

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

**ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ
ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ**

Навчально-методичний посібник

Чернівці
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича
2020

УДК 543.4

Інструментальні методи аналізу харчової продукції / укл.:
А.В. Сачко, В.В. Дійчук, М.М. Воробець, О.В. Сема. Чернівці:
Чернівець. нац. ун-т ім. Ю. Федьковича, 2020. 80 с.

Навчальний посібник містить теоретичні матеріали та методики деяких базових понять, які застосовуються при визначенні різноманітних фізико-хімічних показників харчової продукції. Для студентів спеціальностей «Харчові технології», практикуючих технологів харчових виробництв, лаборантів харчових лабораторій і студентів-хіміків.

© Чернівецький національний університет імені Юрія
Федьковича, 2020

ВСТУП

1. Фізичні величини

Фізична величина — властивість, спільна за якісною характеристикою для багатьох матеріальних об'єктів, явищ і процесів та індивідуальна за кількісною характеристикою для кожного з них.

Більшість фізичних величин мають одиниці вимірювання. Так, довжину можна вимірювати в метрах, аршинах, морських милях, ліктях та інших одиницях. Через недосконалість та певну суб'єктивність таких одиниць у процесі розвитку світового співробітництва постала необхідність в певній уніфікації одиниць вимірювання фізичних величин. Тож, на XI Генеральній конференції з мір та ваги у 1960 році прийнята міжнародна система фізичних одиниць (скорочено СІ, англ. SI).

Усі фізичні величини можна поділити на дві великі групи – основні та похідні. **Основна фізична величина** – величина, яка входить у систему фізичних величин і прийнята за незалежну від інших величин цієї системи. **Похідна фізична величина** – величина, котра входить у систему величин та визначається через основні величини цієї системи.

Таблиця 1
Основні величини міжнародної системи SI

№	Назва	Позначення	Фізична величина
1	метр	м	Довжина
2	Кілограм	кг	Маса
3	Секунда	с	Час
4	Ампер	А	Сила струму
5	Кельвін	К	Термодинамічна температура
6	Моль	моль	Кількість речовини
7	Кандела	кд	Сила світла

Отже, основними величинами Міжнародної системи величин

є такі фізичні величини: довжина, маса, час, сила електричного струму, термодинамічна температура, сила світла та кількість речовини (табл. 1). Решта одиниць SI по суті похідні і утворюються з основних одиниць за допомогою рівнянь, які пов'язують фізичні величини Міжнародної системи величин одна з одною. Бувають випадки, коли основна одиниця може використовуватись і для похідної величини тієї ж розмірності. Класичний приклад – кількість опадів, яка визначається як результат ділення об'єму на площу і в SI виражається в метрах. У цьому випадку метр використовується як когерентна похідна величина.

Таблиця 2

Найпоширеніші префікси кратних та частинних одиниць

Кратність	Префікс		Позначення	
	українське	міжнародне	українське	міжнародне
Префікси кратних одиниць				
10^1	дека	deca	да	da
10^2	гекто	hecto	г	h
10^3	кіло	kilo	к	k
10^6	мега	mega	М	M
10^9	гіга	giga	Г	G
10^{12}	тера	tera	Т	T
Префікси частинних одиниць				
10^{-1}	деци	deci	д	d
10^{-2}	санти	centi	с	c
10^{-3}	мілі	milli	м	m
10^{-6}	мікро	micro	мк	<u>ц</u>
10^{-9}	нано	nano	н	n
10^{-12}	піко	pico	п	p

Назви і позначення усіх одиниць SI пишуться малими літерами (наприклад, метр і його позначення м). У цього правила також є виняток: позначення одиниць, названих прізвищами вчених, пишуться з великої літери (наприклад, ампер позначається символом А, а кельвін – символом К).

Дуже часто з одиницями вимірювань використовують спеціальні префікси (табл. 2), проте використання префіксів має певні обмеження. Так, не допускається застосування з префіксами таких одиниць, як хвилина, година, доба, градус, атомна одиниця маси та деяких інших. Префікси поділяються на префікси кратних одиниць та префікси частинних одиниць. До кратних одиниць належать одиниці, які у цілий степінь числа 10 перевищують основну одиницю вимірювання деякої фізичної величини (кілометр, гектар, мегаджоуль), а до частинних належать одиниці, які у цілий степінь числа 10 менші за встановлену одиницю вимірювання деякої величини (мілілітр, нанометр, сантиметр).

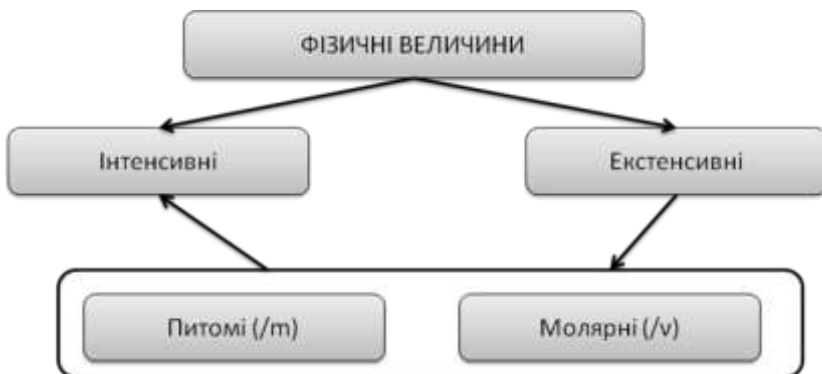
Крім цього, фізичні величини можна класифікувати на розмірнісні та безрозмірнісні, квантовані (поділені на рівні за розміром частини, кванти) та неперервні тощо.

2. Властивості речовини

Усі параметри стану будь-якої термодинамічної системи поділяються на інтенсивні та екстенсивні.

Інтенсивними називають параметри, які не залежать від розміру системи (наприклад тиск, температура), а **екстенсивними** – ті, котрі залежать від розміру системи (наприклад об'єм).

Всі екстенсивні параметри мають властивості адитивності. **Адитивність** (від лат. *additivus* – доданий або прибавлений) – властивість величин, яка полягає у тому, що значення величини, відповідне цілому об'єкту, дорівнює сумі величин, відповідних його частинам за будь-якого поділу об'єкта на частини. Наприклад, адитивність об'єму означає, що об'єм цілого тіла дорівнює сумі об'ємів частин, які його складають: при зливанні двох рівних об'ємів води однакової температури будемо мати подвійний об'єм рідини. Проте за певних умов величини можуть не підлягати правилу адитивності. Так, при змішуванні однакових об'ємів води та спирту, загальний об'єм суміші буде дещо менший від суми об'ємів компонентів. Причина цього – явище контракції, тобто специфічної взаємодії молекул етанолу з водою в процесі сольватації.



В аналізі активно використовують приведені величини: питомі та молярні. **Питомими** називають величини, приведені до одиниці маси (питома густина, питома електропровідність тощо), а **молярними** – до кількості молів (молярна теплоємність та інші). Зрозуміло, що питомі та молярні величини – це інтенсивні параметри системи.

3. Інструментальні методи аналізу

Розвиток фізики та фізичних методів дослідження знайшов відображення і в аналітиці. Більшість методів, якими оперує сучасна аналітична хімія – саме фізико-хімічні методи аналізу. Узагальнена назва фізичних і фізико-хімічних методів аналізу – *інструментальні методи аналізу*. Інструментальні охоплюють як фізичні, так і фізико-хімічні методи: оптичні, спектральні, електрохімічні, кінетичні, хроматографічні та інші.

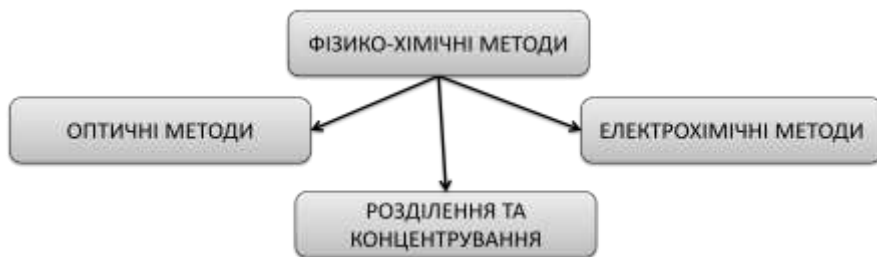
На відміну від класичних хімічних методів аналізу, інструментальні методи мають чимало переваг:

- оперують з невеликою кількістю аналізованої речовини;
- не завжди потребують відділення компонентів, які заважають аналізу;
- менше часо- та трудомісткі;
- часто – дуже чутливі та селективні, порівняно із класичними хімічними методами.

4. Класифікація інструментальних методів аналізу

Питання класифікації аналітичних методів надзвичайно широко розкрито в літературі. Методи класифікують за об'єктом дослідження, фізичним явищем, яке лежить в основі методу, типом підготовки зразка і тощо.

Усі методи аналізу можна поділити на три великі групи: хімічні, фізичні та фізико-хімічні. Цей поділ достатньо умовний, але зручний для використання. До класичних хімічних методів аналізу належить гравіметрія та титриметрія, до фізичних – методи визначення твердості, густини, в'язкості, міцності та інші. А фізико-хімічні методи, своєю чергою, зручно поділяти на оптичні, електрохімічні та методи розділення і концентрування.



Основа фізико-хімічних методів аналізу – взаємозв'язок між складом хімічної системи і будь-яким її фізичним параметром, який змінюється в процесі хімічної реакції. Тобто у фізико-хімічних методах аналізу використовуються такі хімічні реакції, перебіг яких супроводжується зміною фізичних властивостей речовини. До таких параметрів належать, наприклад, величина електродного потенціалу в потенціометрії, електропровідність в кондуктометрії, світлопоглинання в спектрометрії, заломлення світла в рефрактометрії та інші. Існування певних залежностей між величиною вимірюваного фізичного параметра і концентрацією компонента, який визначається в аналізованому об'єкті, і є базою фізико-хімічних методів. Вибір методу аналізу завжди пояснюється конкретним завданням перед дослідником, а також наявністю необхідного обладнання та навичок роботи з ним.

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. РЕФРАКТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Рефрактометричний метод аналізу (від лат. *refractus* – заломлений та грец. *metreo* — вимірюю) базується на вимірюванні показника заломлення речовини, яку аналізують. Показник заломлення – фізична властивість речовини, котра може бути виражена співвідношенням швидкостей світла в суміжних середовищах. Рефракція (R) – міра електронної поляризованості атомів, молекул чи іонів.

Коли світло (електромагнітне випромінювання) проходить через речовину, то навіть за відсутності прямого поглинання воно може взаємодіяти з електронними хмарами молекул чи іонів, викликаючи їх поляризацію. Взаємодія електромагнітних полів пучка світла та електронного поля атома призводить до зміни поляризації молекули та швидкості світлового потоку. Зі збільшенням поляризованості середовища зростає і n – показник, величина якого пов'язана з молекулярною рефракцією. Описаний ефект широко застосовується для вивчення структури та властивостей неорганічних, органічних та елементорганічних сполук.

Велика перевага рефрактометричного методу – його простота та відносно невисока вартість приладів для визначення коефіцієнта заломлення світла.

Теорія рефрактометричного методу. Показник заломлення

Показником (коефіцієнтом) заломлення називають характерне для середовища число, яке визначає у скільки разів швидкість розповсюдження світла в середовищі менша за швидкість світла у вакуумі і позначають n .

На початку XVII століття голландський математик В. Снел (Снеліус) досліджуючи заломлення світла на межі двох середовищ, встановив, що кут падіння світла на поверхню пов'язаний із кутом заломлення таким співвідношенням (**закон Снела**):

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21}.$$

Величину $n_{21} = n_2/n_1$ називають відносним показником заломлення середовища 2 відносно середовища 1.

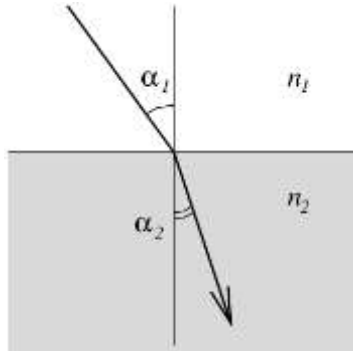


Рис. 1. Заломлення променя на межі середовищ

Якщо середовище 1 вакуум або повітря, співвідношення (III.1) може бути записане так:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = n = const,$$

де $n = n_2$ – абсолютний показник заломлення другого середовища.

Якщо промінь входить в будь-яке однорідне прозоре середовище не з іншого прозорого середовища, а з вакууму, то такий показник заломлення називається **абсолютним показником заломлення** середовища (N).

Закони заломлення світла формулюються так:

- промінь, який падає, та заломлений промінь перебувають в одній площині з нормаллю до поверхні розділу, але розташовані з протилежних від неї боків;
- відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення для двох однорідних середовищ, які межують одне з одним, величина стала та не залежить від величини кута падіння;

- промінь, котрий падає, та заломлений промінь взаємно оборотні, тобто, якщо промінь, виходячи з одного середовища в інше, іде в напрямку АБС, то назад він піде в напрямку СБА.

При проходженні через однорідне прозоре середовище світло змінює свою швидкість. Максимальна швидкість розповсюдження світла досягається у вакуумі ($C_0 = 3 \cdot 10^{10}$ м/с). У повітрі швидкість світла ($C_{нов}$) зменшується, а значення абсолютного показника заломлення повітря ($N_{нов}$) становитиме:

$$N_{нов} = \frac{C_0}{C_{нов}} = 1,00027$$

|| **Відносний показник заломлення** середовища (n_c) – це відношення швидкості світла в повітрі до швидкості світла в досліджуваному середовищі (C_c):

$$n_c = \frac{C_{нов}}{C_c}$$

Отже, абсолютний (III.1) та відносний показники (III.4) заломлення пов'язані між собою співвідношенням:

$$n_c = \frac{N_{нов}}{1,00027}$$

Для рідких і твердих тіл n визначають, зазвичай, відносно повітря, а для газів – відносно вакууму.

При переході з середовища з більшою оптичною густиною в оптично менш густе $n_2 > n_1$ (наприклад скло \rightarrow повітря) при збільшенні кута падіння може настати момент, коли кут заломлення буде дорівнювати 90° – промінь світла буде ковзати по межі розділу середовищ.

|| Кут падіння, при якому промінь ковзає по поверхні розділу, називається **кутом повного внутрішнього відображення**.

При подальшому збільшенні кута падіння ($n_1 \sin \alpha_1 > n_2$) промінь світла вже не перетинає межу середовищ, а повністю відбивається від поверхні розділу.

Явище **повного внутрішнього відбиття** (ПВВ) можна спостерігати, дивлячись з-під води на поверхню: при певних кутах на межі розділу можна побачити дзеркальне відображення об'єктів у воді. Фата-моргана, міражі, ілюзія мокрої дороги в спеку виникають

через повне відображення між шарами повітря, які мають різну температуру. Яскравий блиск природних кристалів та коштовностей теж результат ПВВ.

Показник заломлення речовини залежить від багатьох факторів.

1. Показник заломлення речовини залежить від довжини хвилі світла, яке падає. При збільшенні довжини хвилі показник заломлення зменшується. Внаслідок, цього для показників заломлення завжди необхідно вказувати, якій довжині хвилі вони відповідають. Зазвичай показники заломлення визначають для довжин хвиль поданих нижче.

Лінія	Довжина хвилі, нм	Позначення
Жовта лінія натрію (лінія <i>D</i>)	$\lambda_D = 589$	n_D
Червона лінія водню (лінія <i>C</i>)	$\lambda_C = 656$	n_C
Синя лінія водню (лінія <i>F</i>)	$\lambda_F = 486$	n_F
Фіолетова лінія водню (лінія <i>G</i>)	$\lambda_G = 434$	n_G

2. Показник заломлення речовини залежить від температури та тиску. Для рідин вплив температури на показник заломлення визначається двома факторами: зміною кількості частинок рідини в одиниці об'єму та залежністю поляризованості молекул від температури. Другий фактор стає важливим лише за дуже великих змін температури. Тиск впливає на показник заломлення рідин значно менше, ніж температура. Наприклад, зміна температури на 1°C впливає на показник заломлення рідини приблизно так, як зміна тиску на 10 атм.

3. Показник заломлення залежить від концентрації речовини та складу системи. В ідеальних системах (утворених без зміни об'єму та поляризованості компонентів) залежність показника заломлення від складу системи наближається до лінійної (якщо склад виражений в об'ємних частках):

$$n = n_1V_1 + n_2V_2$$

де n , n_1 , n_2 – показники заломлення суміші та компонентів; V_1 та V_2 – об'ємні частки компонентів ($V_1+V_2=1$).

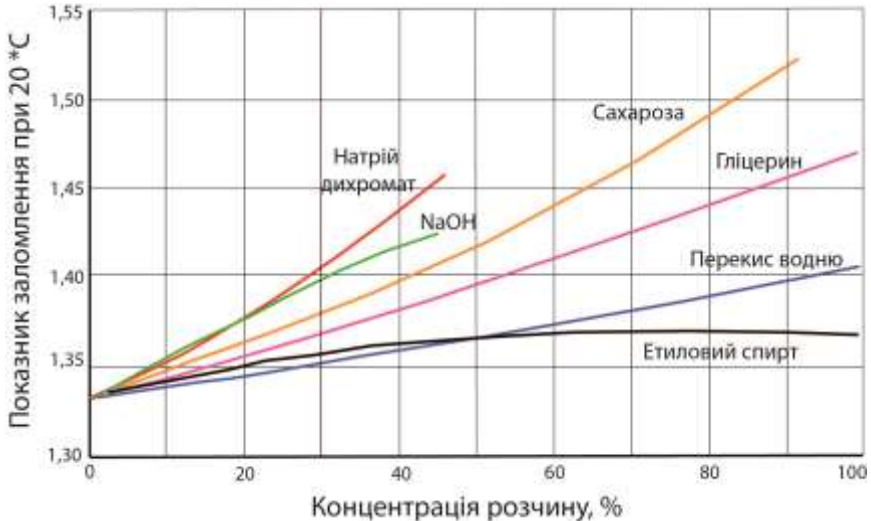


Рис. 2. Залежність показника заломлення водних розчинів деяких речовин від концентрації при 20 °C.

4. Залежність від природи речовини. Для дослідження залежності показника заломлення від складу речовини необхідно використовувати величину, яка залежить тільки від природи речовини. Такою величиною є рефракція. Зміна густини речовини завжди супроводжується зміною її показника заломлення. Теоретичні дослідження зв'язку між густиною речовини (ρ) та її показником заломлення, а також дослідні дані вказують на існування прямо пропорційної залежності деякої функції показника заломлення $f(n)$ від густини ρ :

$$f(n) = r \times \rho$$

Коефіцієнт r характерний для даної речовини та називається **питомою рефракцією**. На відміну від n та ρ питома рефракція не залежить від зовнішніх умов (температури, тиску) та агрегатного стану речовини.

У 1880 р. Г.А. Лорентц та, дещо раніше, Л. Лоренц

незалежними та кардинально відмінними шляхами дійшли висновку, що функція $f(n)$ має вигляд $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$; тоді з (III.8):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}.$$

Молекулярною рефракцією (R) називають добуток питомої рефракції на молекулярну масу:

$$R = rM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Молекулярна рефракція не залежить ні від температури, ні від тиску, ні від агрегатного стану речовини; водночас вона адитивна величина: для складної сполуки дорівнює сумі атомних рефракцій елементів, котрі входять до складу цієї сполуки:

$$R_{AB} = R_A + R_B.$$

Молекулярна рефракція суміші, як і молекулярна рефракція сполуки, дорівнює сумі молекулярних рефракцій складових частин цієї суміші. Наприклад, молекулярна рефракція суміші компонентів А, В та С дорівнюватиме:

$$R_{\text{суміші}} = R_A C_A + R_B C_B + R_C C_C,$$

де C – молярна частка даної складової.

У фізико-хімічному аналізі, однак, найчастіше використовують не молекулярні рефракції, а безпосередньо показники заломлення. Для рефрактометрії розчинів у широкому діапазоні концентрацій користуються калібрувальними кривими «показник заломлення – вміст речовини», таблицями, емпіричними формулами, найважливіші з яких (для розчинів сахарози, етанолу і тощо) – це база для побудови шкал спеціалізованих рефрактометрів для аналізу промислової та сільськогосподарської продукції.

Для потрійних систем показник заломлення не може бути використаний для однозначного встановлення складу системи. В таких випадках для визначення складу необхідні додаткові параметри, наприклад густина, температура кипіння, поверхневий натяг і т.п.

Рефрактометричний фактор

Визначити концентрацію розчинів речовин рефрактометричним методом можна двома способами:

розрахунковим та графічним. В розрахунковому способі використовують формулу, яка відображає залежність між концентрацією розчину та його показником заломлення:

$$n = n_0 + F \times C$$

$$C = (n - n_0) / F$$

де n – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення розчинника; F – рефрактометричний фактор; C – концентрація розчину (%).

|| **Рефрактометричний фактор (F)** демонструє зміну показника заломлення при зміні концентрації розчину на 1 %.

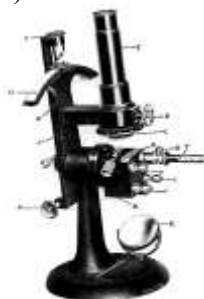
Його встановлюють експериментально або розраховують за таблицями показників заломлення. При використанні графічного способу визначення концентрації розчину речовини будують калібрувальний графік у координатах $n=f(C)$, вимірюють показник заломлення розчину і за графіком знаходять відповідну концентрацію.

Застосування рефрактометрії в аналізі харчових продуктів

Існує два види рефрактометрів: типу Пульфріха (рис. 3а) та типу Аббе (рис. 3б та 3в).



а



б



в – рефрактометр-сахариметр

Рис. 3. Рефрактометри типу Пульфріха (а) та Аббе (б, в)

Характерна особливість рефрактометрів Пульфріха – використання джерел світла з лінійчастим спектром і вимірювальних призм із заломлювальним кутом 90° . Рефрактометри Пульфріха дають змогу визначати показник заломлення з точністю 1×10^{-5} . Але найширшого використання набули рефрактометри типу Аббе. Їх особливість – наявність компенсатора дисперсії Аббе, що дає змогу вимірювати показник заломлення рідини при освітленні призм денним або електричним світлом. Точність вимірювання на рефрактометрах типу Аббе менша, ніж на рефрактометрах Пульфріха та становить $(1-3) \times 10^{-4}$.

Процес рефрактометричного аналізу відносно простий і не потребує спеціальної підготовки досліджуваної речовини. Пробопідготовка стає необхідною, наприклад, коли досліджувані розчини потрібно попередньо освітлити, видалити домішки, які заважають рефрактометричному визначенню, тощо.

Прямий рефрактометричний аналіз широко використовується для визначення сухих речовин у продуктах кондитерської промисловості, овочевих і фруктових соках, для визначення білків у сироватці крові в клінічних медичних дослідженнях та в інших випадках. У спиртовій промисловості рефрактометри застосовують для визначення вмісту спирту у воді (часто в комбінації з пікнометричним аналізом).

Іноколи застосовують непрямий метод рефрактометричного аналізу, суть якого в тому, що досліджувану речовину екстрагують із продукту за допомогою певного розчинника і визначають концентрацію речовини за зміною показника заломлення розчинника. Таким способом, наприклад, визначають вологу в ячмені, вміст жиру в рослинах, вміст фенолів в кам'яновугільній смолі.

У харчовій промисловості актуальне визначення вмісту сухих речовин у продукції та сировині, тому показник заломлення не настільки інформативний, як вміст цукру в продукті. Тому рефрактометри, які використовують в харчових лабораторіях мають шкалу «Brix». Градус Brix (символ $^\circ\text{Bx}$) – міра масового відношення сахарози до води, в якій вона розчинена. Тобто показ 20°Bx за шкалою Brix означає, що в 100 г розчину міститься 20 г цукру (сахарози). Або, розчин складається з 20 г сахарози та 80 г води.

При виборі рефрактометра потрібно пам'ятати, що залежно

від типу аналізованої продукції, він має бути розрахований для вимірювання малих чи великих значень за шкалою «Вгіх». Так, для дослідження фруктових та овочевих соків достатньо приладу зі шкалою 0–60 °Вх, а для концентратів, меду, олії, джемів та інших густих концентрованих продуктів – 30–95 °Вх.

Потрібно пам'ятати, що рефракція – адитивна величина, тому при аналізі складних харчових систем, в результаті отримують не лиш масу сахарози, а сумарний вміст сахарози, фруктози, солей, інших органічних складових.

Для фруктів, наприклад, виміряні значення °Вх безпосередньо пов'язані зі стиглістю плодів. Так, кислий виноград, вирощений на неродючих ґрунтах може мати вміст цукру за Вгіх не більше за 8 °Вх, а стиглий, вирощений на родючих ґрунтах – до 25 °Вх.

Рефрактометричне визначення етанолу в пиві

Мета роботи: опанувати методику рефрактометричного визначення вмісту етанолу в різних видах пива.

Визначення базується на припущенні, що у відносно вузькому інтервалі вмісту спирту густина пива та показник заломлення – це адитивні величини. Аналіз полягає у вимірюванні густини та показника заломлення пива. Визначення спирту проводиться за методом калібрувального графіка та (або) за допомогою розрахунків із використанням емпіричних формул.

Прилади та реактиви

Мірний циліндр місткістю 250 мл, хімічний термостійкий стакан місткістю 250 мл, скляна паличка, піпетки, 1–5 мл, колби мірні об'ємом 250 мл, набір ареометрів, водяна баня, рефрактометр, етиловий спирт, 96 %.

1. Перевірка правильності показань рефрактометра

Перевіряють правильність показань рефрактометра за дистильованою водою при температурі, яка дорівнює температурі лабораторії. Наприклад, за 25 °С показник заломлення дистильованої води $n_D^{25} = 1,333$. Якщо при юстуванні за дистильованою водою на

перехресті двох візирних ліній отримали інше значення n_D^{25} води, то для всіх поточних вимірів показників заломлення здійснюють перерахунок.

Наприклад, при вимірюванні показника заломлення дистильованої води отримано $n_D^{25} = 1,335$, тоді поправка (Δ) розраховується як

$$\Delta = n_{D_{H_2O}^{25}(\text{ВИМІР})}^{25} - n_{D_{H_2O}^{25}(\text{ТЕОР.})}^{25} = 1,335 - 1,333 = 0,002.$$

Якщо при подальших вимірах показника заломлення якоїсь рідини знайдено, що його $n_D^{25} = 1,378$, то реальне значення показника заломлення буде

$$n_D^{25} = 1,378 - \Delta = 1,378 - 0,002 = 1,376.$$

2. Виготовлення серії стандартних розчинів та побудова калібрувального графіка

У колбах на 50 мл готують серію стандартних розчинів, які містять 1; 2; 3; 4; 5; 6 мл 96 %-го етилового спирту. Покази рефрактометра записують у таблицю та будують калібрувальний графік.

Вміст спирту, %							
Покази рефрактометра							

По осі абсцис відкладають вміст спирту в досліджуваних зразках (об'ємні відсотки), а по осі ординат – покази рефрактометра.

3. Визначення етанолу в пиві

Пиво наливають у хімічний стакан, звільняють від CO_2 при нагріванні на водяній бані і ретельному перемішуванні. Охолоджене пиво вміщують у мірний циліндр та визначають ареометром його густину (d , г/см³).

Кілька краплин пива поміщають на вимірювальну призму рефрактометра і вимірюють показник заломлення. Виміри повторюють 3–4 рази, вираховують середньоарифметичне значення nDt .

Вміст етанолу в пиві (в масових відсотках) розраховують за емпіричною формулою:

$$\omega = 0,2691 \times (nDt(nuva) - nDt(H_2O)) - 2,774 \times (d\text{етанолу} - 1) \times 100 + 0,323$$

Масова частка дійсного екстракту може бути обчислена так:

$$\omega = 0,1179 \times (nDt(nuva) - nDt(H_2O)) + 1,298 \times (d\text{нува} - 1) \times 100 + 0,251$$

Паралельно до обчислень визначають вміст етанолу в пиві за допомогою калібрувального графіка. Для переведення об'ємних відсотків у вагові, враховують, що густина 96 %-го етилового спирту 0,7893 г/см³.

Порівнюють результати одержані за допомогою розрахунків та методом калібрувального графіка та аналізують їх.

4. Визначення вмісту етанолу у контрольній задачі

Одержану задачу в колбі на 50 мл розводять водою до мітки та ретельно перемішують. Кілька краплин задачі поміщають на вимірювальну призму рефрактометра і вимірюють показник заломлення. Виміри повторюють 3–4 рази, вираховують середньоарифметичне значення nDt . За допомогою калібрувального графіка визначають вміст (в об'ємних відсотках) етанолу в досліджуваному розчині. Розраховують, який об'єм 96 %-го спирту доданий до задачі та здають значення (об'єм 96 %-го етанолу, мл) викладачеві.

Визначення сухих речовин у томатних продуктах

Мета роботи: опанувати рефрактометричну методику визначення сумарного вмісту сухих речовин у томатних продуктах (поре, пасті, соках).

Прилади та реактиви

Стандартні розчини сахарози: на технічних вагах у 5 мірних колб місткістю 100,00 см³ кількісно переносять відважені послідовно 25, 15, 10, 5 та 0,5 г сахарози, додають дистильовану воду, перемішують до розчинення, об'єм розчинів доводять водою до позначки, отримують серію розчинів, які містять відповідно 25, 15, 10, 5 та 0,5 вагових % сахарози (сухих речовин), а також рефрактометр, термостат, технічні ваги, фарфорова чашка, лійка діаметром 5–10 см, паперовий фільтр, бавовняна тканина для

вичавлювання соку з томатного продукту, 6 мірних колб місткістю 100,00 см³, хімічна склянка місткістю 100,00 см³, мірні піпетки об'ємом 2,00; 5,00 та 10,00 см³, капіляр.

Побудова градувального графіка

Капіляром наносять 1–2 краплі кожного стандартного розчину цукрози на нижню призму рефрактометра, опускають верхню призму та вимірюють показник заломлення за даної температури. Кожне вимірювання повторюють три-чотири рази та знаходять середні арифметичні значення n . Будують градувальний графік у координатах “концентрація стандартного розчину – показник заломлення”.

Аналіз зразка томатної продукції

На технічних вагах відбирають у хімічну склянку 100 г аналізованого продукту. У фарфорову чашку відтискають сік через тканину та відфільтровують через складчастий фільтр. Якщо аналізують томатний сік, то фільтрують без попередньої підготовки зразка.

Перші порції фільтрату відкидають. На нижню призму рефрактометра капіляром швидко (щоб запобігти випаровуванню вологи) наносять 1–2 краплі фільтрату, опускають верхню призму та вимірюють показник заломлення. Проводять три-чотири паралельні дослідження, розраховують середнє арифметичне значення n та за градувальним графіком знаходять вміст сухих речовин у вичавленому та відфільтрованому соку, виражений у вагових відсотках сахарози.

2. ПОЛЯРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Із електромагнітної теорії світла випливає, що світлові хвилі поперечні, тобто коливання відбуваються в площині, перпендикулярній до напрямку променя. У природного світлового променя коливання відбуваються у всіх площинах, перпендикулярних до його напрямку (рис. 4).

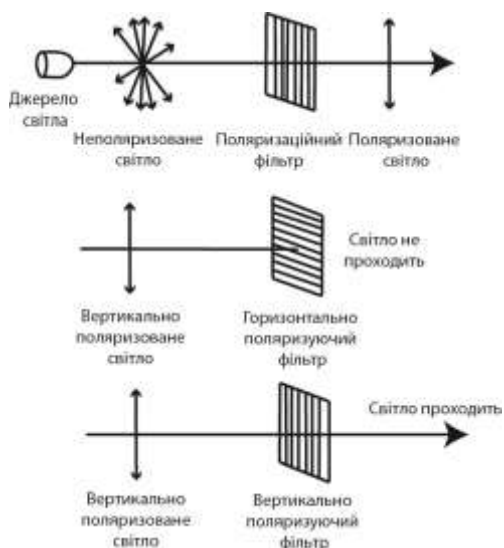


Рис. 4. Природний (неполяризований) та вертикально поляризований промені

Якщо пропускати світло через кристали, то їх кристалічні ґратки здатні пропускати промені лише з певним напрямком коливань. На виході з кристала (поляризатора) коливання променя відбуватимуться лише в одній площині.

Промінь, коливання якого відбуваються лише в одній площині називається **поляризованим**.

Площина, в якій відбуваються коливання променя, називається **площиною коливань** поляризованого променя, а площина, перпендикулярна до неї, – **площиною поляризації**.

Отже, поляриметричний метод аналізу базується на вивченні поляризованого світла.

Поляриметрия (англ. *polarimetry*;) – метод дослідження речовин, оснований на вимірюванні міри поляризації світла й **оптичної активності**, тобто величини кута повороту площини поляризації світла при проходженні його через оптично активні речовини.

Оптична активність речовини й обертання площини поляризації

Усі речовини та розчини можуть бути поділені на дві категорії, залежності від їх взаємодії з поляризованим світлом.

Речовини, здатні змінювати (повертати) площину поляризації світла, називаються **оптично активними**. Навпаки, речовини, не здатні повертати площину поляризації світла, **оптично неактивні**.

Одні з найперших досліджень, які призвели до відкриття оптичної активності, були дослідження залежності інтенсивності лінійно поляризованого світла після його проходження через аналізатор від кута φ між площинами поляризації світла, котре падає, та аналізатора (1810 р., Е.Л. Малюс). Саме Малюсом встановлена залежність співвідношення між інтенсивностями світла, яке падає на аналізатор I_0 та виходить з нього I , та кутом φ , котре одержало назву **закону Малюса** (рис. 5):

$$I = I_0 \cos^2 \varphi$$

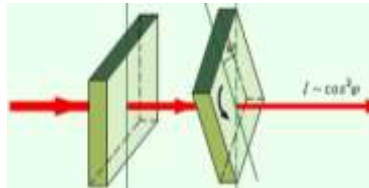


Рис. 5. Ілюстрація до закону Малюса

Оптична активність уперше знайдена Д.Ф. Араго в кварці. Уже в 1815 р. Ж.Б. Біо спостерігав її у скипидарі, а потім у розчинах та парах багатьох органічних речовин. Він установив, що кут повороту площини поляризації α лінійно залежить від товщини шару активної речовини (l) та концентрації цієї речовини (C) (**закон Біо**):

$$\alpha = \alpha_{\text{num}} \cdot lC,$$

де $\alpha_{\text{пит}} - \text{питоме обертання площини поляризації.}$

Закон Біо майже завжди діє за низьких концентрацій, проте за високих є значні відхилення.

Обертання площини поляризації може відбуватися за годинниковою стрілкою чи проти неї, якщо дивитися на зустріч руху променя. Відповідно, оптично активні речовини, які проявляють природну оптичну активність, можна поділити на правообертаючі (позитивно обертаючі, $j > 0$) та лівообертаючі (негативно обертаючі, $j < 0$). Перед назвою чи хімічною формулою правообертаючої сполуки зазвичай ставлять літеру d , а лівообертаючої – літеру l .

Оптична активність речовин зумовлюється двома факторами:

- 1) особливостями кристалічної ґратки речовини;
- 2) особливостями будови молекул речовини.

До першого типу належать тверді кристали (кварц SiO_2 , хлорат натрію NaClO_3 та ін.). Оптичну активність мають деякі кристалічні осади, які використовуються для визначення окремих іонів (осади $\text{PtAuCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ та PbCl_2). Ці речовини втрачають свою оптичну активність при руйнуванні кристалічної ґратки плавленням чи розчиненням. Кристали таких оптично активних речовин завжди існують у двох формах – правій та лівій. При цьому ґратка правого кристала дзеркально симетрична ґратці лівого і не може бути просторово суміщена з нею (т.зв. енантіоморфні форми).

Речовини другого типу проявляють активність в основному в розчиненому чи газоподібному стані. Їх оптична активність зумовлена особливістю будови молекул. До цієї категорії належать, в основному, органічні речовини: глюкоза, винна кислота, морфін та ін. Дослідження речовин цього типу і є задачею поляриметричного аналізу.

Правий і лівий стереоізомери таких речовин дзеркально подібні, але їх не можна сумістити, як не можна сумістити праву і ліву руку, тому такі молекули називають також *хіральними* (від грец. *хірос* – рука) або *енантіомерами* (від грец. *енантіос* – протилежний) (рис. 6). Суміш рівної кількості енантіомерів однієї речовини називають *рацемічною сумішшю*. Перед назвою в такому разі ставлять обидві літери, наприклад, рацемат яблучної кислоти називається *dl*-яблучна кислота.

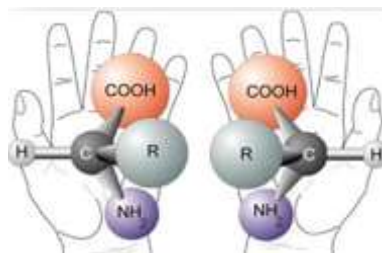


Рис. 6. Лівий і правий енантіомери амінокислоти

Енантіомери мають однакові хімічні властивості й відрізняються лише реакційною здатністю щодо оптично активних реагентів. Однак, фізіологічна та біохімічна дія оптичних ізомерів часто значно відрізняється. Наприклад, деякі бактерії зброджують лише один із ізомерів і не змінюють другий; деякі білки, синтезовані штучно з *D*-амінокислот не засвоюються організмом, а *L*-нікотин отруйніший за *D*-нікотин.

Питоме обертання площини поляризації залежить від природи речовини та розчинника, температури та довжини хвилі світла, яке поляризується. Тому всі дослідження обертання площини поляризації повинні бути прив'язані до певних значень довжини хвилі та температури. Зазвичай, питоме обертання площини поляризації відносять до температури 20 °C і жовтої лінії натрію (λ_D) та позначають α_D^{20} . Питоме обертання площини поляризації для рідин і твердих речовин – величина стала і становить, наприклад: для скипидару $\alpha_D^{20} = -37,24^\circ$, для нікотину $\alpha_D^{20} = -164^\circ$.

Для розчинів, оптична активність яких зумовлена молекулярною будовою розчиненої речовини, питоме обертання площини поляризації залежить також від концентрації розчину та природи розчинника, в якому розчинена досліджувана речовина. Інколи спостерігається зміна питомого обертання площини поляризації в часі. Це явище називається *мутаротацією* та пов'язане з переходом однієї оптичної форми розчиненої речовини в іншу.

Фактори, які заважають при поляриметричних вимірюваннях

При кожному заломленні та відбитті від поверхні, не перпендикулярній до напрямку проходження світла, відбувається

зміна стану поляризації світла, яка падає. Звідси випливає, що будь-яка мутність та наявність бульбашок у досліджуваній речовині сильно змінює поляризацію і чутливість може знизитися до рівня, нижчого за допустимий. Те ж стосується забруднень і подряпин на стінках кювет та на захисних скельцях джерел світла.

Термічні та механічні напруження в скельцях джерел світла та кюветах призводять до подвійного променезаломлення та, відповідно, до еліптичної поляризації, яка накладається на результати вимірювань у вигляді позірного повороту. Тому необхідно слідкувати, щоб механічні напруження в оптичних елементах не з'являлися.

Поляриметрія – один із найчутливіших оптичних методів (відношення порога чутливості до діапазону вимірювань становить $1 : 10^4$), тому для повноцінних поляриметричних вимірювань можна використовувати лише монохроматичне світло (ізольовані лінії спектра). Використання більш ширших спектральних смуг можливе лише в приладах з компенсацією за допомогою кварцового клину та приладах із компенсацією за ефектом Фарадея.

Апаратура для поляриметричних визначень

Оптичну активність вимірюють за допомогою *поляриметрів*. Основні частини будь-яких поляриметрів – це поляризатор (джерело поляризованих променів) та аналізатор (прилад для їх дослідження).

|| **Поляризатори** – це оптичні елементи для одержання лінійно поляризованого світла з природного.

Як поляризатори та аналізатори використовують різноманітні призми чи пластинки, вироблені з різних мінералів. Класичний приклад – призма Ніколя (скорочено «ніколь»), зображена на рис. 7, яка складається з двох половинок ісландського шпату, склеєних під кутом 22° вздовж лінії *AB* канадським бальзамом (смола бальзамічної пихти), показник заломлення якого дорівнює $n_{к.б.} = 1,55$.

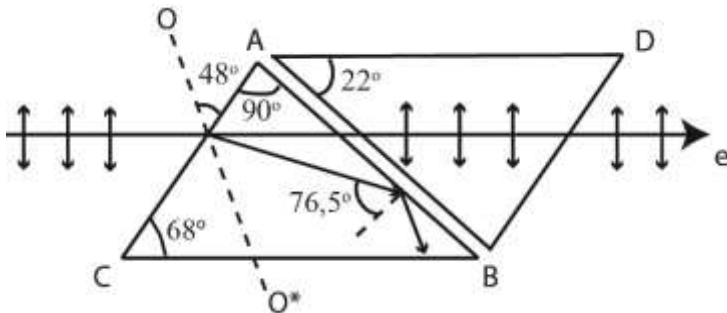


Рис. 7. Призма Ніколя

Оптична вісь OO' призми утворює з вхідною гранню кут 48° . Природний промінь, який падає на грань призми AC , роздіюється на два промені: звичайний ($n_o = 1,66$) та незвичайний ($n_e = 1,51$). Потрапляючи на межу розділу «ісландський шпат – канадський бальзам», звичайний промінь зазнає повного внутрішнього відбиття, оскільки він розповсюджується з оптично густішого середовища в оптично менш густе ($n_o > n_{к.б.} > n_e$), а кут падіння $76,5^\circ$ більший за граничний кут. Після цього звичайний промінь поглинається затемненою гранню CB . Незвичайний промінь вільно проходить через призму та виходить з неї плоскополяризованим.

Аналізатор – це поляризатор в оправі, вмонтований у тубус оптичного приладу, який використовується для аналізу поляризованого світла.

Найпростіший поляриметр складається із джерела світла, поляризатора, трубки, у якій міститься досліджуваний розчин, аналізатора та детектора (рис. 8). Причому аналізатор у такому приладі орієнтований під кутом 90° до поляризатора. При застосуванні такого поляриметра аналізатор встановлюють «на темряву», після чого вводять трубку з розчином. Поворотом аналізатора досягають нового потемніння поля зору, причому кут повороту аналізатора відповідає куту повороту площини поляризації.

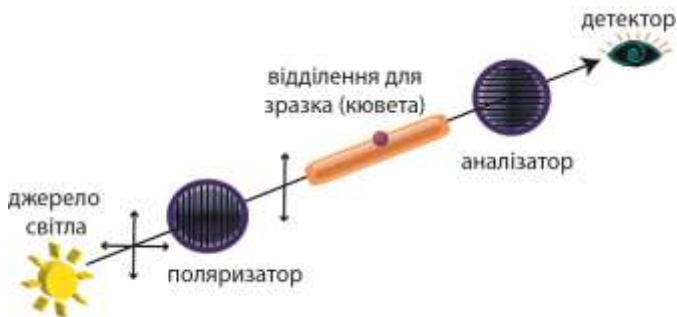


Рис. 8. Схематичне зображення найпростішого поляриметра

Розрахунок концентрації визначуваного компонента може бути проведений так. Якщо для речовини питоме обертання площини поляризації (α) – величина стала, то визначають кут обертання площини поляризації (β) та розраховують концентрацію (C) за формулою:

$$C = \beta / l\alpha,$$

де l – довжина шляху, який світло проходить у зразку.

Якщо α залежить від концентрації, то, визначивши кут обертання площини поляризації, знаходять концентрацію за допомогою калібрувальних кривих чи спеціальних таблиць.

За типом поляризації поляриметри поділяються на три види:

- 1) для вимірювання кута обертання площини поляризації лінійно поляризованого світла;
- 2) для визначення параметрів еліптично поляризованого світла (еліпсометри);
- 3) для визначення ступеня поляризації.

За призначенням поляриметри поділяють на два типи:

- 1) аналізатор – для дослідження поляризованого випромінювання, яке падає на поляриметр;
- 2) аналізатор+поляризатор – для дослідження змін у стані поляризації в результаті взаємодії з речовиною (аналітичні прилади).

За способом вимірювання поляриметри поділяють на дві групи:

- 1) візуальні, дія яких базується на здатності ока людини з великою точністю визначати рівність чи нерівність двох

сусідніх полів зору та непридатності його для кількісної оцінки цих відмінностей;

- 2) фотоелектричні – прилади, що працюють в режимі підрахунку фотонів.

Поляриметричний метод аналізу широко застосовується для виявлення сахарози. Прилади, сконструйовані для таких визначень, називаються сахариметрами. Шкала цих приладів градуйована не в кутових градусах, а в градусах міжнародної цукрової шкали. За цією шкалою 100 градусів (100 °S) відповідають куту обертання площини поляризації водним розчином, який містить 26 г сахарози в 100 см³ розчину при 20 °С при поляриметруванні в трубці завдовжки 2 дм. При цьому застосовують біле світло та дихроматний світлофільтр. Отже, 1 градус за міжнародною цукровою шкалою відповідає вмісту 0,26 г сахарози в 100 см³ розчину.

Міжнародна цукрова шкала має ряд переваг. Якщо аналізувати продукт на вміст у ньому сахарози, то при масі 26 г, розчиненій у мірній колбі на 100 см³, та вимірюванні кута обертання площини поляризації в трубці завдовжки 2 дм, прилад показує вміст сахарози в продукті у % (мас.).

Для лактози та глюкози нормальна маса дорівнює 33 г, одна поділлка шкали відповідає вмісту 0,33 г лактози чи глюкози в аналізованому продукті.

Поляриметричне визначення сахарози в шоколаді та праліне

У шоколаді, праліне, горіхово-шоколадних наповнювачах для карамелі та вафель із цукрів повинна міститися лише сахароза. Оптична активність водних витягів таких кондитерських виробів зумовлена тільки вмістом сахарози. Тому, вимірявши за допомогою поляриметра кут обертання плоскополяризованого світла, точно і швидко визначають масову частку сахарози в аналізованому продукті.

Мета роботи: опанувати методику поляриметричного визначення сахарози в кондитерських виробах, зокрема в шоколаді.

Прилади та реактиви

1. Поляриметр-сахариметр СУ-4.
2. Поляриметрична трубка довжиною 20 см.

3. Технічна вага.
4. Водяна баня.
5. Колби мірні, об'ємом 200 та 100 мл, скляні дійки, термостійкі стакани.
6. Фільтри "синя стрічка".
7. Розчин сульфату цинку, 1 М.
8. Розчин натрій гідроксиду, 1 М.

1. Стадія пробопідготовки

Наважку кондитерського виробу масою ($6,5 \pm 0,01$) г, що відповідає 1/4 стандартної наважки, зважують на технохімічних вагах у термостійкому хімічному стакані. Додають 30–40 мл гарячої дистильованої води ($60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$). Розчин витримують на водяній бані протягом 15 хв при температурі ($60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$). Після зняття з бані, розчин освітлюють. Для цього до розчину додають по 15 мл розчинів сульфату цинку (1 М) та натрій гідроксиду (1 М). Розчин охолоджують до кімнатної температури та кількісно переносять в колбу, об'ємом 100 мл. Доводять до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують та фільтрують через фільтр «синя стрічка».

2. Виготовлення серії стандартних розчинів та побудова калібрувального графіка

У колбах на 100 мл готують серію стандартних розчинів, які містять 0; 0,5; 1,0; 2,5; 3,5; 4,5 та 6,0 г цукру. Покази поляриметра записують у таблицю та будують калібрувальний графік у координатах, кут обертання площини поляризації – маса цукру, $\alpha = f(m_{\text{цукру}})$.

Маса цукру, г	0	1	2	3	4	5	6
Кут обертання площини поляризації, α							

На осі абсцис відкладають масу цукру в стандартних розчинах, а на осі ординат – покази поляриметра.

3. Визначення вмісту цукру в кондитерському виробі

Прозорий фільтрат вміщують в поляриметричну трубку та роблять відлік за шкалою сахариметра. Покази шкали відповідають

масовій частці сахарози в зразку.

4. Визначення вмісту цукру у контрольній задачі

Одержану задачу в колбі на 100 мл розводять водою до мітки та ретельно перемішують. Заповнюють розчином трубку поляриметра. Виміри повторюють 3–4 рази, вираховують середньоарифметичне значення α . За допомогою калібрувального графіка визначають вміст (в г) цукру в досліджуваному розчині. Результат (маса цукру в контрольній задачі, г) здають викладачеві.

5. Розрахунок вмісту цукру в кондитерському виробі

Масову частку сахарози в досліджуваному зразку (ω , %) розраховують за формулою:

$$\omega = 4 * K * \alpha$$

де 4 – коефіцієнт перерахунку на стандартну наважку продукту (26,00 г); K – поправковий коефіцієнт, який враховує об'єм нерозчинної частини наважки; α – кут повороту площини поляризації, вимірний за шкалою поляриметра-сахариметра.

6. Поправка на об'єм нерозчинних речовин

Деякі харчові продукти містять відносно велику кількість нерозчинних у воді речовин. При розчиненні таких продуктів у воді їх нерозчинна частина після коагуляції заповнює значний об'єм колби і, відповідно, на розчинну частину залишається не вся її місткість. Це призводить до необхідності введення поправочного коефіцієнта K на об'єм нерозчинних речовин.

Коефіцієнт K залежить від місткості мірної колби, взятої для аналізу, вмісту в зразку нерозчинних речовин та їх густини, отже:

$$K = \frac{V_k - V}{V_k}$$

де V_k – місткість мірної колби, в якій розчиняли зразок; V – об'єм нерозчинної частини зразка.

Об'єм V розраховують за формулою:

$$V = \frac{m \cdot \omega_n}{100 \cdot d},$$

де m – наважка зразка; ω_n – вміст нерозчинних речовин у зразку; d – середня густина нерозчинної частини, 10^3 кг/м^3 .

7. Розрахунок поправочного коефіцієнта:

Нерозчинна частина шоколаду містить в середньому:

білків	6,3 % (мас.)	густина $d = 1,4 \times 10^3$ кг/м ³
жирів	37,2 % (мас.)	густина $d = 0,92 \times 10^3$ кг/м ³
вуглеводів	6,7 % (мас.)	густина $d = 1,6 \times 10^3$ кг/м ³

Вмістом інших нерозчинних компонентів нехтують. Об'єм осаду гідроксиду цинку, утвореного при коагуляції нерозчинних речовин, не враховують.

Розраховують об'єм нерозчинної частини зразка:

$$V = \frac{m \times 6,3}{100 \times 1,4} + \frac{m \times 37,2}{100 \times 0,92} + \frac{m \times 6,7}{100 \times 1,6}$$

Значення V підставляють у рівняння для розрахунку поправочного коефіцієнту, який використовують при обчисленні вмісту сахарози в шоколаді.

Визначення ступеня чистоти глюкози й аскорбінової кислоти за величинами питомого обертання

Визначення побудоване на вимірюванні кута обертання α -розчинів глюкози та аскорбінової кислоти і розрахунку питомого обертання площини поляризації світла α_D^{20} .

Питоме обертання – це обертання площини поляризації, спричинене шаром речовини завтовшки 1 дм при перерахуванні на вміст 1 г речовини в 1 мл об'єму. Зазвичай питоме обертання визначають за температури 20 °С, використовуючи світло з довжиною хвилі лінії D спектра натрію (589,3 нм).

Для 10 %-го водного розчину глюкози величина α_D^{20} становить від +51,5° до + 53,0°; для 2 %-вого розчину аскорбінової кислоти – від +22° до +24°.

Мета роботи: навчитись застосовувати поляриметричний метод для оцінки ступеня чистоти оптично-активних речовин.

Прилади та реактиви

1. Поляриметр-сахариметр СУ-4.
2. Поляриметрична трубка довжиною 20 см.
3. Технічна вага.

4. Водяна баня.
5. Колби мірні, об'ємом 50 мл.
6. Порошок глюкози й аскорбінової кислоти.
7. Розчин гідроксиду амонію.

Виготовлення розчинів

Наважку глюкози (5,00 г) переносять у мірну колбу місткістю 50,00 мл, розчиняють у дистильованій воді, додають 10 крапель розчину амоніаку, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Наважку аскорбінової кислоти (1,00 г) переносять у мірну колбу місткістю 50,00 мл, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

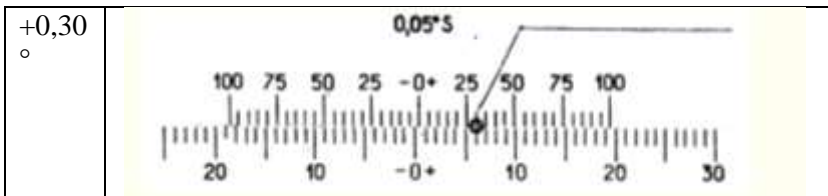
Вимірювання кутів обертання площини поляризації

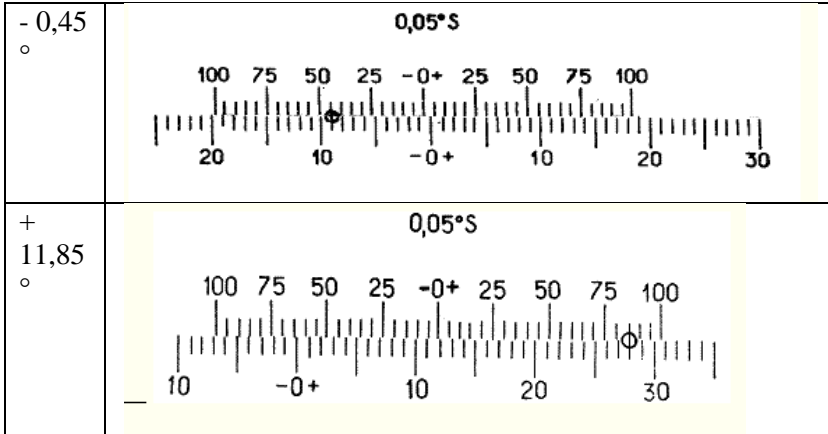
Вимірюють кут обертання виготовлених розчинів і за рівнянням, яке описує закон Біо, розраховують для кожної з речовин α_D^{20}

$$\alpha_D^{20} = \frac{\alpha \times 100}{l \times C},$$

- де α – кут обертання в градусах;
 l – товщина шару, дм;
 C – концентрація, г/100 мл розчину.

Порівнюють його значення із табличними даними і роблять висновок про відповідність досліджуваної речовин стандарту.





Приклади визначення кута обертання площини поляризації за шкалою поляриметра.

3. ФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

У фотометричному (колориметричному) аналізі кількість речовини визначається за інтенсивністю забарвлення чи світлопоглинання забарвлених сполук. При прямих фотометричних визначеннях іон M за допомогою реактиву P переводять в забарвлену сполуку, після чого вимірюють її світлопоглинання. При непрямих визначеннях для аналізу використовують забарвлені сполуки, які не містять визначуваного іона, але при додаванні останнього змінюють інтенсивність забарвлення чи світлопоглинання, залежно від його концентрації.

Розрізняють такі різновиди цієї групи методів: колориметрію, фотометрію, фотоелектрометрію (фотоелектро-колориметрію) та спектрофотометрію.

1. Колориметрія. Цей метод ґрунтується на порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного й стандартного розчинів візуально. Порівняння інтенсивності здійснюють зміною концентрації (методи стандартних серій, розведення та колориметричного титрування), товщини шару розчинів (метод порівняння) або інтенсивності потоку (метод діафрагм). Метод простий у виконанні та не потребує складних приладів.

2. Фотометрія. У цьому методі оптична рівність, тобто однакове світлопоглинання стандартного та досліджуваного розчинів, встановлюється візуально й досягається зміною інтенсивності світлового потоку, який падає на один із розчинів.

3. Фотоелектроколориметрія. Цей метод найпоширеніший. Він ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання світла, яке падає, розчином і являє собою абсорбціометрію, тобто аналіз за світлопоглинанням. Оптична рівність реєструється за допомогою фотоелементів, які є приймачами двох світлових потоків, котрі пройшли через досліджуваний розчин і розчин порівняння. Дослідження проводять за допомогою спеціальних приладів – фотоелектроколориметрів (ФЕК).

4. Спектрофотометрія. Вимірювання світлопоглинання проводять при визначеній довжині хвилі (λ) на приладах, які називаються спектрофотометрами. Це дає змогу підвищити чутливість і точність визначення. Вимірювання поглинання на спектрофотометрах можна

проводити в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній ділянках спектра. Реєстрація оптичної рівності відбувається за допомогою фотоелектричного методу.

Вимоги до кольорових реакцій

Основа колориметрії, як зазначалося вище, – реакції утворення або руйнування сполук, здатних поглинати світло у видимій ділянці спектра. Необхідна умова застосування цього методу для аналізу безбарвних речовин у видимій ділянці спектра – переведення їх у забарвлені сполуки. Для цього застосовують різні хімічні реакції – окиснення, відновлення, комплексоутворення тощо. Всі кольорові реакції, які використовують у фотометрії, повинні відповідати таким вимогам:

- утворення забарвленої сполуки має відбуватися з великою швидкістю;
- одержана сполука повинна мати сталий склад і достатньо інтенсивне забарвлення;
- забарвлення має бути стійким і не руйнуватися під дією світла;
- інтенсивність забарвлення розчину має підкорюватися основному закону світлопоглинання – закону Бугера – Ламберта – Бера.

Під час приготування забарвлених розчинів для фотометричних вимірювань дотримуються таких правил:

- до стандартного й досліджуваного розчинів додають однакові реагенти в тій самій послідовності та в однаковій кількості;
- забарвлені розчини, як стандартний, так і досліджуваний, готують одночасно;
- об'єми стандартного та досліджуваного розчинів мають бути однаковими;
- забарвлення досліджуваного й стандартного розчинів порівнюють за однакових умов.

Основний закон світлопоглинання

При проходженні через шар речовини (розчин) світлового потоку з інтенсивністю I_0 , його інтенсивність унаслідок поглинання в шарі, відбивання і розсіювання зменшується до значення I . Інтенсивності світлового потоку I_0 , який падає, і світлового потоку I , котрий пройшов через розчин, можна визначити експериментально.

При відносних вимірах поглинання світла істинними розчинами втратами випромінювання внаслідок відбивання зазвичай нехтують.

Зв'язок між інтенсивностями світлових потоків I_0 і I установлюється **законом Бугера – Ламберта**, відповідно до якого однорідні шари тієї самої речовини однакової товщини поглинають ту саму частку світлової енергії, яка на них падає (при постійній концентрації розчиненої речовини).

Математично цей закон виражається рівнянням експоненціальної залежності:

$$I = I_0 \cdot e^{kl},$$

де: k – коефіцієнт поглинання; l – товщина поглинального шару.

Відношення: $T = I/I_0$ називають **пропусканням**; його значення можуть змінюватися від 0 до 1. Часто цю величину виражають у відсотках.

Якщо величина T віднесена до товщини шару в 1 см, то її називають **коефіцієнтом пропускання**. Поглинання випромінювання характеризують **оптичною густиною**: $A = \lg(I_0/I) = -\lg T$.

Зв'язок між концентрацією поглинаючого розчину і його оптичною густиною $\lg(I_0/I)$ виражається законом Бера, відповідно до якого оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації розчиненої речовини при постійній товщині шару:

$$\lg(I_0/I) = k \cdot l \cdot C,$$

де: k – коефіцієнт пропорційності; C – молярна концентрація розчиненої речовини.

Закон Бугера–Ламберта розглядає зміну поглинання світлового потоку розчином постійної концентрації при зміні товщини поглинального шару; **закон Бера** – зміну поглинання світлового потоку шаром сталої товщини при зміні концентрації.

Залежність інтенсивності монохроматичного світлового потоку, який пройшов через шар забарвленого розчину, від інтенсивності потоку світла, яке падає, концентрації забарвленої речовини і товщини шару розчину визначається об'єднаним **законом Бугера – Ламберта – Бера**, що є **основним законом світлопоглинання** і слугує основою більшості фотометричних

методів аналізу:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kCl},$$

де: k – коефіцієнт світлопоглинання, що залежить від природи розчиненої речовини, температури, розчинника та довжини хвилі світла.

При дотриманні основного закону світлопоглинання оптична густина розчину прямо пропорційна коефіцієнту світлопоглинання, концентрації речовини та товщини поглинального шару розчину:

$$A = k \cdot C \cdot l$$

При графічному зображенні залежності оптичної густини від концентрації (при постійному значенні l) виходить пряма лінія, яка проходить через початок координат при відсутності поглинання світла розчинником і систематичних похибок (рис. 9).



Рис. 9. Залежність оптичної густини від концентрації розчину

У тому разі, коли система не підкоряється закону Бугера–Ламберта–Бера, прямолінійна залежність порушується.

Вищезазначені рівняння виведені для монохроматичного світла, тобто світла визначеної довжини хвилі, яке може бути виділене за допомогою спеціального оптичного пристрою – монохроматора.

Якщо концентрація розчину виражена в моль/дм³, а товщина поглинального шару в сантиметрах, то $k = \epsilon$, а основний закон світлопоглинання матиме вигляд:

$$A = \epsilon l C$$

де ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання, дм³/(моль×см).

|| **Молярний коефіцієнт світлопоглинання, ϵ** являє собою оптичну гуστину розчину з концентрацією 1 моль/л, вміщеного в кювету з товщиною шару 1 см.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання характеризує індивідуальні властивості поглинальної світло речовини. Значення його коливаються в широких межах від одиниць (хлориди рідкоземельних елементів) до десятків тисяч (дитизонати металів, барвники).

Молярний коефіцієнт світлопоглинання залежить від:

- природи речовини, розчинника та фотометричного реагента (речовини, яка вступає в стехіометричну реакцію з визначуваним іоном і утворює забарвлену сполуку);
- рН розчину;
- довжини хвилі;
- температури.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання *не залежить від концентрації та товщини поглинаючого шару*. Він є дуже важливою, загальноприйнятою і об'єктивною характеристикою фотометричного визначення та характеризує внутрішні властивості речовини та інтенсивність забарвлення даної речовини в розчині. Чим більше значення величини ϵ , тим меншу кількість речовини можна визначити, тобто тим більша чутливість визначення.

В англомовній літературі часто можна зустріти таке поняття, як *коефіцієнт гасіння (adsorptivity)*, який позначається a та виражається:

$$a = A/cl,$$

де A – оптична густина розчину, c – концентрація розчину, виражена в г/л, l – товщина поглинального шару в см.

Відхилення від основного закону світлопоглинання

Відхилення від основного закону світлопоглинання (рис. 10) зумовлені, переважно, фізико-хімічним станом системи розчинник – досліджувана речовина. На стан системи впливають електроліти, які викликають деформацію частинок, які поглинають світло, зміна рН, ступеня дисоціації або полімеризації, підвищення або зниження температури, гідроліз забарвлених частинок, розпад їх під впливом світла, кисню повітря та інших факторів. Крім цього, відхилення можуть бути викликані й фізичними явищами (немонохроматичність випромінювання, непаралельність падаючого променя світла,

відбивання світла, світлорозсіювання тощо).



Рис. 10. Відхилення від основного закону світлопоглинання (1); 2 – позитивні, 3 – негативні

Тому у суперечливих випадках потрібно перевірити, чи підкоряються дана система закону Бугера–Ламберта–Бера і в яких концентраційних межах визначуваної речовини витримується прямолінійність залежності $A=f(C)$. Концентрація, при якій починається помітне відхилення від основного закону світлопоглинання, залежить від природи речовини, яка поглинає, ступеня монохроматичності випромінювання, яке поглинається, точності вимірювань та наявності сторонніх речовин.

Чутливість та точність фотометричного методу

Верхньою межею визначуваних концентрацій (C_B) прийнято вважати концентрацію, при якій розчин поглинає 90 % світла ($T \% = 10$); нижньою межею (C_H) – концентрацію, при якій поглинається 5 % світла ($T \% = 95$). Відповідно нижня межа оптичної густини $A_H = \lg(100/95) = 0,02$, а верхня межа $A_B = \lg(100/10) = 1$

Зі співвідношення $C = A/\epsilon \cdot l$ можна визначити концентраційні межі. Наприклад, для амоніаку міді $\epsilon_{b20} = 120$; $l = 1$ см:

$$C_H = A_H / \epsilon_{b20} = 0,02 / 120 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_B = A_B / \epsilon_{b20} = 100 / 120 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Інтервал визначуваних концентрацій може бути розширений використанням кювет більшої або меншої товщини, ніж 1 см. Однак, використовувати кювети більше 10 см небажано, тому, що при більших довжинах хвиль у них різко збільшується світлорозсіювання. Кювети з товщиною шару менше 0,1 см теж рідко використовують, оскільки в таку кювету важко вносити розчин без утворення повітряних бульбашок. Отже, реально визначуваний інтервал

концентрацій можна змінювати в 100 разів.

Квантово-механічні розрахунки показують, що речовини, у яких $\varepsilon > 1 \cdot 10^5$ при товщині шару 10 см і оптичній густині 0,01 (гранично мале значення A , яке можна визначити на сучасних приладах) мінімальна концентрація, при якій максимальна чутливість, складе:

$$C_{min} = A_{min} / (\varepsilon_{max} \cdot l_{max}) = 0,01 / (10^5 \cdot 10) = 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

На практиці реалізована чутливість $10^{-6} - 10^{-7}$ моль/дм³.

Точність фотометричного методу залежить від обраного інтервалу оптичної густини. Найменша відносна похибка (A/C) спостерігається при оптимальному значенні $A = 0,43$, а відносний інтервал з невеликою похибкою знаходиться в межах $A = [0,2 - 1,0]$. Похибка в оптимальному інтервалі становить $\pm 2,9$ %. При оптичних густинах 0,1 – 1,0 похибка може досягати $\pm 5,8$ %.

Спектри поглинання

Усі забарвлені сполуки характеризуються вибірковою поглинанням світла. Для одержання повної характеристики розчинів забарвлених сполук користуються їх спектрами поглинання.

|| Залежність світлопоглинання від довжини хвилі випромінювання $A=f(\lambda)$ називається **спектром поглинання** світла речовиною.

Спектральна лінія при «близькому розгляді» здебільшого має форму симетричної смуги, контур якої описується дзвонеподібною кривою, зображеною на рис. 11.

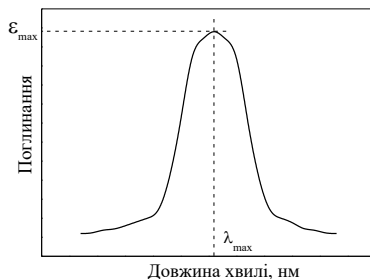


Рис. 11. Типовий вигляд спектральної смуги

Максимум поглинання світла забарвленими сполуками переважно розміщений у видимій ділянці спектра, однак він може попадати і в ультрафіолетову ділянку (калій біхромат) і в ближню інфрачервону (сульфат міді (II)). Довжина хвилі, при якій спостерігається максимальне поглинання світла позначається λ_{max} , а молярний коефіцієнт світлопоглинання ε_{max} .

|| **Максимум поглинання** світла у визначеній спектральній ділянці – важлива оптична характеристика речовини, а весь спектр поглинання характеризує його якісну індивідуальність.

Розмитість максимумів поглинання характеризується так званою напівшириною смуги, тобто різницею між довжинами хвиль, які відповідають половині значення максимальної оптичної густини. Чим менша напівширина смуги поглинання, тим вужчий спектр поглинання і більше підходить дана сполука для її фотометричного визначення. Використання спектрів поглинання дає змогу підвищити чутливість і точність фотометричного методу й у низці випадків ліквідувати заважаючий вплив інших забарвлених сполук. Найбільша точність визначення досягається тоді, коли вимірювання оптичної густини розчину проводять при довжині хвилі, яка відповідає максимуму світлопоглинання.

Методи визначення концентрації

У всіх методах визначення концентрації розчину за оптичною густиною проводиться вимірювання інтенсивності світлопоглинання досліджуваного розчину відносно розчину порівняння або нульового розчину. Оптична густина – це адитивна величина. При проведенні вимірювань у кювету порівняння вміщують усі компоненти в тих же концентраціях, що й в досліджуваній розчин, крім компонента, який потрібно визначити. Розчин, налитий у кювету порівняння, називають **нульовим розчином**. Такий метод дає змогу вимірювати поглинання світла тільки досліджуваною речовиною. Концентрацію можна визначати й іншими методами. Найпоширеніші такі:

1. Метод порівняння. Суть полягає в досягненні рівності оптичних густин розчинів через зміну товщини поглинального шару. Концентрація визначуваної речовини одного з розчинів відома (стандартний розчин, C_{cm}), в другому її (C_x) потрібно визначити.

Оскільки $A_{cm} = \varepsilon l_x C_x$, то при рівності оптичних густин $A_{cm} = A_x$ отримуємо $C_x l_x = C_{cm} l_{cm}$. Вимірявши товщину забарвлених шарів розчинів (l_{ct} і l_x), знаходять C_x :

$$C_x = (C_{cm} l_{cm}) / l_x$$

Описаний метод використовують в колориметрії.

2. Метод порівняння оптичних густин досліджуваного й стандартного розчинів. При одній і тій же товщині поглинального шару (l) вимірюють оптичну густину досліджуваного і стандартного розчинів. При цьому:

$$C_{cm} / C_x = A_{cm} / A_x \quad \text{і} \quad C_x = (C_{cm} / A_{cm}) \cdot A_x$$

3. Метод добавок. Визначають оптичну густину аналізованого розчину. До цього ж розчину додають відому кількість досліджуваної речовини, знову вимірюють оптичну густину. Порівнюючи оптичну густину розчину невідомої концентрації й цього ж розчину з добавкою, отримаємо:

$$A_x = \varepsilon l C_x; \quad A_{x \cdot \text{доп}} = \varepsilon l (C_x \cdot C_{\text{доп}}).$$

Розв'язуючи це рівняння відносно C_x , отримаємо:

$$C_x = (C_{\text{доп}} A_x) / (A_{x \cdot \text{доп}} A_x).$$

4. Метод градувального графіка. Вимірюють оптичні густини семи – десяти розчинів з відомою концентрацією. За отриманими даними будують калібрувальний графік у координатах $A = f(C)$. При виконанні закону Бугера–Ламберта–Бера калібрувальний графік являє собою пряму лінію, яка виходить з початку координат. Потім вимірюють оптичну густину досліджуваних розчинів і за калібрувальним графіком знаходять їх концентрації. Метод найзручніший для масових аналізів.

5. Метод диференційної спектрофотометрії. При концентраціях забарвленої речовини ($C > 10^{-3} \text{ M}$) спостерігаються відхилення від основного закону світлопоглинання або значення оптичної густини виходить за межі шкали приладу. В цих випадках користуються методом диференційної спектрофотометрії. Концентрацію речовини в досліджуваному розчині знаходять за калібрувальним графіком або беруть ще один еталонний розчин із концентрацією C_2 , який мало відрізняється від концентрації нульового розчину C_0 . Бажано, щоб $A_1 = 0,01 - 0,05$. Вимірюють A_1 для C_1 і знаходять C_x за формулою:

$$C_x = A_x F + C_0,$$

де: C_0 – концентрація речовини в «нульовому» розчині; A_x – оптична густина досліджуваного розчину відносно «нульового»; F – фактор перерахунку, який дорівнює $(C_1 - C_0)/A_1$.

Величина F середня з 5–7 визначень A_1 . Метод дає змогу підвищити точність і верхню межу визначуваної концентрації.

Основні етапи фотометричного визначення

1. Переведення аналізованої речовини в розчин та відділення заважаючих компонентів. Фотометрований розчин повинен бути істинним розчином у всьому діапазоні визначуваних концентрацій.

2. Аналізований розчин повинен характеризуватися сильним селективним поглинанням, тобто бути забарвленим. Якщо розчин не має власного забарвлення, то його необхідно перевести у забарвлену фотометричну форму взаємодією з фотометричним реагентом, який підбирають так, щоб молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвленої форми був чимнайбільшим.

3. Обирають метод визначення концентрації, який буде використовуватися.

4. Готують розчин порівняння, який містить усі компоненти досліджуваного розчину за винятком визначуваного компонента.

5. Знімають залежність $A=f(\lambda)$ та за максимумом поглинання обирають довжину хвилі та світлофільтр, з яким будуть проводитися вимірювання. Забарвлення світлофільтра повинне доповнювати забарвлення аналізованого розчину до білого (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Ділянки поглинання видимого світла

Забарвлення розчину	Ділянка поглинання, нм	Доповнювальний колір
жовто-зелене	400–450	фіолетовий
жовте	450–500	синій
червоне	500–550	зелений
сине	550–590	жовтий
синьо-зелене	590–650	помаранчевий
зелене	650–750	червоний

6. Підбирають кювету (товщину поглинального шару). Відносна похибка визначення концентрації речовини в розчині залежить від того, на якій ділянці шкали фотоколориметра виконують роботу. Вона найменша, коли значення оптичної густини розчину дорівнює приблизно 0,4. Тому під час роботи на фотоколориметрі рекомендується відповідним вибором кювет працювати поблизу цього значення оптичної густини. Попередній підбір кювет проводять візуально, відповідно до інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений, користуються кюветами з малою робочою довжиною і навпаки. Кювети підбирають так, щоб значення оптичної густини потрапляло в інтервал $0,1 < A < 0,8$, для якого відносна похибка вимірювань мінімальна.

7. Підбирають інтервал робочих концентрацій, у якому відхилення від основного закону світлопоглинання буде найменшим. Для розчину з мінімальною концентрацією, при використанні обраної кювети, значення оптичної густини повинне бути не меншим за 0,1; для розчину з максимальною концентрацією – не більшим за 0,8.

8. Проводять вимірювання оптичної густини та визначають концентрацію компонента в зразку, відповідно до використаного методу.

Фотометричне титрування

Один із різновидів фотометричного методу – це фотометричне титрування. Суть його полягає у визначенні точки закінчення титрування за різкою зміною (стрибком) оптичної густини титрованого розчину. Залежно від того, яка з речовин буде фотометрованою формою, підбирають довжину хвилі поглинання, при якій проводять вимірювання. Аналітична довжина хвилі повинна відповідати максимуму поглинання в спектрі або титрованої речовини, або титранту, або продукту реакції між титрантом та досліджуваною речовиною (безіндикаторне титрування), або доданого індикатора. За результатами вимірювання світлопоглинання будують криві титрування в координатах оптична густина – об'єм доданого титранту. Фотометричне титрування добре показало себе в аналізі зразків із відносно великим вмістом визначуваного компоненту.

Апаратура для фотометричних вимірювань

Принципова схема приладу для вимірювання оптичної густини розчинів представлена на рис. 12.



Рис.12. Принципова схема приладу для вимірювання оптичної густини розчинів

Оскільки в спектрофотометрії необхідно змінювати довжину хвилі джерела, то як **джерело світла** використовують джерела неперервного спектра: вольфрамова лампа розжарювання для видимої ділянки та воднева чи дейтерієва лампа – для ультрафіолетової. Всі оптичні вузли приладу повинні бути прозорими. При роботі у видимій частині допустиме використання скляної оптики. В ультрафіолетовій ж (200–350 нм) необхідно використовувати кварцеву оптику, а при $\lambda < 186$ нм – кварцеву з повним видаленням із системи газоподібного кисню, який інтенсивно поглинає в цій ділянці довжин хвиль.

Монохроматор – спектральний оптико-механічний прилад, призначений для виділення монохроматичного випромінювання.

Монохроматичне випромінювання – сукупність фотонів, які мають майже однакову довжину хвилі.

Залежно від типу **монохроматора** та ступеня монохроматичності, яку він забезпечує, прилади поділяють на фотометри (фотоколориметри) та спектрофотометри. В **фотометрах** для монохроматизації використовують набір змінних світлофільтрів. Їх спектральна напівширина є досить великою: 20 нм та вища. Тому фотометри можуть успішно застосовуватись для дослідження речовин із смугастими спектрами поглинання. Значно ефективніша монохроматизація досягається у **спектрофотометрах** використанням в них як монохроматори систем призми чи

дифракційних ґраток, здатних забезпечити напівширину пропускання від десятих часток до 2–3 нм. Це дає можливість досліджувати речовини з вузькими спектрами поглинання. Ще одна перевага спектрофотометрів, на відміну від фотоколориметрів, – це можливість неперервної зміни довжини хвилі джерела.

Конструкція **кюветного відділення** залежить від схеми вимірювання: однопроменева чи двопробева. При двопробевій схемі кювети з розчином порівняння та фотометрованим розчином закріплюються нерухомо. При однопробевій – передбачається можливість зміни положення кювет щодо джерела. Важливо, що недостатня відтворюваність положення кювет у кюветному відділенні часто є головною причиною, яка лімітує відтворюваність спектрофотометричних вимірювань загалом.

Як **детектори** використовують фотоелектричні перетворювачі – фотоелементи, фотодіоди чи фотоелектронні помножувачі (ФЕП). Для **ресстрації** сигналу в сучасних приладах застосовують переважно цифрові індикатори.

Кількісне визначення білка на основі біуретової реакції

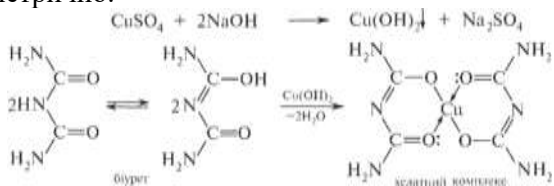
Мета роботи: опанування методу кількісного визначення білка за допомогою біуретової реакції.

Матеріали та реактиви: біуретовий реактив (послідовно в мірній колбі на 250 мл розчиняють 0,375 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1,5 г сегнетової солі ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в 150 мл води. Повільно при постійному перемішуванні додають 75 мл 10 %-го розчину натрій гідроксиду, доводять до мітки водою). Біуретовий реактив не підлягає тривалому зберіганню в скляному посуді.

Принцип методу.

Метод ґрунтується на властивості білків у лужному середовищі давати з біуретовим реактивом синьо-фіолетове забарвлення. Поява його зумовлена наявністю у молекулі білка пептидних зв'язків, які утворюють за даних умов мідно натрієві солеподібні комплекси. Інтенсивність забарвлення залежить від кількості цих зв'язків, а отже, і від кількості білка в розчині, а також від кількості біуретового реактиву. Тому при додаванні визначеної кількості реактиву, ступінь забарвленості буде прямо пропорційний

концентрації білка в розчині. Інтенсивність забарвлення визначають фотоколориметрично.



Виконання аналізу

1. Виготовлення робочого розчину білка. Готують робочий розчин білка з концентрацією 10 мг/мл. Відділяють білок одного яйця та вимірюють його об'єм. Розводять отриманий білок в п'ять разів. В результаті матимемо розчин з концентрацією білка 1 %, або 10 мг/мл.
2. Для побудови калібрувального графіка готують 10 розчинів і контрольний – з дистильованою водою без білка. Для цього в пробірки додають 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 та 1 мл робочого розчину білка. Отримують розчини з концентрацією 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 та 10 мг/мл. В окрему пробірку наливають 1 мл дистильованої води. Після цього у всі пробірки додають по 4 мл біуретового реактиву. Вміст пробірок перемішують протягом 30 хв.
3. Для визначення світлофільтра, з яким будуть проводитися фотоколориметричні вимірювання, знімають спектр залежності оптичної густини від довжини хвилі для одного з розчинів, які виготовили для побудови калібрувального графіка.
4. При довжині хвилі, котра відповідає максимуму поглинання досліджуваних розчинів, вимірюють оптичну густину серії розчинів. Результати вимірювання перших п'яти проб використовують для побудови калібрувального графіка. На осі абсцис відкладають значення концентрації стандартних розчинів білка, на осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини D . Враховують фонове значення (шоста пробірка).
5. Із задачею, отриманою від викладача, проводять ті самі маніпуляції, які проводили із серією розчинів для калібрувального графіка. Після всіх необхідних приготувань визначають оптичну густину отриманого розчину, за калібрувальним графіком визначають концентрацію білка в задачі.

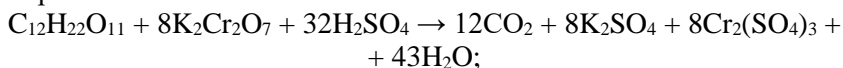
б. Звіт має містити спектр розчину білка з біуретовою сумішшю, калібрувальний графік, результат визначення та висновок.

Визначення сумарного вмісту цукрі у кондитерських виробках

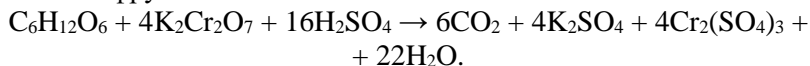
Фотометричне визначення цукрі у продуктах кондитерського виробництва базується на їх взаємодії з сильним окисником – сірчаноокислим розчином калій дихромату. Всі цукри в кислому середовищі окислюються до діоксиду вуглецю та води.

Окиснення протікає за зазначеними нижче реакціями.

сахароза:



глюкоза та фруктоза:



Дихромат-іон відновлюється до Cr^{3+} , розчин забарвлюється в зеленкувато-синій колір. Кількість Cr^{3+} еквівалентна кількості цукрів, які вступили в реакцію.

Мета роботи: визначити загальну кількість цукрі у кондитерському виробі (печиво, вафлі, шоколад, пастила, зефір, помадка).

Підготовка реагентів

Сірчаноокислий розчин дихромату калію готують розчиненням наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (маса 49,000 г) в невеличкій кількості дистильованої води в мірній колбі місткістю 1 дм³. Одночасно в хімічному стакані змішують 300 см³ дистильованої води та 300 см³ концентрованої сірчаної кислоти. До розчину дихромату калію обережно додають зі стакана розчин сірчаної кислоти, охолоджують під струменем води до кімнатної температури, доводять водою до мітки та перемішують.

Побудова градувального графіка

Готують серію стандартних розчинів сахарози. В 6 мірних колб об'ємом 100 см³ циліндром відбирають по 25 см³ розчину сірчаноокислого дихромату калію і додають піпеткою 0; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 та 10,00 см³ розчину сахарози (концентрація розчину сахарози 4,000 мг/см³). Потім додають, відповідно, 10,00; 8,00; 6,00; 4,00; 2,00 та 0,00 см³ дистильованої води до загального об'єму 35 см³.

Колби поміщають на киплячу водяну баню на 10 хвилин, після чого охолоджують до кімнатної температури та доводять до мітки дистильованою водою. Вимірюють оптичну густину забарвлених в зелений колір розчинів. За розчин порівняння обирають розчин, який не містить сахарозу. Оптимальна довжина хвилі 670 нм (червоний світлофільтр). Для вибору кювети враховують, що оптична густина розчину з мінімальною концентрацією сахарози повинна бути не менше 0,1, а з максимальною – не більше за 0,8.

Будують калібрувальний графік у координатах оптична густина – концентрація сахарози (мг/дм³).

Пробопідготовка

Для аналізу в хімічний стакан відважують 3–5,000 г попередньо подрібненої в ступці проби. Після цього зразок знов розтирають у ступці з 20 см³ дистильованої води. Пробу кількісно переносять у мірну колбу місткістю 200 см³. Розчин повинен заповнювати до половини об'єму колби.

Для отримання водного витягу цукрів уміст колби нагрівають на водяній бані до температури 60 °С (для продуктів, які містять борошно – до 50 °С), витримують 15 хв при постійному перемішуванні.

Для осадження нецукрів, котрі перешкоджають аналізу, до розчину піпеткою додають по 10 мл 1 М розчину сульфату цинку та 1 М розчину гідроксиду натрію, ретельно перемішують після введення кожного розчину. Колбу охолоджують під струменем води, доводять до мітки, ретельно перемішують та фільтрують через складчастий фільтр у суху конічну колбу.

Проведення аналізу

У мірну колбу об'ємом 100 см³ циліндром відбирають 25 см³ розчину сірчаноокислого дихромату калію і додають піпеткою 10,00 см³ фільтрату водного витягу з кондитерського виробу. Колбу поміщають на киплячу водяну баню на 10 хвилин, після чого охолоджують до кімнатної температури та доводять до мітки дистильованою водою. Вимірюють оптичну густину забарвленого розчину так само, як вимірювали оптичні густини градувальних розчинів. За градувальним графіком знаходять вміст сахарози в досліджуваному розчині.

Розрахунки

Масову частку сахарози (ω , %) в кондитерському виробі вираховують за формулою:

$$\omega = \frac{C_x \times V_1 \times 100}{V_2 \times m},$$

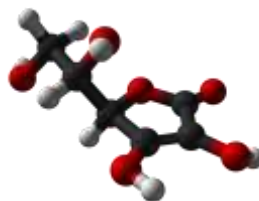
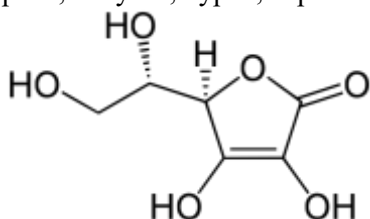
де C_x – концентрація сахарози у водному витязі, знайдена за градувальник графіком, мг/см³; V_1 – місткість колбт, см³; V_2 – аліквота фільтрату водного витягу, см³; m – маса наважки аналізованого продукту.

Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках

Мета роботи: опанувати методику визначення аскорбінової кислоти, яка базується на взаємодії її із фосфорномолібденовою кислотою (реактив Фоліна).

Теоретичні відомості

Аскорбінова кислотa (гамма-лактон 2,3-дегідро-L-гулонової кислоти, вітамін С) С₆Н₈О₆, відносно проста органічна кислота, яка міститься у свіжих фруктах (яблука, сливи, персики тощо) та овочах (морква, капуста, буряк, картопля та ін.).

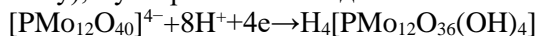


Не синтезується в організмі людини і надходить лише з продуктами харчування. Розчиняється у воді і руйнується при тривалому кип'ятінні, тому вимочування або переробка овочів знижує вміст у них вітаміну С. Велика кількість вітаміну С міститься в лимонах, плодах шипшини, червоного перцю, смородини, зеленої цибулі. Добова потреба людини в аскорбінової кислоті досить велика – 63–105 мг. Нестача аскорбінової кислоті може призвести до цинги. Отримана 1934 р. Тадеушем Рейхштейном, швейцарським хіміком, нобеліантом.

Аскорбінова кислота бере участь в окисно-відновних

реакціях, метаболізмі вуглеводів, тирозину, заліза, перетворенні фолієвої кислоти на фолінієву, згортанні крові, в утворенні стероїдних гормонів, колагену та проколагену, регенерації тканин, регуляції проникності капілярів, синтезі ліпідів та білків, процесах клітинного дихання.

Один зі способів кількісного визначення вітаміну С – утворення забарвленого продукту внаслідок окисно-відновної реакції взаємодії аскорбінової кислоти з фосфорномолібденовою кислотою (реактивом Фоліну), з утворенням молібденової сині:



Інтенсивність забарвлення залежить від концентрації аскорбінової кислоти.

Реактиви: Молібдат амонію, гідрофосфат калію, сульфатна кислота, 0,8 М розчин, реактив Фоліна (в мірну колбу місткістю 250 см³ вносять 100 см³ сульфатної кислоти, 1,03 г молібдату амонію і 0,047 г гідрофосфату калію, об'єм розчину доводять до мітки сульфатною кислотою, *ОБЕРЕЖНО* перемішують), стандартний розчин аскорбінової кислоти (у мірну колбу місткістю 100 см³ вносять 0,1 г аскорбінової кислоти, розчиняють у дистильованій воді, об'єм розчину доводять до позначки водою, перемішують, 1 см³ одержаного розчину містить 1 мг аскорбінової кислоти).

Побудова градувального графіка

У сім колб відбирають по 5 см³ реактиву Фоліна і послідовно вносять 0; 0,1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 та 3,5 см³ стандартних розчинів аскорбінової кислоти. З бюретки додають у кожну склянку дистильовану воду до загального об'єму 25 см³, розчини перемішують. Одержують серію розчинів, котрі містять, відповідно, 0; 0,1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 та 3,5 мг аскорбінової кислоти в 25 см³. Склянки поміщають у киплячу водяну баню на 10 хв, охолоджують і вимірюють оптичну густину на КФК-3 при довжині хвилі 590 нм в кюветі з товщиною поглинального шару 1 см. На основі одержаних даних будують графік залежності в координатах вміст аскорбінової кислоти (мг/25 см³) – оптична густина.

Аналіз зразка соку

У хімічну склянку відбирають 20 см³ аналізованого соку,

додають 5 см³ реактиву Фоліна, перемішують, кип'ячать 10 хв на водяній бані, охолоджують. Після цього розчин переливають у мірну колбу місткістю 25 см³, доводять до позначки та вимірюють оптичну густину в оптимальних умовах. Вміст аскорбінової кислоти (мг/20 см³) у соках знаходять за градувальним графіком.

Розрахунок

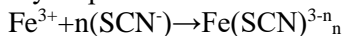
Перерахунок у (г/дм³) здійснюють за формулою:

$$m = \frac{1000g}{20 \times 1000},$$

де g – знайдена за градувальним графіком кількість аскорбінової кислоти у (мг/20 см³); 20 – об'єм аналізованого соку.

Визначення заліза (III) в білих винах

Метод ґрунтується на реакції Fe(III) з тіоціанатом калію або амонію з утворенням комплексної сполуки червоного кольору.



Тіоціанат – відомий аналітичний реагент, який широко застосовується в якісному і кількісному аналізі. Так, SCN та його комплексні сполуки, наприклад сіль Рейнеке NH₄[Cr(NH₃)₂(SCN)₄]×H₂O, використовують для якісного визначення Fe(III), Bi(III), Mo(V). Тіоціанат застосовують для гравіметричного (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺), титриметричного (Hal, CN) і спектрофотометричного (Fe, Mo, Zn, V, Re, W, Ti, Co тощо) визначення катіонів металів, а також аніонів та органічних речовин.

Мета роботи: опанувати тіоціанатну методику визначення заліза (III) в білих винах

Реактиви: тіоціанат калію або амонію, 5 %; стандартний розчин ферум-амонійного галуна (у мірну колбу місткістю 1 дм³ вносять 0,8636 г галуна, розчиняють у дистильованій воді, додають 4 мл сульфатної кислоти, об'єм розчину доводять до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують. 1 см³ одержаного розчину містить 0,1 мг Fe(III). У мірну колбу об'ємом 250 см³ наливають 50 см³ виготовленого розчину, додають до позначки дистильовану воду, перемішують, одержують розчин, у 1 см³ якого є

0,02 мг Fe(III)), пероксид гідрогену, 30 %-ий розчин, нітратна кислота густиною $1,20 \times 10^{-3} \text{кг/м}^3$, сульфатна кислота густиною $1,54 \times 10^{-3} \text{кг/м}^3$.

Побудова градуувального графіка

У 4 мірні колби місткістю 100 см^3 послідовно вносять 5, 10, 15 та 20 см^3 стандартного розчину ферум-амонійного галуна. У кожену колбу додають по 2 см^3 нітратної кислоти (1:1), 6 крапель 30 %-го розчину перекису гідрогену, 40 см^3 5 % розчину тіоціанату калію або амонію. Об'єм розчину доводять дистильованою водою до позначки, перемішують. Отримують серію стандартних розчинів, які містять відповідно 0,1; 0,2; 0,3 та 0,4 мг феруму в 100 см^3 .

Для врахування домішок феруму (III) у використаних реагентах окремо в мірну колбу місткістю 100 см^3 вносять 2 см^3 нітратної кислоти, 6 крапель пероксиду гідрогену, 40 см^3 5 %-го розчину тіоціанату калію або амонію. Об'єм розчину доводять дистильованою водою до позначки, перемішують. Отримують контрольний розчин.

Через 30 хв вимірюють оптичну густину на КФК-3 при довжині хвилі 490 нм. На основі отриманих значень будують градуувальний графік.

Аналіз зразка вина

У мірну колбу місткістю 100 см^3 вносять 20 см^3 аналізованого білого вина, 2 см^3 нітратної кислоти, 6 крапель пероксиду гідрогену, 40 см^3 5 % розчину тіоціанату калію або амонію. Об'єм розчину доводять дистильованою водою до позначки, перемішують. За 30 хв вимірюють оптичну густину забарвлених у червоний колір розчинів, за градуувальним графіком знаходять вміст заліза (III) ($\text{мг}/20 \text{ см}^3$ вина). Вміст заліза у вині розраховують (m , $\text{мг}/\text{дм}^3$) за формулою:

$$m = \frac{1000g}{20},$$

де g – знайдений за градуувальним графіком вміст заліза (III) в $\text{мг}/20 \text{ см}^3$ вина; 20 – об'єм аналізованого вина, см^3 .

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Потенціометрія

Потенціометрія (потенціометричними методами аналізу) називається група електрохімічних методів аналізу, основана на вимірюванні електродних потенціалів, величина яких залежить від концентрації визначуваних іонів. На практиці вимірюють електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента, який складається з індикаторного електрода та електрода порівняння, занурених в аналізований розчин.

Індикаторний електрод – це електрод, потенціал якого залежить від концентрації (активності) досліджуваних іонів.



Рис.13. Класифікація індикаторних електродів

Як індикаторний електрод в аналізі харчової продукції найчастіше використовують іонселективні електроди.

Електрод порівняння характеризується постійним значенням потенціалу при сталій температурі незалежно від складу розчину, відносно нього вимірюють потенціал індикаторного електрода. Згідно зі Стокгольмською конвенцією (1953) IUPAC стандартним електродом, потенціал якого умовно прийнятий за нуль і являється основою шкали електродних потенціалів, є стандартний водневий електрод. Цей електрод складається з платинової пластинки площею 1 см^2 , зануреною в кислий розчин з активністю іонів H^+ 1 моль/дм^3 , на яку подається газоподібний водень під тиском 1 атм ($101,325 \text{ кПа}$).

На практиці водневий електрод застосовується зрідка через складність технічного виконання, тому частіше як електроди

порівняння використовують хлорсрібний чи каломельний електроди.

Типи електродів, які використовують в потенціометрії.

Електрод I роду – це метал (Ag, Cu, Cd, Zn тощо) у вигляді пластинки або дротинки, занурений у розчин солі цього металу. Потенціал такого електрода залежить від активності іонів однойменного металу в розчині.

Електрод II роду – це металева дротинка (пластинка), вкрита шаром важкорозчинної солі цього металу, занурена в розчин аніонів цієї солі. Наприклад, срібна дротинка, на яку нанесено аргентум хлорид, занурена в розчин калій хлориду. Потенціал такого електрода залежить від активності аніону малорозчинної солі металу в розчині.

Електроди III роду – це металева дротинка (пластинка), занурена у розчин, насичений відносно двох малорозчинних солей зі спільним аніоном. Перша сіль містить катіон металу електрода, друга – інший катіон. Необхідно, щоб розчинність другої солі була більша від розчинності першої. Розчин містить також добре розчинну сіль катіону другої солі. Наприклад, срібна дротинка, на яку нанесено Ag_2S і CdS , занурена в розчин $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Потенціал такого електрода залежить від активності катіону другої малорозчинної солі металу в розчині.

Індиферентні електроди виконують роль передавача електронів. Найчастіше це благородні метали (Au, Pt, Pd) або склоподібний вуглець. Потенціал індиферентного електроду залежить від співвідношення активностей окисненої та відновленої форм у розчині, наприклад $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$.

Вимоги до електродів, які використовують у потенціометрії:

- 1) стабільність і відтворюваність потенціалу;
- 2) оборотність електродної реакції;
- 3) відсутність поляризації при проходженні невеликого струму;
- 4) зручність у роботі.

Методи потенціометричних досліджень поділяють на 2 види:

- 1) пряма потенціометрія;
- 2) потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія

Пряма потенціометрія ґрунтується на вимірюванні

потенціалу індикаторного електрода відносно електрода порівняння і розрахунку концентрації визначуваного іона за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \ln[Me^{n+}] = E^0 + 0,059/n \cdot \lg[Me^{n+}],$$

де $R = 8,314$ Дж/К*моль (універсальна газова стала); $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль (число Фарадея); $T=298$ К; n – кількість електронів, які беруть участь у електродній реакції; E^0 – стандартний електродний потенціал; $[Me^{n+}]$ – концентрація досліджуваних іонів, моль/л.

Методи прямої потенціометрії використовують при дослідженні харчової продукції у вигляді *pH-метрії* та *іонометрії*. Потенціометричний метод визначення рН порівняно з індикаторним має низку переваг: високу точність вимірювання (0,02 – 0,05 одиниці рН), можливість визначення рН багатокомпонентних систем, забарвлених і каламутних розчинів.

Широкого застосування набули іонселективні електроди, вибірково чутливі до якогось одного виду іонів у розчині, наприклад скляний електрод для вимірювання рН, електроди для селективного визначення іонів натрію, амонію, кальцію, магнію, фтору, нітрат-іонів та ін.

Величину електродного потенціалу для іон-селективних електродів визначають за рівнянням Нікольського, яке враховує вплив інших іонів у розчині:

$$E = const + 0,059/n_A \cdot \lg([A] + K_{A/B}[B]^{n_B/n_A}),$$

де: $[A]$ та $[B]$ – концентрації визначуваного та заважаючого іона відповідно; n_A та n_B – їх заряди; $K_{A/B}$ – коефіцієнт селективності.

На практиці використовуються такі методи іонометрії як метод *градувального графіка* та метод *добавок*.

Метод *градувального графіка*. Готують серію стандартних розчинів визначуваної речовини (як правило, в межах від 10^{-6} до 10^{-1} моль/дм³) і для кожного розчину вимірюють потенціал індикаторного електрода. За отриманими результатами будують графік залежності $E=f(C)$ або $E=f(pC)$, де $pC = -\lg C$. У певному інтервалі концентрацій залежність лінійна і описується рівнянням Нернста:

$$E = E^0 - S \cdot pC,$$

де: E^0 – стандартний потенціал індикаторного електрода; S – кутовий коефіцієнт електродної функції ($S=0,059/n$). За ідентичних умов вимірюють потенціал індикаторного електрода у досліджуваному

розчині і використовуючи градувальний графік (або рівняння Нернста) визначають концентрацію речовини.

Метод *добавок*. Вимірюють потенціал електрода до (E_1) та після (E_2) добавки певного об'єму стандартного розчину визначуваного іона. Невідому концентрацію визначають за формулою:

$$C_x = \frac{C_{доб}}{10^S - 1},$$

де $C_{доб}$ – концентрація добавки у досліджуваному розчині; ΔE – різниця потенціалів електрода до та після добавки стандартного розчину; S – кутовий коефіцієнт електродної функції індикаторного електрода. Концентрацію добавки можна розрахувати за формулою:

$$C_{доб} = \frac{C_{см} \cdot V_{доб}}{V_x + V_{доб}},$$

де: $C_{см}$ – концентрація стандартного розчину, який використовують як добавку; V_x і V_d – об'єми досліджуваного розчину та добавки відповідно.

Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування базується на реєстрації зміни потенціалу індикаторного електрода та об'єму титранту під час титрування визначуваного компонента. Точку еквівалентності знаходять за стрибком потенціалу, який відповідає моменту завершення реакції.

У потенціометричному титруванні можуть бути використані усі чотири типи хімічних реакцій: *кисотно основні, окисно відновні, комплексоутворення і осадження*. Вимоги до цих реакцій ті самі, що й при звичайній титриметрії:

- 1) реакція повинна проходити за чітко визначеним стехіометричним рівнянням без побічних реакцій;
- 2) реакція повинна бути незворотною, тобто проходити до кінця;
- 3) реакція повинна проходити швидко;
- 4) повинен бути надійний спосіб точного визначення точки еквівалентності (КТТ).

На практиці КТТ визначають розрахунковими чи графічними методами. Вміст досліджуваної речовини розраховують як і в звичайній титриметрії згідно із законом еквівалентів. Криві

титрування подають у вигляді інтегральної кривої, диференціальної кривої першого і другого порядку чи кривої Грана.

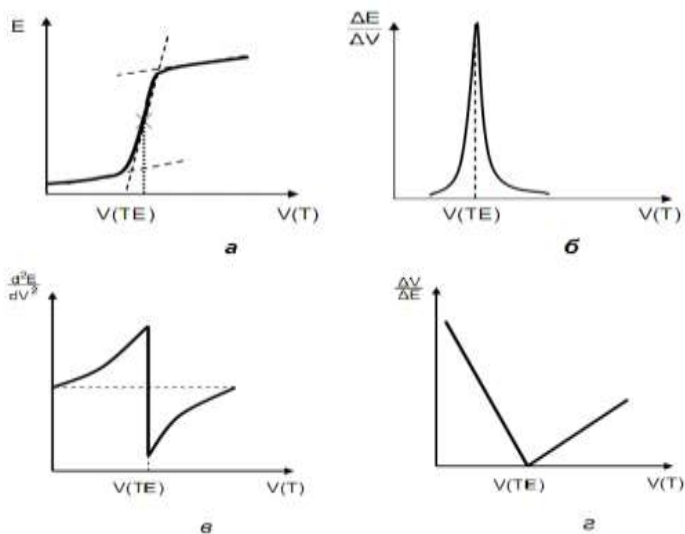


Рис. 14. Криві потенціометричного титрування: а) інтегральна крива; б) диференційна крива; в) диференційна крива по другій похідній; г) крива Грана

Переваги потенціометричного титрування порівняно зі звичайним титрування це:

- 1) висока точність (виключає суб'єктивні похибки);
- 2) висока чутливість, тобто нижча межа виявлення;
- 3) можливість визначення у каламутних і забарвлених розчинах;
- 4) можливість визначення кількох компонентів в одній пробі;
- 5) легка автоматизація процесу титрування.

Визначення кислотності забарвлених газованих напоїв

Суть методу

Метод базується на титруванні розчином лугу всіх кислих речовин після повного звільнення напою від діоксиду вуглецю. Кислотність виражають у кубічних сантиметрах розчину гідроокису натрію концентрацією 1 моль/дм³, який витрачається на титрування 100 см³ напою, квасу чи сиропу.

Часткове звільнення від CO₂

Напій об'ємом 150–200 см³ наливають у колбу, закривають корком з одним отвором, через яке пропущена тонка трубка для виходу газу. Колбу з пивом струшують, закривши трубку долонею та періодично відкривають доки не припиниться відчуття тиску зсередини. При відсутності колби з трубкою можна використовувати мірну колбу.

Повне звільнення від CO₂

У три конічні колби з термостійкого скла за допомогою мірного циліндра наливають по 100 см³ дистильованої води та нагрівають її до кипіння. Від середньої проби газованого напою, частково звільненого від діоксиду вуглецю (пункт 1), відбирають піпеткою по 10 см³ напою в кожну з колб із киплячою водою.

Для *темних та сильно забарвлених* напоїв відбирають по 5 см³ напою в 200 мл киплячої води. Закривши колби скельцями, кип'ятять протягом 5 хвилин.

Для *негазованих* напоїв етапи 1 та 2 пропускають. Використовують холодну дегазовану дистильовану воду.

Для *сиропів* відбирають по 5 см³ сиропу в колби з 200 см³ холодної дегазованої дистильованої води. Не кип'ятять.

Після кип'ятіння колби охолоджують під холодною проточною водою до кімнатної температури.

Титрування

Завдання 1

В охолоджений розчин додають 4–5 крапель сиртового розчину фенолфталеїну масової концентрації 0,1 моль/дм³. Титрують 0,1 н водним розчином натрій гідроксиду до появи рожевого

забарвлення, яке не зникає протягом 30 с. Проводять кілька паралельних титрувань. Записують середнє значення об'єму лугу, витраченого на титрування.

Завдання 2

Проводять титрування охолодженого розчину із використанням рН-метра. Записують об'єми доданого 0,1 н розчину лугу та покази приладу. Будують криву титрування – графік залежності показу приладу (вісь ординат) від об'єму доданого лугу, мл (вісь абсцис). Визначають об'єм лугу, витраченого на титрування розчину.

Завдання 3

Відбирають відповідний об'єм напою (пункт 2), розчиняють у відповідному об'ємі води, але повну дегазацію та кип'ятіння не проводять. Титрують 0,1 н водним розчином натрій гідроксиду до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30 с. Проводять кілька паралельних титрувань. Записують середнє значення об'єму лугу, витраченого на титрування.

Завдання 4

Відбирають відповідний об'єм напою (пункт 2), розчиняють у відповідному об'ємі води, але повну дегазацію та кип'ятіння не проводять. Проводять титрування розчину із використанням рН-метра. Записують об'єми доданого 0,1 н розчину лугу та покази приладу. Будують криву титрування – графік залежності показу приладу (вісь ординат) від об'єму доданого лугу, мл (вісь абсцис). Визначають об'єм лугу, витраченого на титрування розчину.

Обчислення

Кислотність напоїв (X) у см^3 розчину натрій гідроксиду з концентрацією 1 моль/дм³ на 100 см^3 пива визначають за формулою:

$$X = \frac{V \times K \times 10}{A},$$

де V – об'єм розчину натрій гідроксиду концентрацією 0,1 моль/дм³, витрачений на титрування, см^3 ; K – коефіцієнт поправки робочого розчину натрій гідроксиду (при концентрації натрій гідроксиду 0,1000 н, $K=1$); A – об'єм напою чи сиропу, взятий для титрування.

Потенціометричне визначення вмісту нітратів у фруктово-овочевій харчовій продукції з іонселективним електродом

Самі собою нітрати не токсичні для організму людини. Потенційна їхня токсичність зумовлена тим, що при надмірному надходженні в організм вони перетворюються на нітрити, які можуть спричинити зміну стану здоров'я людини. Перетворення нітратів на нітрити відбувається під дією ферментів та мікроорганізмів шлунково-кишкового тракту, звідки вони потрапляють у кров, а потім у тканини. Частина з них (50–80 %) виходить з організму через нирки та сечовий міхур, а решта може вступати у взаємодію з іншими речовинами, значно змінюючи їх властивості. Нітрити впливають на гемоглобін крові, окислюючи Fe^{2+} до Fe^{3+} , при цьому гемоглобін перетворюється на метгемоглобін, який має темно-коричневе забарвлення.

Суть роботи: метод ґрунтується на витісненні нітратів із рослинної продукції (овочів, плодів, кормів, тощо) розчином алюмокалієвого і вимірюванні активності нітрат-іона в одержаній суспензії за допомогою іон-селективного електрода. Інші методи визначення нітратів в плодово-овочевій продукції детально описані в [9].

Обладнання: мірні колби об'ємом 100 мл, хімічна склянка-чарунка, іономір, мембранний іон-селективний електрод марки ЄМ- NO_3 -01 у парі з хлор-срібним електродом порівняння, ЄВЛ-1 М3, ніж, пластикова терка для овочів.

Реактиви: Калій нітрат, х.ч.д.а.; алюмо-калієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, 1 %-ий розчин.

Приготування стандартних робочих розчинів

Для визначення нітратів у воді необхідно калібрувати іономір із використанням стандартних розчинів нітрату калію з концентраціями: 1×10^{-4} М, 1×10^{-3} М, 1×10^{-2} М. Розраховану кількість калій нітрату, необхідну для виготовлення 100 мл розчину ($C_{\text{NO}_3^-} = 1 \times 10^{-1}$ М) зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять в мірну колбу об'ємом 100 мл та розчиняють у розчині алюмо-калієвих галунів. Об'єм доводять до мітки цим же розчином

галунів. Послідовним розведенням основного стандартного розчину в 10 разів 1%-им розчином алюмокалієвих галунів виготовляють робочі розчини зі вмістом нітрат-аніона 1×10^{-4} М, 1×10^{-3} М, 1×10^{-2} М.

Градування іоніра

Перед вимірюванням потенціалу електроди 3–4 хв витримують у дистильованій воді, а вимірювання щоразу здійснюють у свіжій порції стандартного розчину. При перенесенні електродів з одного розчину в інший їх ретельно промивають дистильованою водою.

Підготовлені до роботи нітратселективний та хлорсрібний електроди занурюють у стандартний розчин з концентрацією KNO_3 рівною 1×10^{-4} М. Знімають значення потенціалу і заносять його в пам'ять процесора. Промивають, висушують електроди і занурюють у розчин з $\text{C} = 1 \times 10^{-2}$ М. Знову знімають значення потенціалу і заносять його в пам'ять процесора. Калібрування приладу вважається закінченим, коли в розчині з концентрацією 1×10^{-3} М він видасть покаже значення, яке відрізняється від істинного не більш, ніж на 5 %.

Підготовка зразків овочів і фруктів для вимірювання

Проби рослинної продукції подрібнюють за допомогою терки до однорідної маси. 10 г продукції в хімічній склянці зважують на технічних вагах з точністю до 0,1 г, заливають 50 мл розчину для екстракції та залишають на 20 хв. Потім електроди занурюють у досліджуваний розчин і знімають значення $pC_{\text{NO}_3^-}$.

Вимірюють pC проводять тричі і розраховують середнє значення. Отримане значення (ммоль/г, мкмоль/г) переводять у мг/кг і порівнюють з допустимим рівнем вмісту нітратів у продуктах рослинного походження.

2. Кондуктомерія

Кондуктометричний метод аналізу базується на вимірюванні електропровідності розчинів. Електропровідністю називають величину, обернену до опору, одиниця електропровідності Ом^{-1} (або Сіменс, См).

Оскільки електричний струм у розчинах електролітів проходить завдяки упорядкованому переміщенню іонів між електродами, то електропровідність розчину залежить від їх концентрації (C) та від рухливості цих іонів (u):

$$W = \frac{k \cdot C \cdot u \cdot S}{z},$$

де C – концентрація іонів, моль/дм³; u – рухливість іонів, см²/В·с; z – відстань між електродами, см; S – площа електродів, см²; k – коефіцієнт пропорційності.

Кількісно здатність розчинів електролітів проводити електричний струм визначається величинами питомої і еквівалентної електропровідності.

Питома електропровідність (χ) – це електропровідність розчину між двома електродами площею (S) 1 см² кожен, розміщених на відстані (z) 1 см один від одного ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$):

$$\chi = \frac{W \cdot z}{S}.$$

Еквівалентна електропровідність (λ) – це питома електропровідність одного моль-еквівалента досліджуваної речовини ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{моль-екв}$):

$$\lambda = \frac{\chi}{n},$$

де: n – кількість моль-еквівалентів електроліту в 1 см³ розчину.

Кондуктометричний аналіз охоплює **пряму кондуктометрію** і **кондуктометричне титрування**.

Пряма кондуктометрія

Пряма кондуктометрія – метод, яким безпосередньо визначають концентрацію електроліту вимірюванням електропровідності (або електричного опору) розчину, якісний склад якого відомий.

Аналітичне використання прямої кондуктометрії обмежене низькою селективністю методу. Близькі за величиною значення

еквівалентних електропровідностей іонів не дають змоги якісно і кількісно їх ідентифікувати. Пряме вимірювання електропровідності може давати реальну аналітичну користь тільки в тому разі, якщо якісний склад розчину залишається незмінним від проби до проби, наприклад при розбавленні вихідного розчину.

Приклади застосування прямої кондуктометрії:

- ✓ контроль за приготуванням технологічних розчинів у виробничих умовах, контроль іонообмінних процесів у водопідготовці, визначення концентрації розчинених солей у питних водах і водах для теплообмінного обладнання;
- ✓ у технологічному контролі харчових виробництв, зокрема у виробництві цукру. Наприклад, під час випаровування цукрового сиропу у вакуумному апараті до вмісту в ньому 80 % сухих речовин, електропровідність сиропу зменшується в 4 рази, оскільки зростає в'язкість розчину. Це дає можливість застосовувати кондуктометричний метод для автоматичного контролю випаровування цукрових розчинів;
- ✓ на вимірюванні електропровідності розчинів ґрунтується кондуктометричний метод визначення вологості зерна за допомогою приладів – вологомірів. Відповідну кількість зерна вносять у спеціальну посудину між двома електродами і за допомогою моста Кольрауша вимірюють опір цієї проби. Чим вологіше зерно, тим менший опір воно має. Для кожного виду зерна визначають залежність між електропровідністю і вмістом вологості в зерні, тобто будують калібрувальні графіки. Як правило, шкала приладу градується в масових частках відсотка для даного виду зерна. Цей метод дуже простий, відрізняється швидкістю аналізу.

Кондуктометричне титрування

Кондуктометричне титрування – метод аналізу, оснований на визначенні вмісту речовини за різкою зміною електропровідності розчину, зумовленою перебігом хімічних реакцій у процесі титрування. Криву будують у координатах «електропровідність – об'єм титранта» і злам на кривій відповідає кінцевій точці титрування.

У кондуктометричному титруванні застосовують, як правило, *реакції нейтралізації, осадження і комплексоутворення.* За

допомогою кондуктометричного титрування визначають речовини, які не можна відтитрувати звичайними способами об'ємного аналізу: аналіз суміші сульфатної і хлоридної кислот, суміші хлоридів і бромідів тощо. Точний об'єм розчину досліджуваної речовини вміщують в електролітичну комірку і вимірюють його електропровідність при додаванні кожної порції титранту. Результати титрування вносять у таблицю і будують криву кондуктометричного титрування: *по осі абсцис відкладають об'єм доданого титранту, а по осі ординат – електропровідність*. Побудована у такий спосіб крива кондуктометричного титрування показує зміну електропровідності розчину під час титрування. В точці еквівалентності характер кривої змінюється: спостерігається злам або вигин кривої. Масу досліджуваної речовини визначають за формулою:

$$m = \frac{V \cdot N \cdot E_x}{1000},$$

де: V – об'єм робочого розчину, витраченого на титрування, мл; N – нормальна (еквівалентна) концентрація титранту; E_x – молярна маса еквівалента визначуваної речовини.

Наприклад, під час титрування хлоридної кислоти лугом (рис. 15 а) електропровідність розчину поступово зменшується, що зумовлено зв'язуванням високорухливих іонів H^+ у слабо іонізовану сполуку – воду. У точці еквівалентності електропровідність буде найменшою, оскільки електропровідність натрій хлориду значно нижча від електропровідності хлоридної кислоти. Кожна надлишкова крапля титранту після точки еквівалентності призводить знову до різкого підвищення електропровідності розчину вже завдяки досить рухливим OH^- іонам.

Якщо на осі ординат відкласти електропровідність розчину (W), а на осі абсцис – об'єм доданого розчину лугу (V) в cm^3 , то отримаємо криву кондуктометричного титрування сильної кислоти лугом (рис. 15 а). Точка перегину на кривій дає точку еквівалентності.

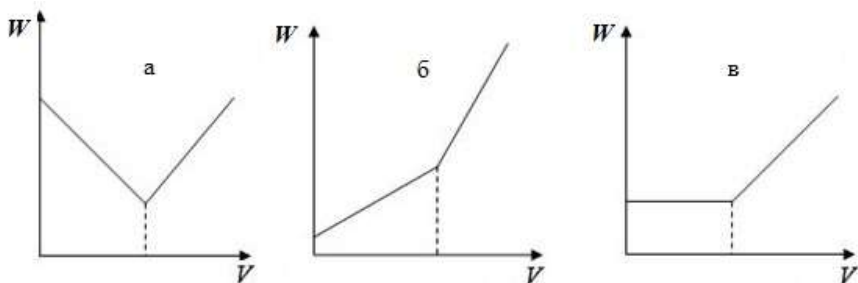


Рис. 15. Криві кондуктометричного титрування: а – титрування сильної кислоти лугом; б – титрування слабкої кислоти лугом; в – титрування аргентум нітрату барій хлоридом

При титруванні слабкої кислоти лугом (рис. 15 б), електропровідність розчину до точки еквівалентності зростає через дисоціацію солі, яка утворюється. Після точки еквівалентності електропровідність зростає внаслідок дисоціації лугу. У випадку титрування аргентум нітрату барій хлоридом (рис. 15 в), до точки еквівалентності в розчині відбувається заміна іонів Ag^+ (рухливість=54) на іони Ba^{2+} (рухливість=55). Оскільки рухливість цих іонів майже однакова, то електропровідність розчину залишається сталою. Після точки еквівалентності додавання надлишку BaCl_2 призводить до різкого збільшення електропровідності.

Аналітичні особливості кондуктометрії:

- можливість проводити аналіз забарвлених і каламутних розчинів, а також розчинів, які містять окислювачі, відновники й органічні речовини;
- визначення неорганічних та органічних сполук різних типів;
- висока чутливість методу, що дає змогу працювати з розведеними розчинами;
- проведення аналізу у водних та органічних розчинниках;
- можливість автоматизації процесу вимірювання електропровідності;
- використання різних типів реакцій у кондуктометричному титруванні;
- відсутність, у більшості випадків, попередньої пробопідготовки;

- простота визначення кінцевої точки титрування за зломом на кривій титрування;
- можливість проведення диференційованого титрування сумішей електролітів, що неможливо при титруванні з візуальною індикацією кінцевої точки титрування.

Визначення кислотності харчових продуктів

Визначення вмісту лимонної кислоти у цитрусовій сировині

Кислотність плодово-ягідної сировини визначається вмістом у ній таких харчових кислот, як винної, лимонної, щавлевої, яблучної. В цитрусових основна харчова кислота – лимонна. Сумарний вміст всіх інших кислот не перевищує 1 % від вмісту в цих плодах лимонної кислоти. Тому визначення загальної кислотності цитрусової сировини та соків на її основі фактично зводиться до визначення вмісту лимонної кислоти.

Суть методу

Методика визначення ґрунтується на екстрагуванні лимонної кислоти з плодово-ягідної сировини і наступному кондуктометричному титруванні водного екстракту розчином натрій гідроксиду.

Підготовка зразка

У порцеляновій чашці на аналітичних вагах зважують наважку подрібненої і відокремленої від кісточок досліджуваної сировини. Маса наважки має бути в інтервалі 50÷100 г. Пробу кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 500 мл. Залишки соку і мезги у чашці ретельно змивають дистильованою водою в мірну колбу, яку вміщують на 2 години у термостат, нагрітий до температури 80±1 °С. Після охолодження до кімнатної температури розчин доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і фільтрують.

Кондуктометричне титрування розчину

Піпеткою відбирають 50 мл прозорого фільтрату, вміщують його в кондуктометричну комірку і при безперервному помішуванні

титрують 0,1 М розчином натрій гідроксиду. Після додавання кожної порції титранту, об'єм якої повинен бути в інтервалі 0,1÷0,5 мл, реєструють показання кондуктометра. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах « $W - V(\text{NaOH})$ ». За графіком знаходять еквівалентний об'єм лугу, витраченого на титрування лимонної кислоти.

Обчислення вмісту лимонної кислоти

Вміст лимонної кислоти у досліджуваних зразках рослинної сировини розраховують за формулою:

$$w = \frac{0,007 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m},$$

де w – вміст лимонної кислоти у досліджуваній сировині, мас. %; V_1 – об'єм мірної колби, мл; V_2 – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування, мл; V_3 – об'єм фільтрату, узятий для титрування, мл; m – маса наважки сировини, г; 0,007 – титр розчину NaOH за лимонною кислотою, г/мл.

Визначення кислотності яєчного порошку

Суть методу

Методика визначення ґрунтується на кондуктометричному титруванні водного розчину яєчного порошку розчином натрій гідроксиду. Величина кислотності яєчного порошку зумовлена наявністю в ньому значної кількості амінокислот, загальний вміст яких може сягати понад 40 грам у 100 г продукту.

Підготовка зразка для титрування

Наважку яєчного порошку масою $5 \pm 0,0002$ г розтирають у ступці з незначним об'ємом дистильованої води протягом 3÷5 хв. Після чого пробу кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 мл і доводять водою до мітки. Колбу закривають пробкою і екстрагують протягом 25÷30 хв на віброзмішувачі або при постійному перемішуванні.

Кондуктометричне титрування розчину

Піпеткою відбирають 20 мл прозорого екстракту, вміщують його в кондуктометричну комірку, додають 20 мл дистильованої

води і при безперервному помішуванні титрують 0,01 М розчином натрій гідроксиду. Після додавання кожної порції титранту, об'єм якої повинен бути в інтервалі 0,1÷0,5 мл, реєструють показання кондуктометра. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах « $W - V(\text{NaOH})$ ». За графіком знаходять еквівалентний об'єм NaOH, витрачений на титрування.

Обчислення кислотності яєчного порошку

Кислотність яєчного порошку розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{10 \cdot V_3 \cdot m},$$

де K – кислотність яєчного порошку, г; V_1 – об'єм мірної колби, мл; V_2 – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування, мл; V_3 – об'єм екстракту, взятий для титрування, мл; m – маса проби досліджуваного продукту, г; 100 – коефіцієнт перерахунку кислотності на 100 г продукту; 10 – коефіцієнт перерахунку концентрації розчину натрій гідроксиду з 0,01 моль/л на 0,1 моль/л.

ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ТА ПОВЕРХНЕВА АКТИВНІСТЬ

Поверхнево-активні речовини. Міцелютворення

Поверхнево-активні речовини (ПАР, сурфактанти, детергенти) – хімічні речовини, які знижують поверхневий натяг рідини, полегшуючи розтікання та знижуючи поверхневий натяг на межі двох рідин. Це речовини, молекули або йони яких концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) біля поверхні розділу фаз і знижують поверхневу енергію системи.

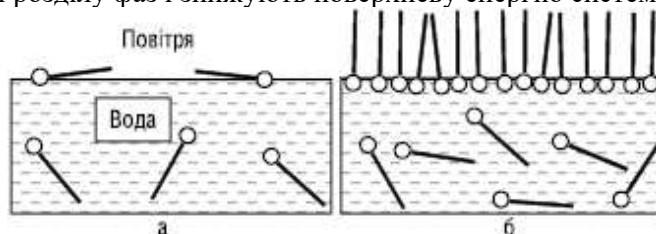


Рис. 16. Будова мономолекулярного шару ПАР на поверхні води: а) при адсорбції з дуже розбавленого розчину ПАР; б) при повному заповненні моношару

Основна властивість ПАР – їх здатність формувати адсорбційний шар (шар підвищеної концентрації ПАР) на міжфазній поверхні. Адсорбційні властивості притаманні будь-якій рідкій чи газоподібній речовині, тому поверхнево-активними називаються тільки ті речовини, які навіть за малих концентрацій призводять до значного зниження поверхневого натягу.

За здатністю до дисоціації ПАР поділяють на:

1) аніонні – сполуки, котрі у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів, які зумовлюють поверхневу активність;

2) амфотерні (амфолітні) – сполуки, які у водних розчинах іонізуються і ведуть себе залежно від умов, в основному від рН середовища, тобто в кислому розчині проявляють властивості катіонних поверхнево-активних речовин, а в лужному – аніонних ПАР.

3) неіоногенні – сполуки, які розчиняються у воді, не іонізуючись. Розчинність неіоногенних ПАР у воді зумовлена наявністю в них функціональних груп.

4) катіонні – сполуки, які у водному розчині дисоціюють з

утворенням катіонів, котрі визначають поверхневу активність.

За розчинністю ПАР поділяють на:

- 1) істинно розчинні ПАР – це дифільні органічні сполуки з невеликим вуглецевим радикалом;
- 2) колоїдні ПАР мають невелику розчинність у воді та здатні сильно зменшувати поверхневий натяг, адсорбуючись на поверхні поділу фаз.

Окрім того, виділяють мономерні, димерні, олігомерні поверхнево-активні речовини (рис. 17).

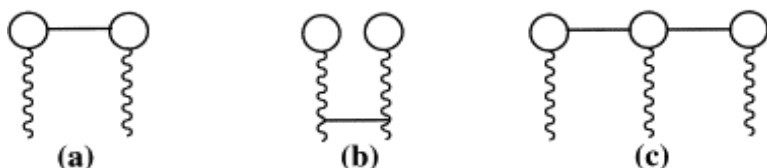


Рис. 17. Схематичне зображення димерних (а,б) та тримерних (с) поверхнево-активних речовин

Критична концентрація міцелотворення

Основна кількісна характеристика ПАР – поверхнева активність, тобто здатність речовин понижувати поверхневий натяг. Також зі збільшенням концентрації та хімічного потенціалу в розчинах ПАР посилюється взаємодія між молекулами (іонами) ПАР, відповідно до цього зростає частка агрегованої речовини. Зі збільшенням концентрації спочатку утворюються малі агрегати (асоціати). Але коли досягнуто концентрацію, яка є початком інтервалу критичних концентрацій міцелотворення (ККМ) відбувається перехід до утворення термодинамічно стійких та значно більших агрегатів – міцел. Поверхнево-активні речовини, які здатні утворювати у водних розчинах при досягненні певних концентрацій агрегати із молекул міцели і тим самим значно змінювати колоїдно-хімічні властивості розчинів та проявляти миючу дію, називаються повноцінними ПАР.

Міцели – молекулярні чи іонні агрегати, розміром 3–100 нм, утворюються при досягненні деякої критичної концентрації, яка називається критичною концентрацією міцелотворення (ККМ).

Критична концентрація міцелотворення (ККМ) – це

концентрація ПАР, при якій у його розчині виникає велике число міцел, котрі перебувають у термодинамічній рівновазі з молекулами (іонами), і різко змінюється чимало властивостей розчинів.

У нашому випадку ККМ розглядається не як точне значення концентрації, а як концентраційний інтервал чи перехідна зона. Нижче цієї ділянки мономер існує в розчині у вільному стані, вище – частина мономера залишається вільною в розчині, а решта формує міцелярні агрегати.

Основну частину міцели займає агрегат, який складається з великої кількості атомів, іонів або молекул нерозчинної у воді речовини. Також має кристалічну або аморфну будову. На поверхні агрегату фіксуються іони, які називаються потенціалвизначальними. Ця частина міцели називається ядром. Довкола ядра розташовані протиіони, які утворюють адсорбційний шар. Ядро разом із адсорбційним шаром протиіонів складає гранулу. Інші протиіони утворюють дифузний шар міцели. Отже, міцела – електро-нейтральна структура.

Міцела складається з неполярного ядра. Радіус цього ядра відповідає довжині вуглеводневого ланцюга, оточеного полярними групами, зорієнтованими у водне середовище.

Колоїдні ПАР можуть утворювати міцелярні розчини не тільки у воді. В метанолі та деяких інших органічних розчинниках з відносно високою діелектричною проникністю теж можуть виникати міцели ПАР. Однак сольофобні ефекти не такі сильні, як гідрофобні, тому процеси міцелоутворення не настільки виражені, як у воді. У малополярних розчинниках утворюються обернені міцели (рис. 18). У цьому разі вуглеводневі хвости ПАР орієнтовані в бік безперервної фази, а гідрофільні групи утворюють внутрішню частину міцел, екрановану вуглеводневими радикалами від контакту з неводним середовищем. Важлива властивість обернених міцел – їх здатність до зворотної сольобілізації, тобто до колоїдного розчинення води. Молекули води локалізуються в гідрофільній частині міцел, що сприяє їх набухання.

Коли відштовхування між полярними групами недостатньо сильне, в системі можуть формуватися зовсім інші структури – ниткоподібні або циліндричні міцели, взаємно неперервні структури або обернені міцели.

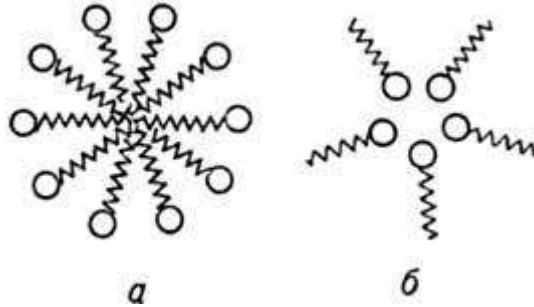


Рис. 18. Структура міцел у водному (а) та олеофільному (б) середовищах

Важливу роль у формуванні міцелярних утворень відіграють гідрофобні взаємодії. Гідрофобною взаємодією називають квазіпритягання, яку виникає між неполярними молекулами чи неполярними групами складних дифільних молекул, які перебувають у водному середовищі. Гідрофобна взаємодія відбувається через зміни у структурі води під впливом розчинених у ній речовин.

Поверхневий натяг та поверхнева енергія

Зрозуміло, що властивості частинок на поверхні розділу фаз рідина–тверде тіло, будуть відрізнятися від властивостей частинок в об’ємі рідини. Причина в тому, що частинки поверхневого шару взаємодіють не лише з частинками об’ємної фази (однорідними до них), а і з частинками іншої фази. Тому енергія частинки на поверхні фази буде відрізнятися від енергії частинки в її об’ємі: може бути як більшою, так і меншою. Саме тому найважливіша характеристика поверхневого шару – це **поверхнева енергія** (G_s) – різниця середньої енергії частинки в поверхневому шарі (g_s) та частинки в об’ємній фазі (g_v), помножена на кількість частинок (N_s):

$$G_s = N_s(g_s - g_v)$$

Очевидно, що загальна поверхнева енергія фази буде визначатися величиною площі її поверхні (S). Тому для характеристики поверхні розділу, який відокремлює одну фазу від іншої, вводиться поняття **поверхневий натяг** (σ) – відношення поверхневої енергії до площі поверхні розділу фаз:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}$$

Коефіцієнт σ називається *коефіцієнтом поверхневого натягу* ($\sigma > 0$). Отже, коефіцієнт поверхневого натягу дорівнює роботі, необхідній для збільшення площі поверхні рідини при постійній температурі на одиницю.

Наявність сил поверхневого натягу робить поверхню рідини схожою на пружну розтягнену плівку, з тією лише різницею, що пружні сили в плівці залежать від площі її поверхні (тобто від того, як плівка деформована), а сили поверхневого натягу не залежать від площі поверхні рідини.

Деякі рідини, наприклад мильна вода, мають здатність утворювати тонкі плівки. Всім добре відомі мильні бульбашки мають правильну сферичну форму – в цьому теж проявляється дія сил поверхневого натягу.

Методи визначення поверхневого натягу

Метод підрахунку крапель

У цьому методі застосовують прилад, який називається сталагмометром. Він являє собою піпетку, яка закінчується капіляром та має дві риски, котрі обмежують нижню кульку сталагмометра. Для визначення поверхневого натягу досліджувану рідину засмоктують у прилад вище горішньої мітки і дають змогу вільно витікати.

Коли меніск рідини опуститься до горішньої мітки, починають рахувати краплі. Підрахунок ведуть доти, поки меніск не дійде до нижньої мітки. Так визначають число крапель, утворених при витіканні певного об'єму рідини, обмеженого двома мітками. Об'єм краплі тим більший (відповідно, число крапель n тим менше), чим більший поверхневий натяг рідини σ та менша густина ρ .

За допомогою сталагмометра найчастіше проводять порівняльне визначення поверхневого натягу, тобто визначають σ досліджуваної рідини за відомим поверхневим натягом стандартної рідини σ_0 . Як стандартну рідину найчастіше застосовують воду.

Значення поверхневого натягу води σ_0 в Дж/м² при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	16	18	19	20	21	22	23	25
---------------------	----	----	----	----	----	----	----	----

$\sigma_0 \cdot 10^3$	73.7	73.1	72.9	72.7	72.6	72.4	72.3	72.0
-----------------------	------	------	------	------	------	------	------	------

Визначивши число крапель для води n_0 та для досліджуваної рідини n , знаючи густину рідин та поверхневий натяг води σ_0 , розраховують поверхневий натяг досліджуваної рідини:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n}.$$

Метод максимального тиску в бульбашці (метод Ребіндера)

Основа методу – визначення тиску P , необхідного для витискування пухирців газу з капіляра в рідину. Цей тиск залежить від поверхневого натягу рідини σ та радіусу капіляра r :

$$P = \frac{2\sigma}{r} \text{ або } \sigma = \frac{r}{2} P = kP$$

Вимірявши тиск P_0 для стандартної рідини з відомим поверхневим натягом σ_0 (наприклад води) та тиск P для досліджуваної рідини, можна розрахувати поверхневий натяг σ з відношення:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{kP}{kP_0}, \quad \sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0}.$$

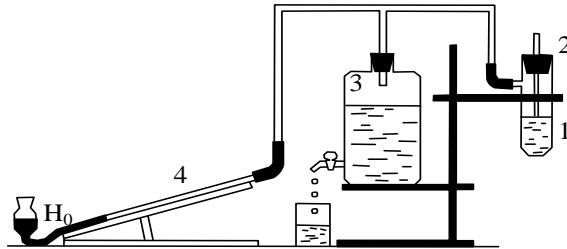


Рис. 19. Схема установки Ребіндера для вимірювання поверхневого натягу: 1 – пробірка з розчином; 2 – капіляр; 3 – аспіратор; 4 – похилий манометр

Досліджуваний розчин наливають у пробірку (1) приблизно на 1/3 висоти до бічного коліна. Потім щільно встромляють капіляр на гумовому коркові так, щоб він тільки торкався поверхні, легко підіймаючи рідину (рис. 2.6), але не занурювався в неї. На відросток пробірки щільно натягують гумову трубку, яка з'єднує її з

аспіратором (3) та похилим манометром. Записують початкове положення меніска на шкалі манометра H_0 . Повільно відкривають кран аспілятора. При цьому у міру витікання води постійно збільшується різниця тисків на кінцях капіляра і утворюється пухирець повітря, який потім відривається. Швидкість утворення та відриву пухирця реагується зміною швидкості витікання води з аспілятора так, щоб пухирці проскакували з інтервалами 5...10 с. Помічають середнє значення максимального показника манометра H в момент відриву пухирця та за різницею показників манометра визначають тиск: $P = H - H_0$.

Дослід повторюють 2–3 рази, починаючи з визначення H_0 , до отримання результатів, які збігаються між собою. Вимірявши максимальний тиск газового пухирця для стандартної рідини та досліджуваного розчину, розраховують поверхневий натяг останнього.

Визначення поверхневого натягу розчинів миючих засобів

Мета роботи: виміряти поверхневий натяг розчинів миючого засобу сталагмометричним методом та методом Ребіндера. Дослідити вплив присутності електроліту на поверхневий натяг розчинів.

Виготовлення розчинів миючого засобу

Готують вихідний розчин миючого засобу. Для цього 1 г побутової рідини для миття посуду розчиняють у воді в колбі на 100 мл та обережно доводять дистильованою водою до мітки. Уникають струшування розчину, оскільки через високу піноутворювальну здатність ПАР можуть виникнути складнощі з доведенням розчину до мітки в мірній колбі.

Виготовлення робочих розчинів

В окремих пробірках готують робочі розчини ПАР за схемою

<i>Номер пробірки</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
ω засобу, %	0,07	0,33	0,53	0,67	0,80	1
V вих. р-ну, мл	1	5	8	10	12	15
V дист H ₂ O	14	10	7	5	3	0

Розчини в пробірках ретельно перемішують.

Вимірювання поверхневого натягу розчинів

Сталагмометричним методом і методом Ребіндера вимірюють поверхневий натяг дистильованої води, робочих розчинів і вихідного розчину миючого засобу. Результати записують у таблицю.

Номер пробірки	ω засобу, %	Сталагмометричний метод				Метод Ребіндера			
		Без солі		З сіллю		Без солі		З сіллю	
		Середнє число крапель	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	Середнє число крапель	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	R, мм	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	R, мм	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²
Вода									
1									
...									
11									

Визначення впливу мінеральних солей на поверхневий натяг розчину

Для визначення впливу мінеральних солей на поверхневий натяг готують 50 мл 1 М розчину хлориду кальцію. Для цього наважку масою 5,55 г безводного кальцій хлориду зважують на аналітичних терезах та кількісно переносять у колбу об'ємом 50 мл. Доводять до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішують.

Виготовлення робочих розчинів

В окремих пробірках готують розчини за схемою:

Номер пробірки	7	8	9	10	11
ω засобу, %	0,07	0,33	0,53	0,67	0,80
V вих. р-ну, мл	1	5	8	10	12
V дист H ₂ O, мл	12,5	8,5	5,5	3,5	1,5
V 1 М р-ну CaCl ₂ , мл	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Розчини у пробірках ретельно перемішують. Концентрація розчину солі у всіх пробірках становитиме 0,1 М.

Вимірювання поверхневого натягу й обробка результатів експерименту

Сталагмометричним методом та методом Ребіндера

вимірюють поверхневий натяг дистильованої води, робочих розчинів і вихідного розчину миючого засобу з додаванням солі. Всі дані заносять у таблицю. На одному листі будують графіки залежності поверхневого натягу мильних розчинів з/без додавання солі. Роблять відповідні висновки про вплив мінеральних солей на поверхневий натяг водних розчинів миючих засобів.

Література

1. Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів: навч. посібник / В.В. Євлаш, С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, І.А. Буряк. Харків: ХДУХТ, 2016. 334 с.
2. Забезпечення та хімічний контроль якості харчових продуктів: навч. посібник / Влодарчик Р.П., Кобаса І.М., Воробець М.М., Кондратьєва І.В., Сачко А.В. Чернівці: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2015. 375 с. (з грифом МОН України 1/11—19850 від 17.12.13 р.).
3. Оптичні методи аналізу: навч. посібник / Сачко А.В., Кобаса І.М. Чернівці: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2016. 160 с.
4. Лабораторний практикум з хімії та фізики молока і молочних продуктів: навчальний посібник / Юкало В.Г. Тернопіль: Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2018. 176 с.
5. Лабораторний практикум із дисципліни «Харчові технології»: навч. посібник / Ф.В. Перцевої, О.Б. Дроменко, П.В. Гурський та ін.; за ред. Ф.В. Перцевого. Харків: ХДУХТ, 2015. 170 с.
6. Харчові технології у прикладах і задачах: підручник / Товажнянський Л.Л., Бухкало С.І., Капустенко П.О., Арсеньєва О.П., Орлова Є.І. Київ: Центр навчальної літератури, 2008. 576 с.
7. Харчова хімія: методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» / уклад.: Гуменюк О.Л. Чернігів: ЧДТУ, 2013. 151 с.
8. Поверхневі явища та дисперсні системи: навчально-методичний посібник (модулі 1, 2) / Чумак В.Л., Іванов С.В., Максимюк М.Р. Київ: НАУ, 2006. 112 с.

Зміст

ВСТУП	3
1 Фізичні величини	3
2 Властивості речовини	5
3 Інструментальні методи аналізу	6
4 Класифікація інструментальних методів аналізу	7
ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	8
1 Рефрактометричний метод	8
Теорія рефрактометричного методу. Показник заломлення	8
Рефрактометричний фактор	13
Застосування рефрактометрії в аналізі харчових продуктів	14
Рефрактометричне визначення етанолу в пиві	16
Визначення сухих речовин у томатних продуктах	18
2 Поляриметричний метод аналізу	20
Оптична активність речовини та обертання площини поляризації	21
Заважаючі фактори при поляриметричних вимірюваннях	23
Апаратура для поляриметричних визначень	24
Поляриметричне визначення сахарози в шоколаді та праліне	27
Визначення ступеня чистоти глюкози і аскорбінової кислоти за величинами питомого обертання	30
3 Фотометричні методи аналізу	33
Вимоги до кольорових реакцій	34
Основний закон світлопоглинання	34
Відхилення від основного закону світлопоглинання	37
Чутливість і точність фотометричного методу	38
Спектри поглинання	39
Методи визначення концентрації	40
Основні етапи фотометричного визначення	42
Фотометричне титрування	43
Апаратура для фотометричних вимірювань	44
Кількісне визначення білка на основі біуретової реакції	45
Визначення сумарного вмісту цукрів у кондитерських виробках	47

Визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках	49
Визначення заліза (III) в білих винах	51
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	53
1 Потенціометрія	53
Пряма потенціометрія	55
Потенціометричне титрування	56
Визначення кислотності забарвлених газованих напоїв	58
Потенціометричне визначення вмісту нітратів у фруктово-овочевій харчовій продукції з іон-селективним електродом	60
2 Кондуктометрія	62
Пряма кондуктометрія	62
Кондуктометричне титрування	63
Визначення кислотності харчових продуктів	66
Визначення вмісту лимонної кислоти у цитрусовій сировині	66
Визначення кислотності яєчного порошку	67
ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ТА ПОВЕРХНЕВА АКТИВНІСТЬ	69
Поверхнево-активні речовини. Міцелоутворення.	69
Критична концентрація міцелоутворення	70
Поверхневий натяг та поверхнева енергія	72
Методи визначення поверхневого натягу	73
Визначення поверхневого натягу розчинів миючих засобів	75
Література	77
Зміст	79

Навчальне видання

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Навчально-методичний посібник

Укладачі : Анастасія Валеріївна Сачко, Володимир Васильович
Дійчук, Марія Михайлівна Воробець, Оксана Василівна Сема

Відповідальний за випуск
Літературний редактор

Кобаса І.М.
Ряднова В.П

Підписано до друку 9.11.2020. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Друк офсетний. Ум. друк.арк.....
Обл.-вид. арк. Тираж 50. Зам.
Видавництво Чернівецького національного університету
58002, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2
e-mail: ruta@chnu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №981 від 08.04.2002 р.