычно является воздух):

$$n = \sin \alpha / \sin \beta \quad (6.1).$$

Показатель преломления n является характерной величиной для каждого индивидуального вещества, он зависит от длины волны падающего света, температуры, давления и концентрации (если это раствор).

При некотором угле падения угол преломления может оказаться равным 90° ($\sin \beta = 1$); в этом случае преломленный луч света будет скользить по поверхности раздела сред. Угол падения луча, при котором наблюдается это явление, называется лучом *полного внутреннего отражения*. Зная этот угол, можно определить показатель преломления данного вещества. *Явление полного внутреннего отражения* лежит в основе одного из методов определения показателя преломления с помощью специальных приборов – *рефрактометров*.

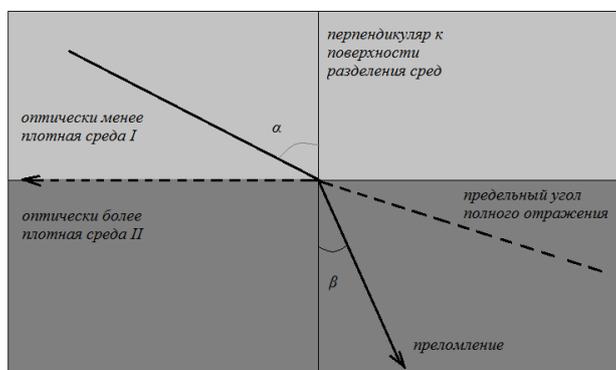


Рисунок 6.1. Преломление луча света при прохождении из оптически менее плотной среды I в оптически более плотную среду II

Основной частью любого рефрактометра являются две призмы, между которыми помещают слой анализируемой жидкости. Пучок света проходит через первую призму, затем, преломившись в слое исследуемой жидкости, претерпевает полное внутреннее отражение от поверхности второй призмы.

Линия, ограничивающая область полного внутреннего отражения, представляет собой границу света и тени и наблюдается через окуляр прибора. Блок-схема рефрактометра представлена на рисунке 6.2.

Свет от источника света *1* попадает на зеркало *2* и, отражаясь, проходит в верхнюю осветительную призму *3*, затем в нижнюю измерительную *4*, изготовленную из специального стекла. Между призмами *3* и *4* капилляром помещают 1-2 капли анализируемой жидкости. Поверхность *4* служит границей раздела, на которой происходит преломление луча света. Вследствие рассеивания лучей света граница светотени получается радужной. Компенсатор дисперсии *5* устраняет это явление. Далее свет проходит через объектив *6* и призму *7*, шкалу *8* наблюдаем в объектив *9*.

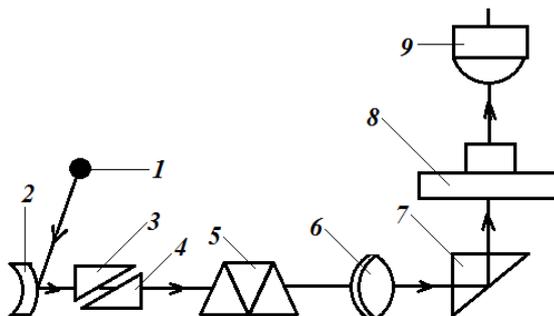


Рисунок 6.2. Блок-схема рефрактометра, где *1* – свет от источника; *2* – зеркало; *3* – осветительная призма; *4* – измерительная призма; *5* – компенсатор; *6* – объектив; *7* – призма; *8* – пластина с фрезерными метриками; *9* – окуляр

Принцип действия рефрактометра становится понятен, если проследить ход лучей через его призмный блок (рис. 6.3). Призмный блок состоит из двух призм, между которыми имеется зазор для тонкого слоя исследуемой жидкости. Луч *N* проходит через осветительную призму *ABC*, плоскопараллельный слой жидкости, измерительную призму *DEF* и попадает в окуляр. Угол α близок к предельному углу падения. Лучи, падающие под большими углами, чем угол α , вследствие полного внутреннего отражения, не попадут в окуляр, и верхняя его часть не будет освещена. Лучи, падающие под меньшими углами, чем угол α , также не попадут в окуляр, так как нижняя

призма имеет черненую металлическую оправу, ограничивающую ее поверхность.

По этим причинам в окуляре возникает граница светотени, которая может перемещаться в зависимости от показателя преломления исследуемой жидкости. Совместив указатель (перекрестье) в окуляре рефрактометра с границей светотени, измеряют показатель преломления исследуемой жидкости по шкале рефрактометра. Граница светотени указывает на шкале численное значение показателя преломления, как показано на схеме рефрактометра.

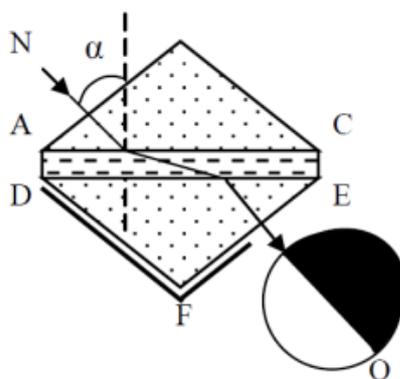


Рисунок 6.3. Ход лучей через призмный блок рефрактометра

Рефрактометрический метод широко применяется для качественного и количественного анализа бинарных, тройных и сложных систем растворов. Примером бинарных систем являются водные растворы спиртов, сахаров, глицерина, кислот, оснований, солей и др. Метод также применяют для анализа разнообразных сложных систем: горючих и смазочных материалов, биологических и пищевых продуктов, лекарственных препаратов и др. Для проведения количественных определений по показателю преломления предварительно строят градуировочный график.

Рефрактометрия применяется и для качественного анализа, поскольку показатель преломления является индивидуальной характеристикой вещества. Присутствие в исследуемой системе примесей влияет на его значение, поэтому определение коэффициента преломления используют для установления степени чистоты вещества. Рефрактометрическую идентификацию веществ проводят

путём определения величин преломления и их физических характеристик (плотности, температуры кипения и т.д.). Полученные экспериментальные величины сравнивают с табличными и, таким образом, устанавливают природу веществ.

Достоинства метода:

- ✓ относительная простота аппаратуры и техники выполнения;
- ✓ высокая точность измерений (10^{-4} до 10^{-2} %);
- ✓ экспрессность (несколько минут);
- ✓ является микро-методом (для исследования 1-2 капли анализируемой жидкости).
- ✓ Недостатки:
- ✓ применяется только для жидких продуктов;
- ✓ ограничен спектр анализируемых веществ.

6.2. Поляриметрия

Поляриметрия – метод анализа растворов оптически активных веществ, то есть имеющих в своём составе хотя бы один асимметрический атом углерода, и способных вращать поле поляризации луча света.

Оптическая активность обусловлена особенностью строения молекулы вещества и кристаллической решётки вещества. Кристаллическая решётка при растворении вещества разрушается и оптическая активность исчезает. Если оптическая активность вызвана наличием асимметрического атома углерода, то при растворении оптическая активность сохраняется. Угол вращения плоскости поляризации вещества зависит от природы оптически активного вещества и растворителя, длины волны света, толщины слоя раствора. При прочих равных условиях значение угла вращения зависит так же от концентрации раствора.

При прохождении луча света через оптически активное вещество кристаллическая решётка пропускает лучи определённого направления колебаний. После выхода из кристалла колебания луча света происходят в

одной плоскости. Перпендикулярная ей плоскость называется плоскостью поляризации.

Угол вращения плоскости поляризации измеряют *поляриметром*. Основными частями прибора являются две специальные призмы (призмы Николи). Одна призма неподвижна и служит для поляризации света (поляризатор). Другая предназначена для измерения угла вращения плоскости поляризации (анализатор) (рис. 6.4).

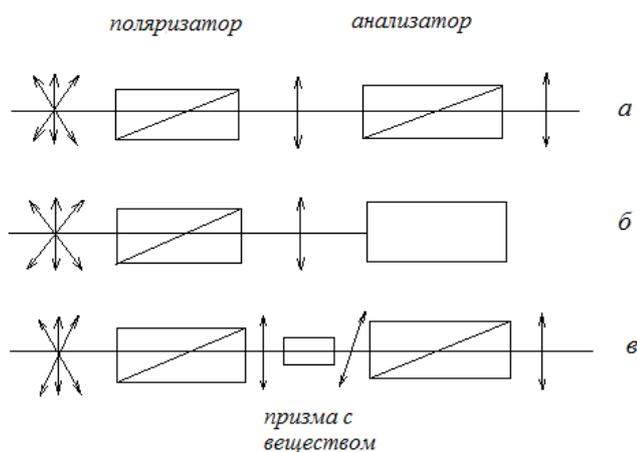


Рисунок 6.4. Ход лучей в поляриметре

При установлении призм поляризатора и анализатора параллельно друг другу луч света проходит через обе призмы (рис. а). Если анализатор повернулся на 90^0 (рис. б), то луч, вышедший из поляризатора, не проходит через анализатор. В пространстве за анализатором свет не наблюдается. Если при таком положении призм поместить между ними раствор оптически активного вещества (рис. в), то в анализаторе появится свет. Объясняется тем, что луч света, вышедший из раствора, колеблется в плоскости неперпендикулярной плоскости анализатора. Чтобы вторично достичь темноты, надо повернуть анализатор на соответствующий угол. По углу вращения плоскости поляризации определяют концентрацию анализируемого раствора.

Поляриметрический метод анализа широко применяют в пищевой (производство масел, жиров, сахара, молочных продуктов) и фармацевтической (эфирных масел и душистых веществ) промышленности. Следует отметить, что

поляриметрия является более специфическим методом исследования по сравнению с рефрактометрией, так как она основана на измерении величины, значение которой определяется присутствием только оптически активного вещества.

6.3. Фотометрические методы анализа

Фотометрические методы анализа основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через вещество или его раствор. В простейшем случае световой поток от источника света попадает на исследуемый раствор, после прохождения через который, ослабленный световой поток попадает на фотодетектор. Поскольку условия, при которых проводится измерение, подбираются так, что вся оптическая плотность раствора обусловлена присутствием одного вещества, то измеряя оптическую плотность можно, в конечном итоге, определить концентрацию этого вещества.

В зависимости от длины волны, ширины полосы излучения и способа измерения интенсивности светового потока различают колориметрию, фотоэлектроколориметрию и спектрофотометрию.

Колориметрия основана на сравнении интенсивности окраски анализируемого раствора с интенсивностью раствора того же вещества известной концентрации (стандартный раствор). Субъективность визуальных восприятий оттенков и интенсивности окраски является недостатком метода. *Фотоэлектроколориметрия* основана на измерении интенсивности света в видимой части спектра, в то время как *спектрофотометрия* – на измерении интенсивности света, как в видимой, так и в ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра.

Физический принцип, лежащий в основе данного процесса, называется законом Бугера-Ламберта-Берра.

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon \lambda C l} \quad (6.2),$$

где I_t – интенсивность света прошедшего через раствор;

I_0 – исходная интенсивность падающего на кювету с раствором света (ее можно измерить, просто убрав кювету с раствором так, чтобы свет от источника непосредственно падал на фотодетектор);

C – концентрация поглощающего вещества в растворе (ммоль/л)

l – толщина поглощающего слоя (см)

e_λ – молярный коэффициент поглощения (моль/л·см⁻¹), представляющий собой оптическую плотность 1 моль/л раствора, измеренную в кювете длиной 1 см.

Молярный коэффициент поглощения – это постоянная величина для конкретного анализируемого вещества, не зависящая от его концентрации, а также интенсивности входящего светового потока, но зависящая от его длины волны. Таким образом, если исследователем определена толщина поглощающего слоя l , длина волны λ падающего света, величины I_t и I_0 выясняются в процессе измерения, известна величина e_λ , следовательно, можно вычислить концентрацию исследуемого вещества.

Прологарифмировав исходную формулу (1) по основанию 10, получим:

$$\lg I_t = \lg I_0 - e_\lambda C l \quad (6.3),$$

$$\lg(I_0 / I_t) = e_\lambda C l \quad (6.4).$$

Величина $\lg(I_0 / I_t)$ называется *оптической плотностью* и, как правило, обозначается буквами A или D или OD .

Оптическую плотность раствора измеряют фотоэлектроколориметрами (ФЭК) и спектрофотометрами (СФ). Принцип работы ФЭК заключается в том, что световой поток, прошедший через кювету с раствором попадает на фотоэлемент, который преобразует энергию света в электрическую энергию, измеряемую микроамперметром. Блок-схема ФЭК приведена на рисунке 6.5.

Для монохроматизации света применяются светофильтры. ФЭК снабжен специальной кассетой со светофильтрами. Применяемый светофильтр должен пропускать лучи такой длины, которые поглощаются анализируемым раствором.

Оптическую плотность A анализируемого вещества можно измерить последовательно при всех светофильтрах (при разных длинах волн падающего

светового излучения) и выбрать тот, при котором достигается наибольшая оптическая плотность, а следовательно и минимальный предел обнаружения.

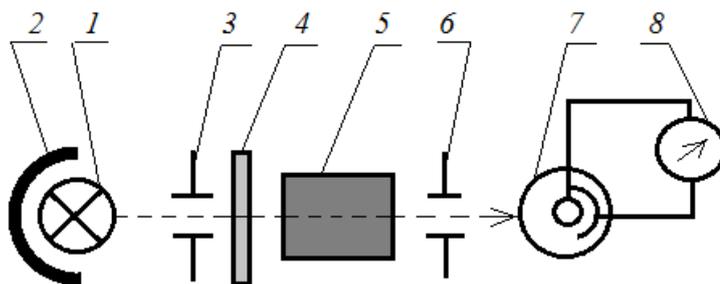


Рисунок 6.5. Блок-схема фотоэлектроколориметра, где 1 – свет от источника; 2 – рефлектор; 3 – диафрагма; 4 – светофильтр; 5 – кювета; 6 – диафрагма; 7 – фотоэлемент; 8 – микроамперметр

Принцип действия фотометра основан на сравнении интенсивности светового потока I_0 , прошедшего через «холостую пробу» (растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому проводится измерение) и интенсивности светового потока I , прошедшего через анализируемый раствор.

Спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоэлектроколориметрия. Отличие заключается в возможности проводить измерения оптической плотности как видимой, так и ближней УФ и ИК областях света. В качестве монохроматоров в спектрофотометрах СФ применяются призмы и дифракционные решетки.

6.4. Фотонепелометрический анализ и турбодиметрия

Методы *фотонепелометрии* и *турбодиметрии* основаны на исследовании свойств мутных растворов. При пропускании света через суспензию часть его лучей поглощается, другая часть рассеивается. Для реализации обоих методов применяются одни и те же реакции. Различие состоит в том, что в фотонепелометрии измеряют интенсивность света рассеянного твердыми частицами суспензий, а в турбодиметрии – интенсивность света прошедшего через суспензию.

Интенсивность рассеянного света подчиняется уравнению Релея:

$$I_r = I_o \cdot F \cdot ((N \cdot V^2) / (\lambda^4 \cdot r^2)) \cdot (1 + \cos^2 \beta) \quad (6.2),$$

где I_o – интенсивность входящего света, Вт/с·см;

F – фактор, зависящий от показателя преломления взвешенных частиц в растворе;

N – общее число взвешенных частиц в единице объёма раствора;

V – объём взвешенных частиц, см³;

λ – длина волны входящего света, нм;

r – расстояние от кюветы до наблюдения, см;

β – угол между направлением I_r и I_o .

Если все постоянные обозначить через K , закон Релея приобретает следующий вид:

$$I_r = I_o \cdot K \cdot N \quad (6.3).$$

Как следует из формулы 53, интенсивность рассеянного света пропорциональна концентрации анализируемого раствора. Основная погрешность – трудновоспроизводимый объём взвешенных частиц и изменения этой величины во времени. Для получения воспроизводимых результатов надо строго выполнять условия эксперимента, как при приготовлении стандартных растворов, так и непосредственно при количественных определениях. Для стабилизации суспензий в анализируемый раствор вводят защитные коллоиды: крахмал, желатин.

Методы фотонелометрии и турбодиметрии предназначены для измерения малых концентраций, т.к. при значительном содержании вещества в растворе образуются большие объёмы твёрдой фазы. Такие системы неустойчивы и быстро коагулируют. Для получения суспензий в разбавленных растворах применяются реакции образования малорастворимых осадков. Размеры частиц и свойства суспензий зависят от многих факторов: концентрации определяемого компонента, температуры, времени, прошедшего от смешивания растворов до измерения, присутствия посторонних веществ,

порядка смешивания растворов. На практике методы применяют для определения хлоридов, сульфатов, катионов бария, серебра и др.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

Тема: Применение метода рефрактометрии для контроля показателей качества продовольственной продукции и определения содержания (концентрации) веществ в растворе.

Цель работы – методом рефрактометрии определить массовую долю экстрактивных веществ в молотом кофе, а также массовую долю воды в меде натуральном; путем построения градуировочного графика определить содержание этилового спирта и сахарозы в исследуемых растворах.

I. Определение массовой доли экстрактивных веществ в молотом кофе методом рефрактометрии

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Кофе представляет собой зерна (семена) культурных видов кофейного дерева. Кофейное дерево относится к семейству Rubiaceae, роду Coffea (C) Linney и имеет множество ботанических видов и разновидностей. Однако в промышленных масштабах в настоящее время культивируется кофе только двух ботанических видов — Арабика (Coffea Arabica Linney) и Робуста, или Канифора (Coffea Canephora Pierre), ботанические виды Либерика, Эксцельса и межвидовой гибрид Арабуэта по объемам производства существенно уступают первым двум видам и имеют местное значение.

Вырабатывают кофе зеленый (сырой), кофе натуральный жареный в зернах и молотый, кофе растворимый, который представляет собой

высушенный до порошкообразного состояния водный экстракт натурального жареного кофе.

Идентифицирующие признаки кофе определяются анатомо-морфологическими свойствами (для целых кофейных зерен), характерными органолептическими показателями, специфичным физико-химическим составом.

При ассортиментной идентификации подтверждают природу продукта, устанавливают принадлежность кофе к определенному ботаническому виду, торговому наименованию (сорт), определяют основные классификационные признаки.

При установлении природы кофе в зернах обращают внимание на характерные внешние и анатомо-морфологические признаки: форму, размер, цвет, состояние поверхности, внешнее и внутреннее строение кофейного зерна

Натуральный жареный молотый кофе представляет собой порошок разной степени дисперсности (в зависимости от степени помола) от светло- до темно-коричневого (иногда почти черно-коричневого) цвета (в зависимости от степени обжаривания) с включением оболочки кофейных зерен. При взбалтывании в холодной воде частицы молотого кофе всплывают на поверхность и долго находятся во взвешенном состоянии, практически не оседая на дно. Водный раствор при этом слабо окрашивается в желто-коричневый цвет.

Напиток, приготовленный из натурального жареного кофе, имеет густую консистенцию, ярко выраженный кофейный аромат с различными оттенками (шоколадным, цитрусовым, фруктовым, ванильным и т. д.), приятный горьковатый вкус с различными привкусами (кисловатым, сладковатым, вяжущим и т. д.), мягкое, долгое послевкусие (без ярко выраженной горечи и кислотности). На дне чашки формируется кофейная гуща – осадок, состоящий из отдельных, достаточно твердых частиц кофе. Кофейные частицы слеживаются, но не слипаются между собой.

Надежными критериями идентификации при подтверждении подлинности сырья являются отдельные физико-химические показатели: высокое содержание кофеина, наличие других характерных алкалоидов – тригонеллина, теобромина, теофиллина, преобладание в составе фенольных соединений хлорогеновых кислот, специфичные углеводный состав и состав ароматических компонентов.

На протяжении многих лет одним из главных критериев идентификации природы кофейного сырья являлось определение содержания кофеина. Однако, учитывая массовый характер фальсификации кофе путем замены кофейного сырья на другие растительные источники с последующим добавлением химически чистого кофеина (как правило, медицинского препарата), этот критерий идентификации стал ненадежным.

Сырые кофейные зерна, в расчете на сухое вещество, содержат 32-36% экстрактивных веществ, стабильно сохраняющихся в течение семи и более лет при нормальных условиях хранения. В состав сухого вещества сырого кофе входят следующие основные компоненты: такие алкалоиды, как кофеин – 0,7-2,5%. Это вещество без цвета и запаха, в водном растворе дает горький привкус. Количество кофеина в зернах в значительной степени изменяется в зависимости от сорта кофе. Кофеин содержится в тех или иных количествах более чем в ста растениях, однако лишь в плодах кофе, какао, гуараны и листьях чая его достаточно много. На содержание кофеина в напитке также влияет степень прожаривания зерен, причем более прожаренные зерна, как для кофе эспрессо, дают меньше кофеина. Содержание кофеина в зернах играет очень важную роль при оценке качества сырья и установлении технических требований на него. Следует помнить, что кофеин, обладая горьким вкусом, тем не менее почти не влияет на вкус кофе. Поэтому связывать горечь кофе с наличием в нем кофеина – большое заблуждение. Горький кофе – совсем не значит крепкий, и наоборот – крепкий, это значит горький. Помимо кофеина в кофейных зернах содержится еще один алкалоид – тригонеллин. Он хорошо растворяется в воде, но термически нестабилен. При обработке кофейных зерен

легко превращается в никотиновую кислоту (витамин РР). В отличие от кофеина он не возбуждает и не обладает наркотическим эффектом, однако участвует в образовании вкуса и аромата обжаренного кофе. Также содержатся и такие алкалоиды как теобромин (1,5-2,5 мг%) и теофиллин (1-4 мг%). Следует упомянуть очень сложное по составу вещество – кофеоль. Включая в себя почти две с половиной сотни компонентов, оно является носителем характерного кофейного аромата.

В настоящее время в экспертную практику внедрен метод идентификации растворимого кофе путем определения массовых долей свободных и общих углеводов методом высокоэффективной анионообменной хроматографии. Этот метод позволяет определять содержание отдельных моносахаридов (арабинозы, фруктозы, галактозы, глюкозы, маннозы, ксилозы), сахарозы и маннита, однако решающее значение для идентификации имеет содержание общей глюкозы и общей ксилозы, которых в растворимом кофе должно быть не более 2,6 и 0,6 % соответственно.

Установление принадлежности кофе к определенному ботаническому виду (Арабика или Робуста) играет важную роль при проведении не только ассортиментной, но и квалитетической идентификации, поскольку этот признак лежит в основе деления кофе на товарные сорта. Для установления ботанического вида кофе в зернах в большинстве случаев бывает достаточно исследования внешних анатомо-морфологических признаков.

Ботанические виды кофе Арабика и Робуста различаются прежде всего по форме и размеру кофейных зерен. Зерна зеленого кофе ботанического вида Арабика имеют продолговатую форму, длина зерна – 6-15 мм. Зерна зеленого кофе ботанического вида Робуста имеют округлую форму (форму полушарий), длина зерна (поперечный диаметр) – 4-9 мм. При обжаривании объем зерна увеличивается на 25-50 %, пропорционально увеличиваются и линейные размеры.

Дополнительным критерием идентификации кофе в зернах является содержание кофеина, по которому различные ботанические виды кофе

принципиально различаются. Массовая доля кофеина (в пересчете на сухое вещество) в зернах кофе ботанического вида Арабика колеблется от 0,8 до 1,4 %, а в зернах кофе ботанического вида Робуста – от 1,7 до 4,0 %.

Задача идентификации ботанического вида молотого кофе становится значительно сложнее, поскольку характерные внешние признаки утрачиваются при помоле, а содержание кофеина уже не является надежным критерием идентификации, так как его уровень может быть доведен до необходимого значения введением чистого химического соединения.

Существуют также отличия между двумя ботаническими видами по вкусовым свойствам кофейного напитка. Напиток, приготовленный из зерен Арабики, имеет во вкусе выраженную кислотность, гармоничность сочетания которой с остальными вкусовыми компонентами зависит от торгового сорта кофе. Напиток, приготовленный из зерен Робусты, отличается ярко выраженной горечью, которая придает вкусу жесткость. Кроме того, он имеет более высокую экстрактивность (в среднем 24-29 %) по сравнению с напитком из зерен Арабики (в среднем 20-23 %). Часто кофе вида Робуста используют в эспрессо-смесях, так как его присутствие обеспечивает формирование более плотной и устойчивой пенки на поверхности напитка.

Для молотого кофе существенное значение при проведении ассортиментной идентификации имеет определение крупности помола. Зависит этот показатель от способа приготовления кофе. Самый грубый помол используется для приготовления кофе во френч-прессе и кофеварках фильтрового типа. Более тонкий помол используется для эспрессо-машин. Самый же тонкий помол («в пыль») применяется для приготовления в джезве кофе «по-восточному» или кофе «по-турецки».

В соответствии с классификацией натуральный жареный кофе в зернах подразделяют на сорта Премиум, высший и первый; натуральный жареный кофе молотый – на сорта Премиум, высший, 1-й и 2-й. Сорт натурального жареного кофе зависит от сорта зеленого кофе, из которого он изготовлен.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Метод основан на определении зависимости между концентрацией и показателем преломления водных растворов экстрактивных веществ.

Навеску кофе массой 10,0 г помещают в стакан объемом 300 см³ и заливают 200 см³ кипящей дистиллированной воды и кипятят 5 минут. После кипячения содержание стакана сливают через воронку в мерную колбу объемом 200 см³, частицы, приставшие к стенкам стакана, переносят в колбу при помощи дистиллированной воды и стеклянной палочки с резиновым наконечником.

Мерную колбу вместе с содержимым охлаждают до температуры 20⁰С, затем взбалтывают и отстаивают 2-3 минуты. После отстаивания часть жидкости (75-100см³) фильтруют через двойной складчатый фильтр в сухую колбу. Полученный экстракт используют для анализа.

Показатель преломления экстракта определяют не менее двух раз с новыми порциями раствора и выводят среднюю арифметическую величину показателя преломления раствора.

Одновременно определяют показатель преломления дистиллированной воды той же температуры. (при температуре 20⁰ С она должна давать показатель преломления, равный 1,333).

Количество экстрактивных веществ в кофе (*Хэ.в.*) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{э.в.} = K \times (P_{э} - P_{в}) \times 10^4 \quad (6.4),$$

где *K* – коэффициент пересчета показателя преломления на процентное содержание экстрактивных веществ, найденных экспериментальным путем на основании параллельных определений экстрактивных веществ рефрактометром и методом высушивания. $K=1,15$;

P_э – показатель преломления испытуемого экстракта;

P_в - показатель преломления воды при той же температуре;

10^4 – коэффициент для получения результата вычисления в целых единицах.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать 0,3%.

II. Определение массовой доли воды в меде натуральном методом рефрактометрии

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Мед – это продукт переработки медоносными пчелами нектара или пади.

Мед представляет собой сладкую ароматную сиропообразную жидкость или закристаллизовавшуюся массу различной консистенции. Мед обладает высокими питательными лечебно - профилактическими и бактерицидными свойствами.

Натуральный мед подразделяют:

- по ботаническому происхождению – цветочный (монофлерный и полифлерный), падевый, естественная смесь цветочного и падевого;
- по технологическому признаку – сотовый (запечатанный в сотах), центрифугированный (отделенный от сот с помощью медогонок – центрифуг), прессовый (полученный прессованием сот при умеренном нагревании или без него).

Цветочный мед получается в результате сбора и переработки пчелами нектаров и пыльцы. Мед, собранный преимущественно с одного растения-нектароноса, называют монофлерным. Такой мед носит название того растения, с которого собран нектар (липовый, гречишный, акациевый и др.). Мед, собранный с цветков нескольких видов растений, называют полифлерным (луговой, степной, таежный, лесной и т.д.).

Падевый мед получается в результате переработки пчелами пади (сладкой жидкости, которую выделяют насекомые – червецы, тля) и медвяной росы (сладкий сок, выступающий на листьях или хвое под влиянием резкой смены

температур). Различают падевый мед с лиственных деревьев и хвойных. Смешанный мед может быть сборным или падевым в зависимости от преобладающего источника, из которого он получен.

Повышенный спрос на мед может вызвать у пчеловодов попытки к увеличению количества меда за счет скармливания пчелам сахарного сиропа или его подмешивания непосредственно в мед. В результате этого может быть получен продукт, почти не отличающийся потребителем от натурального пчелиного меда. За натуральный мед также выдают его смеси с патокой, крахмалом, желатином, технической глюкозой и другими сахаристыми продуктами.

Незначительное добавление в мед воды можно установить с помощью рефрактометра.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для проведения испытания используют незакристаллизованный мед. Если мед закристаллизован, то около 1 см³ меда помещают в пробирку, плотно закрывают резиновой пробкой и нагревают на водяной бане при температуре 60°C до полного растворения кристаллов. Затем пробирку охлаждают до температуры воздуха в лаборатории. Воду, сконденсировавшуюся на внутренней поверхности стенок пробирки, и массу меда тщательно перемешивают стеклянной палочкой

Одну каплю меда наносят на призму рефрактометра и измеряют показатель преломления.

Полученный показатель преломления меда пересчитывают на массовую долю воды в меде по таблице 6.1.

Если определения проводят при температуре ниже или выше 20 °С, то вводят поправку на каждый градус Цельсия: для температур выше 20 °С прибавляют к показателю преломления 0,00023; для температур ниже 20 °С вычитают из показателя преломления 0,00023

Допустимые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать 0,1%

Таблица 6.1 – Зависимость массовой доли воды в меде от показателя преломления

Показатель преломления (при температуре 20 ⁰ С)	Массовая доля воды, %	Показатель преломления (при температуре 20 ⁰ С)	Массовая доля воды, %
1,5044	13,0	1,4900	18,6
1,5038	13,2	1,4895	18,8
1,5033	13,4	1,4890	19,0
1,5028	13,6	1,4885	19,2
1,5023	13,8	1,4880	19,4
1,5018	14,0	1,4875	19,6
1,5012	14,2	1,4870	19,8
1,5007	14,4	1,4865	20,0
1,5002	14,6	1,4860	20,2
1,4997	14,8	1,4855	20,4
1,4992	15,0	1,4850	20,6
1,4987	15,2	1,4845	20,8
1,4982	15,4	1,4840	21,0
1,4976	15,6	1,4835	21,2
1,4971	15,8	1,4830	21,4
1,4966	16,0	1,4825	21,6
1,4961	16,2	1,4820	21,8
1,4956	16,4	1,4815	22,0
1,4950	16,6	1,4810	22,2
1,4946	16,8	1,4805	22,4
1,4940	17,0	1,4800	22,6
1,4935	17,2	1,4795	22,8
1,4930	17,4	1,4790	23,0
1,4925	17,6	1,4785	23,2
1,4920	17,8	1,4780	23,4
1,4915	18,0	1,4775	23,6
1,4910	18,2	1,4770	23,8
1,4905	18,4	1,4765	24,0

III. Определение содержания этилового спирта в водном растворе

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Приготавливают ряд стандартных растворов этилового спирта, отмеривая из бюретки в снабженные пробками пробирки следующие объемы этих жидкостей:

- пробирка № 1 – 1 мл этилового спирта(10 %) и 9 мл воды (90%);
- пробирка № 2 – 2 мл этилового спирта(20 %) и 8 мл воды (80%);
- пробирка № 3 – 3 мл этилового спирта(30 %) и 7 мл воды (70%);
- пробирка № 4 – 4 мл этилового спирта(40 %) и 6 мл воды (60%);
- пробирка № 5 – 5 мл этилового спирта(50 %) и 5 мл воды (50%);
- пробирка № 6 – 6 мл этилового спирта(60 %) и 4 мл воды (40%).
- пробирка № 7 – 7 мл этилового спирта(70 %) и 9 мл воды (30%);
- пробирка № 8 – 8 мл этилового спирта(80 %) и 8 мл воды (20%);
- пробирка № 9 – 9 мл этилового спирта(90 %) и 7 мл воды (10%);
- пробирка № 10 – 10 мл этилового спирта (100 %).

Определяют показатель преломления каждого раствора и строят градуировочный график, откладывая по оси ординат содержание спирта в соответствующих смесях (%), а по оси абсцисс – величины показателей преломления.

Определяют величину показателя преломления исследуемого раствора и затем графику – массовую долю содержащегося в нем спирта.

IV. Рефрактометрическое определение содержания сахара в водном растворе

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Анализ заключается в измерении показателей преломления исследуемого раствора и серии стандартных растворов, содержащих сахар. По результатам измерений стандартной серии строят градуировочный график зависимости показателя преломления от содержания сахара в растворе, по которому устанавливают значение, отвечающее анализируемому раствору.

На аналитических весах взвесить 10 навесок сахара массой 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1,0 г поместить их в разные пробирки (способ отдельно взятых навесок). В каждую пробирку прилить 10 мл дистиллированной воды, отмерив пипеткой, содержимое пробирки тщательно перемешать.

С помощью рефрактометра определить показатели преломления растворов каждой из пробирок. По полученным результатам строят на миллиметровой бумаге градуировочный график в координатах «концентрация сахарозы (г/мл или %) – показатель преломления».

После этого измеряют показатель преломления испытуемого раствора, выданного преподавателем. Пользуясь калибровочным графиком, находят концентрацию сахарозы в испытуемом растворе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

Тема: Определение содержания железа в пищевых продуктах спектрофотометрическим методом.

Цель работы – методом спектрофотометрии на спектрофотометре СФ-2000 определить содержание железа в пищевых продуктах.

Приборы и реактивы:

спектрофотометр СФ-2000;

роданид калия или аммония, раствор с концентрацией 0,05 г/см³;

стандартный раствор железоммонийных квасцов $Fe(NH_4)(SO_4) \cdot 12H_2O$, содержащий 0,1 мг/см³;

пероксид водорода, раствор с концентрацией 30 % (масс.).

азотная кислота, плотность 1,2 г/см³ (33%).

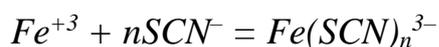
серная кислота, плотность 1,54 г/см³ (64%).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Железо – наиболее распространенный химический элемент в природе и совершенно необходимый микроэлемент для человека. Человеческий организм содержит приблизительно от 3,5 до 4,5 г железа. Две трети этой массы находится в крови. В гемоглобине железо связывает кислород, проходящий через кровеносные сосуды легких, и высвобождает его в тканях. После высвобождения кислорода гемоглобин связывает углекислый газ, выделенный при дыхании, и несет его назад к легким. Железо необходимо ферментам, вовлеченным во многие метаболические функции. Оно участвует в синтезе ДНК и потому необходимо для деления и роста клеток. Без железа невозможен белковый обмен. Для синтеза гормонов щитовидной железы, которые регулируют многие метаболические процессы, также требуется железо. Оно участвует, кроме того, в производстве соединительной ткани и некоторых передатчиков мозговых импульсов. Железо способствует поддержанию иммунитета.

Суточная потребность железа (с учетом 10 % усвоения) составляет у мужчин 10 мг, у женщин 18 мг (то есть 1 и 1,8 мг усвоенного железа соответственно). Вместе с тем избыточное поступление железа с пищей и напитками негативно сказывается на здоровье человека, в частности, способствует выделению из организма фосфора.

Фотометрическое определение железа основано на взаимодействии Fe^{+3} с роданидом калия или аммония с образованием комплексного соединения кроваво-красного цвета:



с последующим сравнением оптической плотности окрашенного раствора анализируемого образца и раствора железа с известной концентрацией железа.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготовка реактивов

Приготовить стандартный раствор железоммонийных квасцов № 1: в колбе вместимостью 1000 см³ растворить 0,864 г квасцов в дистиллированной воде, добавить 4 см³ серной кислоты, довести раствор дистиллированной водой до метки, перемешать (1 см³ раствора содержит 0,1 мг железа).

Стандартный раствор № 2, содержащий 0,02 г/см³, приготовить следующим образом: в мерную колбу вместимостью 250 см³ внести 50 см³ стандартного раствора № 1, добить дистиллированную воду до метки, перемешать.

Для построения градуировочной зависимости в 4 мерные колбы вместимостью 50 см³ последовательно ввести 2,5, 5, 7,5 и 10 см³ стандартного раствора № 2, добавить по 1 см³ азотной кислоты, 3 капли раствора пероксида водорода, ввести 20 см³ раствора роданида калия или аммония, довести раствор дистиллированной водой до метки и перемешать. Таким образом получить серию окрашенных в красный цвет растворов, содержащих в 100 см³ 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг железа, что соответствует концентрации (г/дм³): 0,001; 0,002; 0,003; 0,004.

Для учета примеси железа в применяемых реактивах в мерную колбу вместимостью 100 см³ поместить 2 см³ азотной кислоты, 6 капель раствора пероксида водорода, ввести 40 см³ раствора роданида калия или аммония, довести раствор дистиллированной водой до метки и перемешать. Таким образом получить контрольный раствор.

Через 20–30 мин измерить оптическую плотность растворов в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм на спектрофотометре при длине волны 490 нм.

По полученным данным построить градуировочную зависимость в координатах: содержание железа, мг/100 см³ – оптическая плотность раствора.

2. Подготовка образцов продукции к испытанию

Усредненную пробу продовольственной продукции массой 10 г, находящуюся в твердом состоянии, тщательно измельчить, используя ступку или с помощью ножа, высушить в сушильном шкафу при температуре 60-650С до воздушно-сухого состояния.

Подготовка пробы методом сухой минерализации. Из полученной пробы взять навеску массой 2 г, поместить в кварцевый стаканчик и прокалить в муфельной печи, постепенно повышая температуру от 20-25 °С до 250-300 °С. После прекращения выделения дыма температуру печи поднять до 525 °С и прокалывать в течение трех часов. Затем стаканчик охладить, золу смочить несколькими каплями дистиллированной воды, добавить 2 см³ соляной кислоты, разбавленной водой 1:1. Поместить стаканчик в кипящую водяную баню и упаривают кислоту до влажных солей. Охладить стаканчик и прилить в него 5 см³ соляной кислоты, разбавленной водой 1:10, накрыт стаканчик часовым стеклом и выдержать на кипящей водяной бане в течение 30 минут. Охладить раствор и отфильтровать от осадка с помощью бумажного фильтра в мерную колбу емкостью 100 см³. Полученный раствор довести дистиллированной водой до метки.

Подготовка пробы методом мокрой минерализации. Навеску пробы массой 2 г поместить в кварцевый стаканчик, прилить 2-3 см³ концентрированного раствора азотной кислоты и поместить в двухкамерную печь марки ПДП–18М. Раствор выпарить досуха (до удаления жидкости) при температуре 150-180 °С. Стаканчик охладить, добавить 3-3,5 см³ концентрированной азотной кислоты и 2-2,5 см³ 30%-ного раствора пероксида водорода, после чего снова выпарить досуха при температуре 150-180 °С. Затем

стаканчик с пробой поместить в камеру озоления печи ПДП–18М и прокалить (озолить) при температуре 500 °С в течение 30 мин. Если в результате прокаливания получили однородную золу серого цвета, то подготовку пробы закончить. При необходимости обработку смесью концентрированной азотной кислоты и 30%-ного раствора пероксида водорода, выпаривание при температуре 150-180 °С и озоление при температуре 500 °С в течение 30 минут следует проводить несколько раз до получения однородной золы серого цвета. Полученную золу растворить в 5 см³ азотной кислоте, затем раствор разбавить дистиллированной водой до 100 см³.

При анализе жидких неокрашенных пищевых продуктов, таких как белое вино, березовый сок, осветленный яблочный и виноградный соки, дополнительная подготовка пробы не требуется.

3. Проведение анализа

Для анализа из полученного раствора пробы отобрать аликвоту объемом 2 см³ перенести в мерную колбу вместимостью 100 см³ добавить 2 см³ азотной кислоты, 6 капель раствора пероксида водорода, ввести 40 см³ раствора роданида калия или аммония. Раствор довести дистиллированной водой до метки и перемешать.

Оптическую плотность раствора измерить не ранее чем через 20 мин и не позднее чем через 30 мин в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм на спектрофотометре при длине волны 490 нм.

При анализе белого вина или соков в мерную колбу вместимостью 100 см³ поместить 20 см³ анализируемого жидкого продукта, 2 см³ азотной кислоты, 6 капель пероксида водорода, 40 см³ раствора роданида калия или аммония, довести раствор дистиллированной водой до метки, перемешать. Через 20–30 мин измерить оптическую плотность в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм на спектрофотометре при длине волны 490 нм.

4. Обработка результатов

Используя графическую градуировочную зависимость, найти массу (мг) железа, содержащегося в аликвоте (V) раствора золы анализируемого образца.

При анализе вина или сока по градуировочной зависимости найти содержание (мг) железа в 20 см³ жидкого продукта.

Содержание железа в анализируемом образце воздушно-сухой продукции (G , мг/кг) вычислить по формуле 6.5:

$$G = q \cdot 10^5 / (V \cdot m) \quad (6.5),$$

где q – найденное по градуировочной зависимости содержание железа (мг) в аликвоте, отобранной из раствора после подготовки пробы;

V – объем аликвоты (см³), взятой из раствора, полученного после подготовки пробы;

m – масса (г) пробы продукции, отобранной для анализа.

Содержание железа в анализируемом вине или соке (Q , мг/дм³) вычислить по формуле 6.6:

$$Q = q \cdot 100/20 \quad (6.6),$$

где q – найденное по градуировочной зависимости содержание железа мг/дм³ анализируемого вина (сока).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

Тема: Спектрофотометрическое определение содержания антацианов в винограде.

Цель работы – методом спектрофотометрии на спектрофотометре СФ-2000 определить содержание антацианов в различных сортах винограда.

Приборы и реактивы:

спектрофотометр СФ-2000;

соляная кислота, 1 %-ный раствора.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Антоцианы – пигментные вещества из группы гликозидов. Состоят из антоцианидинов, замещённых 2-фенилхроменами, которые относятся к

флавоноидам. Они находятся в растениях, обуславливая красную, фиолетовую и синюю окраски плодов и листьев. Лидерами по количеству антоцианов являются ягоды тёмно-фиолетовой и бордовой окраски, а именно: черника, ежевика, голубика, черноплодная рябина, ирга, бузина, клюква, чёрная смородина, вишня, малина, виноград. Количество пигментов в продукте зависит от энергии фотосинтеза и особенностей климата. Для поддержания здоровья взрослому человеку нужно принимать 15 мг данных веществ в сутки, а в период болезни – 30 мг. Их функции в организме человека различны. Они активируют обмен веществ на клеточном уровне, уменьшают проницаемость капилляров, укрепляют сетчатку глаза.

Одним из основных методов определения антоцианов является спектрофотометрия. Данный метод основан на способности окрашенных веществ поглощать монохроматический свет. Аналитическим сигналом является оптическая плотность, равная десятичному логарифму отношения интенсивности падающего на объект излучения, к интенсивности излучения прошедшего через него.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Начальным этапом определения антоцианов является подготовка пробы. Необходимо взвесить навеску винограда массой 1 г, растереть ее в фарфоровой ступке с 10 см³ 1 %-ного раствора соляной кислоты до получения однородной массы. Содержимое ступки перенести в мерный стакан, провести экстракцию раствора в течение 30 минут и отфильтровать. Отфильтрованные экстракты далее анализировать на спектрофотометре при длине волны 510 нм, поскольку антоцианы имеют максимум абсорбции при данной длине волны света. Для внесения поправки на содержание зеленых пигментов необходимо определить оптическую плотность полученных экстрактов и при 657 нм.

Содержание суммы антоцианов рассчитать по формуле 6.7:

$$X=(D_{510}\cdot 1/3D_{657}\cdot V)/(E_{1\%}\cdot A) \quad (6.7),$$

где X – суммарное содержание антоцианов (%);

D_{510} – оптическая плотность раствора при длине волны 510 нм;

D_{657} – оптическая плотность раствора при длине волны 657 нм;

V – объем экстракта;

$E_{1\%}$ – удельный показатель поглощения цианидин-3,5 дигликозида при длине волны 510 нм в 1 %-ном водном растворе соляной кислоты, равный 453;

A – масса навески винограда, г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

Тема: Спектрофотометрическое определение содержания сульфатов в минеральных водах.

Цель работы – методом спектрофотометрии на спектрофотометре СФ-2000 определить содержание сульфатов в образцах минеральных вод.

Приборы и реактивы:

спектрофотометр СФ-2000;

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$;

соляная кислота, 1:1;

серная кислота, для приготовления раствора, содержащего 0,05 мг SO_4^{2-} в 1 см³ раствора;

желатин.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Согласно ТР ЕАЭС 044/2017 «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду» различают питьевую и минеральную воду.

Питьевая вода – вода в исходном состоянии либо после обработки (независимо от происхождения (атмосферная, поверхностная, подземная и

др.)), пригодная для питья и (или) приготовления пищи, предназначенная для потребления человеком и не содержащая сахар, подсластители, ароматизаторы и другие пищевые вещества, за исключением минеральных солей, добавляемых в качестве источника анионов и катионов.

Среди минеральных вод различают искусственно минерализованные и воды природной минерализации.

Природная минеральная вода – подземная вода, добытая из водоносных горизонтов или водоносных комплексов, защищенных от антропогенного воздействия, сохраняющая естественный химический состав и относящаяся к пищевым продуктам. Природная минеральная вода приобретает лечебно-профилактические свойства, если в ней присутствуют природные биологически активные компоненты, такие как бор, бром, мышьяк, железо, йод, кремний, органические вещества, свободный диоксид углерода, а также при повышенной минерализации. В зависимости от уровня общей минерализации выделяют лечебную (от 10 до 15 г/дм³), лечебно-столовую (от 1 до 10 г/дм³ или менее 1 г/дм³ при наличии в ней биологически активных компонентов, массовая концентрация которых не ниже норм) и столовую (менее 1 г/дм³) минеральную воду.

Искусственно минерализованная питьевая вода – это вода с общей минерализацией до 2 г/дм³, полученная на основе природной минеральной или природной питьевой воды с добавлением минеральных солей или полученная при восстановлении минеральной соли природной минеральной воды с использованием питьевой воды.

Содержание сульфатов в минеральных водах изготовитель указывает на этикетке. Белорусские минеральные воды, как правило, содержат более значительные количества сульфатов по сравнению с минеральными водами из России и Грузии.

Спектрофотометрический метод определения содержания сульфатов в минеральных водах основан на образовании малорастворимого соединения $BaSO_4$, стабилизации интенсивности помутнения раствора введением

защитного коллоида (раствора желатина) и измерении оптической плотности с помощью спектрофотометра марки СФ-2000.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Приготовить 5%-ный раствор хлорида бария. Для этого взвесить 5 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворить в дистиллированной воде и довести объем до 100 см^3 . В случае необходимости (присутствия не растворившихся примесей) раствор профильтровать.

Для построения градуировочного графика в координатах «оптическая плотность – содержание SO_4^{2-} в мг/дм^3 » в 5 мерных колб емкостью по 100 см^3 ввести по 2 см^3 5%-ного раствора хлорида бария, по 2 см^3 соляной кислоты (1:1). Раствор незначительно разбавить дистиллированной водой, прибавить по 3 мл раствора желатина. Затем последовательно ввести 3, 5, 10, 15 и 20 см^3 стандартного раствора серной кислоты, содержащего $0,05 \text{ мг } SO_4^{2-}$ в 1 см^3 раствора, после чего раствор довести до метки дистиллированной водой и перемешать. В результате получаем серию мутных растворов, содержащих соответственно, 1,5; 2,5; 5,0; 7,5 и $10,0 \text{ мг/дм}^3 SO_4^{2-}$. Для определения содержания сульфатов в образцах минеральных вод в мерные колбы емкостью по 100 см^3 ввести те же реактивы, как и в случае приготовления градуировочных растворов, но вместо стандартного раствора серной кислоты добавить 25 мл анализируемого образца минеральной воды. Растворы поочередно помещать в кюветы спектрофотометра и измерять оптическую плотность по отношению к дистиллированной воде при длине волны 430 нм. По градуировочному графику найти содержание в них сульфатов.

Расчет концентрации сульфат-ионов в минеральных водах (в мг/дм^3) провести по формуле 6.8:

$$C = (q \cdot 100) / 25 \quad (6.8),$$

где q – найденное по градуировочному графику содержание SO_4^{2-} , мг/дм^3 .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16

Тема: Спектрофотометрическое определение восстановленного и окисленного рибофлавина

Цель работы – определить содержание окисленной и восстановленной форм рибофлавина в пищевой продукции методом спектрофотометрии.

Приборы и реактивы:

спектрофотометр СФ-2000;

весы аналитические;

водяная баня;

рибофлавин, ампула, содержащая 20 мг (лекарственный препарат, приобретается в аптеке);

соляная кислота, 0,1 моль/дм³ раствор;

NaOH, 0,1 моль/дм³ раствор;

железосинеродистый калий, 0,05 моль/дм³ раствор;

глюкоза, 18 %-ный раствор;

дистиллированная вода.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Многие вещества могут изменять энергетику клеток, влияя на образование энергии в ходе катаболизма основных питательных веществ. Эти вещества разделяют на активаторы и ингибиторы энергетического обмена. Введение активаторов, к которым относятся глюкоза, аминокислоты, жирные кислоты, лимонная, яблочная, янтарная кислоты, в качестве источников атомов водорода благотворно влияет на процессы окисления и энергопродуцирования. При нарушениях биологического окисления положительное влияние оказывает применение составных компонентов дыхательной цепи, например витаминов, в частности рибофлавина (витамина В₂). Источниками витамина В₂ для человека

являются молоко и молочные продукты, яйца, печень, почки, сердце животных, пивные и пекарские дрожжи, в меньшей степени крупы и овощи. Частично человек получает рибофлавин как продукт жизнедеятельности микрофлоры кишечника. Суточная потребность в витамине В₂ взрослого человека составляет 2-3 мг.

Водные и спиртовые растворы рибофлавина дают зеленовато-желтую окраску с интенсивной зеленой флуоресценцией и УФ-свете, что позволяет установить подлинность рибофлавина в лекарственных препаратах и продуктах питания. Рибофлавин легко окисляется и восстанавливается. При его восстановлении водородом образуется бесцветное соединение лейкофлавин, которое, окисляясь, снова превращается в рибофлавин.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В качестве объектов исследования выбрать образцы плодоовощной продукции.

Для построения калибровочного графика аликвоту чистого рибофлавина (20 мг) растворить в 500 см³ дистиллированной воды. Из этого раствора путем разбавления приготовить серию стандартных растворов, содержащих от 1,2 до 12 мкг рибофлавина в 1 см³.

Для определения содержания окисленной формы рибофлавина навеску образца анализируемого продукта массой 1 г растереть в фарфоровой ступке с добавлением 15 см³ 0,1 моль/дм³ раствора HCl до гомогенного состояния. Растертую массу количественно перенести в термоустойчивую мерную колбу на 100 см³ и добавить 65 см³ 0,1 моль/дм³ раствора HCl. Колбу выдержать на водяной бане в течение 45 мин при частом помешивании. Термическая обработка в кислой среде разрушает пигменты и способствует освобождению рибофлавина. По окончании экспозиции содержимое колбы охладить и отфильтровать.

Для определения общего содержания рибофлавина провести окисление его восстановленной формы. Для этого в пробирку с притертой пробкой прилить 5 см³ фильтрата и нейтрализовать его 0,1 моль/дм³ раствором NaOH до pH = 7. Затем добавить 0,5 см³ 0,05 моль/дм³ щелочного раствора железосинеродистого калия. Избыток щелочного раствора красной кровяной соли удалить, добавляя 1,5 см³ 18 %-ного раствора глюкозы. Пробирку выдержать на кипящей водяной бане в течение 30 мин, после чего содержимое охладить.

Оптическую плотность стандартных растворов рибофлавина и подготовленных растворов проб исследуемых образцов определить на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 445 нм по отношению к растворителю (0,1 моль/дм³ раствор HCl). Содержание рибофлавина в образцах рассчитать по градуировочному графику. Результаты занести в таблицу 6.2.

Таблица 6.2 – Результаты определения содержания окисленного и восстановленного рибофлавина

наименование продукта	общее содержание окисленного и восстановленного рибофлавина X, мг/кг	содержание окисленного рибофлавина Y, мг/кг	содержание восстановленного рибофлавина X-Y, мг/кг

Подготовить вывод к работе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

Тема: Определение цветности растворов сахара фотометрическим методом анализа

Цель работы – ознакомиться с фотометрическим методом анализа, изучить устройство и принцип работы фотоэлектрических фотометров,

определить оптическую плотность и цветность растворов сахара фотометрическим методом.

Приборы и реактивы:

фотоэлектрический фотометр КФК-3-01;

весы аналитические;

образцы сахара;

дистиллированная вода.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Цветность – одна из важных характеристик белого сахара, которая зависит от качества продуктов (сырья), из которых его получают (соки, патока, сиропы). Цветность выражается в условных единицах – градусах на 100 грамм сухих веществ сахара. Определение цветности растворов сахара f (градусов цветности) осуществляют по величине коэффициента светопоглощения ε_λ исходя из формулы 6.9:

$$F=10 \cdot \varepsilon_\lambda / 0,16 \quad (6.9),$$

где $0,16$ – оптическая плотность стекла в комплекте светофильтров для фотоэлектроколориметров и спектрофотометров.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготовить анализируемый раствор сахара. Взвесить навеску сахара ($50 \pm 0,1$ г), перенести в мерную колбу на 100 мл и залить примерно 20-30 мл горячей дистиллированной воды, растворить сахар, охладить до 20°C , довести объем водой до 100 мл и перемешать. Раствор профильтровать в сухой химический стакан (первые порции фильтрата удалить). Отфильтрованный раствор должен быть визуально абсолютно прозрачен.
2. Подготовить фотометр к работе. Включить тумблер «сеть». Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме. Через 5 мин

после включения активируется источник излучения, на индикаторе отображается значение длины волны (нм), надпись «Прогрев лампы» и показания таймера. Через 10 мин фотометр выдает звуковой сигнал и на индикаторе отображается надпись «Готов к работе. Введите режим».

3. Измерить оптическую плотность раствора. Выставить длину волны измерений в 560 нм, установив в кюветное отделение кювету с «холостой пробой» – дистиллированной водой в дальнее гнездо, а с исследуемым раствором в ближнее гнездо.

Ручку перемещения кювет перевести в крайнее левое положение (в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой»), закрыть крышку кюветного отделения, нажать клавишу «С» и выбрать режим измерения «А – оптическая плотность».

Нажать клавишу «#», после чего на индикаторе отобразится «Градуировка», через 5 секунд – «Измерение» и « $A=0,000\pm 0,002$ » (если значение отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу «#»).

Ручку перемещения кювет перевести в крайнее правое положение (в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором), на индикаторе отобразится значение оптической плотности исследуемого раствора.

Повторить определение оптической плотности раствора три раза, каждый раз заменяя раствор сахара в кювете. Оптическую плотность определить, как среднее арифметическое из полученных измерений.

4. Рассчитать цветность раствора сахара, используя формулу 6.9, предварительно вычислив коэффициент светопоглощения ε_{λ} по формуле 6.10:

$$\varepsilon_{\lambda}=A/(c \cdot l) \quad (6.10) ,$$

где A – среднее арифметическое значение оптической плотности раствора сахара; l – длина кюветы, см; c – концентрация приготовленного анализируемого раствора сахара, г/100 мл.

5. Оформить вывод к работе, сравнив полученное значение цветности сахара с требованиями ТНПА.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18

Тема: Определение цветности пива фотометрическим методом анализа

Цель работы – изучить устройство и принципы работы фотоэлектрического фотометра КФК-3-01; фотометрическим методом определить цветность образцов пива.

Приборы и реактивы:

фотоэлектрический фотометр КФК-3-01;

весы аналитические;

образцы пива;

йод, стандартный раствор концентрацией 0,1 моль/дм³;

дистиллированная вода.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Фотометр КФК-3-01 предназначен для исследования различных жидких и твердых материалов, пропускающих свет видимого спектра и ближних ИК и УФ диапазонов. Фотометр позволяет измерить коэффициент пропускания, оптическую плотность исследуемых жидкостей и твердых образцов, а также позволяет определять концентрации растворенных веществ в растворах и скорость изменения оптической плотности вещества. Такие фотометры применяют в различных областях – в пищевой, химической, металлургической промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д.

Принцип действия фотометра основан на сравнении интенсивности светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, и светового потока, прошедшего через «холостую пробу» – растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение.

Фотометр КФК-3-01 отличается высоким спектральным разрешением и малой погрешностью измерения, широким и непрерывным спектральным диапазоном измерений (от 315 до 990 нм), что обеспечивается использованием в приборе микропроцессорной системы. Фотометр снабжен цифровым интерфейсом, и позволяет проводить автоматическую обработку результатов измерений с отображением результатов на цифробуквенном жидкостно-кристаллическом индикаторе.

Оптическая схема фотометра КФК-3-01 приведена на рис. 6.6. Луч света от лампы 1 фиксируется конденсором 2, затем проходит через диафрагму 3 и светофильтр 4, и попадает на вогнутую дифракционную решетку 5. Изменение угла положения дифракционной решетки по отношению к падающему лучу за счет дифракционного усиления позволяет выделять различные линии излучения в узких спектральных интервалах. Требуемая линия спектра, отраженная от зеркала 6, пройдя через диафрагму 7, с помощью зеркала 8, направляется в объектив 9, формирующий луч, проходящий через кювету 10 с исследуемым раствором, который затем фокусируется объективом 11 на фотоприемнике 12. Фотоприемник преобразует поток излучения в электрический сигнал, обрабатываемый встроенной микропроцессорной системой. Результат отображается на индикаторе прибора в виде значений (по выбору) оптической плотности, коэффициента пропускания, скорости изменения оптической плотности и концентрации.

Цветность – это важный регламентируемый ГОСТ показатель качества ряда продуктов питания – напитков, сахара, молочных продуктов. Для определения показателя «Цветность» у пищевых продуктов чаще всего используют фотометрический метод анализа. При анализе напитков имеющих желтый, коричневый и шоколадный цвета, прибегают к построению градуировочных характеристик по стандартным растворам йода.

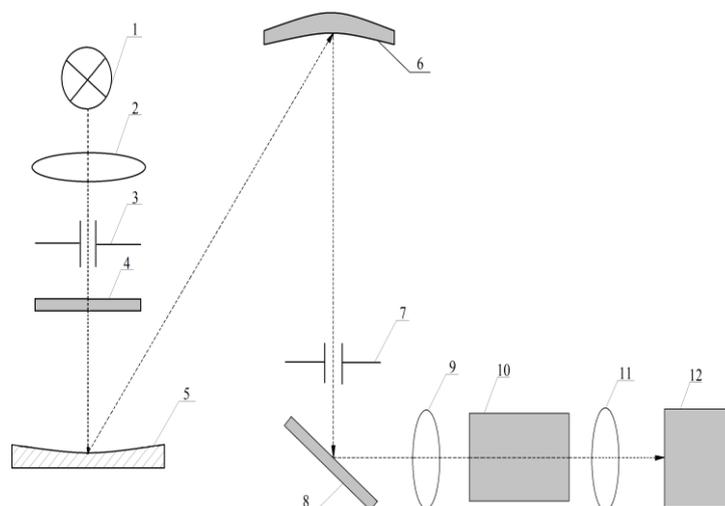


Рисунок 6.6. Блок-схема фотометра КФК-3-01

В зависимости от вида (цвета) используемого солода пиво подразделяют на три основных типа – светлое, полутемное и темное. Согласно стандарту цветность пива определяют путем сопоставления его окраски с окраской стандартных растворов йода.

При определении цветности пива готовят не менее пяти стандартных растворов йода, для их приготовления которых растворы йода концентрации в $0,1 \text{ моль/дм}^3$ объемом от $0,2$ до $3,6 \text{ см}^3$ разбавляют в мерных колбах до объема 100 см^3 дистиллированной водой. Для каждого полученного раствора измеряют оптическую плотность, затем по полученным результатам строят градуировочный график в координатах объем раствора йода 100 см^3 воды – оптическая плотность раствора. Затем определив оптическую плотность пива, по градуировочному графику определяют концентрацию раствора йода цвет и оптическая плотность которого идентичны цвету и оптической плотности пива. Показатель «Цветность» для пива выбирают из соотношений, приведенных в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Соотношения растворов йода для определения цветности пива

<i>Тип пива</i>	<i>Объем раствора йода в 100 см³ воды</i>
Светлое	0,2 – 1,8
Полутемное	1,9 – 3,5
Темное	3,5 и более

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить пять образцов раствора йода. В пять мерных колб объемом 100 см³ микробюреткой отобрать 0,2; 1,0; 1,8; 2,5; 3,6 см³ стандартного раствора йода концентрацией 0,1 моль/л, после чего разбавить до 100 см³ дистиллированной водой и перемешать.

2. Подготовить фотометр к работе. Включить тумблер «сеть». Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме, по истечении требуемого на подготовку времени фотометр выдает звуковой сигнал и на индикаторе отобразится надпись «Готов к работе. Введите режим».

3. Измерить оптическую плотность раствора. Выставить длину волны измерений в 425 нм, установить в дальнее гнездо кюветного отделения кювету с «холостой пробой» – дистиллированной водой, а с исследуемым раствором – в ближнее гнездо.

Ручку перемещения кювет перевести в крайнее левое положение (в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой»), закрыть крышку кюветного отделения, нажать клавишу «С» и выбрать режим измерения «А – оптическая плотность».

Нажать клавишу «#», на индикаторе отобразиться «Градуировка», через 5 секунд – «Измерение» и «А=0,000±0,002» (если значение отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу «#»).

Ручку перемещения кювет перевести в крайнее правое положение (в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором), на индикаторе отобразится значение оптической плотности исследуемого раствора.

Повторить определение оптической плотности раствора три раза, каждый раз заменяя раствор йода в кювете. Оптическую плотность раствора определить как среднее арифметическое из трех полученных результатов измерений. Результаты измерений оптической плотности раствора йода занести в таблицу 6.4.

4. По результатам измерений постройте график зависимости оптической плотности раствора A от объема раствора йода в 100 см^3 воды V в координатах $A = f(V)$.

5. Измерить оптическую плотность образцов пива (в соответствии с п. 3), результаты измерений занести в таблицу 6.4. По градуировочному графику, определить концентрации растворов йода, оптическая плотность которых соответствует оптической плотности образцов пива. По таблице 6.3 определить показатель «Цветность» для образцов пива.

Таблица 6.4 – Результаты измерений оптической плотности раствора йода и образцов пива

Объем добавленного раствора йода. $V, \text{ см}^3$ в 100 см^3		0,2	1,0	1,8	2,5	3,6	Образец пива №1	Образец пива №2	Образец пива №3
Оптич. плот., A	Измер. 1								
	Измер. 2								
	Измер. 3								
Среднее арифметическое знач.									

6. Оформить выводы к работе.

ТЕМА 7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

7.1. Основы спектроскопии

Спектроскопическими методами называют методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Электромагнитное излучение (ЭМИ) – вид энергии, который распространяется в вакууме со скоростью 300 тыс. км/с и которая может выступать в форме света, теплового и УФ-излучения, микро- и радиоволн, гамма- и рентгеновских лучей. Свойства ЭМИ описывают исходя из теорий его волновой природы и корпускулярной. Для описания явлений поглощения и испускания ЭМИ, необходимо использовать представление о его корпускулярной природе. При этом излучение представляют в виде потока отдельных частиц – фотонов. Энергия каждой такой частицы находится в строгом соответствии с частотой излучения.

Методы *атомной спектроскопии* основаны на явлении *поглощения (абсорбционные)* и *испускания (эмиссионные)* света свободными атомами, а также их *люминесценции*. При использовании излучения УФ и видимой области спектра, возбуждаются валентные электроны атомов, а рентгеновской – внутренние электроны атомов. Методы атомной спектроскопии предназначены для определения элементарного состава образца. Выделяют следующие разновидности атомной спектроскопии:

- атомно-абсорбционная;
- атомно-эмиссионная;
- рентгеновская и электронная (рентгенофлуоресцентная, рентгеновской дифракции, оже- и фотоэлектронная).

Методы *оптической молекулярной спектроскопии* (ИК-, УФ-спектроскопии) применяют для исследования химической структуры молекул до анализа сложных многокомпонентных смесей.

При высокотемпературном воздействии на вещество возможно возникновение спектров трех типов: *непрерывных, полосатых и линейчатых*. Излучение с непрерывным спектром испускается раскаленными твердыми телами, либо отдельными молекулами в плазме, т.е. такие спектры не являются характеристиками присутствия отдельных веществ (являются малоинформативными). Полосатые спектры типичны для молекул, находящихся при высокой температуре, отражают процессы, связанные с изменением энергий молекул. Линейчатые спектры обусловлены процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов. Именно эти спектры представляют наибольший интерес для всей аналитики. Положение спектральной линии – качественная характеристика, интенсивность спектральной линии – количественная характеристика. Градуировочной функцией служит зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации определяемого элемента. Более подробно рассмотрим наиболее широко применяемые для экспертизы пищевой и промышленной продукции спектроскопические методы.

7.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

В основе метода атомно-абсорбционной спектроскопии используется явление поглощения света свободными атомами, интенсивность которого описывается с помощью закона Ламберта-Бера. На рис. 7.1 представлена принципиальная блок-схема ААС-спектрометра.

Проба вносится в атомизатор, где распадается на свободные атомы. Возбуждение атомов осуществляется потоком света УФ – видимой области, исходящего из лампы с полым катодом. Отсечение постороннего излучения и детектирование производится с помощью монохроматора и фотоэлектронного умножителя. В ААС применение источников непрерывного спектра невозможно, т.к. атомные линии поглощения очень узкие ($10^{-3} - 10^{-2}$ нм).

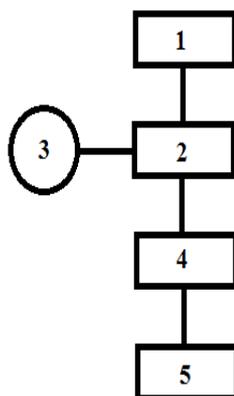


Рисунок 7.1. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрометра: 1 – источник излучения лампа с полым катодом; 2 – атомизатор; 3 – проба; 4 – монохроматор; 5 – приемник и регистрирующее устройство

При облучении атомов немонохроматичным (недостаточно монохроматичным) светом большая часть светового потока пройдет через образец без поглощения. Поэтому в ААС используют источники света, дающие линейчатый спектр. При этом ширина линии испускаемого света должна быть сравнима (сопоставима) с шириной линии атомного спектра. В качестве источников излучения применяются лампы с полым катодом (рис. 7.2).

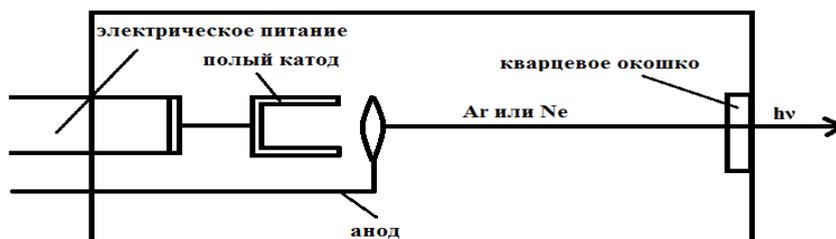


Рисунок 7.2. Схема строения лампы с полым катодом

Материал катода изготавливается из определяемого элемента. Внутреннее пространство заполняют инертным газом при пониженном давлении. Для питания лампы используют постоянное напряжение (600 вольт). Материал катода под действием возникающего внутри лампы холодного тлеющего разряда испускает свет. Для определения неметаллов используют безэлектродные разрядные лампы.

Атомизаторы. Простейшим способом перевода пробы в атомарное состояние является пламя. В последствие для улучшения чувствительности определения был предложен электротермический способ атомизации – графитовые печи. При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель (рис. 7.3).

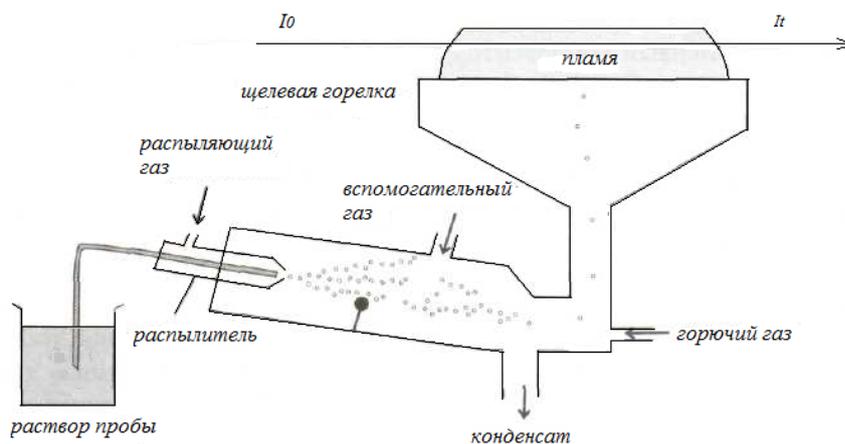


Рисунок 7.3. Схема атомизатора для пламенной ААС на основе щелевой горелки.

I_0 – интенсивность падающего, света I_t – интенсивность прошедшего света.

При пламенном способе атомизации раствор пробы распыляют в пламя в виде мелких капель, горючая смесь для поддержки пламя состоит из горючего газа и газа окислителя. Окислитель может одновременно служить распыляющим газом или подаваться в горелку отдельно (вспомогательный газ), для определения большинства элементов используют смесь ацетилен-воздух, в пламени происходит испарение составных частей пробы, их диссоциация на свободные атомы, возбуждение атомов под действием внешнего излучения, ионизация атомов. Эти же процессы протекают в атомизаторах других типов.

Электротермический способ атомизации – с использованием графических трубок нагреваемых электрическим током (графитовые кюветы, рис. 7.4). Длина трубки 30-50 мм внутренний диаметр около 10 мм.

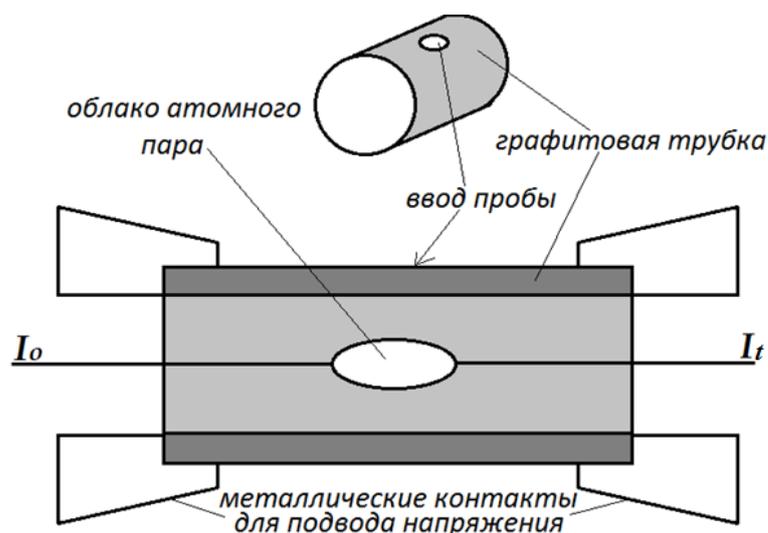


Рисунок 7.4. Схема графитовой кюветы для электротермической атомизации.

I_0 – интенсивность падающего, света I_t – интенсивность прошедшего света

Раствор пробы (примерно 10 мкл) вводят в кювету и нагревают по специальной температурной программе, подводя напряжение через металлические контакты (до 3000 градусов Кельвина). Путём программируемого повышения температуры до 100-110°C раствор пробы сначала высушивают в защитной атмосфере инертного газа (аргона). Затем пробу озоляют, повышая температуру до 500-700°C. В процессе озоления удаляются летучие компоненты. Затем температуру повышают до 2-3 тысяч Кельвина. При этом происходят процессы диссоциации, возбуждения и др. описанные выше.

Для монохроматизации света в ААС используют дифракционные решётки, содержащие до 3-ёх тысяч штрихов на миллиметр. В качестве приёмников излучения применяют фотоэлектронные умножители.

Методом ААС можно определить до 70 металлов. Неметаллы, как правило, непосредственно определить нельзя. Существуют способы косвенного определения неметаллов. Методом ААС можно определять как следовые, так и достаточно высокие содержания. ААС – одноэлементный метод анализа,

поскольку для каждого элемента требуется своя лампа с полым катодом, что является основным недостатком метода. Для более быстрого определения нескольких элементов устанавливается барабан с лампами.

7.3. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)

Отличие принципиальной блок-схемы АЭС-спектрометра от ААС-спектрометра заключается в отсутствии отдельного внешнего источника излучения. Сама проба, т.е. ее возбужденные атомы, служит источником излучения. Атомизация и возбуждение атомов происходит в атомизаторе одновременно.

Источники атомизации и возбуждения

Пламя. Раствор пробы распыляется в пламя, и возникающее излучение термически возбужденных атомов можно измерить непосредственно (температура до 3 тысяч град. по Кельвину). В таких условиях возбуждаются только атомы щелочных и щелочно-земельных металлов. Для определения более широкого спектра элементов используют другие способы атомизации.

Дуговой и искровой разряды. Разряд возникает между двумя электродами (рис. 7.5). На нижний электрод помещается проба либо сама проба служит электродом; верхний электрод представляет собой заточенный стержень из железа или спектрально чистого углерода. Дуговой разряд представляет собой стационарный электрический газовый разряд между электродами. Напряжение между электродами 30-80 В, сила тока 1-35 А, температура дугового разряда до 6 тыс. град. по Кельвину. Воспроизводимость результатов при использовании дугового разряда хуже, чем искрового. Искровой разряд является нестационарным, возникает при кратковременном замыкании конденсатора колебательного контура. Температура достигается 10-20 тыс. град. по Кельвину и выше.

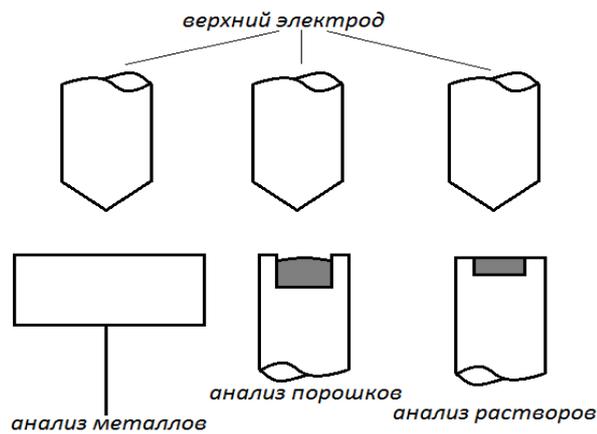


Рисунок 7.5. Конструкция электродов для атомно-эмиссионного анализа с дуговым или искровым возбуждением

Плазма. Современным источником атомизации и возбуждения служит индуктивно связанная плазма. Устройство плазменной горелки представлено на рис. 7.6.

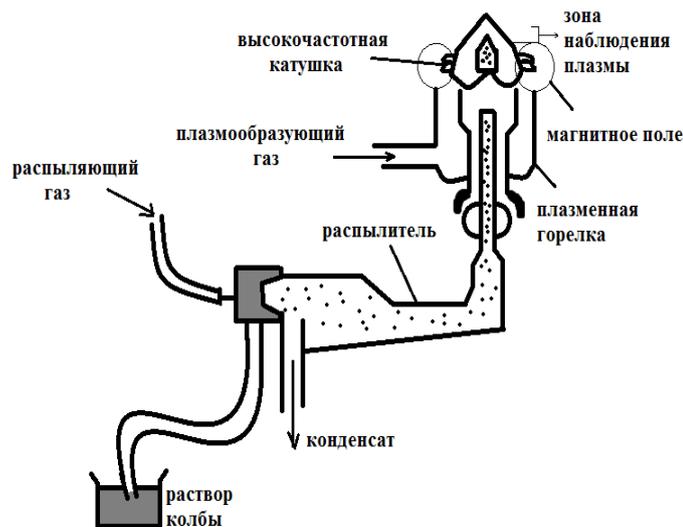


Рисунок 7.6. Источник атомизации с индуктивно связанной плазмой

Лазерная горелка состоит из концентрических кварцевых трубок, непрерывно продуваемых аргоном. Верхняя часть горелки помещена внутрь катушки индуктивности высокочастотного генератора до 40Гц. Высокочастотная аргоновая плазма инициируется с помощью искрового

разряда. При этом аргон частично ионизируется, и в нём возникают свободные носители заряда. Затем в электропроводящем газе индуцируется высокочастотный ток, вызывающий дальнейшую лавинообразную ионизацию газа. Ввиду малого сопротивления плазмы она быстро нагревается до температуры 10 тыс. град. по Кельвину без прямого контакта с электродами. В центральный канал горелки поступает проба в виде аэрозоля, при этом стабильность плазмы не нарушается. В плазме происходит высушивание пробы, диссоциация, ионизация и термическое возбуждение образующихся атомов и ионов.

Достоинство метода – возможность проводить многоэлементный анализ. Недостаток метода – большой расход аргона. Для количественного анализа метода АЭС плазма как источник возбуждения предпочтительнее, чем дуговой, искровой разряды, поскольку характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. АЭС метод относительный и требует построения градуировочного графика. Применяется везде, где требуется многоэлементный анализ, металлургия, медицина, при исследовании состава воды, почвы и т.д. применяют как для основных, так и для сопутствующих элементов.

7.4. ИК-спектроскопия (ИКС)

В результате взаимодействия потока излучения с веществом исходная интенсивность потока (I_o) уменьшается вследствие процессов поглощения (на величину I_A), отражения (I_k) и рассеяния (I_s). Связь между этими величинами и интенсивностью потока I_t , прошедшего через вещество, выражается соотношением:

$$I_o = I_t + I_A + I_k + I_s \quad (7.1).$$

ИК-спектроскопия – метод основанный на взаимодействии вещества с излучением ИК области спектра. Это абсорбционный метод, основанный на явлении поглощения излучения вещества. В ИК области для характеристики энергии фотонов часто используют величину, называемую *волновым числом*.

Она обратно пропорциональна длине волны. *Волновое число* – число длин волн, укладываемых на отрезке 1 см.

Принципиальная блок-схема ИК спектрометра не отличается от общей схемы оптического спектрометра.

Источники излучения. В качестве источников излучения в ИК области используются раскалённые твердые тела. Для таких источников распределение интенсивности излучения по длине волн зависит от температуры и описывается законом Планка. Это распределение неравномерно и имеет четко выраженный максимум. Для ИКС необходимо отсечь интенсивное кратковременное излучение в видимой области и оставить более длинноволновое и менее интенсивное излучение в ИК области. Наиболее распространённые источники ИК излучения это *штифты Нернста*, изготовленные из оксидов иттрия и циркония, а так же из карбида кремния. Их нагревают до высоких температур с помощью электрического тока (800-1900°C). Для дальней ИК области используют специальные источники излучения – ртутные разрядные лампы высокого давления. В ближней ИК области можно использовать лампы накаливания с вольфрамовой нитью.

Монохроматоры. В ИКС в качестве монохроматоров можно применять как призмы, так и дифракционные решетки. В зависимости от исследуемого спектрального диапазона, применяют призмы из кварца, *LiF, NaCl, KBr, CsI*. В настоящее время преобладают решетчатые монохроматоры. Достоинства:

- высокая равномерная разрешающая способность,
- механическая и химическая устойчивость,
- широкий рабочий диапазон спектра.

Детекторы. В качестве детекторов используют термопары и болометры. *Термопара* преобразует энергию ИК излучения в тепловую, а затем в электрическую. Возникающая при этом разность потенциалов регистрируют обычным способом. *Болометр* работает по принципу термометра сопротивления. Рабочим материалом является металл или сплав (платина, никель и т.д.), электрическое сопротивление сильно изменяется с изменением

температуры. Общей проблемой измерения интенсивности ИК излучения является наличие значительного теплового шума окружающей среды при небольшом полезном сигнале. Поэтому детекторы ИК излучения максимально изолируют от окружающей среды.

ИК-спектроскопию чаще применяют для качественного анализа. ИК-спектр позволяет установить природу вещества, сравнить экспериментальный спектр неизвестного вещества со спектрами, имеющимися в спектральной библиотеке. ИК-спектр позволяет выяснить, отвечает ли строение вещества предлагаемой формуле, а также выбрать среди нескольких структур наиболее вероятную. Можно предположить структуру вещества.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19

Тема: Расшифровка ИК-спектров.

Цель работы – освоить навыки расшифровки ИК-спектров для исследования химической структуры молекул сложных многокомпонентных смесей.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

При исследовании структуры веществ методом ИК-спектроскопии необходимо придерживаться следующих основных положений:

- для регистрации ИК-спектра следует использовать чистое вещество;
- необходимо знать дополнительную информацию о веществе (какой класс веществ и т.п.);
- отсутствие полосы в некоторой области частот – надежное доказательство того, что соответствующий структурный фрагмент в молекуле отсутствует, однако, наличие полосы еще не свидетельствует, что в молекуле имеется данная группа;

- для рассматриваемой группы следует найти все её характеристические спектральные полосы;
- в первую очередь необходимо исследовать полосы в тех областях спектра, где их мало;
- достоверное отнесение структуры возможно лишь тогда, когда все характеристические полосы проидентифицированы и имеется спектр аналогичного построенного соединения для сравнения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Рассмотрим общую схему расшифровки ИК-спектров на примере спектра неизвестного вещества, представленного на рисунке 7.7.

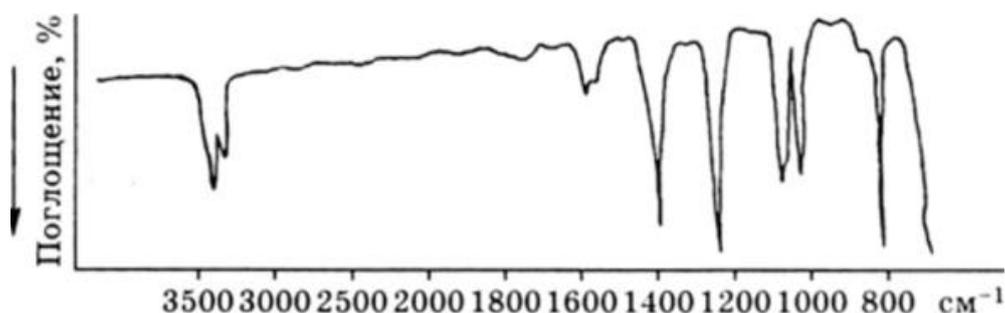


Рисунок 7.7. ИК-спектр вещества 1

Интерпретацию ИК-спектра целесообразно начинать с его коротковолновой части ($> 1500 \text{ см}^{-1}$), где располагается большинство важных характеристических полос поглощения. В качестве исходной точки для первичной оценки можно использовать группу полос валентных колебаний СН-связей на участке от 2800 до 3000 см^{-1} . Далее следует рассмотреть участок $3000\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$. Здесь могут быть полосы валентных колебаний водорода, связанного с sp^2 -углеродными атомами во фрагментах $=\text{CH}$ и $=\text{CH}_2$. В крайнем высокочастотном участке $3100\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$ могут находиться полосы валентных колебаний гидроксила, первичных и вторичных аминогрупп, а также ацетиленовых связей (3300 см^{-1}). Полосы группировок ОН и NH обычно

интенсивны, причем их контур зависит от участия этих фрагментов в водородных связях. Возникновение пробных водородных связей приводит к сильному смещению максимумов поглощения в сторону меньших частот (вправо) и увеличению ширины полос. На участке 2500-2800 см^{-1} следует искать полосу валентных колебаний альдегидного водорода (2700 см^{-1}). Участок 2000-2500 см^{-1} имеет большое значение для определения присутствия в исследуемом веществе тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$. Полосы валентных колебаний этих групп могут быть довольно слабыми. Наибольшее число важных функциональных групп поглощают в области 1500-2000 см^{-1} . Здесь обнаруживаются карбонильные соединения и их азотистые аналоги, все производные карбоновых кислот. Здесь же располагаются сильные полосы колебаний нитрогрупп. Частоты характеристических колебаний карбонильной группы в спектрах проявляются интенсивной полосой поглощения в области приблизительно от 1650 до 1800 см^{-1} .

Частоты характеристических колебаний с участием атома водорода представлены в таблице 1, с участием тройных и алленовых связей – в таблице 2, с участием двойных связей и ароматических колец – в таблице 3, с участием одинарных связей – в таблице 4.

Важнейшей особенностью спектра, представленного на рисунке 1, является отсутствие полос валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в области 2800-3000 см^{-1} и, следовательно, вещество вообще не содержит алкильных радикалов.

Две довольно интенсивные узкие полосы 3070 и 3110 см^{-1} по своему положению и контуру должны быть приписаны валентным колебаниям водорода при ароматических кольцах или двойных связях. Никаких других полос валентных колебаний водорода в спектре нет, так что, безусловно, отсутствуют такие функциональные группы, как OH , COOH , NH . Отсутствуют также тройные связи, но в области двойных связей имеются две не полностью разрешенные полосы 1550 и 1580 см^{-1} , которые можно приписать ароматическим кольцам или полиенам (множественным двойным связям). В

пользу ароматических структур свидетельствует и наличие нескольких слабых полос в области 1650-2000 cm^{-1} .

Суммируя полученную информацию, можно утверждать, что речь идет, скорее всего, об ароматической структуре без алкильных цепей и водородсодержащих функциональных групп.

Пользуясь сведениями таблиц, приведенных в приложении 3, провести интерпретацию ИК-спектров органических веществ, представленных на рисунках 7.8 и 7.9.

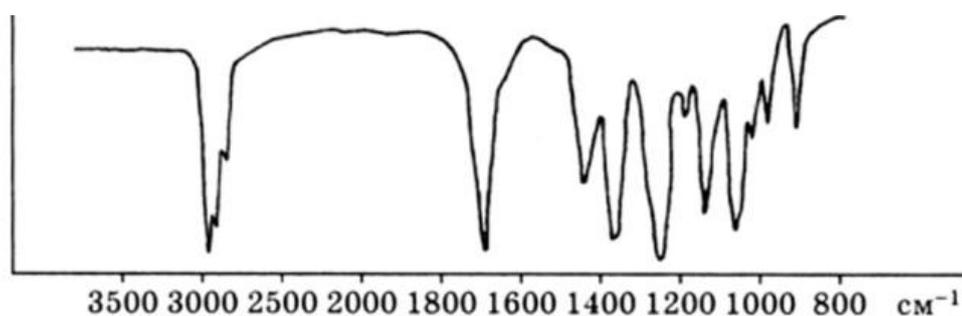


Рисунок 7.8. ИК-спектр вещества 2

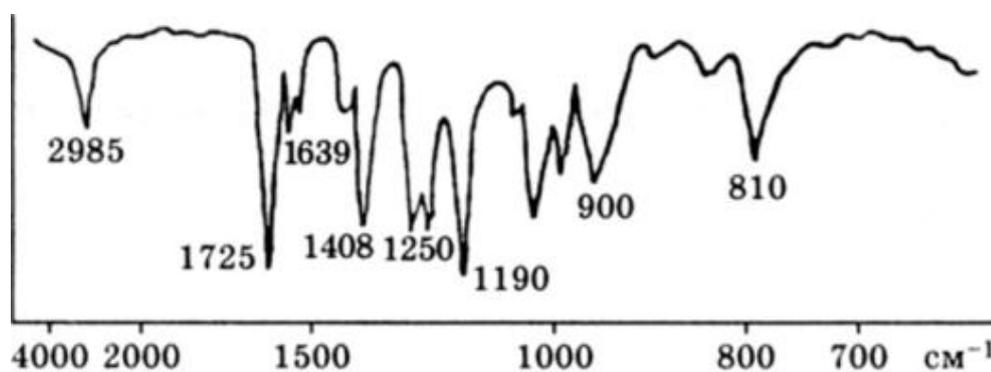


Рисунок 7.9. ИК-спектр вещества 3

ТЕМА 8. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

8.1. Основные термины и определения

Под *радиоактивностью* понимают самопроизвольное превращение неустойчивых изотопов одного химического элемента в изотоп другого

химического элемента, сопровождающийся испусканием элементарных частиц или ядер.

Изотопы – атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, но разное количество нейтронов.

Радиоактивность, наблюдающаяся в изотопах, находящихся в природе, называется *естественной*. Радиоактивность, наблюдающаяся в изотопах, полученных искусственным путем, является *искусственной*.

Ионизирующее излучение – излучение, которое создается при радиоактивном распаде, ядерных превращениях, торможении заряженных частиц в веществе и образует при взаимодействии со средой ионы разных знаков.

Источник ионизирующего излучения – устройство или радиоактивное вещество, испускающее или способное испускать ионизирующее излучение.

Естественный радиационный фон – доза излучения, создаваемая космическим излучением и излучением природных радионуклидов, естественно распределенных в земле, воде, воздухе, других элементах биосферы, пищевых продуктах и организме человека.

Загрязнение радиоактивное – присутствие радиоактивных веществ на поверхности, внутри материала, в воздухе, в теле человека или в другом месте в количестве, превышающем уровни, принятые в установленном порядке.

Медицинское облучение – облучение граждан (пациентов) при медицинском обследовании и лечении.

Дезактивация – удаление или снижение радиоактивного загрязнения с какой-либо поверхности или из какой-либо среды.

Активность (A) - мера радиоактивности какого-либо количества радионуклида, характеризующая число распадов в единицу времени:

$$A = dN/d \quad (8.1),$$

где dN - ожидаемое число ядерных превращений (распадов) из данного энергетического состояния, происходящих за промежуток времени dt . Единица активности в СИ – беккерель (Бк); 1 Бк – активность радионуклида в источнике,

в котором за 1 с происходит 1 акт распада (размерность обратная секунда s^{-1}).
Внесистемная единица активности кюри (Ku) составляет $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк.

Активность удельная (объемная, молярная, поверхностная) – отношение активности A радионуклида в веществе к массе m (объему V) вещества:

$$A_m = A/m \text{ (8.2); } A_V = A/V \text{ (8.3); } A_n = A/n \text{ (8.4); } A_S = A/S \text{ (8.5).}$$

Единица удельной активности (A_m) – беккерель на килограмм, Бк/кг.
Объемная активность (A_V) измеряется в беккерель на метр кубический, Бк/м³.
Единица молярной активности (A_n) – Бк/моль, а поверхностной активности (A_S) – Бк/м².

Доза (D) – величина энергии ионизирующего излучения, используемая для оценки его воздействия на любые вещества и живые организмы.

Доза поглощенная:

$$D_{\text{погл}} = dE/dm \text{ (8.6),}$$

где dE – энергия, поглощенная веществом; dm – масса вещества. Единица $D_{\text{погл}}$ в СИ – грэй (Гр); 1 Гр соответствует поглощению 1 Дж излучения 1 кг вещества (Дж/кг). Внесистемная единица – рад (1 рад = 10^{-2} Гр).

Эквивалентная доза:

$$D_{\text{экв}} = K \cdot D_{\text{погл}} \text{ (8.7),}$$

где K – так называемый коэффициент качества излучения (безразмерная величина). Единица $D_{\text{экв}}$ в СИ – зиверт (Зв); внесистемная единица – бэр (1 бэр = 10^{-2} Зв).

Для K на практике обычно принимают следующие усредненные значения:

1 – для моноэнергетических электронов, позитронов, β -частиц, γ -квантов и рентгеновского излучения;

3 – для нейтронов с энергией >20 кэВ;

10 – для протонов с энергией >20 кэВ и нейтронов с энергией от 0,1 до 10 МэВ;

20 – для α -частиц с энергией >10 МэВ и тяжелых ядер отдачи.

Мощность дозы – отношение приращения дозы, поглощенной $D_{\text{погл}}$ за единичный интервал времени, к этому интервалу. Мощность дозы выражают в Гр/с.

Распад большого количества ядер любого изотопа подчиняется статистическому закону, в котором учитывается, что распад данного ядра является случайным событием, имеющим определенную вероятность. Вероятность распада ядра, равную доле ядер, распавшихся за единицу времени принято называть постоянной радиоактивного распада:

$$\lambda = dN/dt \quad (8.8),$$

где N – число радиоактивных ядер, распавшихся в момент времени t .

Закон радиоактивного распада:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (8.9).$$

Число ядер, распадающихся за период времени dt , пропорционально начальному количеству ядер N_0 .

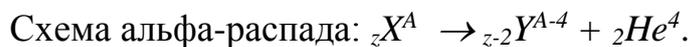
Период полураспада ($T_{1/2}$) – мера скорости радиоактивного распада вещества – время, которое требуется для того, чтобы радиоактивность вещества уменьшилась наполовину, или время, которое требуется для того, чтобы распалась половина ядер в веществе.

8.2. Формы ионизирующего излучения

Имеются четыре формы ионизирующего излучения: альфа-частицы, бета-частицы, гамма-лучи и, косвенно, нейтроны. Все они обладают достаточной энергией, чтобы ионизировать атомы, другими словами, отделить от атома один или более электронов.

Альфа-распад – вид самопроизвольного радиоактивного превращения тяжелых атомных ядер, который сопровождается испусканием альфа-частиц из ядра. В результате альфа-распада исходный элемент смещается на два номера к началу периодической системы Менделеева. Альфа-частица состоит из двух протонов и двух нейтронов и эквивалентна ядру атома гелия. Альфа-частицы легко ионизируют материал, с которым приходят в соприкосновение, и

передают энергию электронам этого материала. В воздухе альфа-частица может перемещаться на расстояние до нескольких миллиметров, но в общем случае при увеличении плотности среды это расстояние снижается. Например, альфа-частицы не проникают через внешний слой кожи человека, но при вдыхании они могут повредить ткани легкого.



Бета-частица – это электрон или позитрон, и она намного легче, чем альфа-частица. Поэтому, чтобы потерять энергию, ей потребуется переместиться на большее расстояние, чем альфа-частице. В воздухе бета-частица со средней энергией перемещается приблизительно на метр, а в тканях тела - на один миллиметр.

β-распад – это три типа ядерных превращений:

1. β -электронный;
2. β^+ -позитронный;
3. *k*-захват или электронный захват.

Первые 2 типа состоят в том, что ядро испускает электрон или антинейтрино при β , позитрон и нейтрино при β^+ . Можно охарактеризовать данные распады превращением одного нейтрона в протон и наоборот:



k-захват – превращение одного из протонов ядра в нейтрон. При таком превращении исчезает один из ближайших к ядру электрон *k*-слоя. Протон превращаясь в нейтрон как бы захватывает электрон. Особенность распада – вылет из ядра одной частицы – нейтрино:



Гамма-излучение – электромагнитное излучение, принадлежащее наиболее высокочастотной (коротковолновой) части спектра электромагнитных волн (т.е. испускание коротковолнового электромагнитного излучения).

Гамма-излучение может также возникать при торможении быстрых заряженных частиц в среде (тормозное гамма-излучение) или при их движении в сильных магнитных полях (синхротронное излучение). Источниками гамма-излучения являются также процессы в космическом пространстве.

Гамма-излучение ядер испускается при переходах ядра из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией; энергия испускаемого гамма-кванта с точностью до незначительной энергии отдачи ядра равна разности энергий этих состояний (уровней) ядра. Энергия ядерного гамма-излучения обычно лежит в интервале от нескольких кэВ до нескольких МэВ и спектр этого излучения линейчатый, т. е. состоит из ряда дискретных линий.

Радиоактивный элемент может испускать гамма-лучи дискретными пучками или квантами, называемыми *фотонами*. Гамма-лучи могут проникать глубже, чем альфа- и бета-частицы. Фотон гамма-лучей с высокой энергией может проходить сквозь человека, совершенно не взаимодействуя с тканями тела. При взаимодействии с тканями тела гамма-лучи ионизируют атомы. Понятие «рентгеновские лучи» также часто используется для обозначения гамма-лучей, испускаемых в процессе радиоактивного распада, которые приходятся на нижнюю часть энергетического спектра электромагнитного излучения, испускаемого в результате радиоактивного распада. Первоначально термин «гамма-излучение» относился к тому типу излучения радиоактивных ядер, который не отклонялся при прохождении через магнитное поле, в отличие от альфа- и бета-излучений.

Гамма-излучение используется в технике (например, дефектоскопия), радиационной химии (для инициирования химических превращений, например, при полимеризации), сельском хозяйстве и пищевой промышленности (мутации для генерации хозяйственно-полезных форм, стерилизация продуктов), в медицине (стерилизация помещений, предметов, лучевая терапия) и др.

Нейтроны – это нейтральные частицы, которые не обладают электрическим зарядом. В отличие от альфа- и бета-частиц, они не

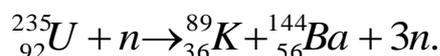
взаимодействуют с электронами и не вызывают непосредственно ионизацию. Однако нейтроны разными путями могут ионизировать косвенно: упругие столкновения, неупругое рассеяние, реакции захвата или процессы расщепления. Эти процессы в различной степени приводят к испусканию гамма-лучей, бета-радиации и, в случае расщепления, большего количества нейтронов.

8.3. Виды ядерных превращений

Спонтанное деление – самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (реже на три, четыре) ядра атомов элементов, находящихся в середине периодической системы. Спонтанное деление сопровождается излучением нейтронов. Спонтанному делению подвергаются ядра атомов урана, тория и др.

Ядерная реакция – взаимодействие элементарных частиц (нейтронов, протонов, α -частиц и т.д.) с ядрами химических элементов.

Процесс распада ядер при бомбардировке урана-235 нейтронами сопровождается выделением множества различных элементов и частиц. Одну из возможных реакций описывает следующее уравнение:

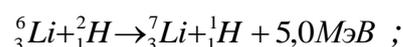
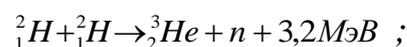
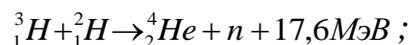


Реакция сопровождается выделением огромного количества энергии. По количеству выделяемой энергии 1 кг урана эквивалентен 2 млн. кг угля.

Один нейтрон, попавший в массу радиоактивного элемента, вызывает появление 2-3 нейтронов, которые в свою очередь приводят к новым ядерным реакциям. Лавинообразный процесс деления тяжелых ядер называется *цепной ядерной реакцией*.

Количество нейтронов, способных продолжать ядерную реакцию, можно регулировать введением в реакционный объем стержней, поглощающих нейтроны. При этом ядерная реакция становится управляемой. Управляемую ядерную реакцию используют для получения электроэнергии на атомных станциях.

Ядерная энергия может освобождаться не только при делении тяжелых, но и при слиянии легких ядер. Реакции слияния легких ядер, происходящие при высоких температурах, составляющих миллионы градусов, называются *термоядерными реакциями*. Примеры таких реакций:



Осуществление управляемой термоядерной реакции обеспечит человечество практически неограниченным источником энергии.

8.4. Приборы для регистрации ионизирующих излучений

Все приборы классифицируются по ГОСТ 27451-87 следующим образом:

по первым буквам

Д – дозиметрические;

Р – радиометрические;

С – спектрометрические.

Вторая буква указывает вид контроля:

РК – радиометр комбинированный;

РЗ – радиометрии для определения загрязнения;

СЭ – спектрометр распределения по энергиям.

Третья буква обозначает вид излучения:

А – альфа,

Б – бета,

Г – гамма,

Н – нейтроны,

Т – тяжелые частицы.

Дозиметры – приборы, предназначенные для получения информации об экспозиционной дозе или об энергии, переносимой ионизирующим излучением, или переданной им объектом, находящимся в поле его действия.

Радиометры – приборы, предназначенные для получения информации об активности нуклидов, плотности потока и (или) потока ионизирующих частиц или фотонов.

Спектрометры – приборы, предназначенные для получения информации о спектре распределения ионизирующего излучения по одному и более параметрам, характеризующим источники поля ионизирующего излучения.

Измерительно-сигнальные приборы – приборы, имеющие устройство для подачи звука, измерения цвета.

Комбинированные приборы – приборы, позволяющие измерять комбинированное излучение (α , β , γ).

По метрологическим характеристикам приборы подразделяются на:

- образцовые (отн. погрешность измерения не более 2%);
- рабочие (отн. погрешность измерения от 5 до 30%);
- индикаторы для оценки уровня излучения (относительная погрешность измерения 50% и более).

Приборы, применяемые для регистрации ионизирующих излучений:

1. устройство, которое регистрирует факт пролета ионизирующей частицы или гамма-кванта (некоторые позволяют судить и о энергии этой частицы). К ним относятся ионизационные камеры и счетчики, газоразрядные счетчики, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы, черенковские детекторы и т.д.

2. трековые приборы, позволяющие наблюдать трек частицы.

Методы регистрации радиоактивных излучений можно разделить на несколько типов в зависимости от эффекта взаимодействия излучения с веществом, который они используют:

- *ионизационные* методы основаны на ионизирующем действии излучения;

- *сцинтилляционные* – на люминесценции некоторых веществ под действием излучения;
- *радиографические* – на химическом действии некоторых веществ на фотоэмульсии.

Ионизационные методы регистрации радиоактивных излучений.

Счетчики Гейгера-Мюллера – это газоразрядные детекторы частиц, предназначенные для регистрации и изучения различных видов ионизирующего излучения. Их действие основано на возникновении в счетчике самостоятельного газового разряда при попадании заряженной частицы в его рабочий объем (рис. 8.1). Счетчики заполняются инертным газом (аргоном, гелием). Электроды счетчика находятся под напряжением порядка 250-1000 В. Величина рабочего напряжения зависит от конструкции счетчика и состава заполняющей его газовой смеси. Корпус изготавливается из алюминия, нержавеющей стали или стекла, на которые осаждается слой какого-нибудь металла, например, меди.

Первичные электроны, входящие в состав регистрируемого излучения, а также вторичные, выбитые излучением из боковой стенки или атомов газа, ускоряются электрическим полем и устремляются к аноду. Проходя через газ, они вызывают ионизацию и возбуждение встречающихся на их пути атомов. Освобождающиеся при этом дополнительные электроны, ускоряясь электрическим полем, также движутся к аноду, производя ионизацию новых атомов. Образующиеся положительные ионы движутся к катоду.

Таким образом, попадание в счетчик ионизирующей частицы (электрона, позитрона, α -частицы, γ -кванта, нейтрона и т.д.) с энергией, достаточной для образования хотя бы одной электронно-ионной пары, способны вызвать появление целой лавины электронов и положительных ионов. В результате в счетчике возникает самостоятельный газовый разряд.

По способу гашения самостоятельного газового разряда счетчики Гейгера-Мюллера (рис. 31) делятся на:

- *самогасящиеся*, в которых разряд прекращается под действием внутренних причин за время $\sim 10^{-7}$ с с момента возникновения;
- *несамогасящиеся*, возникший заряд горит до тех пор, пока не прекращается внешнее воздействие.

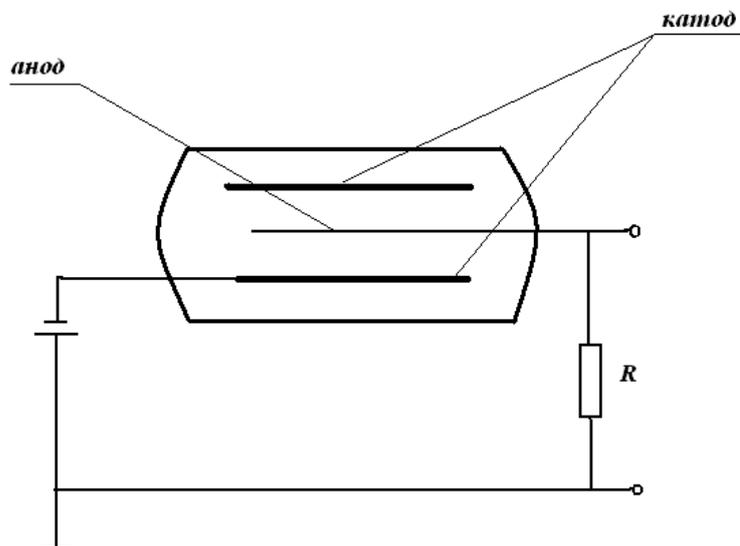


Рисунок 8.1. Схема счетчика Гейгера-Мюллера

Сцинтилляционные (люминесцентные) методы дозиметрии.

Люминесценция – направленное излучение, представляющее собой избыток энергии над тепловым излучением тела при данной температуре. На люминесцентное возникновение влияют вид воздействия и агрегатное состояние вещества.

В зависимости от типа источника энергии превращения в данном веществе в энергию люминесцентного излучения различают:

- фотолюминесценцию (возбуждение светом);
- радиофотолюминесценцию (вещество возбуждается источником излучения, а люминесценция инициируется световым потоком);
- термолюминесценцию (вначале облучается источником излучения, а затем нагревается);

- хемиллюминесценцию (инициируется за счет химической реакции).

При возникновении люминесценции под действием источника излучения выделяют три основные стадии (рис. 8.2):

1. поглощение энергии излучения и переход тела в неравновесное (возбужденное) состояние;
2. трансформация энергии и испускание света;
3. переход тела в равновесное состояние.

Время жизни возбужденного состояния $\sim 10^{-9}$ с. Время жизни триплетного возбужденного состояния $\sim 10^{-6}$ с.

Сцинтилляционные счетчики способны регистрировать α -, β -, γ -излучение, а также нейтроны.

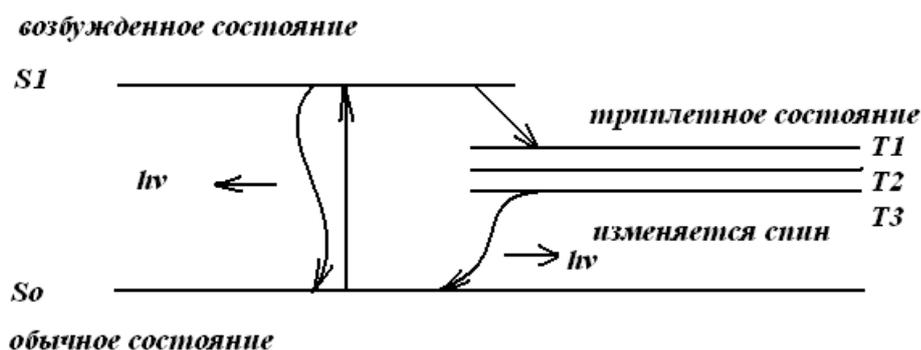


Рисунок 8.2. Основные стадии возникновения люминесценции

Их действие основано на том, что заряженная частица, пролетая через вещество, вызывает не только ионизацию атомов, но и переход в возбужденное состояние. При прохождении заряженной частицы через вещество примерно 30% энергии тратится на ионизацию и 70% – на возбуждение атомов. Возбужденные атомы возвращаются в основное состояние, испуская фотон. Вещества, которые испускают фотоны, называются люминофорами (*NaI*, *CsI*, *LiI(Eu)*, *ZnS(Ag)*, *CaS(Ag)* – неорганические кристаллы, активированные подходящими добавками).

В детекторах данного типа основным элементом является фотоумножитель, преобразующий вспышку света в электронный импульс (рис. 8.3).

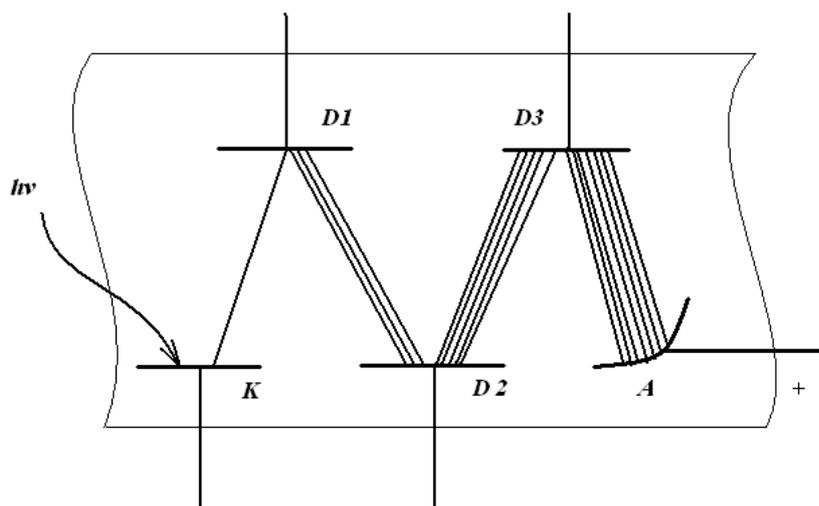


Рисунок 8.3. Схема фотоумножителя: K – основной катод; $D1$, $D2$, $D3$ – вспомогательные катоды (диноды); A – анод

Электроны, выбитые из K , $D1$, $D2$, $D3$ ускоряются электрическим полем и попадают на A . На последнем диноде появляется в 10^6 – 10^9 раз больше электронов (многократное усиление сигнала), чем было на катоде. Энергия света преобразуется в электрический сигнал.

Полупроводниковые детекторы.

Потенциал ионизации воздуха 35 эВ, а кремния 3,6 эВ (в 9 раз меньше). Следовательно, частица, попадая в кремний, образует в 9 раз больше «электрон - дыр» пар, чем в воздухе. В связи с этим, в качестве рабочего вещества для измерения мало интенсивных излучений удобно использовать полупроводники. Достоинство – высокая чувствительность, способность улавливать слабое радиоактивное излучение.

Принцип действия полупроводниковых детекторов аналогичен принципу действия ионизационных камер, только вместо газа между электродами находится полупроводник, в котором под действием ионизирующего излучения образуются носители зарядов. Полупроводники – широкий класс

веществ, характеризующихся значениями удельной электропроводности в пределах $(10^4 - 10^{-10}) \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, промежуточной между удельной электропроводностью металлов и диэлектриков.

Процессы, происходящие при ионизации кристаллического полупроводникового детектора, можно объяснить на основе зонной теории кристаллов, в соответствии с которой для электронов имеются энергетические зоны разрешенных и запрещенных значений. Принято называть *валентной зоной* нижнюю заполненную зону, в которой электроны находятся в связанном состоянии и свободно перемещаться не могут; *зоной проводимости* - верхнюю незаполненную зону, в которой электроны, покинувшие атом, могут свободно перемещаться. Эти зоны разделены энергетическим интервалом, называемым *запрещенной зоной*.

Результатом ионизации в полупроводнике является появление электронов в зоне проводимости и дырок (незаполненных вакансий) в валентной зоне в результате перехода электронов в зону проводимости.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №20

Тема: Измерение β -активности продовольственного сырья и пищевых продуктов с помощью комбинированного прибора РКС-107

Цель работы – ознакомиться с устройством и принципом действия комбинированного прибора РКС-107; измерить мощность эквивалентной дозы гамма-излучения; измерить плотность потока бета-излучения; измерить суммарную удельную активность радионуклидов.

ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

1. Назначение прибора

Прибор является профессиональным и предназначен для контроля радиационной обстановки на местности, в жилых и рабочих помещениях. Он

выполняет функции дозиметра и радиометра и обеспечивает возможность измерения:

- мощности эквивалентной дозы гамма-излучения;
- плотности потока бета-излучения с поверхности, загрязненной радионуклидами;
- суммарной удельной активности радионуклидов в водных растворах.

Прибор обеспечивает индикацию превышения мощности эквивалентной дозы гамма-излучения пороговых значений, равных 0,6 и 1,2 мкЗв/ч.

2. Технические характеристики

Диапазон измерений:

- мощности эквивалентной дозы гамма-излучения 0,1 - 999 мкЗв/ч.
- плотности потока бета-излучения с поверхности, загрязненной радионуклидами 1 - 999 1/(с·см²).
- суммарной удельной активности радионуклидов 2 - 9990 Бк/г.

Диапазон энергий регистрируемого гамма-излучения 0,0595 – 1,25 МэВ.

Диапазон энергий регистрируемой бета-излучения 0,3 – 2,2 МэВ.

Пределы допускаемых значений основных относительных погрешностей измерений:

- мощности эквивалентной дозы гамма-излучения
в поддиапазоне от 0.1 до 0.99 мкЗв/ч, ±30%
в поддиапазоне от 1 до 9.99 мкЗв /ч, ±30%
в поддиапазоне от 10 до 99.9 мкЗв/ч, ±25%
в поддиапазоне от 100 до 999 мкЗв /ч, ±20%
- плотности потока бета-излучения с поверхности
в поддиапазоне от 0.1 до 0.99 1/(с·см²), ±25%
в поддиапазоне от 1 до 9.99 1/(с·см²), ±25%
в поддиапазоне от 10 до 99.9 1/(с·см²), ±25 %
в поддиапазоне от 100 до 999 1/(с·см²), ±25%

- суммарной удельной активности радионуклидов
в поддиапазоне от 2 до 10 Бк/г, $\pm 35\%$
в поддиапазоне от 10 до 100 Бк/г, $\pm 35\%$
в поддиапазоне от 100 до 1000 Бк/г, $\pm 25\%$
- в поддиапазоне от 1000 до 9990 Бк/г основная погрешность измерения не нормируется.

Прибор работоспособен сразу после включения. Время одного измерения в начале диапазона измерений (первый поддиапазон) не превышает:

- при измерениях мощности эквивалентной дозы гамма-излучения (53 ± 1.2) с;
- при измерениях плотности потока бета-излучения с поверхности (37 ± 1.0) с;
- при измерениях суммарной удельной активности радионуклидов (240 ± 6.0) с.

Время измерения автоматически уменьшается с увеличением поддиапазона каждой из измеряемых величин. Время непрерывной работы прибора при естественном радиационном фоне не менее 8 ч.

Прибор эксплуатируется в условиях:

- температура окружающего воздуха от минус 10 до плюс 40 °С;
- относительная влажность воздуха при температуре плюс 35 °С не более 90%;
- атмосферное давление 70-106 кПа.

Пределы допускаемых значений дополнительных погрешностей прибора:

- при изменении температуры до крайних рабочих значений от температуры (20 ± 5) °С $\pm 20\%$;
- при изменении относительной влажности воздуха до 90% при температуре плюс 35 °С $\pm 10\%$.

Средняя наработка прибора до отказа не менее 4000 ч.

Средний срок службы не менее 10 лет.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Измерение мощности эквивалентной дозы гамма-излучения

Включите прибор, нажав кнопку ВКЛ. При каждом включении прибора раздается кратковременный звуковой сигнал, а на табло появляется информация в соответствии с рис. 8.4а. Указатель режима работы прибора при включении устанавливается в положение «мкЗв/ч».

Нажмите кнопку ПУСК. При каждом нажатии кнопки также раздается кратковременный звуковой сигнал, а на табло жидкокристаллического индикатора появляется точка (рис. 8.4б). Указатель режима работы начнет пульсировать, а прибор начнет регистрировать измеряемую величину, в данном случае величину мощности эквивалентной дозы внешнего гамма-излучения в микрозивертах в час.

В конце цикла измерения (через $(53 \pm 1,2)$ с) вновь раздается кратковременный звуковой сигнал, указатель режима прекратит пульсировать, а на табло отобразится результат измерения; на примере, приведенном на рис. 8.4в, он равен 0,12 мкЗв/ч.

При малых значениях мощности эквивалентной дозы для получения более точного результата измерения целесообразно снять несколько отсчетов показаний прибора, записать их и за измеренное значение принять их среднее арифметическое. При этом выключать и повторно включать прибор нет необходимости - после индикации результата измерения одного отсчета нужно лишь вновь нажать кнопку ПУСК и дождаться повторного результата измерения. Рекомендуется снимать и усреднять не менее пяти отсчетов показаний. Результаты представить в виде таблицы.

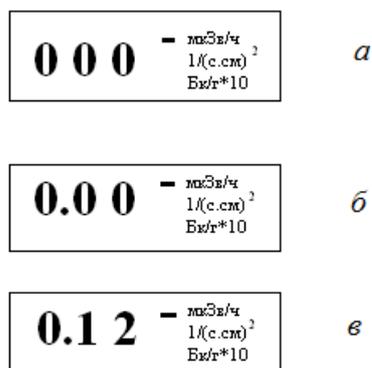


Рисунок 8.4. Вид табло при измерении мощности эквивалентной дозы гамма-излучения

2. Измерение плотности потока бета-излучения с поверхности, загрязненной радионуклидами

Включите прибор, нажав кнопку ВКЛ.

Нажимая кнопку РЕЖИМ, установите указатель режима работы прибора в положение «1/ (с·см²)» (рис. 8.5а).

Расположив прибор относительно исследуемой поверхности на расстоянии не менее 150 см, нажмите кнопку ПУСК.

В конце цикла измерения, через (37±1,0) с, раздается кратковременный звуковой сигнал, указатель режима прекратит пульсировать, а на табло отобразится результат измерения: снимите отсчет фонового показания прибора (на примере, приведенном на рис. 8.5б, он равен 0.09 1/(с·см²)). Запишите результат.

Повторите измерения не менее пяти раз и найдите среднее арифметическое отсчетов показаний (φ_{β}) в бета-частицах в секунду с квадратного сантиметра.

Выключите прибор, нажав кнопку ВЫКЛ.

Снимите заднюю крышку-фильтр и поднесите прибор к исследуемой поверхности на расстояние не более 1 см от нее. Включите прибор кнопкой ВКЛ, кнопкой РЕЖИМ установите режим «1/ (с·см²)», затем нажмите кнопку

ПУСК. Снимите отсчет показания прибора (на примере, приведенном на рис. 8.5в, он равен 0,24 1/(с·см²)). Запишите результат.

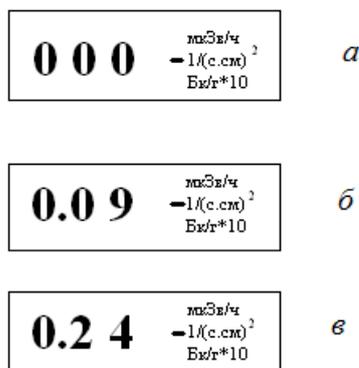


Рисунок 8.5. Вид табло при измерении плотности потока бета-излучения с поверхности, загрязненной радионуклидами

При малых значениях измеряемой величины плотности потока излучения с поверхности рекомендуется снимать не менее пяти отсчетов показаний и находить их среднее арифметическое (φ_n).

Определите загрязненность поверхности бета-излучающими радионуклидами, характеризующуюся величиной плотности потока бета-частиц с поверхности (φ) по формуле):

$$\varphi = \varphi_n - \varphi_{\phi},$$

где φ_n – измеренное значение плотности потока излучения с поверхности;
 φ_{ϕ} – фоновое показание прибора в бета-частицах и секунду с квадратного сантиметра.

В примере, показанном на рис. 35, измеренное значение плотности потока равно:

$$\varphi = 0,24 - 0,09 = 0,15 \text{ (1/(с·см}^2\text{))}.$$

Выключите прибор кнопкой ВЫКЛ. Установите крышку-фильтр на место.

3. Измерение суммарной удельной активности радионуклидов в водных растворах

Снимите заднюю крышку-фильтр. Заполните измерительную кювету (половину упаковки прибора) заведомо чистой в радиационном отношении водой до метки-бортика внутри кюветы. Установите прибор на кювету, как это показано на рис. 8.6.

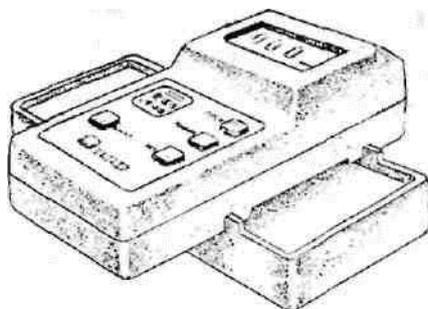


Рисунок 8.6. Схема расположения прибора при измерении удельной активности радионуклидов в водных растворах

Включите прибор кнопкой ВКЛ. Нажимая дважды кнопку РЕЖИМ, установите указатель режима работы прибора в положение «Бк/г·10» (рис. 8.7а).

Нажмите кнопку ПУСК. После звукового сигнала окончания цикла измерения, через $(240 \pm 6,0)$ с, снимите отсчет фонового показания прибора. На примере, показанном на рисунке 8.7б, он равен 0,51 Бк/г·10. Запишите результат.

Повторите измерения не менее пяти раз, найдите среднее арифметическое отсчетов показаний, умножьте результат на 10, получив результат измерения фоновых показаний (A_{ϕ}) в беккерелях на грамм, и запишите его. Выключите прибор и снимите его с кюветы.

Вылейте воду из кюветы, просушите ее и заполните исследуемым водным раствором до той же метки.

Вновь установите прибор на кювету, включите прибор кнопкой ВКЛ. Нажимая дважды кнопку РЕЖИМ, установите указатель режима работы прибора в положение «Бк/г·10». Нажмите кнопку ПУСК. После звукового сигнала окончания цикла измерения, через $(240 \pm 6,0)$ с, после нажатия кнопки

снимите отсчет фонового показания прибора. На примере, показанном на рис. 8.7*в*, он равен 0.94 Бк/г·10. Запишите результат.

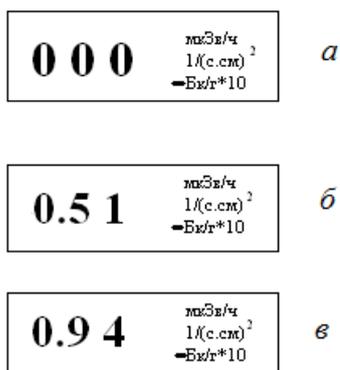


Рисунок 8.7. Вид табло при измерении суммарной удельной активности радионуклидов в водных растворах

При малых значениях удельной активности радионуклидов рекомендуется снимать не менее пяти отсчетов показаний, находить их среднее арифметическое и умножать его на 10. Получается результат измерения (A_u) в беккерелях на грамм.

Рассчитайте величину удельной активности радионуклидов в водном растворе (A) в беккерелях на грамм:

$$A = (A_u - A\phi)$$

В примере, показанном на рис. 37, измеренное значение активности равно:

$$A = 9.4 - 5.1 = 4.3 \text{ (Бк /г)},$$

$$A = 4.3 \cdot 1000 = 4300 \text{ (Бк/кг)}.$$

Снимите прибор с кюветы, выключи его и установите крышку-фильтр на прежнее место. Вылейте анализируемый водный раствор, просушите кювету, при необходимости произведите дезактивацию кюветы с применением синтетических моющих средств.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №21

Тема: Измерение удельной (объемной) активности цезия-137 и калия-40 в объектах окружающей среды

Цель работы – ознакомиться с устройством и принципом действия гамма-радиометра РУГ 91 М; изучить методику определения удельной (объемной) активности Cs^{137} и K^{40} в различных объектах.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Цезий (Cs) – щелочной металл 1 группы Периодической системы Д.И. Менделеева. В крайне незначительном количестве он содержится во всех внешних средах. Его содержание в земной коре – $3,7 \cdot 10^{-4}$ %, почве – $5 \cdot 10^{-5}$ %, живой фитомассе – $6 \cdot 10^{-6}$ %.

Радиоактивные выпадения радиоизотопов цезия на сушу при испытаниях ядерного оружия и выбросов радиохимические заводы явились наиболее значимым источником загрязнения внешней среды и радиационного воздействия на человека. Из радиоизотопов цезия наибольшее значение имеет ^{137}Cs , характеризующийся большим выходом в реакциях деления и обладающий высокой миграционной способностью и токсичностью, мало зависящей от пути поступления нуклида в организм.

Цезий-137 – смешанный бета-гамма-излучатель. Период полураспада составляет ($T_{1/2} = 30,2$ года). Его дочерний радионуклид ^{137}Ba имеет период полураспада 2,55 мин и испускает при распаде гамма-кванты с энергией 661,6 кэВ.

Радиоактивный цезий, выпавший на поверхность Земли, перемешивается под влиянием природных факторов в горизонтальном и вертикальном направлениях. Горизонтальная миграция обусловлена ветровой эрозией почв и атмосферными осадками, а вертикальная — фильтрационными токами воды,

почвенной деятельностью животных и микроорганизмов, выносом из корнеобитаемого слоя растениями, сельскохозяйственной деятельностью человека и др.

Начальным звеном большинства пищевых цепочек являются растения. Радионуклиды могут попасть на растения (листья, стебли, плоды) непосредственно в момент радиоактивных выпадений, через корневую систему из почвы и с загрязнённой водой при использовании ее для орошения. Уровни поверхностного загрязнения растений определяются их морфологическими особенностями и физико-химическими особенностями выпадающих аэрозолей. По степени задержки растения можно расположить в ряд: капуста > свекла > картофель > пшеница > естественная травянистая растительность.

Усвоение из загрязнённой почвы зависит от особенностей растений и вида почвы.

Радиоактивный цезий, поступая во внешнюю среду, как основной дозообразующий радионуклид, становится источником хронического внешнего и внутреннего облучения населения. В организм человека цезий поступает в основном с продуктами питания.

В обмене радиоактивного цезия много общего с обменом калия. Всосавшийся нуклид в основном накапливается в мышечной ткани (80 %), скелете (10 %), остальные 10 % относительно равномерно распределяются в других органах и тканях. У беременных женщин радиоцезий проникает через плаценту в плод. Ребенку цезий может поступать с грудным молоком матери.

Следует отметить, что процессы обмена радиоактивного цезия зависят от многих факторов: физиологического состояния организма, возраста, характера питания, питьевого режима, обеспеченности организма калием, др.

Калий (*K*) – химический элемент 1 группы Периодической системы, относится к щелочным элементам. Содержание калия в земной коре 2,41% по массе, калий входит в первую десятку наиболее распространенных в земной коре элементов. В морской воде содержится около 0,04% калия.

Калий – один из важнейших биогенных элементов, постоянно

присутствующий во всех клетках всех организмов. Ионы калия участвуют в работе ионных каналов и регуляции проницаемости биологических мембран, в генерации и проведении нервного импульса, в регуляции деятельности сердца и других мышц, в различных процессах обмена веществ. В среднем организм человека (масса тела 70 кг) содержит около 140 г калия. Поэтому для нормальной жизнедеятельности с пищей в организм должно поступать 2-3 г калия в сутки. Богаты калием такие продукты, как изюм, курага, горох и другие.

Калий является необходимым элементом роста растений. При недостатке калия растения медленнее растут, их листья желтеют и буреют по краям, стебель становится тонким и непрочным, а семена теряют всхожесть. Плоды такого растения – это особенно заметно на фруктах – будут менее сладкими. Недостаток калия возмещают удобрениями.

Состоит из двух стабильных изотопов K^{39} (93,1%) и K^{41} (6,9%), а также радиоактивного изотопа K^{40} (0,01%), который вносит основной вклад во внутреннюю радиационную дозу, получаемую человеком за время его жизни. Период его полураспада составляет $\sim 10^9$ лет. При бета-распаде калия-40 (89 %) образуется стабильный кальций-40, а при распаде по типу электронного захвата (12%) образуется инертный газ аргон-40. Калий-40 – естественный источник внешнего и внутреннего облучения человека и животных.

ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Гамма-радиометр РУГ 91М (рис. 8.8) предназначен для измерения удельной (объемной) активности Cs^{137} и K^{40} в пищевой продукции, а также удельной эффективной активности естественных радионуклидов в строительных материалах.

Принцип действия гамма-радиометра основан на анализе амплитудного распределения световых импульсов, возникающих в сцинтилляционном детекторе при попадании в него гамма-квантов. Режим работы задается с

помощью 14 кнопок, расположенных на передней панели радиометра, а результаты измерения индицируются на расположенных там же двух 14-разрядных, 7-сегментных жидкокристаллических индикаторах.

Исследуемый образец (5) помещается в специальную кювету (сосуд Маринелли объемом 0,5л 6). Кювета с пробой устанавливается в свинцовый защитный экран 7, уменьшающий влияние внешнего фонового излучения и закрывается сверху крышкой 4.

Световые вспышки, возникающие в сцинтиляторе 2, через световод 3 попадают на фотокатод фотоэлектронного умножителя 8 и преобразуются в электрические импульсы, которые после усиления поступают на аналого-цифровой преобразователь (АЦП). АЦП осуществляет сортировку импульсов по 256 амплитудным каналам, измеряя их амплитудное распределение. Устройство обработки анализирует амплитудные распределения и вычисляет активность радионуклидов Cs^{137} , K^{40} , Ra^{226} , Th^{232} . Устройство индикации и управления задает режимы работы гамма-радиометра и индицирует на табло результаты измерения.

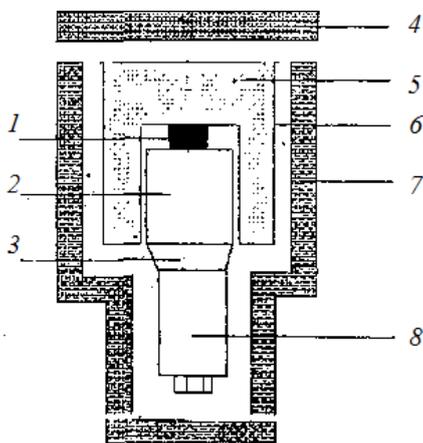


Рисунок 8.8. Схема гамма-радиометра: 1 – тензодатчик; 2 – сцинтилятор $CsI(Tl)$; 3 – световод; 4 – защитная свинцовая крышка; 5 – исследуемая проба; 6 – сосуд Маринелли; 7 – защитный свинцовый экран; 8 – фотоэлектронный умножитель

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Задание режимов работы гамма-радиометра выполняется только в строго определенной последовательности нажатия клавиш. При ее нарушении срабатывает система блокировки. Мигание индикаторов над клавишами подсказывает оператору последовательность включения режимов работы прибора. Попытка включения оператором недопустимых режимов прибором игнорируются.

Каждое нажатие клавиши, воспринятое прибором, подтверждается звуковым сигналом. Прекращение измерений возможно только посредством нажатия клавиши Reset (СБРОС) или выключением прибора из сети. В режиме измерения гамма-радиометр на нажатие клавиш не реагирует.

1. Измерение фона

При измерении фона заполните сосуд Маринелли дистиллированной водой, установите его внутрь прибора и закройте крышку. В случае необходимости измерения удельной активности сухих проб (например, сено, опилки, сухие грибы и т.д.) измерение фона осуществляется с пустым сосудом Маринелли. После включения прибора в сеть на передней панели горит индикатор над клавишей Background (ФОН), мигают индикаторы над клавишами задания времени измерения «Time, min». В индикаторных окнах высвечиваются нули. Время измерения задается клавишами «Time, min» и индицируется в секундах в правом окне. По каждому нажатию одной из указанных клавиш соответствующее время, выраженное в секундах, добавляется к уже заданному времени измерения. Время измерения может быть задано в диапазоне от 2 мин (120 с) до 150 мин (9000 с) с шагом 2, 10 или 20 мин. Для измерения фона необходимо нажать клавишу Background. После этого загорится соответствующий индикатор и прозвучит короткий звуковой сигнал. В левом окне индикаторной панели высветится заданное время измерения фона в секундах, а в правом начнется обратный отсчет текущего времени измерения. По окончании измерения фона прозвучит

длительный звуковой сигнал. В индикаторных окнах появится информация об интегральных характеристиках фона: в левом окне - время накопления фона в секундах, а в правом - средняя интегральная скорость счета фона в имп/с.

2. Автоматическая калибровка гамма-радиометра

Автокалибровка осуществляется с помощью калибровочного образца, представляющий собой сосуд Маринелли, заполненный калийной солью *KCl*. Источником реперного сигнала для автокалибровки является содержащийся в этой соли изотоп калия естественного происхождения *K-40*. Суть автокалибровки заключается в том, что производится сравнение энергетического спектра образца, измеренного при автокалибровке, со спектром, хранящимся в памяти прибора и измеренном при начальной калибровке гамма-радиометра изготовителем. По результатам сравнения этих спектров производится автоматическая корректировка энергетической шкалы прибора.

Автокалибровку проводят при измеренном фоне. Сигналом готовности прибора к автокалибровке служит мигание индикаторов над клавишами *Autocal* и *On*. Установите сосуд Маринелли с калибровочным образцом в прибор и закройте защитную крышку. Нажмите клавишу *Autocal*. При этом загорается индикатор, соответствующий этой клавише, начинает мигать индикатор над клавишей *On*, а в индикаторных окнах появляется информация об автокалибровке. Нажмите клавишу *On*. В левом окне индицируется число, соответствующее требуемому условному положению линии спектра эталонного образца. Это число, хранящееся в памяти гамма-радиометра, обычно имеет значение, близкое к 200. В правом окне индицируется обратный отсчет времени измерения калибровочного образца. После окончания измерения калибровочного образца прозвучит звуковой сигнал, будут гореть индикатор над клавишей *Autocal*, мигать индикаторы над клавишами *Backgroud* и *On*: В индикаторных окнах появится информация о проведенной калибровке: в левом окне требуемое положение

пика калибровочного образца, а в правом - полученное в результате калибровочного измерения. Если в результате автокалибровки числа, высвеченные в окнах, совпадают либо отличаются не более, чем на 1-2 единицы, то это свидетельствует о том, что энергетическая шкала прибора сместилась незначительно, и проводить автокалибровку при последующих измерениях даже после выключения прибора из сети не обязательно. Если в результате автокалибровки числа, высвеченные в окнах, отличаются более чем на 2 единицы, то это свидетельствует о существенном смещении энергетической шкалы прибора и проведение измерений без предварительной автокалибровки гамма-радиометра недопустимо. В этом случае после попытки автокалибровки в правом окне индицируется мигающий нуль. Дальнейшая эксплуатация прибора допускается только после его перекалибровки специалистами фирмы-производителя.

3. Измерение активности пробы

3.1 Подготовка сосуда Маринелли

Произведите измерение фона с пустой кюветой; без кюветы. Если значение фона, измеренное с пустой кюветой, превышает значение фона, измеренное без кюветы, не более чем на 10-20%, то можно производить измерения. В противном случае необходима дезактивация кюветы. Повторить измерение фона.

3.2. Приготовление пробы

Подготовленные для контроля пробы должны быть однородны. Пищевые продукты предварительно подвергают обычной обработке, осуществляемой на первом этапе приготовления пищи. Клубни, корнеплоды, пищевую зелень, ягоды, фрукты, мясо промывают проточной водой. С капусты удаляют несъедобные листья. Рыбу моют и удаляют внутренности. С колбасных изделий и сыра снимают защитную оболочку. Твердые продукты измельчают с помощью ножа, мясорубки, кофемолки, терки либо вырезают пробу нужного размера по форме измерительной кюветы.

Определение удельных активностей ЕРН в неорганических сыпучих

строительных материалах (щебень, гравий, песок, цемент, гипс и др.) и строительных изделиях (плиты облицовочные, декоративные и другие изделия из природного камня, кирпич и камни стеновые), а также в отходах промышленного производства, используемых непосредственно в качестве строительных материалов или как сырье для их производства проводят на навесках, отобранных из представительной пробы. Представительную пробу массой от 2,5 до 10 кг получают путем измельчения изделий (кирпича, плит, околлов природного камня, полученных при производстве облицовочных материалов), отобранных при приемке партии согласно ТНПА.

Для определения удельных активностей ЕРН полученные представительные пробы высушивают до постоянной массы, затем заполняют пять контейнеров и контейнеры взвешивают. Контейнеры герметично закрывают, маркируют и выдерживают в комнатных условиях в течение времени, установленного методикой выполнения измерений для получения радиоактивного равновесия ЕРН. Затем контейнеры с навесками последовательно устанавливают в радиометр и проводят измерения в соответствии с методикой выполнения измерений.

Произведите взвешивание пустого сосуда Маринелли и заполненного сосуда с пробой. Ввод массы пробы в память прибора возможен только в том случае, если предварительно измерен фон. Прибор готов к введению массы непосредственно после измерения фона, после автокалибровки или в любой момент после нажатия клавиши Reset при условии ранее измеренного фона. Сигналом готовности прибора к введению массы служит мигание индикаторов над клавишами Autocal и On.

Нажмите мигающую клавишу On, после чего произойдет переход к процедуре введения в память прибора веса пустого сосуда Маринелли. При этом горит индикатор над клавишей Tare (+), мигает индикатор над клавишей Mass (-) и продолжает мигать индикатор над клавишей On. Вводимое значение массы тары будет высвечиваться в левом окне. В правом окне информация отсутствует. Если после выключения прибора из сети масса тары уже

вводилась, то в левом окне высвечивается последнее внесенное значение, в противном случае высвечивается начальное значение, равное нулю. Взвесьте пустой сосуд Маринелли и введите полученное значение в килограммах в память прибора с помощью клавиш Mass (-) и Tare (+). По каждому нажатию клавиши Tare (+) показания в левом окне будут возрастать на 0,005 кг, а при удержании клавиши в нажатом состоянии более 3 с будет происходить ускоренный набор показаний с шагом 0,01 кг. Аналогично производится уменьшение показаний с помощью клавиши Mass (-). Когда показания в левом окне будут соответствовать требуемым, необходимо нажать клавишу On. При этом набранное значение массы тары занесется в память прибора и произойдет переход к процедуре введения в память прибора массы кюветы с пробой. В левом окне устанавливается исходное значение массы пробы. При переходе к процедуре введения в память прибора массы кюветы с пробой горит индикатор Mass (-), мигают индикаторы над клавишами Tare (+) и On. Вводимое значение массы кюветы с пробой будет высвечиваться в левом окне. В правом окне информация отсутствует. Когда показания в левом окне будут соответствовать требуемым, необходимо нажать клавишу On. При этом набранное значение массы пробы занесется в память прибора и произойдет переход в режим измерения пробы. В окнах высветятся нули. При входе в режим измерения пробы загорается индикатор над клавишей On, мигают с него диоды над клавишами задания времени «Time min», а в окнах высвечиваются нули.

3.3. Определение удельной активности пробы

Перед измерением активности пробы должен быть измерен фон. Время измерения фона должно быть больше или равно времени измерения пробы. Время измерения задается в зависимости от предполагаемой интенсивности исследуемой пробы. Критерием выбора времени измерения служит полученное соотношение между активностью пробы и погрешностью ее определения. Для грубой оценки требуемого времени накопления пробы можно руководствоваться правилом: для уменьшения погрешности определения активности в n раз необходимо увеличивать время измерения в

n^2 раз. Задайте время измерения пробы клавишами «Time min». Его индикация в секундах осуществляется в правом окне. По каждому нажатию одной из указанных клавиш соответствующее время добавляется к уже заданному времени измерения. Набрав нужное время измерения, нажмите клавишу On. При этом загорится соответствующий индикатор. В левом окне будет высвечиваться заданное время измерения в секундах, а в правом - начнется обратный счет текущего времени измерения. По окончании накопления программа переходит к расчету изотопного состава пробы, активности пробы и статистической погрешности ее определения. Во время расчета в левом окне индицируется время измерения, в правом - нуль и горят индикаторы над клавишами «On», «Effective activity» и над блоком «Activity». По окончании расчета звучит мелодия и прибор переходит в режим индикации суммарной эффективной удельной активности пробы и погрешности ее определения. Удельная активность пробы индицируется в левом окне, а статистическая погрешность ее определения в правом. Значения удельной активности и статистической погрешности индицируются в Бк/кг. При этом горит индикатор над клавишей «Effective activity» и мигают индикаторы над клавишами «Activity» и «Reset». Для индикации содержания в пробе удельной активности каждого из изотопов: цезия-137, калия-40, радия-226 и тория-232 необходимо нажать соответствующую этому изотопу клавишу. На передней панели включится индикатор соответствующий определенному изотопу. Удельная активность индицируется в левом окне, а статистическая погрешность ее определения - в правом.

Сравнить полученные результаты с допустимыми значениями удельной активности и сделать вывод о возможности дальнейшего использования продукции.

ТЕМА 9. ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

9.1. Общая характеристика, назначение и виды органолептического анализа

Органолептика – это наука, изучающая свойства пищевых продуктов, их промышленных форм и ингредиентов, вызывающих сенсорную реакцию у человека; наука о сенсорных свойствах сред и ингредиентах и их измерении с помощью органов чувств человека, биологических объектов и искусственных систем. Органолептический анализ различают качественный и количественный.

Качественный органолептический анализ объекта используется для характеристики проявления его свойств без их количественной оценки.

Количественный органолептический анализ предназначен для количественной оценки силы выраженности свойств и основан на количественных характеристиках человека. Основное назначение количественного анализа – проверка соответствия продукции требованиям ТНПА, определение уровня качества продукции, определение безопасности и порчи продукции.

Основные виды органолептического анализа определяются совокупностью органов чувств (зрение, слух, вкус, обоняние, осязание, интуиция). В связи с этим, различают следующие виды органолептического анализа: *визуальный, обонятельный, вкусовой, осязательный*.

Визуальный метод анализа используется на первом этапе анализа, как неразрушающий метод контроля (80-90%).

Количественными характеристиками *вкусового анализа* являются порог ощущения, порог распознавания, порог различения, порог насыщения. Интенсивность вкуса выражается в баллах. *Адаптация* – время, в течение которого начинает снижаться вкусовая чувствительность.

Осязание – восприятие текстуры, формы, размеров, массы, консистенции, давления, температуры. Существует три вида тактильных

рецепторов: 1 – реагируют на касание (неустойчивую деформацию), 2 – реагируют на давление (статическую деформацию), 3 – реагируют на вибрацию (пульсирующую деформацию).

Текстура – макроструктура объекта (твердая, волокнистая, клейкая, хрупкая, рассыпчатая, однородная, неоднородная, шершавая и т.д.). В текстуру входят механические характеристики (связанные с силовым воздействием), геометрические (характеризующие макроструктуру) и др.

Упругость – характеристика текстуры, обусловленная скоростью и степенью восстановления исходных размеров после деформации.

Пластичность – способность сохранять деформацию без разрушения после прекращения воздействия.

Хрупкость – способность разрушаться при деформации.

Консистенция – совокупность свойств текстуры, характеризующих ее реологический свойства.

9.2. Отбор дегустаторов и организация сенсорных исследований

Для получения максимального эффекта от применения органолептических методов оценки качества товаров необходимо наличие квалифицированных дегустаторов. Оценку профессиональной пригодности дегустаторов проводят исходя из специфики поставленной задачи.

Сенсорную чувствительность делят на четыре группы: чувствительная, средняя, удовлетворительная, низкая. Для работы в качестве дегустаторов выбирают лиц, имеющих удовлетворительную чувствительность и выше.

Оценка сенсорной чувствительности – система мероприятий, направленных на выявление индивидуально-личностных и межличностных качеств человека для его успешной деятельности.

Оценка сенсорной чувствительности включает клинические и психологические испытания дегустаторов.

При проверке на вкусовой дальтонизм, дегустаторам предлагают пробы основных вкусов с достаточно высоким содержанием веществ, которые они должны отчетливо распознать (таблица 9.1).

Таблица 9.1 – Концентрации веществ при проверке на вкусовой дальтонизм

<i>Вкус раствора</i>	<i>Химическое вещество</i>	<i>Концентрация, г/л</i>
Соленый	NaCl	5
Кислый	Лимонная кислота	2
Сладкий	Сахароза	20
Горький	Йодид калия (хинин гидрохлорид)	0,0013

Для проверки обонятельной способности дегустаторам предлагают исследовать растворы веществ, качественный и количественный состав которых приведен в таблице 9.2.

Таблица 9.2 – Концентрации веществ при проверке на обонятельный дальтонизм

<i>Запах</i>	<i>Химическое вещество</i>	<i>Концентрация</i>
Уксусный	Яблочный уксус	1%
Тимоловый	Тимол	0,1 г/л
Мятный	Мята	0,01 г/л
Спиртовой	Этанол	5%

Для определения распознавательной обонятельной чувствительности дегустаторам предлагают исследовать растворы химических веществ, представляющих основные виды запахов, различных концентраций (таблица 9.3). Чем более низкое содержание вещества способен распознать дегустатор, тем выше его обонятельная чувствительность. Градация обонятельной чувствительности осуществляется по четырех-балльной шкале.

Для оценки работы дегустаторов используют показатель «индекс повторяемости», который представляет собой статистическую величину

анализа правильности оценки при анализе с использованием балльных шкал и выражает среднее отклонение результатов оценки при многократных испытаниях одних и тех же продуктов.

Профессиональная информированность дегустатора должна включать соответствующие знания о товароведении, технологии производства и хранения продуктов, а также знания о факторах, влияющих на сенсорные исследования.

Таблица 9.3 – Концентрации веществ при определении распознавательной обонятельной чувствительности

Тимол, г/л·10 ⁻⁴	4	8	15	20
Яблочный уксус, %	0,007	0,010	0,025	0,060
Ментоловое масло, г/л·10 ⁻⁴	5	8	14	22
Этанол, %	0,04	0,08	0,2	0,6

Из отобранных кандидатов образуют дегустационные комиссии, которые делятся на производственные и исследовательские.

Производственные комиссии выявляют и отбраковывают некачественный продукт, а также устанавливают причины его возникновения и принимают методы по ликвидации причин.

Исследовательские комиссии определяют взаимосвязь между отдельными показателями качества, совершают методы анализа, решают иные научные задачи.

При работе комиссии дегустаторы должны руководствоваться разработанной для конкретного случая инструкцией, содержащей оценочную таблицу, словесную характеристику каждого уровня качества продукции, методику анализа.

Результаты работы дегустационной комиссии выражаются в баллах как среднее арифметическое значение, присуждаемое каждой пробе.

Когда необходимо определить согласованность большим (более двух) числом экспертов, рассчитывается так называемый коэффициент конкордации – общий коэффициент ранговой корреляции для группы, состоящей из m экспертов:

$$W = \frac{12 \cdot S}{n^2 \cdot (m^3 - m)} \quad (9.1),$$

где S – сумма квадратов отклонений количества рангов или предпочтений каждого объекта от среднего арифметического значения;

n – количество экспертов;

m – количество оцениваемых объектов.

Сумму квадратов отклонений (S) от их среднего арифметического значения (P_{cp}) по всем объектам и экспертам находят по формуле:

$$S = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m (N_{i,j} - N_{cp})^2 \right) \quad (9.2),$$

где $N_{i,j}$ – количество рангов, данное i -му объекту j -м экспертом;

N_{cp} – среднее арифметическое значение рангов.

Полная зависимость формулы коэффициента конкордации имеет следующий вид:

$$W = \frac{12 \cdot \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m (N_{i,j} - N_{cp})^2 \right)}{n^2 \cdot (m^3 - m)} \quad (9.3).$$

Отметим, что вычитаемое в скобках представляет собой не что иное, как среднюю сумму рангов (при суммировании для каждого объекта), полученных i объектами от экспертов.

Коэффициент W изменяется в диапазоне от 0 до 1. Его равенство нулю означает, что все эксперты присвоили объектам одинаковые ранги. Чем ближе значение коэффициента к единице, тем менее согласованными являются оценки экспертов.

9.3. Этапы и порядок проведения органолептического анализа

Органолептический анализ проводится в три этапа: организационный, предварительный (экспертный), аналитический (дегустационный).

В организационный этап входят:

- приказ о назначении комиссии;
- постановка целей и задач анализа;
- выбор методов проведения испытаний;
- формирование экспертного совета;
- разработка анкет-опросников, дегустационных листов;
- подготовка вспомогательных материалов (ТНПА).

Экспертный этап включает:

- определение перечня показателей качества, который будет контролироваться;
- определение коэффициента весомости каждого показателя;
- выбор базовых значений показателей качества;
- установление допустимых границ изменения показателей качества.

Аналитический этап содержит:

- ✓ визуальный анализ;
- ✓ обонятельный анализ;
- ✓ тактильный (осязательный) анализ;
- ✓ вкусовой анализ;
- ✓ обсуждение.

9.4. Методы сенсорного анализа

Метод предпочтения – основывается на логическом заключении и применяется для потребительской оценки товаров. В данном случае опрашиваемый отвечает на вопрос «нравится ему или нет предлагаемый товар». В данном методе используется шкала: очень нравится, нравится, не очень нравится, очень не нравится. Для получения более точных ответов

используются опросные анкеты. Данные методы используются специалистами, а также и не профессионалами. Подробнее метод предпочтения рассмотрен в лабораторной работе №22.

Методы сравнений позволяют определить различие между несколькими образцами, а также величину и направленность этих различий. Методы могут быть симметричными и асимметричными. *Метод парных сравнений* заключается в том, что испытуемым дают две пробы и необходимо установить, какая разница между ними или какая проба интенсивнее, предпочтительнее. Метод прост и не требует большого количества образцов. По *методу треугольных сравнений (треугольника)* дегустатору предоставляется три пробы, в состав которых входит два одинаковых образца и один отличающийся, который и нужно распознать. Более подробно методы рассмотрены в лабораторной работе №23.

Двупарный метод: дегустатору предоставляют два неизвестных образца и эталон; необходимо выбрать образец, соответствующий эталону.

Тетраэдный метод: использует четыре пробы, которые попарно незначительно различаются между собой по органолептическим свойствам; нужно выбрать лучший образец.

Метод расстановки: предполагает наличие трёх и более образцов и дегустатор должен расставить беспорядочно поданные образцы в порядке возрастания интенсивности или убывания какого-либо свойства (при исследовании влияния изменения рецептуры на некоторые показатели качества продукции).

Метод разбавлений: жидкий продукт подвергается серии разбавлений до получения такой его концентрации, при которой исследуемые признаки не обнаруживаются органолептически, а интенсивность признаков оценивают по числу разбавлений. При изучении показателей плотных продуктов данным методом может применяться экстрагирование.

Методы бальной оценки: результаты оценки продукции выражаются по средствам безразмерных чисел называемых баллами, совокупность которых в

определённом диапазоне образует бальную шкалу. Различают четыре вида шкал: *номинальная, порядковая, интервальная, рациональная.*

Профильный метод: каждое из органолептических свойств оцениваются дегустаторами по качеству интенсивности и порядку выявления.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №22

Тема: Изучение оценки уровня качества продукции методом предпочтения

Цель работы – ознакомиться с методами оценки уровня качества продукции с использованием шкал предпочтения; оценить уровень качества продукции методом предпочтения с использованием бальной шкалы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Метод предпочтения является одним из самых простых и доступных, основывается на логическом заключении и применяется для потребительской оценки качества товаров. Самая простая схема использования этого метода заключается в предоставлении на дегустацию одного образца продукции и определении ее приемлемости или неприемлемости. При оценке уровня качества продукции этим методом могут использоваться шкалы предпочтительности, например: «очень нравится», «нравится», «не очень нравится», «очень не нравится» и др. Для получения более точных результатов используют опросные листы (анкеты).

Оценка качества продукции методом предпочтения, в зависимости от поставленных задач, может проводиться как с привлечением специалистов, так и рядовых потребителей. Например, при определении потребительской приемлемости продукции, мнение квалифицированных специалистов часто

не позволяет получить достоверный результат, поскольку они не представляют конкретную группу потребителей этой продукции.

В основе потребительской оценки чаще всего находится шкала желательности, или степень желательности, которая может выражаться как в формулировках (эпитетах), так и в баллах, величина которых пропорциональна каким-либо качествам, например, положительным.

При использовании шкалы желательности можно оценивать не только общее качество продукции, но и его отдельные составные показатели – вкус, цвет, аромат и т.д. При оценке качества продукта по нескольким параметрам вначале каждый параметр оценивают в отдельности, а затем все вместе, поскольку из-за низкого качества только одного из параметров, продукт может стать неприемлем в целом.

Оптимальное количество дегустаторов при потребительской оценке зависит от требуемой степени точности оценки.

Применение метода предпочтения можно рассмотреть на примере потребительской оценки нескольких образцов продукции одинакового вида некоторым числом потребителей. Для этого потребителям предоставляют на дегустацию ряд образцов продукции по одному каждого вида. После проведения дегустации каждый потребитель выставляет определенную оценку каждому виду продукции по балльной шкале, которую ему предоставляют вместе с образцами продукции. Результаты оценки потребители заносят в индивидуальные дегустационные листы, после чего их подвергают математической обработке, т.е. подсчитывается количество одинаковых оценок по каждому уровню шкалы и по каждому образцу, а результаты заносят в сводный дегустационный лист.

Согласованность мнений группы дегустаторов определяют по коэффициенту конкордации (рассчитывается по формулам 55-57), характеризующему степень совпадения оценок, выставленных экспертами.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Провести отбор проб образцов, представленных на дегустацию. При анализе жидкой продукции (минеральной воды, фруктового сока и т.п.) в пронумерованные стаканчики налить 10-20 мл проб образцов. При анализе твердых продуктов (шоколад, колбаса, сыр и т.п.), образцы массой 20-30 г поместить на пронумерованные листки чистой бумаги или пронумерованные одноразовые тарелки.
2. Провести дегустацию продукции и оценить уровень качества каждого из них. Результаты оценки занести в индивидуальные дегустационные листы (таблица 9.1). При определении уровня качества образцов продукции и выставлении оценки необходимо использовать 8-ми балльную шкалу, приведенную в таблице 9.2.
3. Подсчитать количество одинаковых оценок по каждому уровню для каждого из образцов, выставленных всей группой дегустаторов. Рассчитать сумму баллов для каждого из образцов продукции и его среднюю оценку. Результаты расчетов занести в сводный дегустационный лист (таблица 9.2). Обработку результатов осуществляют следующим образом. Сумма баллов – это цифра, полученная при умножении числового значения уровня качества на количество выставленных оценок по данному уровню с последующим сложением всех полученных цифровых значений по каждому из уровней. Средняя оценка – частное деления суммы баллов на количество оценок, равное числу дегустаторов.
4. Определить результирующий уровень качества каждого из образцов и выявить из представленных образцов продукцию, имеющую наиболее высокий уровень качества (наибольшее значение средней оценки).
5. По формулам 9.1-9.3 рассчитать коэффициент конкордации и оценить совпадение выставленных Вами оценок с общим результатом, полученным всей группой дегустаторов.

Таблица 9.1 – Индивидуальный дегустационный лист

Результаты дегустации	Номер оцениваемого образца		
	1	2	3
Уровень желательности (уровень качества)			
Оценка (числовое значение уровня качества), $N_{i,j}$			
Описание вкусовых ощущений, вызываемых образцом и обоснование присвоенного образцу продукции уровня качества			

Таблица 9.2 – Сводный дегустационный лист

Уровень желательности или уровень качества	Числовое значение уровня качества	Номер оцениваемых образцов		
		1	2	3
Исключительно высокое	8			
Отличное	7			
Очень хорошее	6			
Хорошее	5			
Удовлетворительное	4			
Слегка удовлетворительное	3			
Средне удовлетворительное	2			
Весьма неудовлетворительное	1			
Всего оценок				
Сумма баллов				
Средняя оценка, N_{cp}				

б. Оформить вывод к работе, который должен содержать причины присвоения определенного уровня качества каждому из проанализированных образцов продукции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №23

Тема: Изучение оценки уровня качества продукции методом сравнений

Цель работы – ознакомиться с методами и методологией проведения сенсорного анализа; применить метод треугольника для выявления слабовыраженных отличий между образцами и оценки сенсорной чувствительности дегустаторов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Метод парного сравнения

В соответствии с ISO 5495:1983 «Сенсорный анализ. Методология. Метод парного сравнения» метод парного сравнения основан на сравнении двух подобных образцов со слабо выраженными различиями, представленных в паре, и обнаружении в них различий на основе определенных критериев.

Метод парного сравнения применяется:

- для определения различий между двумя образцами;
- для установления предпочтения между двумя образцами;
- для выбора и обучения испытателей.

Преимущество метода в простоте и малой сенсорной усталости.

Недостаток метода: нельзя увеличивать количество образцов до бесконечно большого числа. Рекомендованное число испытателей (все

испытатели должны иметь одинаковый уровень квалификации, эта квалификация должна быть выбрана в соответствии с целью испытания):

- 7 или более экспертов;
- 20 или более отобранных испытателей;
- 30 или более испытателей.
- Порядка сотен при изучении потребительского спроса испытателей.

Метод проведения парного сравнения.

Дегустаторам предлагается сравнить несколько пар (6-8) закодированных образцов в управляемом или случайном порядке. На пример по схеме: АВ ВА АВ ВА ВА и т.д. В парах комплектуют две мало различающиеся между собой пробы. Во всех парах предлагаются одни и те же пробы. Дегустатору предлагается определить в каждой паре пробу с более высокой или низкой степенью выраженности сенсорного признака или импульса. Вопросы различия и предпочтения не должны быть смешаны. Это рассматривается как два различных определения. Ответ может состоять в признании проб одинаковыми или различающимися между собой. При проведении испытания допускается повторное опробывание образцов. За один раз можно определить только одно свойство продукта (степень выраженности аромата, вкуса, консистенции). Если требуется сравнить разные свойства продукта, тест повторяют столько раз, сколько свойств продукта оценивается.

Предусматриваются две методики проведения данного теста:

- методика «вынужденного отбора», при которой дегустаторов обязывают указать, какой образец имеет наиболее выраженные свойства, даже если дегустатор утверждает, что не чувствует разницы;
- разрешить ответ «нет различий».

Метод треугольника

Метод треугольника ISO 4120:1983 «Сенсорный анализ. Методология. Треугольный метод» основан на сравнении двух образцов, представленных в тройных блоках, два из которых идентичны, и выявлении слабовыраженных

различий между образцами. Различия могут касаться одного какого-либо критерия или характеристик продукта в целом.

Метод треугольника применяется:

- когда имеются незначительные различия между образцами;
- при наличии ограниченного числа дегустаторов;
- при обучении дегустаторов;

Недостатками этого метода является:

- не экономность при оценке большого числа образцов;
- повышенная сенсорная усталость дегустаторов/испытателей.

Для проведения испытания по методу треугольника рекомендуемое количество дегустаторов (все испытатели должны иметь одинаковый уровень квалификации, эта квалификация должна быть выбрана в соответствии с целью испытания) составляет:

- 6 или более экспертов;
- 15 или более отобранных испытателей;
- 25 или более испытателей.

Метод проведения испытания:

При треугольном методе дегустатору представляется блок из трех закодированных проб, которые подаются в управляемом или случайном порядке. На пример по схеме: ААВ, ВВА, ВАВ, АВА и т.д. Дегустатор предлагают от трех до семи тройных блоков. Дегустатор сравнивает три образца, два из которых идентичны, и выбирает образец отличный от двух других. При этом ставится вопрос: «Какой из представленных образцов отличен и каков импульс этого отличия?». Если отличный образец имеет более сильный импульс по сравнению с двумя другими, то ставится знак « + », если он имеет более слабый импульс « - ». При проведении испытания допускается повторное опробывание проб.

Предусматривается две методики проведения данного теста:

- методика «вынужденного отбора», при которой дегустаторов обязывают указать, какой образец имеет наиболее выраженные свойства, даже если дегустатор утверждает, что не чувствует разницы;

- разрешить ответ «нет различий».

Оба теста являются очень показательными и широко используются производителями во время внутренних дегустаций. На пример: необходимо полностью сохранить сенсорные характеристики продукта при замене одного или нескольких ингредиентов в рецептуре. Дегустаторы сравнивают «новый» и «старый» продукты. В случае, если результаты теста свидетельствуют о том, что образцы продуктов признаны идентичными, то можно считать, что поставленная задача решена успешно; если результаты показали, что образцы продуктов признаны различными друг от друга, значит, сенсорные характеристики «нового» продукта не совпадают со «старым» или эталоном.

Метод «дуо-трио»

ISO 10399:1991 «Сенсорный анализ. Методология. Метод «дуо-трио». Метод заключается в ограничении количества пар анализируемых проб с использованием наводящей пробы, подаваемой для того, чтобы «войти во вкус», а также контрольной пробы. Метод дуо-трио основан на сравнении двух образцов, представленных в паре, и обнаружении в них различий на основе определенных критериев (на основе контрольного образца).

Метод дуо-трио применяется:

- для определения сенсорного различия между образцом и контролем.

Этот метод хорошо применим для контроля продуктов на производстве.

- для обучения дегустаторов.

Существует две методики описываемого метода:

- с изменяющимся контрольным образцом;
- с постоянным контрольным образцом.

Методика с постоянным контрольным образцом используется как инструмент для контроля качества продуктов хорошо обученной

дегустационной комиссией, когда контрольные образцы хорошо известны дегустаторам. Для проведения метода дуо-трио рекомендуется 20 или более испытателей.

Метод проведения испытания:

При использовании метода дуо-трио дегустатор оценивает сначала наводящую пробу, которая идентична с контрольной, но на вкус может отличаться от контрольной пробы. После опробывания наводящей пробы дегустатор ополаскивает рот водой. Затем дегустатор оценивает контрольный образец, затем две пробы. После опробывания контрольного образца рекомендуется ополоснуть рот водой, после чего испытатель может дегустировать два других закодированных образца. Одна из проб идентична контрольному образцу.

Образцы подаются по схеме, на пример: В* - ВА; В* - АВ; А* - АВ; А* - ВА; и т.д., где в первых блоках в серии контрольным образцом является образец - В*, а в двух последующих блоках - А*. Дегустатор отвечает на вопрос: «Какой из представленных образцов идентичен контрольному?». Повторное опробывание при этом методе не допускается.

Для определения обонятельных и вкусовых способностей дегустаторов обычно применяются методы: «парный метод», «метод треугольника» и «дуо-трио». Однако, «метод треугольника» приводит к быстрой утомляемости вкуса (после 3-5 серий определения были затруднены). «Парный» метод не всегда четко позволял давать различия. Наиболее приемлемым методом для определения вкусовой способности оказался метод «Дуо-трио», при котором всегда присутствовал контроль и две независимые пробы.

При большом количестве проб достоверность органолептического анализа в методах парного и треугольного сравнений достигается обработкой дегустационных листов с помощью теории вероятности. Достоверность можно рассчитать по формулам:

для метода парного сравнения

$$T = \frac{(A - 50) \cdot \sqrt{H}}{50} \quad (9.4),$$

для треугольного метода

$$T = \frac{(A - 33) \cdot \sqrt{H}}{50} \quad (9.5),$$

где T – достоверность определений;

A – процент совпадающих оценок;

$A = \text{число совпадающих оценок} \cdot 100/H$;

50 и 33 – экспериментально установленные вероятности случайного определения, соответственно, для методов парного и треугольного сравнений;

H – общее число проб.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Каждому студенту (эксперту) выдается лоток (блок) с тремя образцами минеральной воды, два из которых идентичны. Стаканчики, в которые разлиты образцы минеральной воды, для удобства пронумерованы цифрами 1, 2, третий стаканчик – буквой «К» (контрольный образец). Предлагается установить, в каком из стаканчиков, пронумерованных цифрами 1 и 2, находится образец, идентичный контрольному (в стаканчике с буквой «К»). Каждый эксперт должен провести анализ минимум трех блоков образцов.

Результаты анализа образцов и расчета достоверности определений (по формуле 9.5) занести в таблицу 9.3:

Рассчитать коэффициент конкордации (по формулам 9.1-9.3) и определить согласованность работы группы экспертов (студентов).

Подготовить вывод к работе.

Таблица 9.3 – Результаты анализа образцов методом «дуо-трио»

№ блока	№ образца, идентичного «К» (по мнению эксперта)	№ образца, идентичного «К» (истинного)	Достоверность определений
1	1 или 2	1 или 2	
2	1 или 2	1 или 2	
3	1 или 2	1 или 2	

ТЕМА 10. ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Химические сенсоры – электронные приборы, предназначенные для контроля за содержанием в окружающей среде частиц того или иного вида. Принцип действия основывается на эффекте преобразования величины сорбции определяемых частиц непосредственно в электрический сигнал, пропорциональный количеству частиц, сорбированных из окружающей среды.

Полупроводниковые сенсоры являются одними из наиболее простых устройств, применяемых для газового анализа. Полупроводниковые сенсоры представляют собой плёночный резистор, изменяющий своё сопротивление при взаимодействии с детектируемым газом. В качестве чувствительных элементов таких сенсоров используют тонкие плёнки полупроводниковых материалов (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , WO_3). Селективности сенсоров по отношению к различным газам добиваются путём выбора температурного диапазона детектирования, легированием материала чувствительного элемента каталитически активными добавками, которые могли бы активировать одну реакцию и ингибировать другие, вариация структурой поверхности совместным спеканием различных оксидов и т.д.

Сенсоры на основе МДП-структур (МДП – металл, диэлектрик, полупроводник). МДП-структуры, металлический затвор которых выполнен

из каталитически активных переходных металлов (платина, никель, палладий), изменяют свои характеристики под действием содержащихся в атмосфере газов. Существует несколько модификаций сенсоров на МДП-структурах. Для увеличения адсорбционной чувствительности применяют модифицированные МДП-структуры.

Тепловые сенсоры – устройства, принцип действия которых основан на регистрации изменений теплофизических характеристик чувствительного элемента в результате внешнего воздействия (химических реакций). Среди тепловых сенсоров наибольшее распространение получили *пироэлектрические* и *термокаталитические* сенсоры.

Пироэлектричество – явление возникновения поверхностного заряда некоторых кристаллов при применении к ним внешнего теплового воздействия вдоль соответствующих кристаллических направлений. Тепловое воздействие на кристалл вызывает изменение его температуры, которое приводит к перемещению ионов в решетке, в результате чего образуется поверхностный заряд, положительный на одной стороне кристалла и отрицательный на другой. Скорость изменения средней температуры пироэлектрической структуры определяет величину возникающего на кристалле заряда. *Пироэлектрические сенсоры* являются микроколориметрами. В качестве выходного сигнала в таких датчиках используют изменение напряжения или изменение тока между электродами, а в качестве пироэлектрического чувствительного элемента чаще применяют $LiTiO_3$.

Термокаталитические сенсоры работают на эффекте изменения электрофизических свойств чувствительного элемента в процессе нагрева за счет энергии, выделяющейся в результате каталитической реакции. В данном классе устройств наиболее распространенными являются моноэлектродные сенсоры толщиной 5-25 мкм, покрытые слоем керамики (Al_2O_3), поверх которой нанесен слой катализатора. Принцип работы основан на тепловом эффекте каталитического окисления газа, сопровождающегося изменением

температуры сенсора и, следовательно, сопротивления платиновой спирали. Разновидностью таких сенсоров являются пеллисторы, в которых вместо керамического покрытия используются полупроводниковые покрытия.

Потенциометрические сенсоры основаны на применении ионселективных электродов, равновесный потенциал которых в растворе электролита, содержащего определенные ионы, обратимо и избирательно зависит от их концентрации. Их используют для определения концентрации различных ионов в электролите (ионов водорода, нитрат-, хлорид-, сульфат-ионов, ионов натрия, калия, кальция и т.д.). Основным элементом является мембрана, проницаемая только для ионов определенного типа. Между областями, разделенными мембраной возникает разность потенциалов, связанная с различием активности ионов. Подробнее ионометрия рассмотрена в теме 4 «Электрохимические методы анализа».

Амперометрические сенсоры. Амперометрия – область вольтамперных измерений электрохимических систем, где между парой электродов прикладывается потенциал (электрод сравнения и индикаторный электрод). Ток протекает через границу раздела электрод-жидкость и зависит от электрохимических реакций, происходящих на границе раздела. На вольтамперной характеристике имеется область (плато), где ток практически не зависит от приложенного напряжения (ток насыщения). Ток в этой области возрастает в результате электрохимической реакции, пропорционально концентрации реагирующего компонента.

Биосенсоры отличаются от химических тем, что концентрация измеряемого вещества измеряется с помощью материалов биологической природы.

Биосенсором называется аналитическая система, содержащая биологический материал (ферменты, клетки, антитела, антигены, рецепторы, фрагменты ДНК), который находится в непосредственном контакте или встроен в физико-химический датчик. В биосенсорных устройствах используются физико-химические преобразователи различных типов:

оптические, акустические, кондуктометрические, калориметрические, электрохимические (потенциометрические, амперометрические), химические, механические.

Принцип работы биологических сенсоров заключается в том, что определяемый компонент диффундирует в тонкий слой биологического материала через мембрану, в которой протекают реакции с образованием продуктов, на которые реагирует датчик. Обычно биосенсор предназначен для формирования цифрового электрического сигнала, пропорционального концентрации определенного химического соединения или ряда соединений.

К преимуществам биосенсоров относятся:

- ✓ достаточно высокая специфичность анализа, что исключает предварительную обработку исследуемых образцов;
- ✓ возможность анализа малых объемов образцов в сочетании с экспрессностью анализа;
- ✓ возможность контроля за результатами анализа по типу обратной связи, что достигается за счет совместимости биосенсоров с микропроцессорами;
- ✓ отсутствие требований к высокой квалификации персонала, проводящего анализ, что обусловлено простотой самого анализа;
- ✓ относительно низкая стоимость биодатчиков.

Биосенсорные устройства используются в различных областях науки и промышленности, наиболее широко – в медицине и экологическом мониторинге. Биосенсоры позволяют проводить непрерывный контроль качества пищевых продуктов, определять их состав, содержание токсинов, антибиотиков, пестицидов. В настоящее время разработаны микробные биосенсоры, предназначенные для детектирования сахаров, органических кислот, спиртов, витаминов, антибиотиков, пептидов, а также ряда неорганических соединений (аммиака, нитратов, нитритов, сульфидов, сульфатов, фосфатов).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 24

Тема: Определение рН пищевых продуктов.

Цель работы – изучить метод рН-метрии; определить рН различных пищевых продуктов (соков, напитков).

Приборы и реактивы:

рН-метр рН-150М;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

растворы буферные со значением рН от 3,57 до 9,22 при температуре 20 °С, приготовляемые из стандарт-титров образцовых растворов для рН-метрии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Одно из важнейших свойств водных растворов – их кислотность (или щелочность), которая определяется концентрацией ионов H^+ и OH^- . Концентрации этих ионов в водных растворах связаны простой зависимостью $[H^+][OH^-] = K_w$; (квадратными скобками принято обозначать концентрацию в единицах моль/л). Величина K_w называется ионным произведением воды и при данной температуре постоянна. Чаще всего пользуются значением K_w при 25°C, которое равно $1,00 \cdot 10^{-14}$. В абсолютно чистой воде, не содержащей даже растворенных газов, концентрации ионов H^+ и OH^- равны (раствор нейтрален). В других случаях эти концентрации не совпадают: в кислых растворах преобладают ионы H^+ , в щелочных – ионы OH^- . Но их произведение в любых водных растворах постоянно. Из сказанного следует, что можно однозначно выразить кислотность раствора, указав концентрацию в нем только ионов водорода. Например, в чистой воде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л. Этот показатель степени получил название водородного показателя, а сокращенно рН – от обозначения водорода и немецкого слова

Potenz – математическая степень. Таким образом, по определению, $pH = -\lg[H^+]$; эта величина может изменяться в небольших пределах – всего от -1 до 15 (а чаще – от 0 до 14). При этом изменению концентрации ионов H^+ в 10 раз соответствует изменение pH на одну единицу.

При комнатной температуре в нейтральных растворах $pH = 7$, в кислых растворах $pH < 7$, а в щелочных $pH > 7$. Приблизительно значение pH водного раствора можно определить с помощью индикаторов. Например, метиловый оранжевый при $pH < 3,1$ имеет красный цвет, а при $pH > 4,4$ – желтый; лакмус при $pH < 6,1$ красный, а при $pH > 8$ – синий и т.д. Более точно (до сотых долей) значение pH можно определить с помощью специальных приборов – pH -метров.

Определенные значения pH имеют исключительно большое значение для жизнедеятельности живых организмов. Биохимические процессы в них должны протекать при строго заданной кислотности. Биологические катализаторы – ферменты способны работать только в определенных пределах pH , а при выходе за эти пределы их активность может резко снижаться. В клетках организма pH имеет значение около 7 , во внеклеточной жидкости – $7,4$. Нервные окончания, которые находятся вне клеток, очень чувствительны к изменению pH . В очень узких пределах должно оставаться значение pH крови.

Различные микроорганизмы также весьма чувствительны к кислотности среды. Так, патогенные микробы быстро развиваются в слабощелочной среде, тогда как кислую среду они не выдерживают. Поэтому для консервирования (маринование, соление) продуктов используют, как правило, кислые растворы, добавляя в них уксус или пищевые кислоты. Большое значение имеет правильный подбор pH и для химико-технологических процессов.

При исследовании почвы pH является одной из наиболее важных характеристик. Разные почвы могут иметь pH от $4,5$ до 10 . По значению pH , в частности, можно судить о содержании в почве питательных веществ, а

также о том, какие растения могут успешно расти на данной почве. Например, рост фасоли, салата, черной смородины затрудняется при рН почвы ниже 6,0; капусты – ниже 5,4; яблони – ниже 5,0; картофеля – ниже 4,9. Большое значение имеют измерения рН дождевой воды, которая может оказаться довольно кислой из-за присутствия в ней серной и азотной кислот.

Поддержать нужное значение рН, не дать ему заметно отклониться в ту или другую сторону при изменении условий возможно при использовании так называемых буферных растворов. Такие растворы часто представляют собой смесь слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли. Конкретное значение рН буферного раствора зависит от концентрации компонентов буфера.

рН-метр типа рН-150М (в дальнейшем рН-метр) предназначен для измерения активности ионов водорода (рН), окислительно-восстановительных потенциалов (Еh) и температуры водных растворов. Измерение рН, Еh и температуры осуществляется в цифровой форме с помощью измерительного преобразователя и набора электродов. рН-метр является портативным прибором с сетевым и автономным питанием и может быть применен в лабораториях предприятий и научно-исследовательских учреждений различных отраслей промышленности, а также в области охраны окружающей природной среды.

В основу работы рН-метра положен потенциометрический метод измерения рН и Еh контролируемого раствора. При измерении рН (или Еh) и температуры растворов используется система, состоящая из измерительного и вспомогательного электродов и автоматического термокомпенсатора.

В качестве измерительного электрода при измерении рН используется стеклянный электрод, а в качестве вспомогательного - хлорсеребряный электрод. В данном приборе оба электрода совмещены в комбинированный электрод.

Электродная система при погружении в контролируемый раствор развивает ЭДС, линейно зависящую от активности ионов и температуры

раствора. Контакт вспомогательного электрода с контролируемым раствором осуществляется с помощью электролитического ключа, обеспечивающего истечение насыщенного раствора КСl в контролируемый раствор.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Комбинированные (измерительные) электроды хранятся в вертикальном положении в стакане с водой или в 0,1н растворе НСl. Электроды промываются дистиллированной водой перед погружением в буферный или контролируемый растворы, остатки воды с электрода удаляются фильтровальной бумагой. Настроить рН-метр по буферным растворам согласно документации по эксплуатации прибора.

При измерении следует промыть электроды дистиллированной водой и погрузить в исследуемый раствор. Значение рН записывают с табло прибора. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,1 (P=0,9).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 25

Тема: Измерение общей минерализации минеральной воды методом прямой кондуктометрии

Цель работы – изучить метод прямой кондуктометрии; измерить концентрацию *NaCl* в растворе путем построения градуировочного графика; определить общую минерализацию образцов минеральных вод.

Приборы и реактивы:

портативный многодиапазонный кондуктометр-солемер HANNA HI 8633 – HI 8733;

весы аналитические (с точностью до 0,01 г);

соль (например, $NaCl$).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Электролитами называются вещества, обладающие ионной проводимостью. Они могут представлять собой твердые тела, жидкости или растворы.

Электрическое сопротивление раствора электролита можно выразить из закона Ома:

$$R=U/I \quad (10.1),$$

где U – напряжение (разность потенциалов), V ; I – сила тока, A .

Величина сопротивления зависит от геометрических параметров проводника: она прямо пропорциональна его длине l и обратно пропорциональна площади поперечного сечения A . Величина ρ называется *удельным сопротивлением* и рассчитывается по формуле:

$$\rho=(A \cdot R)/l \quad (\text{Ом} \cdot \text{см}) \quad (10.2).$$

Величина, обратная к сопротивлению раствора $1/R$ (Ом^{-1} или См), называется *электропроводностью*. Величина, обратная к удельному сопротивлению, называется *удельной электропроводностью*:

$$k=1/\rho \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}) \quad (10.3).$$

Электропроводность растворов электролитов зависит от их концентрации. В электрохимии используют понятие *эквивалентной электропроводности*:

$$\lambda=k/C_e \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (10.4),$$

где C_e – эквивалентная концентрация.

Электропроводность раствора электролита зависит от степени его диссоциации. Для сильных и слабых электролитов зависимость электропроводности от концентрации будет различной.

Сильные электролиты диссоциированы полностью даже в достаточно концентрированных растворах. В этом случае электропроводность должна

быть прямо пропорциональна концентрации. Однако ввиду межйонных взаимодействий с ростом концентрации электропроводность растет медленнее, чем этого следовало бы ожидать.

Описанное явление приводит к тому, что эквивалентная электропроводность сильных электролитов уменьшается с ростом концентрации (рис. 10.1).

При бесконечном разбавлении межйонные взаимодействия отсутствуют, и подвижности ионов достигают максимальных значений. Для любого иона величина эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении не зависит от условий эксперимента и может быть использована для приближенной оценки электропроводности раствора электролита.

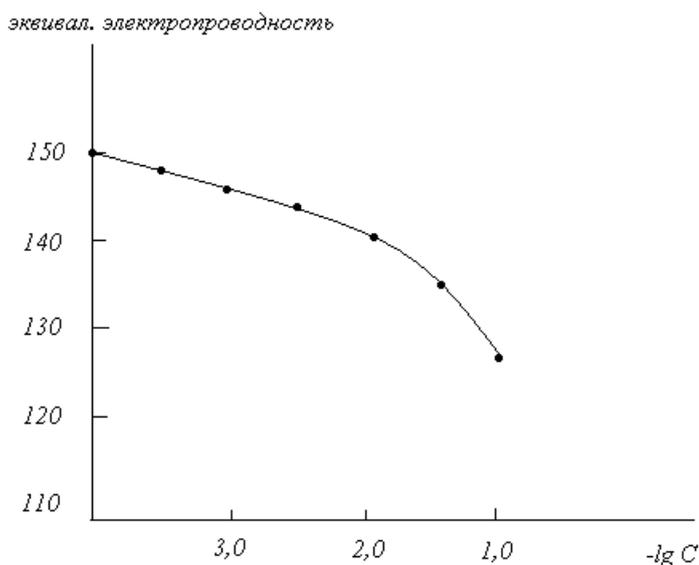


Рисунок 10.1. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов сильного электролита KCl от концентрации

Для слабых электролитов с изменением концентрации изменяется степень диссоциации. В сильно разбавленных растворах слабые электролиты диссоциированы нацело. С увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается. Для разбавленных растворов слабых электролитов межйонные взаимодействия пренебрежительно малы. Отличие электропроводности от предельной связано в этом случае лишь с неполнотой диссоциации.

Метод *кондуктометрии* основан на измерении электропроводности анализируемого раствора. Различают метод *прямой кондуктометрии* и метод *кондуктометрического титрования*, который служит для индикации конечной точки титрования (в точке эквивалентности наблюдается резкое изменение электропроводности).

Методом прямой кондуктометрии можно определять концентрации элементов в растворе. Для измерения концентрации используют кондуктометры, например HANNA HI 8633 – HI 8733. Чтобы определить неизвестную концентрацию, первоначально необходимо провести градуировку прибора, для чего используют стандартные растворы, т.е. растворы элементов с известной концентрацией.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Измерение концентрации NaCl в растворе путем построения градуировочного графика.

Измерение неизвестной концентрации раствора в данном случае проводится путем построения градуировочного графика. Поэтому сначала необходимо приготовить стандартные растворы анализируемой соли и выполнить градуировку прибора. Для этого в пяти мерных колбах на 100 мл необходимо приготовить пять стандартных растворов, содержащих 1, 2, 3, 4 и 5 % соответственно предложенной преподавателем соли (например, *NaCl*). Затем провести измерение электропроводности каждого из стандартных растворов не менее двух раз. Для этого в стеклянный стаканчик на 50 мл налить 50 мл стандартного раствора соли, погрузить электрод и провести измерение электропроводности раствора. Результаты измерения электропроводности градуировочных растворов занести в таблицу 10.1.

Таблица 10.2 – Результаты измерения электропроводности градуировочных растворов

№ градуировочного раствора	Концентрация раствора анализируемой соли, %	Значение электропроводности раствора, mSm/cm
1		
2		
3		
4		
5		

Построить градуировочный график в координатах «электропроводность - концентрация». Затем выполнить измерение электропроводности раствора с неизвестной концентрацией анализируемой соли. По градуировочному графику определить искомую концентрацию раствора соли.

2. *Определение общей минерализации и удельной электропроводности образцов минеральных вод.*

Электрическая проводимость природной (минеральной) воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Природные воды представляют в основном растворы смесей сильных электролитов. Минеральную часть воды составляют ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Этими ионами и обуславливается электропроводность природных вод. Присутствие других ионов, например, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ не сильно влияет на электропроводность, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах. На достоверность оценки содержания минеральных солей по электропроводности в большой степени влияют температура и неодинаковая электропроводимость различных солей.

В стеклянный стаканчик на 50 мл налить 50 мл дистиллированной воды, погрузить электрод и провести измерение общей минерализации ($мг/л$) и удельной электропроводности ($мSm/см$). Аналогично выполнить измерения указанных показателей в водопроводной воде и образцах проб минеральных вод. После анализа каждого образца датчик тщательно промывать дистиллированной водой. Результаты занести в таблицу 10.3.

Таблица 10.3 – Результаты определения удельной электропроводности и общей минерализации дистиллированной и водопроводной воды, а также образцов минеральных вод

Вид и № исследуемого образца	Удельная электропроводность, $мSm/см$	Общая минерализация, $мг/л$
дистиллированная вода		
водопроводная вода		
1		
2		
3		

Сравнить результаты, полученные для дистиллированной воды, водопроводной воды и проб минеральных вод. Подготовить выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №26

Тема: Контроль содержания нитратов в продовольственном сырье экспресс-методом.

Цель работы – изучить принцип работы нитрат-тестера Soeks; выполнить контроль содержания нитратов в продовольственном сырье (плодоовощной продукции).

Приборы и реактивы:

Нитрат-тестер Soeks.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Принцип работы прибора. Нитрат-тестер Soeks предназначен для первичной экспресс-оценки содержания нитрат-ионов в свежих плодах и овощах. Принцип работы нитрат-тестера Soeks основан на измерении электропроводности среды плодов и овощей. Каждый плод и овощ содержит в своем составе необходимые для их жизнедеятельности ионы калия, магния, железа, меди, хлора, множество органических кислот и других веществ в определенных концентрациях, необходимых для их нормального развития. Содержание каждого конкретного вещества (в ионном или молекулярном виде) определяется биохимией конкретного растения (имеется базовый уровень содержания ионов), а также составом воды и почвы, на которой оно растет. Для эффективного роста растений очень часто используются удобрения, например, в виде солей (нитратные, фосфатные и другие удобрения). Нитраты или фосфаты, растворяясь в воде, достигают растения, которое охотно впитывает их в виде солевых ионов. Распространяясь по растению, солевые ионы (нитраты, фосфаты и др.) накапливаются в различных частях растения, в том числе и плодах, что повышает содержание электролитов и соответственно электропроводность среды плода (овоща).

Таким образом, измеряя нитрат-тестером Soeks электропроводность плодов и овощей и сравнивая это значение с электропроводностью, обусловленной базовым уровнем содержания ионов, можно с определенной вероятностью говорить о наличии в исследуемом продукте повышенного содержания ионов. Поскольку в странах СНГ широко распространены нитратные удобрения, то с большой степенью вероятности можно ожидать, что превышение электропроводности над базовой обусловлено наличием нитрат-ионов.

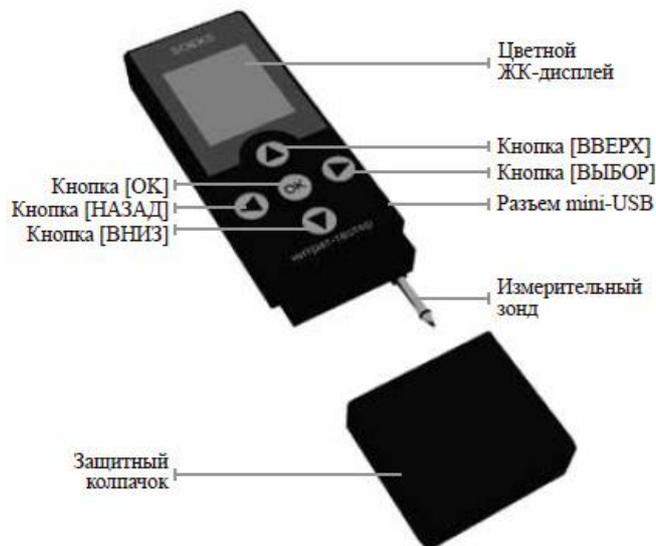
Нитрат-тестер Soeks откалиброван по содержанию нитрат-ионов, концентрация которых в плодах и овощах определена независимым методом анализа (потенциометрическое определение нитрат-ионов по ГОСТ 29270-95 «Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения нитратов»). По полученным результатам в прибор (Нитрат-тестер Soeks) заложен ряд зависимостей измеряемой электропроводности от концентрации нитрат-ионов, определенных для различных плодов и овощей с учетом их базовых электропроводностей. Результат экспресс-анализа выдается нитрат-тестером Soeks в виде концентрации нитрат-ионов и сравнения ее с предельно допустимой концентрацией для измеряемого продукта. Необходимо помнить, что полученный результат является оценочным и не может заменить собой количественный химический анализ в химической лаборатории, который требует времени. (см. лабораторную работу «Ионометрическое определение нитратов в пищевых продуктах»).

Наличие нитрат-тестера Soeks позволяет отказаться от покупки подозрительных продуктов и в значительной степени обезопасить себя и близких, особенно детей. Такой анализ с помощью нитрат-тестера Soeks происходит в считанные секунды, а единственное, что необходимо прибору для работы в течение длительного времени - это замена батареек или подзарядка аккумуляторов, как у обычного сотового телефона. Конечно, может возникнуть вопрос, а что, если избыточная электропроводность продукта обусловлена не нитрат-ионами. Такая ситуация возможна, но станет ли легче покупателю от того, что он купил продукт с повышенным содержанием фосфатов (или других ионов), а не нитратов или просто начавший портиться продукт? Ведь следует помнить, что базовая электропроводность определялась для каждого отдельного вида свежих плодов и овощей, в то время как при гниении состав и концентрации органических кислот в них меняются.

Технические характеристики нитрат-тестера приведены в таблице 10.4. Внешний вид прибора с указанием кнопок управления представлен на рис. 10.2.

Таблица 10.4 – Технические характеристики нитрат-тестера Soeks

Диапазон измерения содержания нитратов, мг/кг	От 20 до 5000
Время измерения, секунд	До 20
Погрешность измерения, не более	30 %
Элементы питания	Аккумуляторы NiMH или батарейки AA
Дополнительное питание	От сетевого адаптера или USB
Диапазон напряжения питания, В	2,3 – 3,5
Время непрерывной работы изделия, не менее, часов	До 8
Габаритные размеры, высота×ширина×толщина, не более, мм	144×47×17
Масса изделия без элементов питания, не более, г	66
Ток заряда аккумуляторов, не более, мА	300
Потребляемый ток от зарядного устройства или USB, не более, мА	500
Напряжение на выходе зарядного устройства, В	4,5 – 5,5
Дисплей	Цветной TFT, 128×160
Диапазон рабочих температур, °С	От -20 до +60



Рисуглк 10.2. Внешний вид нитрат-тестера Soeks

Управление:

- Кнопка [ОК] – включение/выключение прибора, подтверждение выполнения операций в режиме измерения.
- Кнопка [ВЫБОР] – подтверждение выбора.
- Кнопка [НАЗАД] – возврат к предыдущему пункту меню.
- Кнопка [ВВЕРХ] – перемещение по списку вверх. При достижении самой верхней (первой) позиции в списке осуществляется переход на самую нижнюю (последнюю) позицию.
- Кнопка [ВНИЗ] – перемещение по списку вниз. При достижении самой нижней (последней) позиции в списке осуществляется переход на самую верхнюю (первую) позицию.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Проведение измерений в режиме “Нитрат-тестер”:

1. Проверяемый продукт должен быть чистым, без грязи на поверхности. Мыть продукт нужно без использования моющих средств, только чистой водой. Продукт не должен быть подпорченным гнилью, на поверхности не должно быть следов от ударов или укусов грызунов. Продукт

не должен быть высохшим, должен иметь здоровый, аппетитный вид. Можно использовать срезы продуктов, но срез должен быть сделан не более 15 минут назад.

2. Выберите в меню нужный продукт. Доступные для анализа содержания нитратов продукты перечислены в таблице приложения 4.

3. После выбора продукта на экране появится текст: «Убедитесь, что зонд не воткнут в проверяемый продукт и нажмите ОК».

4. Протрите зонд проспиртованным тампоном, а затем насухо чистой фильтровальной бумагой.

5. Нажмите кнопку [ОК]. При этом начнется подготовка к измерениям (самокалибровка), сопровождаемое информационным сообщением «Подождите, идет подготовка к анализу». Не прикасайтесь к измерительному зонду до появления новых указаний на экране.

6. Дождитесь появления сообщения: «Воткните зонд в продукт. Нажмите ОК». Также на экране будет указана норма ПДК для выбранного продукта.

7. Воткните зонд в проверяемый продукт, удерживая прибор перпендикулярно плоскости продукта, желательнее, в направлении к его центру. Не двигайте зондом внутри продукта, не давите на продукт. Глубина ввода зонда может быть от 10 мм до полного погружения в проверяемый продукт. Заостренный конец зонда не должен выходить наружу, попадать в зону созревания семени, в район косточки, во внутренние пустоты, а должен находиться в равномерной мягкой сочной массе продукта, наиболее часто употребляемой в пищу.

ПРИМЕЧАНИЕ: не используйте повторно отверстие, оставленное в проверяемом продукте в результате ввода в него измерительного зонда или других предметов.

8. Нажмите кнопку [ОК]. После этого начнется процесс измерения.

9. Дождитесь появления результатов измерений. Во время ожидания на экране будет отображаться информационное сообщение «Подождите, идет

измерение». В это время старайтесь держать прибор и измеряемый продукт неподвижно.

10. Ознакомьтесь с результатом измерения.

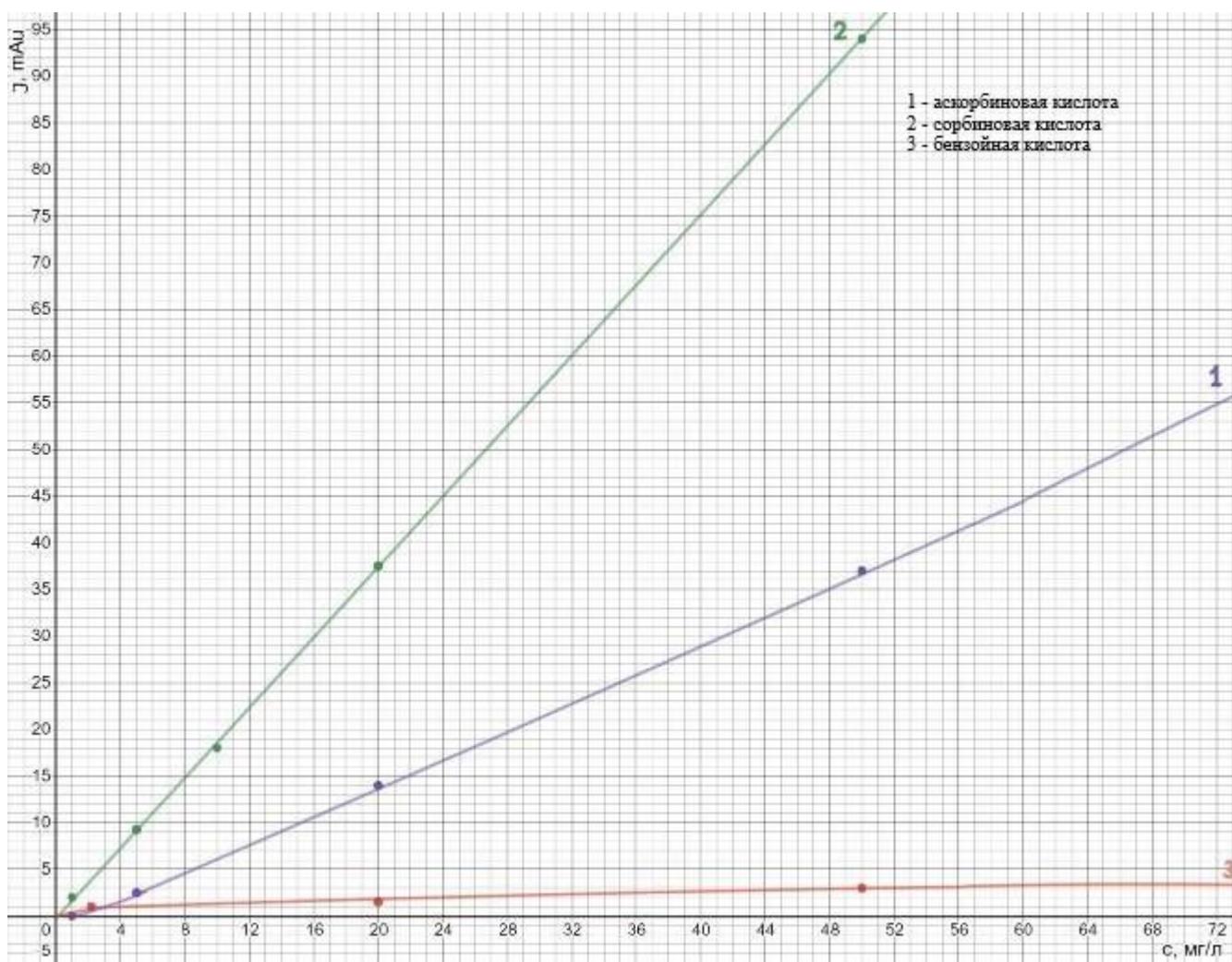
11. Выньте зонд из проверяемого продукта.

12. Нажмите кнопку [НАЗАД] для возврата в меню Прибор измеряет содержание нитратов на килограмм массы продукта.

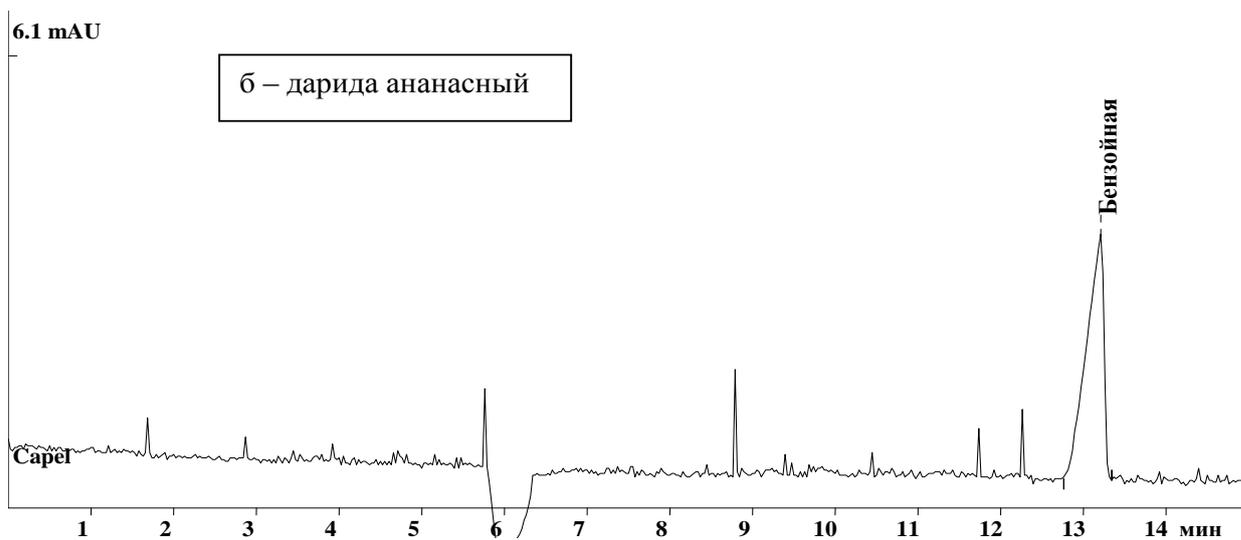
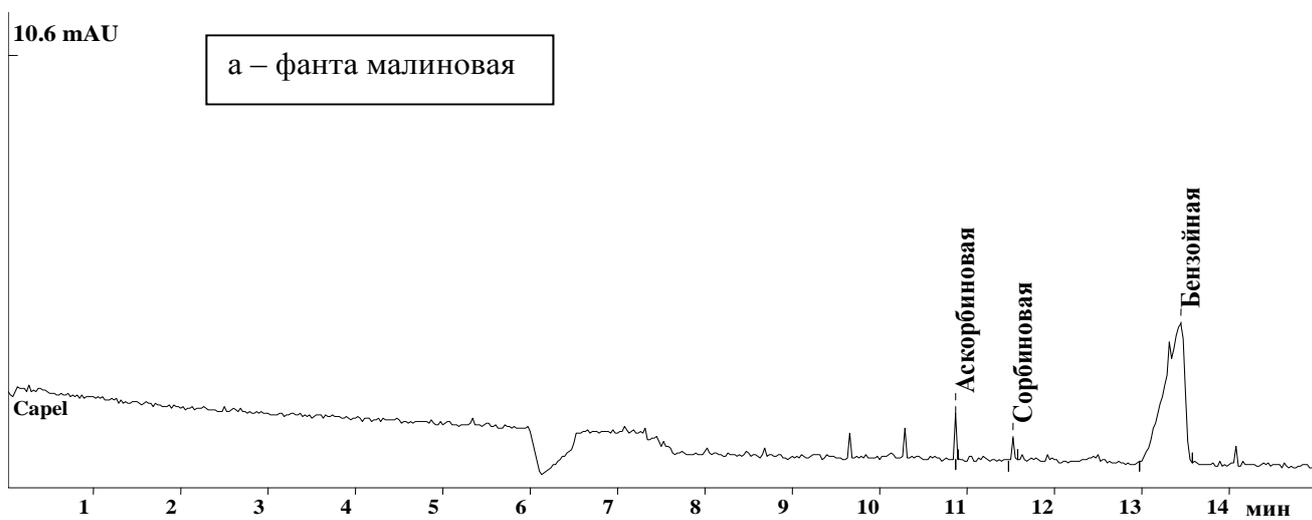
Безопасным для взрослого человека является употребление 200-300 мг нитратов в сутки. Токсической дозой является употребление 600-700 мг нитратов в сутки. Следовательно, получив при измерении арбуза значение 350 мг/кг нужно понимать, что употребив 2 кг арбуза такого качества, человек рискует получить токсическое отравление. Напомним, что ПДК для арбуза составляет 60 мг/кг. Помните, что некоторые продукты, такие как свекла, редис, укроп, листовые салаты имеют из-за своих особенностей высокие нормы ПДК. Так для свеклы она составляет 1400 мг/кг. Если вы употребляете такие продукты в большом количестве, то помните о безопасных нормах приведенных выше. *Пример:* при измерении свеклы прибор показал 1000 мг нитратов на кг. Это является нормой для продукта, но без вреда для здоровья можно употребить 200 граммов подобной свеклы. Для детей существуют другие нормы, так как детский организм наиболее подвержен вредному воздействию нитратов. Так для детей младшего возраста безопасным является употребление до 10 мг в сутки, для более старших – до 50 мг.

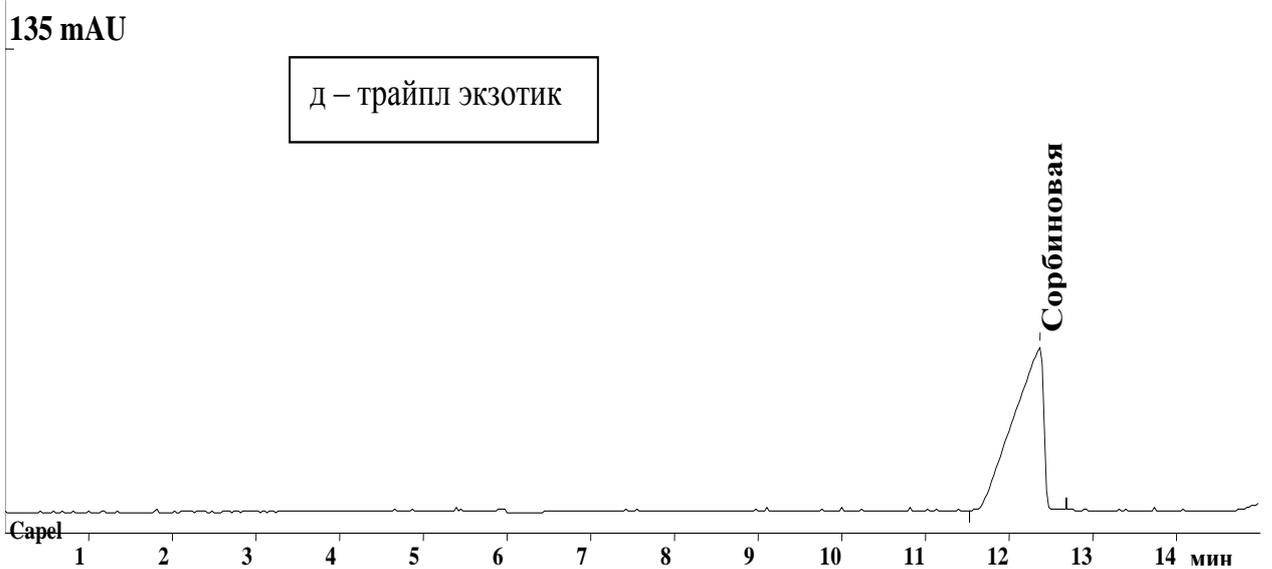
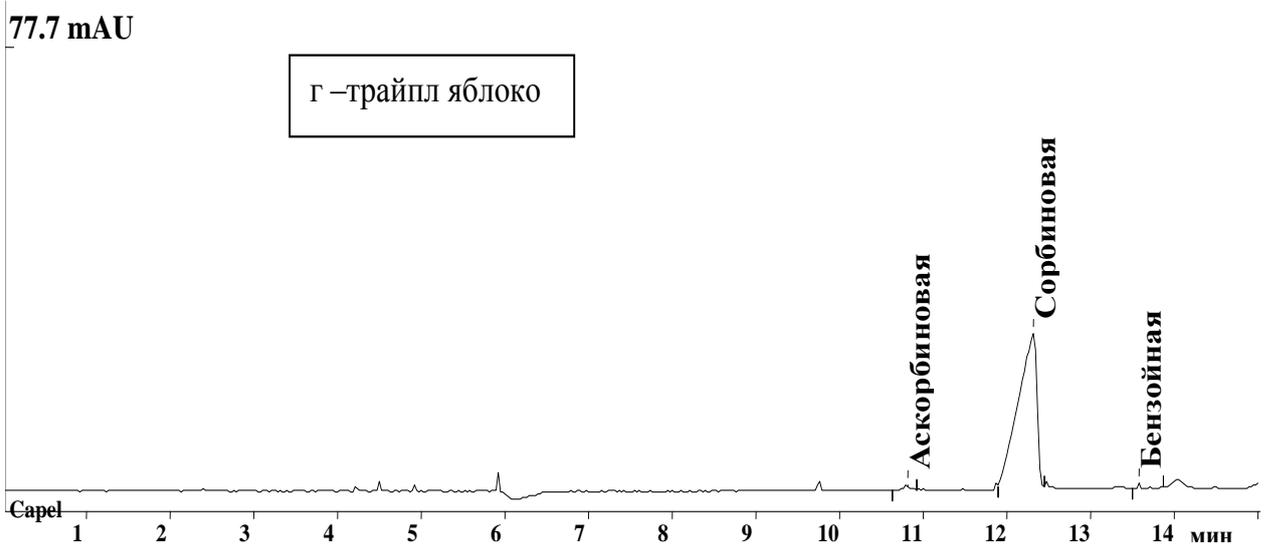
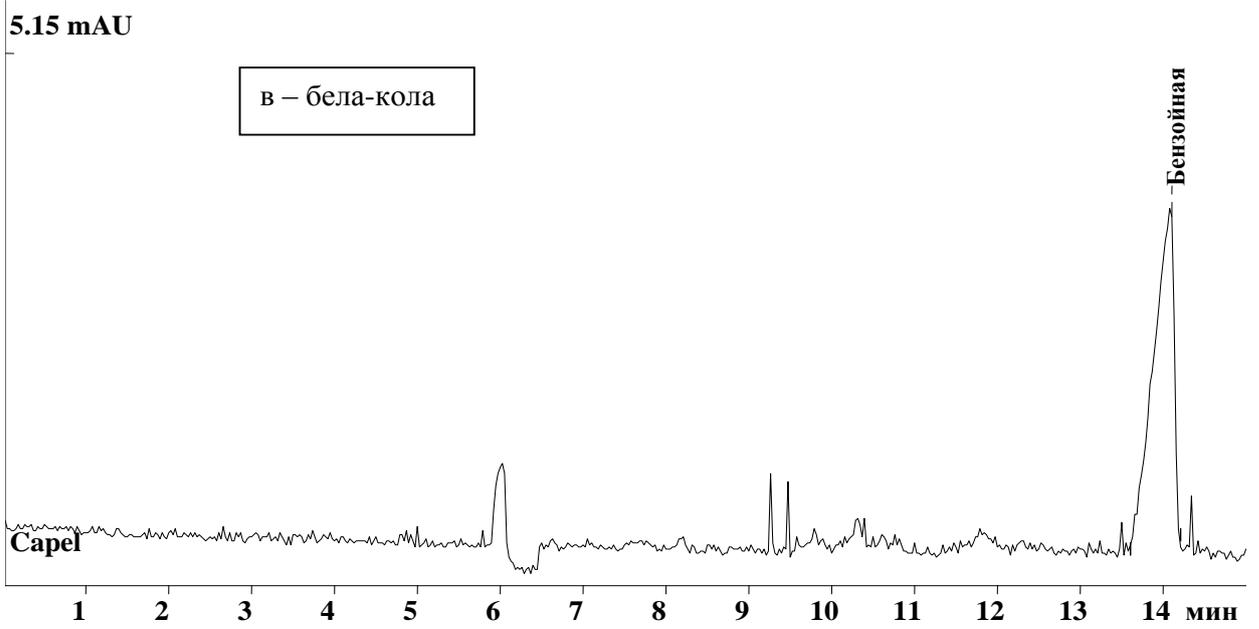
13. Подготовьте вывод к работе.

Градуировочные графики

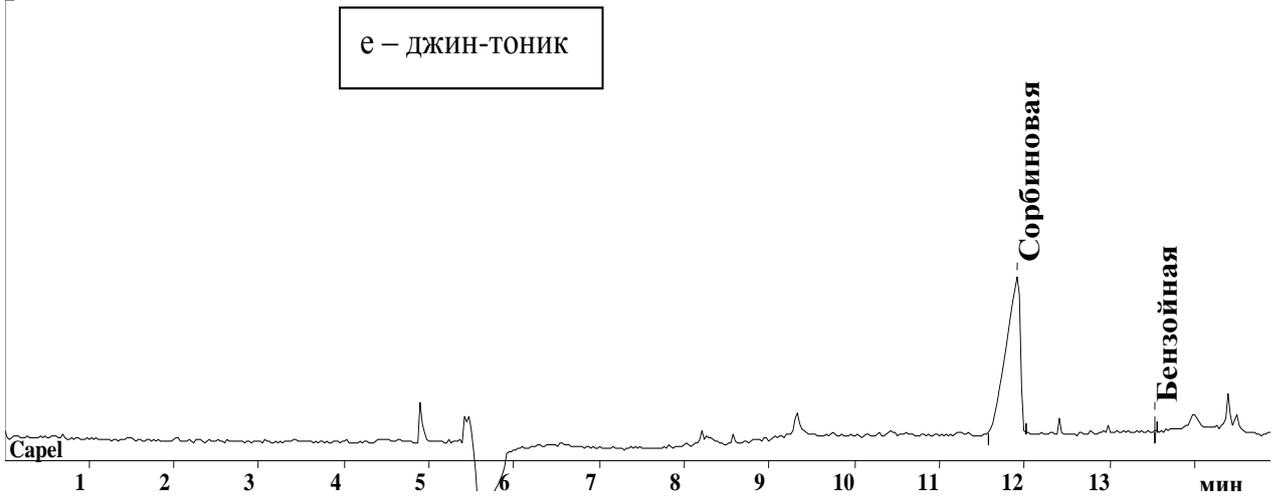


Электрофореграммы безалкогольных напитков

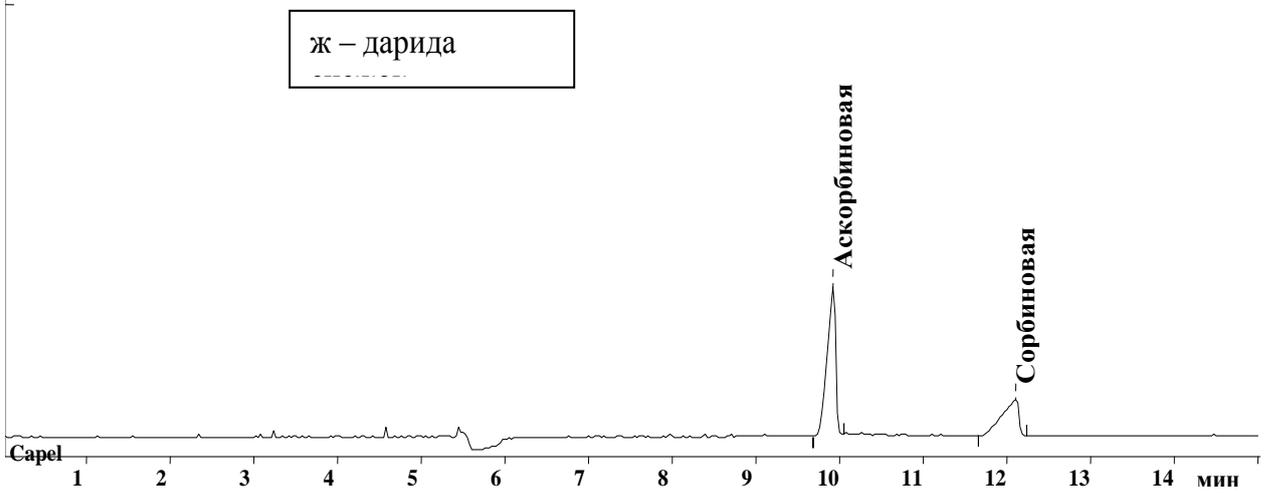




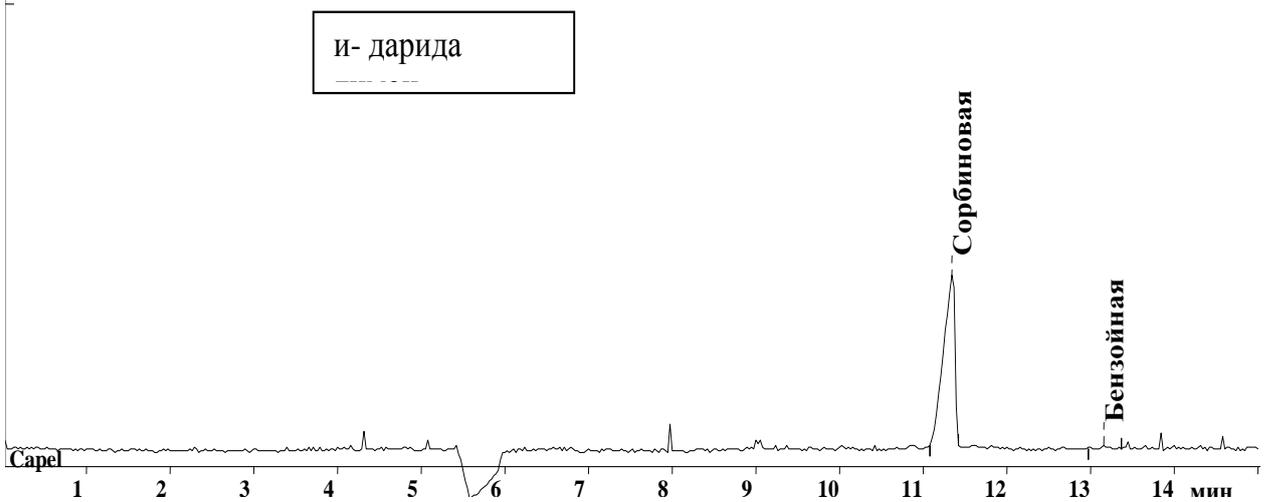
10.3 mAU



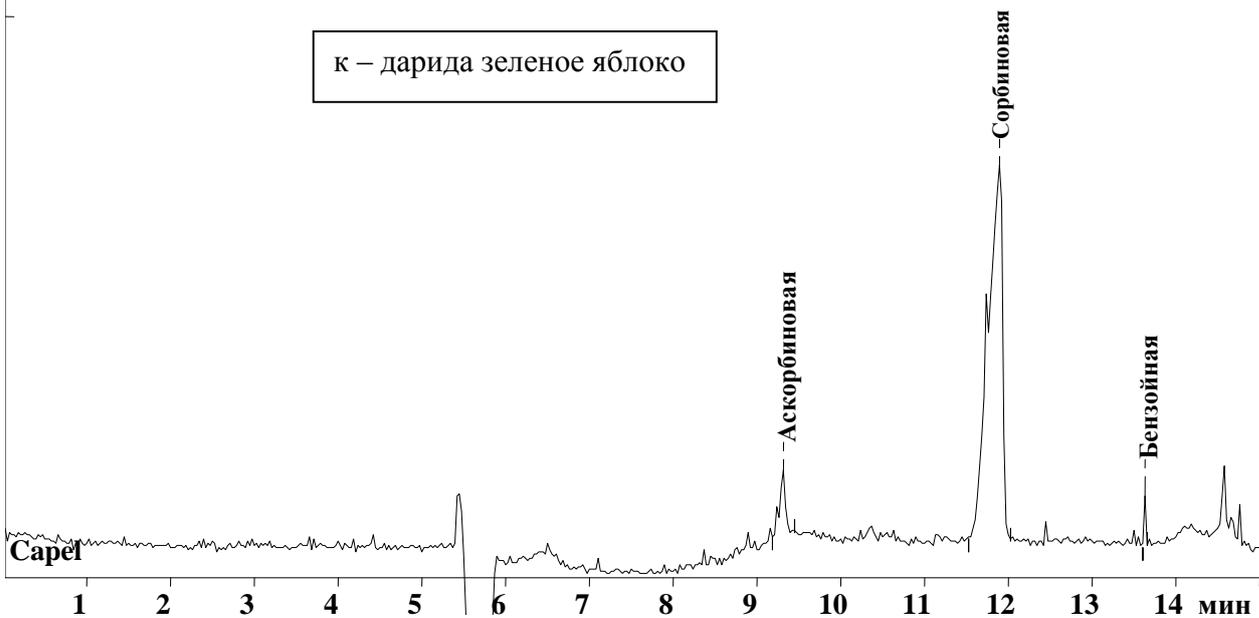
47.9 mAU



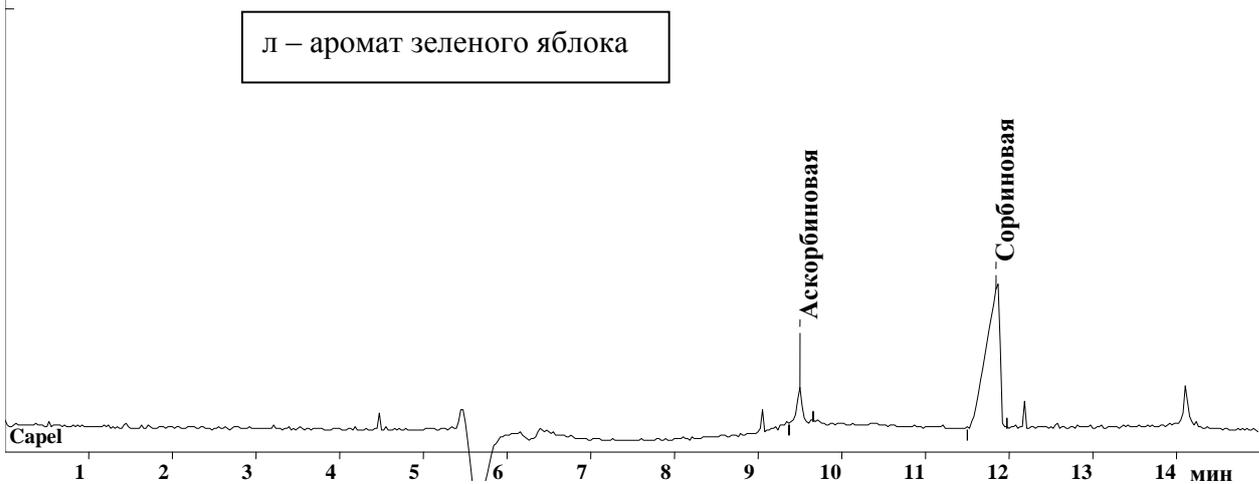
8.59 mAU



4.75 mAU

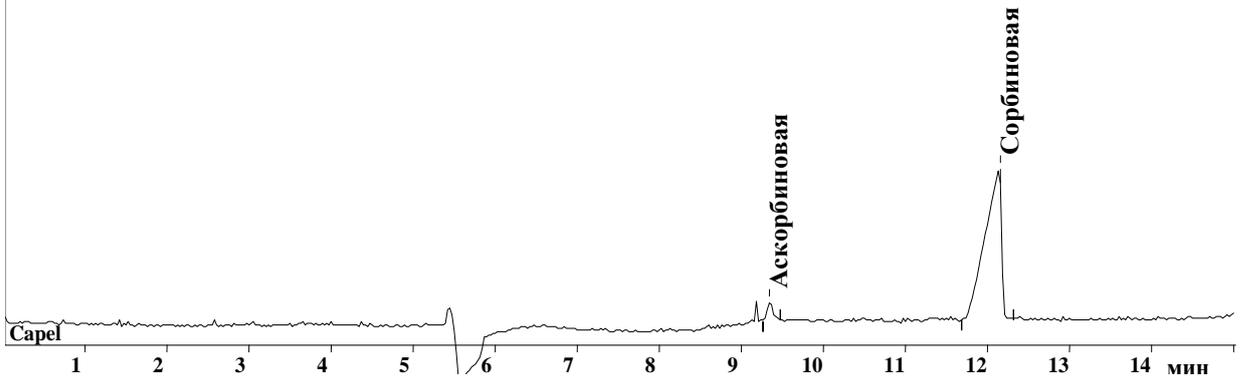


11 mAU



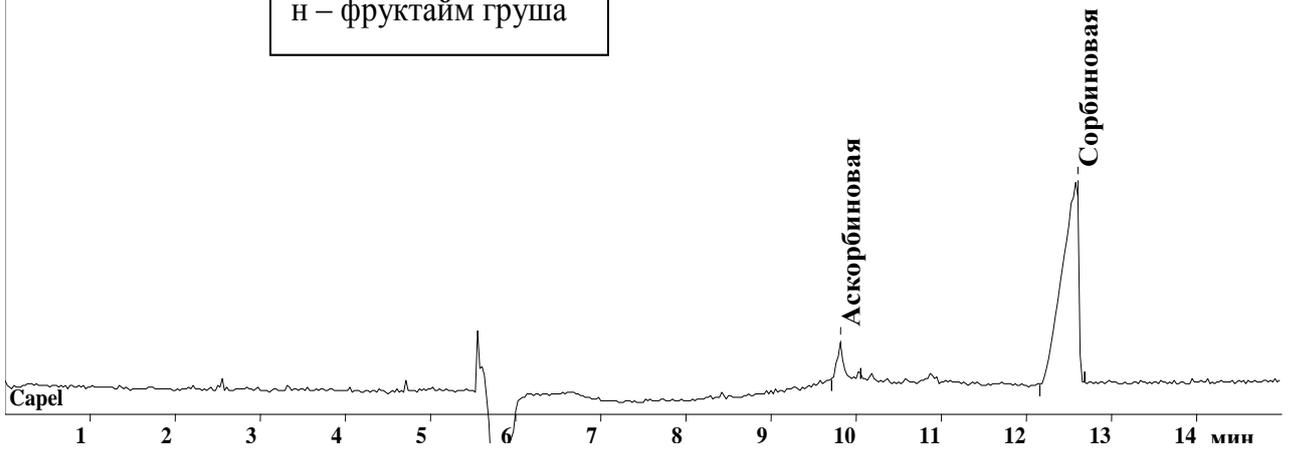
11.3 mAU

м – аромат мелиссы и лимона



8.44 mAU

н – фруктайм груша



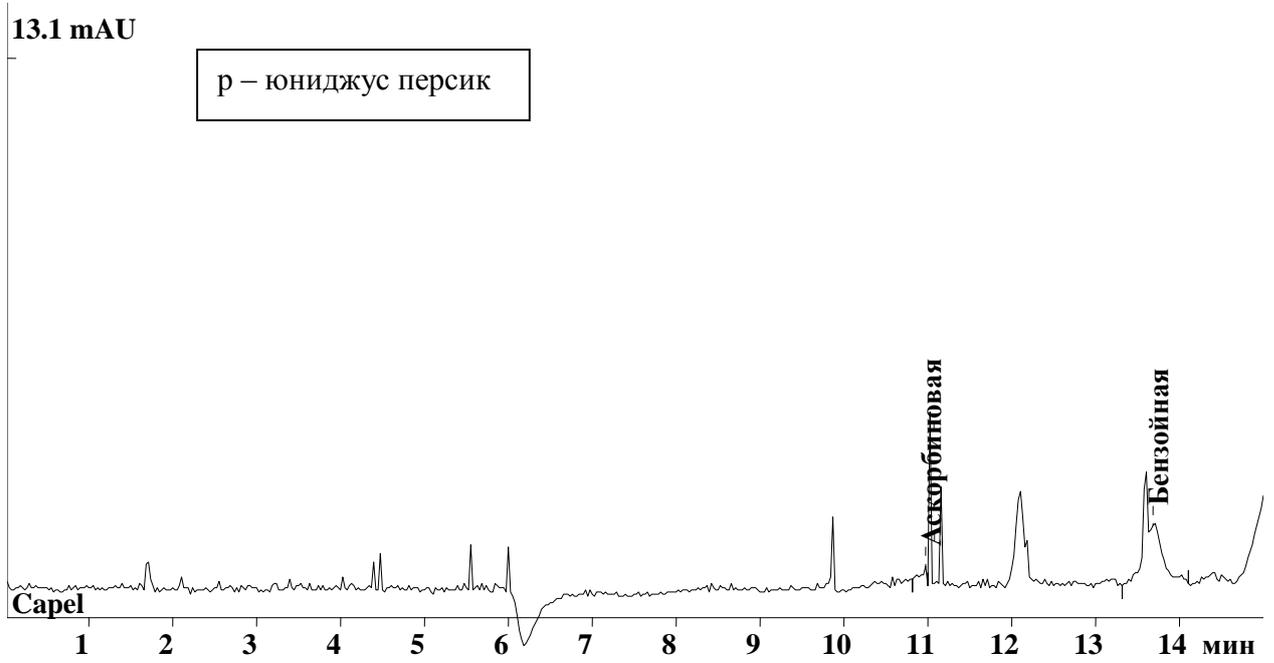
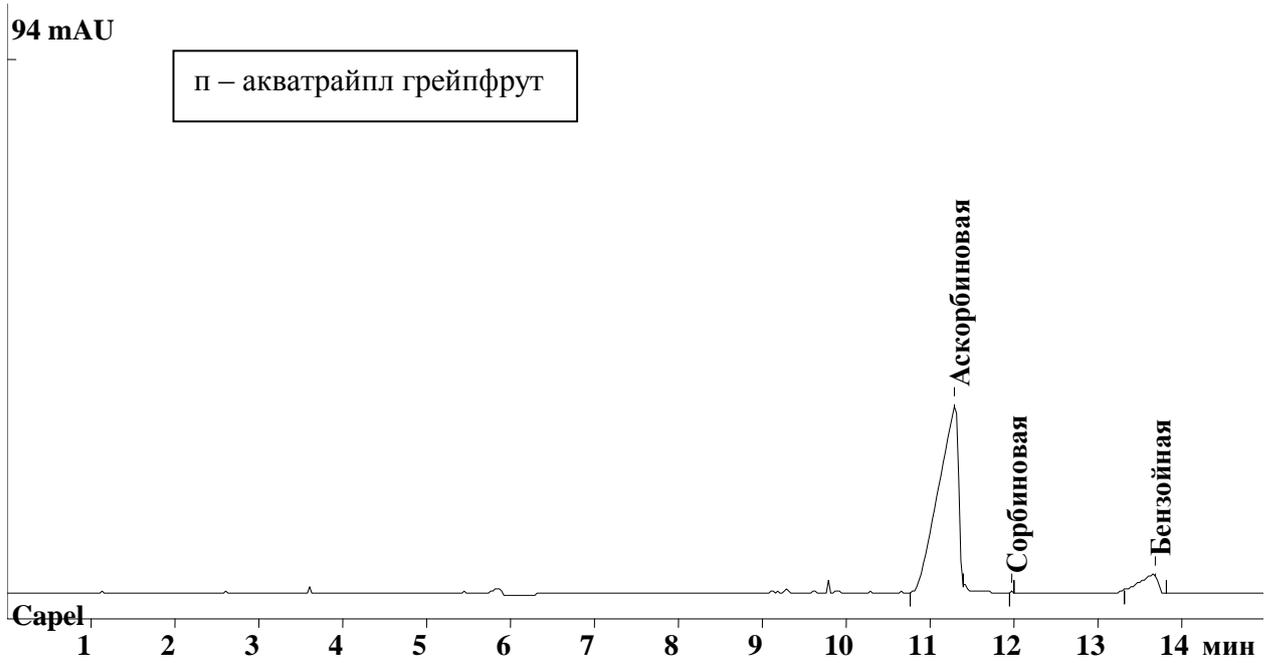


Таблица а – Частоты характеристических колебаний с участием атома водорода

Группы	Частота, ν , см^{-1}	Относительная интенсивность пика, $I_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
R(OH)	3620 ± 50	с (сильный)	$\nu(\text{OH})$ в неассоциированных молекулах при концентрации $< 0,01$ м/л
	3500 ± 50	с	В димерах
	3300 ± 100	с	В полиассоциатах, широкая расплывчатая полоса
	3500 ± 100	с	ВМС типа О-хлорфенола, резкая полоса, при разбавлении почти не меняется
	2950 ± 250	сл (слабый)	ВМС типа салицилового альдегида, широкая расплывчатая полоса, при разбавлении не меняется
(R)NH ₂	~3500	сл	Обычно две полосы $\nu_{\text{ас}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{с}}(\text{NH}_2)$
(R)NH ₂	~3400	ср (средний)	
(R) ₂ NH	3330 ± 20	сл	$\nu(\text{NH})$
(R)NH ₃ ⁺	~3000	с	Две широкие полосы в указанной области
(R) ₃ NH ⁺	2500 ± 200	с	Широкая полоса

Таблица б – Частоты характеристических колебаний с участием тройных и алленовых связей

Группа	Частота, ν , см^{-1}	Относительная интенсивность пика, $I_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
(R)C≡N	2235 ± 25	с-ср	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, при сопряжении понижается, при комплексообразовании повышается
RN ₂ ⁺	2260 ± 20		Валентные колебания диазониевой группы
RN ₃	2140 ± 20		Валентные колебания N ₃ в азидах
C≡C	2120 ± 20	сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в концевом положении
	2130 ± 30	оч. сл (очень слабый)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ в центральном положении
C=C=C	~1950		Колебания алленовой группы, иногда расщепляется
(R)N=C=O	2260	оч. сл	Колебания изоционатной группы
(R)S-C=N	2160 ± 20	с	Колебания тиоцианатной группы
(R) ₂ C=C=O	2150		Колебания в кетенах
RC≡O ⁺	2250 ± 50	оч. с	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в катионах ацилия

Таблица 6 – Частоты характеристических колебаний с участием двойных связей и ароматических колец

Группа	Частота, ν , см^{-1}	Относительная интенсивность пика, $I_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
$\text{RHC}=\text{CH}_2$	~1645	ср	$\nu(\text{C}=\text{C})$. Интенсивность увеличивается, если двойная связь непосредственно соединена с O, Cl и т.д. При сопряжении с $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и т.д. расщепляется на две и более полосы
$\text{RC}=\text{CH}_2$	~1655	ср	
цис- $\text{RHC}=\text{CHR}$	~1660		
транс- $\text{RHC}=\text{CHR}$	~1675	сл	
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	~1670	сл	
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	~1670	сл	
$\text{C}=\text{C}$ аромат. кольца	~1600 ~1580 ~1500 ~1450	ср-сл	Различные колебания ароматического кольца. Интенсивность возрастает при сопряжении с заместителем. Полоса 1580 см^{-1} присутствует только в сопряженных системах
$-\text{C}=\text{N}-$ (цикл.)	1580 ± 30	сл-ср	$\nu(\text{C}=\text{N})$ в цикле. Сильно взаимодействует с $\nu(\text{C}=\text{C})$, имеется несколько полос с колебаниями $\text{C}=\text{N}$
$-\text{N}=\text{N}-$	1600 ± 30	сл-ср	$\nu(\text{N}=\text{N})$ в азосоединениях.

			В азотистых гетероциклах значение то же, что и для $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ кольца
(R)N=O	1550 ± 50	с	$\nu(\text{N}=\text{O})$, частота сильно зависит от характера заместителей – донорные понижают ее, акцепторные повышают. Комплексообразование понижает
(R)–NO ₂	1555 ± 10 1370 ± 10	с	В алифатических нитросоединениях
	1540 ± 10 1350 ± 10	с	В ароматических нитросоединениях
(R)ONO ₂	1630 ± 20 1335 ± 75	с	В ковалентных нитратах

Таблица 2 – Частоты характеристических колебаний с участием одинарных связей

Группа	Частота, ν , см^{-1}	Относительная интенсивность пика, $I_{\text{отн}}$	Отнесение и примечания
C–C	1050 ± 10	с - ср	C–C связей. Обычно наблюдается несколько полос. Для целей идентификации не применяется
C–O–C	1105 ± 45	с	$\nu_{\text{ас}}(\text{C–O–C})$ в ациклических эфирах
C–O–C	1050 ± 10	с	$\nu_{\text{ас}}(\text{C–O–C})$ в алкилариловых и алкилвиниловых эфирах
C–O(H)	~1050	ср	$\nu(\text{C–O})$ соответственно в первичных, вторичных и третичных спиртах, указания ориентировочны
	~1100		
	~1150		
C–O(H)	1200 ± 20		$\nu(\text{C–O})$ в фенолах
C–N	1305 ± 55	с	$\nu(\text{C–N})$ в ароматических аминах и амидах
	1230 ± 50	ср	$\nu(\text{C–N})$ в алифатических аминах и амидах
	870 ± 10	ср	$\nu(\text{C–N})$ в нитросоединениях
C–F	1050 ± 50	с	В монофторзамещенных

	1250 ± 150	оч.с	В ди- и полифторзамещенных. Чем выше степень замещения, тем выше частота
C–Cl	725 ± 25	с	В монохлорзамещенных. В полихлорзамещенных до 800 см ⁻¹
C–Br	650 ± 30	с	
C–I	500	с	
P–O	1000	ср	В ароматических соединениях
Si–CH ₃	800 ± 50	оч.с	
Si–Ph	1430 1115 ± 25	оч.с оч.с	Точное отнесение неизвестно
P–O–C	1040 ± 10	оч.с	В алифатических эфирах
	1215 ± 25	ср	В ароматических эфирах

Таблица 8 – Значения норм предельно допустимых концентраций (ПДК) нитрат-ионов для различных продуктов

Продукт	Норма (ПДК)	Обозначение в меню
Абрикос	60	Абрикос
Арбуз	60	Арбуз
Банан	200	Банан
Баклажан	300	Баклажан
Виноград	60	Виноград
Груша	60	Груша
Зелень	2000	Зелень
Дыня	90	Дыня
Капуста ранняя	900	Капуста ранняя
Капуста поздняя	500	Капуста Поздняя
Кабачок	400	Кабачок
Картофель	250	Картофель
Клубника	100	Клубника
Лук репчатый	80	Лук репчатый
Лук зеленый	600	Лук зеленый
Морковь ранняя	400	Морковь ранняя
Морковь поздняя	250	Морковь Поздняя
Нектарин	60	Нектарин
Огурец грунтовый	150	Огурец Грунт.
Огурец тепличный	400	Огурец Теплич.
Перец сладкий	200	Перец сладкий
Персик	60	Персик
Помидор грунтовый	150	Помидор Грунт.
Помидор тепличный	300	Помидор Теплич.
Редис	1500	Редис
Редька	1000	Редька
Салат	2000	Салат
Свекла	1400	Свекла
Хурма	60	Хурма
Яблоко	60	Яблоко
Детская норма	50	Детская норма
Свежее мясо	200	Мясо свежее

ЛИТЕРАТУРА

Отто, М. Современные методы аналитической химии /М. Отто. – Москва: Техносфера, 2008. – 544 с.

Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 ч. / В.П. Васильев. – Москва: Высшая школа, 1989. – 283 с.

Зарапин, В.Г. Электрофизические методы и приборы контроля качества продукции / В.Г. Зарапин. – Минск: БГТУ, 2006. – 130 с.

Глоба, И.И. Оптические методы и приборы контроля качества продукции / И.И. Глоба. – Минск: БГТУ, 2003. – 122 с.

Выдра, Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. – Москва: Мир, 1980. – 278 с.

Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – Москва: Высшая школа, 2004. – 503 с.

Швец, А.А. Практические работы по применению инфракрасной спектроскопии в химии координационных соединений для студентов дневного и вечернего отделений химического факультета РГУ [Электронный ресурс] / А.А. Швец. – Режим доступа: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/special/ir_spectr_1.html.

Анализ ИК-, УФ- и ПМР-спектров исследуемого образца [Электронный ресурс] / Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – Режим доступа: https://studme.org/239682/matematika_himiya_fizik/analiz_spektrov_issleduemogo_obraztsa.

Учебное издание

Брайкова Алла Мечиславовна

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ТОВАРОВ**

Лабораторный практикум

Для студентов специальностей
«Товароведение и экспертиза товаров»,
«Товароведение и торговое предпринимательство»

Редактор

Корректор

Технический редактор

Компьютерный дизайн

Подписано в печать . Формат. Гарнитура. Офсетная печать. Усл. печ. л.
Уч.-изд. л. Тираж экз. Заказ

УО «Белорусский государственный экономический университет».
Лицензия издательская № от.
220070, Минск, просп. Партизанский, 26.

Отпечатано в УО «Белорусский государственный экономический
университет».
Лицензия полиграфическая № от.
220070, Минск, просп. Партизанский, 26.