МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Донецький національний університет економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського

Кафедра технологій в ресторанному господарстві,
готельно-ресторанної справи та підприємництва

Ю.А. Горяйнова

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ В ГАЛУЗІ

Кривий Ріг
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Донецький національний університет економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського

Кафедра технологій в ресторанному господарстві,
готельно-ресторанної справи та підприємництва

Ю.А. Горяйнова

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ В ГАЛУЗІ

Ступінь: бакалавр

Затверджено на засіданні
кафедри технологій в ресторанному господарстві, готельно-ресторанної справи та підприємництва
Протокол № 17
від 08. 05. 2020 р.

Рекомендовано навчально-методичною радою ДонНУЕТ
Протокол № 8
від 28. 05. 2020 р.

Кривий Ріг
2020

УДК [546.068:641.1]:(076.5)
Г 71

Рецензенти:
Лесишина Ю.О., кандидат хімічних наук, доцент
Сімакова О.О., кандидат технічних наук, доцент

Горяйнова, Ю. А.

Г 71 Конспект лекцій з дисципліни «Методи контролю в галузі» [Текст] / М-во освіти і науки України, Донец. нац. ун-т економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського, каф. техн. в рест. госп., гот.-рест. справи та підпр.; Ю. А. Горяйнова. Кривий Ріг: [ДонНУЕТ], 2020. 136 с.

Курс лекцій розроблений для надання допомоги студентам при самостійному вивченні дисципліни «Методи контролю в галузі». У даній методичній розробці наведений план та текст лекцій, список рекомендованої літератури, питання для самоперевірки.

© Горяйнова Ю. А., 2020
© Донецький національний
університет економіки й торгівлі імені Михайла
Туган-Барановського, 2020

З М І С Т

	стор.
Вступ	6
1. Лекція 1. Органолептичні (сенсорні) методи	7
1.1. Візуальні відчуття	11
1.2. Нюхові відчуття	13
1.3. Смакові відчуття	14
1.4. Дотикові відчуття	16
1.5. Методи органолептичного аналізу	18
1.6. Експертна методологія	28
1.7. Умови проведення органолептичного аналізу	29
2. Лекція 2. Спектроскопічні (оптичні) методи	32
2.1. Спектрофотометрія	33
2.2. Атомно-абсорбційний спектрометричний аналіз	39
2.3. Люмінісцентна спектроскопія	45
2.4. Рефрактометрія та поляриметрія	47
2.5. Турбідиметрія і нефелометрія	53
3. Лекція 3. Електрохімічні методи	55
3.1. Кондуктометрія	56
3.2. Вольтамперометричні методи	64
3.3. Кулонометрія	71
3.4. Потенціометрія	73
4. Лекція 4. Хроматографічні методи	79
4.1. Паперова та тонкошарова хроматографія	79
4.2. Газова хроматографія	81
4.3. Капілярна хроматографія	82
4.4. Рідинна хроматографія	84
4.5. Іонообмінна хроматографія	85
4.6. Гель-проникаюча хроматографія	87
4.7. Застосування хроматографічних методів	87
5. Лекція 5. Термічні методи	89
5.1. Теоретичні основи методу	89
5.2. Термометрія	91
5.3. Термогравіметрія	93
5.4. Калориметрія	94
5.5. Термометричне титрування	94
6. Лекція 6. Реологічні (структурно-механічні) методи	95
6.1. Теоретичні основи методу	96
6.2. Методи вимірювання та вимірювальні прилади реометрії	98
7. Лекція 7. Аналіз харчових продуктів	103
7.1. Планування аналізу	104
7.2. Відбір проб	104
7.3. Підготовка проби до аналізу	105

7.4. Загальні методи, що використовують для аналізу харчових продуктів 107
7.5. Спеціальні методи, які застосовують для аналізу конкретних харчових продуктів 116
Список рекомендованих джерел 136

В С Т У П

Дослідження будь-якого харчового продукту - складна аналітична задача. Через індивідуальності складу і багатокомпонентності продуктів необхідно пристосовувати стандартні методи до особливостей складу і фізико-хімічної структури продукту, тобто в кожному конкретному випадку потрібне проведення в тій чи іншій мірі аналітичної дослідницької роботи. При цьому необхідно враховувати фізичний стан досліджуваної речовини і супутніх компонентів визначеної речовини.

При перевірці харчових продуктів потрібні не тільки знання методів хімічного аналізу, але і поінформованість про те, що подобається споживачеві. В кінцевому рахунку, перевірка зводиться до оцінки і класифікації якості. Для правильної розшифровки результатів аналізу необхідно володіння методами аналітичної хімії та обізнаність про існуючі законодавчі вимоги.

Контроль якості продуктів харчування, як правило, заснований на поєднанні цілого комплексу аналізів - фізико-хімічних (інструментальних), органолептичних, мікробіологічних та ін. В оцінці якості готової продукції пріоритетними є органолептичні (сенсорні) методи, які швидко і, при правильній постановці аналізу, об'єктивно і надійно дають загальне враження про якість продуктів. За сформованим поняттям, інструментальне дослідження забезпечує достовірність і об'єктивність результатів. Кореляцію між органолептичними та інструментальними показниками вивчають для того, щоб обґрунтувати застосування того чи іншого несенсорного методу для характеристики кольору, запаху, смаку або консистенції продукту.

Фізико-хімічні методи аналізу відрізняються високою чутливістю і швидкістю виконання. Вони широко застосовуються при вивченні хімічного складу сировини, напівфабрикатів і готової продукції, їхніх фізико-хімічних, біологічних і технологічних можливостей з метою створення оптимальних технологічних процесів для переробки сировини з максимальною користю і найкращими виробничими показниками для отримання готової продукції високої якості.

Серед основних фізико-хімічних методів аналізу харчової сировини і готових продуктів широке застосування знаходять електрохімічні, оптичні, хроматографічні та реологічні методи.

Електрохімічні методи аналізу засновані на використанні процесів, що протікають на поверхні електрода або в приелектродному просторі. Будь-який електричний параметр (потенціал, сила струму, опір та ін.), що функціонально пов'язаний з концентрацією аналізованого розчину і піддається вимірюванню, може служити аналітичним сигналом.

Оптичні (спектральні) методи аналізу засновані на вимірюванні оптичних показників аналізованих речовин, на вивченні взаємодії електромагнітного випромінювання з атомами або молекулами речовини, що супроводжується випромінюванням, поглинанням або відображенням променевої енергії. Це дуже поширені і широко використовувані методи. Вони дозволяють отримати

найбільш повну інформацію про найважливіші властивості речовин і встановлювати вміст речовин в об'єктах в діапазоні від 30–40% до 10^{-3}%.

Хроматографія - сучасний метод, що дозволяє швидко і надійно визначити зміст окремих компонентів в сумішах, концентрувати і ідентифікувати компоненти. Це один з найбільш універсальних і ефективних методів розділення і аналізу складних органічних і неорганічних сполук.

Використання реологічних методів дослідження дозволяє одержувати готові продукти постійної, заздалегідь заданої якості; науково обґрунтувати поняття істотних аспектів якості; удосконалювати технологічні процеси; застосовувати високопродуктивне безперервне автоматично кероване обладнання; «конструювати» ті чи інші види харчових продуктів і ін.

В даному конспекті лекцій наведено інформацію про теоретичні основи основних органолептичних та фізико-хімічних методів аналізу, які застосовуються для дослідження сировини, напівфабрикатів і готової продукції харчових виробництв.

ЛЕКЦІЯ 1. ОРГАНОЛЕПТИЧНІ (СЕНСОРНІ) МЕТОДИ

План

1.1. Візуальні відчуття.
1.2. Нюхові відчуття.
1.3. Смакові відчуття.
1.4. Дотикові відчуття.
1.5. Методи органолептичного аналізу.
1.6. Експертна методологія.
1.7. Умови проведення органолептичного аналізу.

Список рекомендованої літератури: 1, 2, 3, 14.

Органолептичний метод оцінки якості (від грец. *organon* - інструмент, орган і *lepticos* - бере, виконує) - метод, що заснований на аналізі сприйняття органів чуття людини без застосування вимірювальних приладів. Часто цей метод аналізу називають (від англ. *sensory* - чутливий) сенсорним. Терміни «органолептичний» і «сенсорний» є синонімами, однак, в більш широкому сенсі під поняттям «сенсорний аналіз» мають на увазі оцінку якості харчового продукту, проведену дегустаторами із застосуванням методів і умов, що гарантують точність і відтворюваність результатів.

З хімічної точки зору харчові продукти - це складні системи, утворені великою кількістю хімічних речовин з різними особливостями. Детальне вивчення харчових продуктів є, перш за все, дослідженням вмісту в них окремих хімічних речовин. Це речовини, які важливі з точки зору харчування (цукор, жир, білок, вітаміни, мікроелементи і т.д.), а також баластні речовини і шлаки (нітрати, поліароматичні вуглеводні, важкі метали, токсини і т.д.).

До основних функцій харчових продуктів, крім постачання енергії, поживних речовин і основних будівельних одиниць для обміну речовин і росту клітин, відносять також задоволення основних смакових сприйнять. Смакові сприйняття виникли як захисна функція організму від вживання небажаних продуктів. Вони дані людині не тільки генетично (наприклад, захисна реакція від вживання гнилих продуктів), але також вихованням і досвідом - наприклад, їжа південноамериканських мешканців значно відрізняється від європейських гастрономічних звичок.

Органолептичному аналізу повинні піддаватися всі продукти, що знаходяться в контакті з органами чуття людини. Сюди відносяться не тільки продукти харчування та напої, а й такі речовини, як, наприклад, зубна паста або оболонка ліків.

Сенсорне враження складається зі сприйняття подразника, його усвідомлення і оцінки. Структура чуттєвого сприйняття складається з трьох основних частин: рецепторів, нервових закінчень і мозку. Рецепторами є клітини або множини клітин, що мають високу чутливість до зовнішніх подразників. Рецептори в організмі людини діляться на чотири основні групи - хіміорецептори, механорецептори, терморецептори, фоторецептори, які утворюють п'ять основних почуттів людини. До них відносяться:

– сприйняття запаху - нюх,
– смакове сприйняття - смак,
– дотикове сприйняття - дотик,
– візуальне сприйняття - зір,
– акустичне сприйняття - слух.

Зазвичай при сенсорній оцінці не використовується слух (хоча і існує такий показник якості, як хрускіт), і в більшості випадків намагаються виключити також оптичні подразники (наприклад, непрозорі келихи).

Сприйняття подразника відбувається таким чином, що і при мінімальній концентрації речовини рецептори відзначають його наявність, але при оцінці воно не береться до уваги. Концентрація, починаючи від якої сигнал вже оцінюється, називається ***пороговою концентрацією*** або пороговою чутливістю. Верхньою межею є концентрація, при якій інтенсивність викликаного імпульсу вже не збільшується.

Ці межі визначені для великої кількості хімічних речовин. Проблема полягає в тому, що в дійсності ми ніколи не сприймаємо конкретну хімічну речовину окремо, а тільки як складову сполучення багатьох речовин. Наприклад, у пива, для якого виділено від 800 до 1200 сенсорно активних речовин, на практиці ці межі використовувати неможливо і навіть для різних сортів пива відмінності в конкретних хімічних речовинах можуть бути багатократними.

Оцінка збудника в мозку полягає перш за все в тому, що дані імпульси порівнюються з вже відомою обробленої інформацією. Тому в органолептичному аналізі поряд зі здатністю до розрізнення в значній мірі використовується і досвід.

При оцінці відчуттів застосовуються різні ефекти. З *конкурентних* це *антагоністичний* (взаємне ослаблення дії декількох речовин) і *синергетичний* (взаємне посилення впливу), може використовуватися і *компенсаційний ефект*, коли спільна дія декількох речовин викликає сприйняття, яке відрізняється від сприйняття цих речовин окремо.

У сенсорному аналізі необхідно брати до уваги і адаптацію рецепторів, так звану *фізіологічну втому* (для її придушення служить нейтралізатор смаку - дегустаційна закуска). Грає свою роль також *психічна втома*, яка є наслідком високої зосередженості експерта. Її зниженню сприяють тренування і дотримання оптимальних для дегустації умов. У сенсорному аналізі виявляються значні індивідуальні відхилення в сприйнятті дегустаторів, які викликані не тільки різними фізіологічними особливостями, а й миттєвим фізичним і психічним станом дегустатора.

Виходячи з основних чуттів, за допомогою яких здійснюється дегустація, розрізняють наступні показники якості харчових продуктів:

1. **Показники якості, які визначаються за допомогою зору** (візуальне сприйняття):

зовнішній вигляд - загальне зорове відчуття, вироблене продуктом;

форма - поєднання геометричних пропорцій продукту;

колір - враження, викликане світловим імпульсом, визначене домінуючою довжиною світлової хвилі та інтенсивністю;

блиск - здатність продукту відображати більшу частину променів, що падають на його поверхню, в залежності від гладкості поверхні продукту;

прозорість - властивість рідких продуктів, що визначається ступенем пропускання світла через шар рідини певної товщини.

2. **Показники якості, які визначаються за допомогою глибокого дотику (натиску)** (тактильне сприйняття):

консистенція - властивість продукту, обумовлена його в'язкістю і визначається ступенем деформації під час натиску;

щільність - властивість опору продукту натискові;

еластичність - здатність продукту повертати первісну форму після натиску, що не перевищує критичної величини (межі еластичності).

3. **Показники якості, які визначаються нюхом:**

запах - враження, що виникає при збудженні рецепторів нюху;

аромат - приємний природний характерний запах вихідної сировини;

букет - приємний запах, що розвивається під впливом складних процесів, що відбуваються під час дозрівання, бродіння і ферментації (наприклад, «букет» вина).

4. **Показники якості, які визначаються дотиком** (в порожнині рота):

однорідність - враження, викликане розмірами частинок продукту (однорідність начинок цукерок, шоколадної маси);

соковитість - враження, що виникає під дією соків продукту під час розжовування (наприклад, продукт соковитий, малосоковитий, сухуватий, сухий);

консистенція - дотик, пов'язаний з густотою, клейкістю продукту, силою натиску (консистенція рідка, сиропоподібна, густа, щільна); вона відчувається при розподілі продукту на язику; консистенція сприймається як сума смаку, запаху і відчуттів;

волокнистість - враження, яке викликається волокнами, які надають опір при розжовування продукту (наприклад, м'ясо з тонкими волокнами);

крихливість - властивість твердого продукту розпадатися на дрібні частини при розкусуванні і розжовуванні, обумовлене слабким ступенем зчеплення між частинками;

ніжність - умовний термін, оцінюється як опір, який чинить продукт при розжовуванні (наприклад, м'яке яблуко, хрусткий огірок, ніжне м'ясо);

терпкість - відчуття, викликане тим, що внутрішня поверхня порожнини рота стягується і при цьому з'являється сухість у роті;

смак - почуття, що виникає при подразненні рецепторів і визначається як якісно (солодкий, солоний, кислий, гіркий), так і кількісно (інтенсивність смаку);

флевор (флейвор) або смачність - комплексне враження смаку, запаху і дотику при розподілі продукту в порожнині рота.

Для оцінки деяких продуктів застосовують специфічні ознаки, які не показані в наведеній класифікації.

У процесі вивчення попиту на ті чи інші харчові продукти було встановлено, що більшість покупців при виборі продуктів керуються головним чином зорової оцінкою якості товару. З них 8% вибирають продукти за

зовнішнім виглядом, 7% - керуються почутою думкою інших покупців про продукт, 3,5% - запахом продукту, 1,5% - за допомогою випробування і 1% - на підставі відчуттів дотику. Виходячи з цього, органолептичні показники визначають у такій послідовності:

- візуальні відчуття;
- нюхові відчуття;
- смакові відчуття;
- дотикові відчуття.

1.1 Візуальні відчуття

Загальне враження про продукт створюється зазвичай на основі зовнішнього огляду, тобто зорового відчуття, або візуальним (від лат. *visual* - зоровий). Зовнішній вигляд продукту повинен викликати у людини приємні, відповідні даному продукту смакові відчуття, бажання спробувати його. Візуально визначають, перш за все, художнє оформлення, форму колір і консистенцію.

Орган зору - око - є аналізатором, який збуджується хвилями світлових променів у видимій області електромагнітного спектра (від 380 до 760 *нм*). Електромагнітні хвилі, які коротші 380 *нм* (ультрафіолетове випромінювання) і довші 760 *нм* (інфрачервоне випромінювання), невидимі для людського ока. Випромінювання у видимій області в залежності від довжини хвилі має різний колір (табл.1.1, колонка 2).

Таблиця 1.1 - Залежність кольору речовини від поглинаємої частини спектра

Частина спектру, що поглинається, *нм*	Колір поглиненої частини світлового потоку	Додатковий (удаваний) колір речовини
1	2	3
380 – 450	Фіолетовий	Жовто-зелений
450 – 480	Синій	Жовтий
480 – 490	Зелено-синій	Помаранчевий
490 – 500	Синьо-зелений	Червоний
500 – 560	Зелений	Пурпурний
560 – 575	Жовто-зелений	Філетовий
575 – 590	Жовтий	Синій
590 – 625	Помаранчевий	Зелено-синій
625 – 760	Червоний	Синьо-зелений

При падінні променя світла на речовину можливі наступні випадки:

- промені світла повністю проходять через речовину, в цьому випадку візуально речовина здається безбарвною, прозорою;
- промені світла відбиваються речовиною не менше, ніж на 90%, продукт сприймається білим (наприклад, цукор, сіль);

– промені світла повністю поглинаються речовиною, продукт здається чорним (наприклад, чай);
– речовина поглинає частину променів, в цьому випадку колір його сприймається оком по відбитій частині спектра (табл.1.1, колонка 3).

Всі кольори поділяються на *хроматичні* (забарвлені) і *ахроматичні*. До таких належить сірий колір, який має відтінки в діапазоні від білого до абсолютно чорного. Сірий колір відсутній в спектрі і не може бути охарактеризований довжиною хвилі електромагнітного спектра. Цей колір визначається лише показником яскравості. Всі інші кольори відносяться до хроматичних, кожному з яких відповідає або вузький інтервал електромагнітних хвиль, або поєднання в певних співвідношеннях променів декількох спектральних кольорів. Практично немає природних речовин, які б відображали лише один вузьку ділянку спектра, поглинаючи інші промені. Наприклад, лимон відображає одночасно зелені, жовті та червоні світлові промені, а око сприймає його жовтим.

При змішуванні хроматичного і ахроматичного кольорів перший визначає колірний тон (відтінок), другий - його насиченість (яскравість). Враження яскравості залежить від наступних факторів:
– яскравість освітлення об'єкта - при недостатньому освітленні роздільна здатність ока різко знижується (наприклад, жовтий колір може сприйматися як коричневий);
– спектральний склад випромінювання джерела освітлення - візуально сприйнятті відмінності кольорів можуть або посилюватися, або слабшати (наприклад, при жовтому освітленні лампами розжарювання сині і чорні кольори розрізняти важче, а червоні і помаранчеві - легше, тому що при достатній денний інтенсивності світла максимальна чутливість ока знаходиться в жовто-червоній області спектру, за низької інтенсивності світла око більш чутливе до зеленої області спектра);
– фізіологічні якості дегустатора - вік, кваліфікація, порушення колірного зору і ін. Якщо в сітківці ока є генетичні відхилення, наприклад, відсутні фоторецептори певних ділянок спектра, то око не розрізняє відповідні кольори. Приблизно 10% людей мають аномалії колірного зору; причому серед них частіше зустрічаються ті, що не розрізняють зелений колір, рідше - червоний, ще рідше - синій. Вкрай рідкісні випадки повної колірної сліпоти, коли об'єкти сприймаються ахроматично.

Існує від 7 до 10 млн. кольорових відмінностей. Словниковий запас містить кілька тисяч найменувань, але лише кілька десятків з них можна виразити окремими смисловими словами (червоний, жовтий ...). Кілька сотень назв є словосполучення кольору і насиченості (світло-зелений, яскраво-синій ...). Часто для позначення кольору використовуються терміни, асоційовані зі знайомими об'єктами (морквяний, золотистий ...), або називають шляхом комбінування спеціальних термінів (синьо-зелений, жовто-коричневий ...).

Колір, його відтінки, насиченість і яскравість залежать також від поверхні об'єкта, яка може бути блискучою, гладкою, рівною або пористої, тьмяною,

матовою, шорсткою, що пов'язано з рівномірним або нерівномірним відображенням світлових променів поверхнею продукту.

Колір є одним з найголовніших елементів естетичного оформлення харчових продуктів і сприяє залученню уваги споживача, викликає певні асоціації і є показником доброякісності товару. Так, рум'яна блискуча скоринка хліба свідчить про його смакові і споживчі переваги; червоний, рожевий, зелений колір томатів - про ступінь їх зрілості тощо

1.2 Нюхові відчуття

Відчуття запаху виникає в органі нюху, що знаходиться в носовій порожнині і порушується певними летючими пахучими речовинами. Нюх - відчуття надзвичайно тонке. Звичайна людина легко розрізняє до 1000 запахів - досвідчений фахівець здатний розрізнити від 10 до 17 тисяч запахів. Поряд з поняттям запаху використовують терміни *«аромат»* для позначення приємного запаху і *«букет»* для характеристики складного аромату, що розвивається в результаті ферментативних і хімічних процесів (при витримці коньяку і вин, дозріванні сичужних сирів, рибних консервів типу шпроти і сардин, обсмажуванні зерен кави, ферментації чаю).

Запах продукту може бути обумовлений композицією 2-х, декількох або багатьох низькомолекулярних компонентів (аромат шоколаду, чаю, кави, копчення) або присутністю ключової речовини. Багато продуктів мають композиційний аромат, який розвивається при дозріванні плодів, ягід, овочів або при технологічній обробці (обсмажування бобів какао і зерен кави, випічка хліба, копчення м'яса і риби, бродіння пива і ін. ферментативні процеси). Ароматоутворюючі композиції в даних випадках містять кілька десятків або сотень речовин.

Порогові концентрації різних речовин коливаються в широкому діапазоні. Наприклад, запах етилового спирту відчувається при концентрації 1 *мг*/*м*^{3} повітря, масляної кислоти – 0,001 *мг*/*м*^{3}, ваніліну – $2 \cdot 10^{-7}$ *мг*/*м*^{3}. Залежно від граничної концентрації та масової частки речовини людина може сприймати запах одного і того ж з'єднання по-різному. Наприклад, при великій концентрації індол має огидний запах, а при незначній - приємний квітковий аромат.

Хімічні сполуки, які мають запах, відчуваються сенсорно досить сильно, тому зазвичай вони використовуються в якості ароматизаторів з масовою часткою 1-10 частин на 1 *млн*. 1 *кг* їжі з ароматоутворюючими речовинами в кількості 1 частина на 1 *млн.* містить тільки 1 *мг* цих речовин.

Леткі речовини слугують джерелом інформації про якість продуктів. Дратуючи нюхові рецептори, вони дають людині відомості про свіжість продукту, викликаючи апетит, або, навпаки, слабким або дефектним запахом повідомляють про недоброякісності їжі. Продукти з високим вмістом поживних речовин втрачають свою цінність, якщо мають неприємний запах (як і смак). Негативна оцінка запаху використовується людиною як сигнал і часто рятує від харчових отруєнь.

Існує кілька систем класифікації запахів. Найбільш поширена з них виділяє **7 основних запахів:**

1. камфорний (запах гексахлоретану);
2. мускусний (запах мускусу, ксилолу);
3. квітковий (запах α-амілпірідіна);
4. м'ятний (запах ментолу);
5. ефірний (запах ефіру);
6. гострий (запах мурашиної кислоти);
7. гнилісний (запах сірководню).

Запах продукту утворюється в результаті складного поєднання найрізноманітніших хімічних сполук (ароматичних вуглеводнів, складних ефірів, альдегідів, кетонів, кислот та інших речовин). Деякі з цих речовин знаходяться у вихідній сировині в складі, наприклад, ефірних масел (апельсини, лимони); інші виникають в процесі технологічної обробки сировини і напівфабрикатів (чай, кава, хліб). Так, ідентифікований і глибоко вивчений ряд речовин, що виникають в процесі випічки, що мають запах кірки свіжоспеченого хліба. До них відноситься 1,4,5,6-тетрагідро-2-ацетил-піридин, який володіє запахом кірки свіжоспеченого хліба і при додаванні до черствого хлібу надає йому відповідний аромат свіжого. В даний час фахівці вважають, що число ароматичних речовин, що грають істотну роль в утворенні запаху, обчислюється 200-400 сполуками різної хімічної природи. Так, в концентратах запаху кави, рому, чорної смородини знайдено 150-300 ароматичних речовин.

1.3 Смакові відчуття

Оцінка смаку займає основне місце в органолептиці. Смак продукту визначається в ротовій порожнині шляхом збудження органів смаку певними розчинними речовинами. Оскільки носова порожнина з'єднана з ротовою порожниною, початкове нюхові відчуття часто зливається з смаковими або доповнюється новими відтінками при визначенні смаку. Тому для багатьох продуктів запах і смак оцінюють як один загальний показник якості. Для характеристики комплексного відчуття запаху і смаку застосовують терміни **«смачність»** або **«флевор»** (від лат. *flavour* - аромат). Поняття «флевор» ("флейвор") може включати і відчуття консистенції продукту, сприймається в ротовій порожнині. Для опису смаку і запаху вживають терміни «характерний» або «сторонній». Друге поняття включає не властиві оцінюваному продукту запах або смак. Смакові й ароматичні речовини харчових продуктів виконують роль подразників і є настільки ж необхідними компонентами харчування, як білки, жири, вуглеводи та інші речовини їжі.

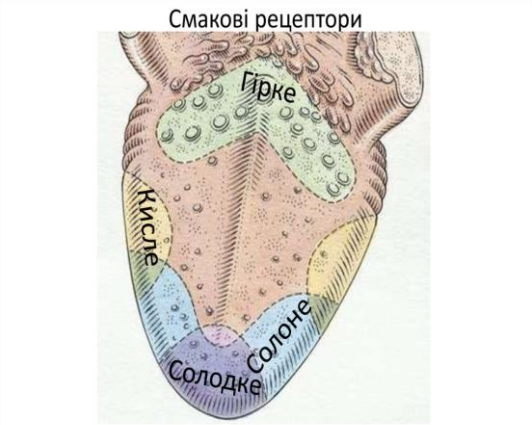
Фізіологічний аналіз смакових відчуттів дозволив виділити з величезного розмаїття відчуттів **4 основних смаку:**

1. солодкий (смак цукру, сахарину, деяких амінокислот);
2. кислий (смак винної, молочної, лимонної, яблучної та інших кислот);
3. солоний (смак кухонної солі);
4. гіркий (смак кофеїну, хініну, солей кальцію, магнію, калію).

Однак складні смакові відчуття не ґрунтуються на поєднанні цих чотирьох елементів смаку. Продукт, потрапляючи в порожнину рота людини, впливає на різні рецептори, викликаючи при цьому змішані відчуття смаку, запаху, болю, температури, і доповнені зоровими, а іноді і слуховими відчуттями, в цілому визначає апетит. Наприклад, кажуть, що смак у цього продукту гострий (викликається відчуття не смаку, а опіку слизової оболонки), терпкий (викликається частковою денатурацією білка під дією дубильних речовин) тощо.

Смакові відчуття сприймаються з різною швидкістю. Найбільш швидко виникає відчуття солоного смаку, потім солодкого і кислого, значно повільніше - гіркого. Це пояснюється нерівномірним розташуванням смакових рецепторів на язиці людини (Рисунок 1.1).

При вмісті в харчових продуктах різних смакових речовин відчувається складний смак: кисло-солодкий (ягоди), кисло-солоний (квашена капуста), солодко-гіркий (шоколад). Якщо в продукті є речовини, що одночасно викликають відчуття кислого і гіркого смаків або солодкого і солоного, то ці смаки сприймаються окремо.



Рецептори, що сприймають різні смаки, розміщені у різних частинах язика

Рисунок 1.1.
Диференціювання
смакових сприйнять язика

Відчуття смаку може змінюватися в залежності від властивостей розчинених речовин і їх концентрації. Наприклад, розчин NaCl нижче порогової концентрації сприймається солодким; цукор та інші речовини з інтенсивним солодким смаком в концентрованому розчині мають гіркий смак.

Смак більшості продуктів харчування залежить від наявності в них летких речовин - ***осмофоров.*** Найбільша концентрація цих речовин утворюється тільки при правильному веденні технологічного процесу, що забезпечує повноту смаку продукту. Так, в складі ароматичного комплексу хліба знайдено більше 150 речовин, серед яких є карбонільні сполуки, органічні кислоти, спирти, складні ефіри, а також гетероциклічні сполуки, аміни та ін. В даний час в галузях харчової промисловості широко застосовують різні препарати для імітації смаку, запаху і кольору. Наприклад, меланоїдинові препарати дозволяють виключати процеси смаження, практично повністю імітуючи показники якості смажених продуктів.

В продуктах одні речовини можуть маскувати, або, навпаки, посилювати смакові відчуття інших компонентів їжі. Змішування основних смаків може викликати різні ***смакові явища,*** наприклад:

- **суперництво смаків:** при одночасному впливі різних смакових імпульсів слабший смак зникає (найсильніший смак - гіркий);
- **компенсація смаків** (наприклад, в кислому середовищі фруктоза солодша, а глюкоза менш солодка);
- **зникнення вторинного (залишкового) смаку** - смаку, який з'являється після випробування продукту, зберігається деякий час і відрізняється від характерного смаку;
- **смакова гармонія:** поєднання різних смаків, добре гармонують солодкий і кислий, солоний і солодкий, гіркий смак практично неможливо поєднувати з іншими смаками;
- **смаковий контраст** (наприклад, вода здається солодкуватою, якщо перед її випробуванням відчувається солоний смак, а малосолоні продукти - більш солоними, що необхідно враховувати при визначенні порядку подачі проб на дегустацію).

1.4 Дотикові відчуття

Дотикові або тактильні (від лат. *tactilus* - дотиковий) відчуття дозволяють визначити консистенцію, структуру, температуру продукту, ступінь подрібнення та деякі інші фізичні властивості. Дотик (сприйняття шкірою) механічних подразників поділяють на дотик, тиск (натиск) і вібрацію. У органолептиці найбільш важливим є відчуття дотику.

Чутливі рецептори, що реагують на дотик, глибокий дотик, температуру, рясно розміщені в ротовій порожнині, на кінцях пальців, долонях (всього на поверхні шкіри і слизовій оболонці розташовано близько 500 тисяч рецепторів). Здатність до дотику залежить від зовнішніх чинників (при мінусовій температурі дотикова сприйнятливість рецепторів знижується) і індивідуальних особливостей дегустатора (зазвичай з віком дотик людини сильно слабшає).

Найбільш важливе дотикове відчуття при оцінці якості продукту - **консистенція.** Це поняття використовується для характеристики суми властивостей продукту, що сприймаються органами зору, нюху і дотику. Візуально визначають рідку, тверду, гранульовану, порошко-, мазе- і сиропоподібну консистенцію. За допомогою натиску оцінюють щільність, еластичність. Органами дотику, які перебувають в ротовій порожнині, відчувають волокнистість, крихкість, ніжність і інші ознаки консистенції.

Відповідно до стандарта СЕВ термін ***«консистенція»*** означає характерну ознаку продукту, що сприймається відчуттями, що виникають при порушенні механічних і відчутних рецепторів, особливо в ротовій порожнині, а також при опорі, який чинить продукт при спробі його деформувати. Методи визначення консистенції представлені на рисунку 1.2. Консистенція продукту сприймається споживачем як складова флевора. Наприклад, гумоподібний біфштекс викличе огиду, навіть маючи чудовий апетитний колір, смак і аромат.

Рисунок 1.2 – Визначення консистенції харчових продуктів

Параметри консистенції ділять на 3 групи:

1. **Механічні** - параметри, що характеризують реакцію продукту на зовнішнє силове натискання (дія зубів, язику, піднебіння при пережовуванні їжі); до них відносяться твердість, зчеплення частинок, в'язкість, еластичність, клейкість.
2. **Геометричні** - параметри, що залежать від мікроструктури продукту. Вони підрозділяються на 2 підгрупи: параметри, які визначаються формою і розмірами частинок (позначаються термінами «однорідний», «порошкоподібний», «борошнистий», «спечений», «розсипчастий» і ін.), і параметри, які визначаються формою і орієнтацією складових текстури продукту (позначаються термінами «волокнистий», «шаруватий», «склоподібний», «пористий», ін.).
3. **Інші параметри** - залежні від присутності води або жирів, визначаються термінами «сухий», «мокрий», «водянистий», «маслянистий», «жирний» і ін.

Консистенція не тільки взаємопов'язана зі смаковими властивостями продукту, але і впливає на засвоюваність або характеризує свіжість. Наприклад, присутність частинок оболонки зерна пшениці або жита в борошні погіршує смак і знижує засвоюваність хліба; про свіжість м'яса або риби судять зазвичай за запахом і еластичності м'язової тканини. Для надання продукту бажаної консистенції застосовують загусники, студнеутворювачі, емульгатори, піноутворювачі, розріджувачі і інші речовини.

1.5 Методи органолептичного аналізу

Залежно від поставленої мети застосовують різні методи, які можна поділити на наступні 3 групи:

1. ***методи прийнятності та переваги*** - застосовують, коли необхідно знати думку споживачів про якість продуктів, тому до дегустації привертають велику кількість споживачів;
2. ***розрізняльні методи*** - застосовують, коли потрібно з'ясувати, чи існує різниця між оцінюваними зразками;
3. ***описові методи*** (найбільш важливі в органолептиці) підсумовують параметри, що визначають властивості продукту, а в деяких випадках і порядок прояви окремих складових властивостей продукту, тобто дозволяють побудувати профілі властивостей (наприклад, запаху, смаку, консистенції продукту).

Залежно від ступеня підготовленості і кваліфікації дегустаторів органолептичні методи можна поділити на:

– ***споживчі методи,*** в основі яких лежить шкала бажаності;
– ***аналітичні методи,*** засновані на шкалах інтенсивності того чи іншого імпульсу.

Споживча оцінка проста і доступна. Оціночна комісія повинна включати не менше 20 людей, краще 30-40. Мета такої оцінки - перевірка реакції споживачів у зв'язку зі зміною рецептури, технологічних режимів. Одночасно з новим продуктом для перевірки потрібно надавати продукт, що приготований традиційним шляхом. Оскільки споживачі дуже різні, необхідно дотримуватись наступних умов.

До оцінки слід залучати широке коло споживачів переважно з того регіону, де продукт буде реалізовуватися. При цьому необхідно орієнтуватися на думку тієї категорії осіб, для якої продукт призначений. Наприклад, до оцінки якості виробів, призначених для дітей, слід залучати дітей відповідного віку та їхніх батьків; для оцінки нових дієтичних продуктів - залучати людей, які дотримуються спеціальної дієти. Результати споживчої перевірки будуть більш достовірними, якщо до дегустації продуктів однієї товарної групи залучати постійний колектив дегустаторів, які попередньо пройшли ознайомлення з правилами проведення дегустацій і методами, що будуть застосовуватися.

На результати оцінки впливає порядок надання зразків. Перший продукт може значно змістити оцінку наступного представленого продукту. При споживчих випробуваннях порядок надання зразків повинен забезпечувати рівну можливість вибору будь-якого з тестованих продуктів. При аналізі даних, отриманих при таких випробуваннях, слід враховувати середній кількісний показник зразка, представленого першим, в порівнянні з кількісними показниками зразка, представленого другим.

Розмір проби також є вирішальним фактором. Якщо проба занадто мала, то неможливо відчути справжній смак продукту: перше враження, яке створюється після одного-двох ковтків (шматків, ложок), може значно відрізнятися від кінцевої оцінки, яка створюється після споживання повної

порції. Це справедливо по відношенню до багатьох продуктів, особливо пікантних з додаванням прянощів і приправ.

При проведенні споживчої оцінки дегустатори можуть користуватися найпростішим ***методом одиничного досвіду***, порівнюючи оцінюваний зразок зі своєю пам'яттю, або застосовуючи більш досконалий ***метод оцінки за контрольним зразком***, заснований на порівнянні ознак харчового або смакового продукту з ознаками контрольного зразка. Більш часто вживаний ***метод переваги і прийнятності*** з використанням шкали бажаності дозволяє виділити не тільки кращу пробу, але і ступінь її бажаності в залежності від будь-якого фактора: зміни рецептури, умов і термінів зберігання, технологічного режиму і т.д. Відсоток небажаності розраховується як відношення кількості небажаних оцінок по кожному зразку до загальної кількості оцінок. У таблиці 1.2 наведено приклад зведеного дегустаційного листа для зразків А, Б, В, Г, оцінених комісією з 20 осіб.

Таблиця 1.2 - Зведений дегустаційний лист споживчої оцінки якості

Рівень бажаності		Кількість оцінок за зразками продуктів			
		А	Б	В	Г
1	Дуже бажаний	0	0	2	4
2	Вельми бажаний	0	2	6	6
3	Середньобажаний	1	4	5	6
4	Малобажаний	3	4	3	3
5	Нейтральний	4	5	2	1
6	Трохи небажаний	5	3	1	0
7	Середньонебажаний	3	2	1	0
8	Вельми небажаний	3	0	0	0
9	Дуже небажаний	1	0	0	0
	Усього оцінок	20	20	20	20
	Кількість небажаних оцінок	12	5	2	0
	Відсоток небажанності	60	25	10	0

Метод переваги заснований на визначенні ступеня переваги однієї або декількох проб, обраних з ряду представлених для оцінки, за допомогою **гедонічних шкал** (від грец. *hēdonē* - насолода). Гедонічна шкала відображає ступінь прийнятності та переваги в інтервалі «подобається - не подобається».

Колектив дегустаторів (зі споживачів) повинен отримати роз'яснення про те, як проводити оцінку, але ні в якому разі не повинен отримувати ніяких інструкцій, навіть мимовільних, як її формулювати, оскільки це може призвести до спотворення результатів.

При розробці методу переваги велика увага приділяється максимальному спрощенню анкет, пропонованих дегустаторам, оскільки вони є звичайними споживачами. Найкращі результати досягаються в тих випадках, коли

споживачам пропонуються прості гедонічні шкали, в яких необхідно зробити відповідні позначки в залежності від їх думок відносно оцінюваних зразків. Існують різні типи шкал. Найпростішими з них є:

- ***словесна гедонічна шкала,*** вона має 9 рівнів бажаності (таблиця 1.2), при відповіді необхідно поставити хрестик навпроти слова, відповідного за шкалою враженню, залишеному продуктом;
- ***гедонічна шкала облич*** (одна з таких шкал представлена на рисунку1.3). Перевага гедонічних шкал облич полягає в тому, що вони дозволяють уникнути непорозумінь в розумінні термінів «злегка», «помірно», «вельми», «середньо», «дуже», «сильно», «надзвичайно», які можуть вживатися в словесній гедонічній шкалі.

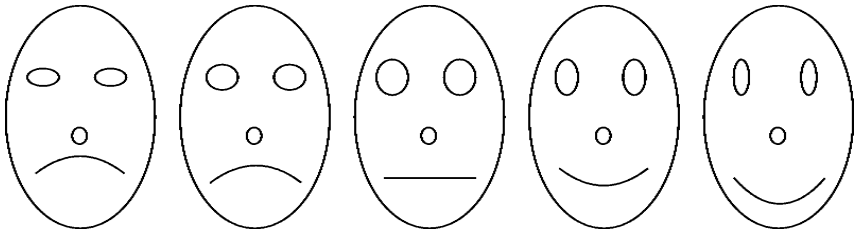


Рисунок 1.3 - Гедонічна шкала облич

Споживча бажаність є важливим критерієм оцінки якості, однак, ставлення споживача до продукта залежить від багатьох факторів, як суб'єктивних (звичка, упередження та ін.), так і об'єктивних (економічних, реклама).

Аналітичні методи органолептичного аналізу засновані на кількісній оцінці показників якості і дозволяють встановити кореляцію між окремими ознаками. При використанні даних методів дегустаційна комісія повинна складатися з 5-9 осіб, що володіють спеціальними знаннями, навичками і перевіреної чутливістю.

Серед аналітичних методів виділяють:

- ***методи якісних відмінностей*** (методи парного і трикутного порівняння, «дуо-тріо», «два з п'яти», «А нє А», рангові), що дозволяють відповісти на питання: «чи є різниця між зразками, що оцінюються за одним з показників якості (смаку, запаху, консистенції, зовнішнім виглядом) або загальним враженням про якість?», але не відповідають на питання: «яка різниця між зразками?»;
- ***методи кількісних відмінностей*** (методи індексу розведення, профільний і бальний), що дозволяють кількісно оцінити інтенсивність певної властивості або рівень якості продукту в цілому.

Якісні розпізнавальних методи парного і трикутного порівняння, «дуо-тріо» і «два з п'яти» засновані на порівнянні 2-х подібних зразків А і Б зі слабко вираженими відмінностями. Зразки можуть подаватися в парі (парний метод), в пробі з 3-х зразків (два з яких ідентичні) або в пробі з 5-ти зразків (один зразок повторюється в пробі два рази, інший - три рази). Проби повинні бути закодовані. Імовірність правильної відповіді при подачі парної проби становить 50%, потрійної - 33,3%. Для забезпечення достовірності результатів проби

повторюють кілька разів, причому порядок подачі зразків у комплекті кожен раз змінюють. Дані методи застосовують в тих випадках, коли треба переконатися, чи є відмінності між двома зразками продукту, а також при відборі дегустаторів.

При використанні ***методу парного порівняння*** у випадках, коли необхідно з'ясувати, який з двох поданих продуктів краще, дегустатору пропонують оцінити 6-8 закодованих пар проб. У пари комплектують дуже схожі між собою проби. У всіх парах пропонуються одні й ті ж проби, але в довільній послідовності, наприклад, АБ, БА, БА, АБ і так далі Дегустаторові пропонують визначити в кожній парі пробу з більш високим ступенем вираженості ознаки. За один раз можна оцінювати тільки одну властивість (ступінь вираженості аромату, консистенцію тощо). Якщо потрібно порівняти різні властивості, тест треба повторювати стільки разів, скільки властивостей продукту оцінюється.

Метод парного порівняння також застосовують для того, щоб встановити, чи не погіршилася якість готової продукції в результаті, наприклад, скорочення або подовження технологічного циклу у підприємства-виробника, заміни одного виду сировини (напівфабрикату) іншим, зміни режиму виробництва, впровадження нового виду упаковки, нової рецептури та ін. В цьому випадку дегустатору пропонують випробувати 2 зашифрованих зразка, один з яких приготовлений за зміненим технологічного режиму або із застосуванням нової рецептури, а інший - за колишньою технологією або з використанням старої рецептури. Від дегустатора потрібна відповідь «краще» або «гірше». Результати оцінок піддають далі математичній обробці.

Методи трикутного порівняння і «дуо-тріо» також застосовують для визначення слабо виражених відмінностей, проте, вони більш точні в порівнянні з методом парного порівняння. При використанні ***методу трикутного порівняння*** (триангулярного методу) дегустатору пропонують 3 зразка, два з яких ідентичні. Проби кодують у вигляді блоків, наприклад, БАБ, ААБ, АБА, АББ, ББА, БАБ. Дегустаторові пропонують від 3-х до 7-ми потрійних блоків, в яких треба визначити ідентичні зразки.

При великій кількості проб достовірність органолептичного аналізу в методах парного і трикутного порівняння досягається шляхом обробки дегустаційних листів за допомогою теорії ймовірності. Достовірність визначень розраховують за наступними формулами:

для метода парного порівняння $$T = \frac{(A - 50) \cdot \sqrt{N}}{50},$$

для метода трикутного порівняння $$T = \frac{(A - 33{,}3) \cdot \sqrt{N}}{33{,}3},$$

де T – достовірність визначень;

N – загальне число проб;

A – відсоток оцінок, що співпадають:

A = (число оцінок, що співпадають/N)x100;

50 и 33,3 – експериментально встановлені ймовірності випадкового визначення у відповідних методах, %.

При використанні ***методу «дуо-тріо»*** дегустатору представляють спочатку стандартний зразок, а потім два зразка, один з яких ідентичний стандартному. Два зразка комплектують у вигляді 6-7 парних проб, які кодують. Дегустаторові пропонують визначити в кожній парі зразок, ідентичний стандартному.

Метод «два з п'яти» вимагає наявності двох зразків А і трьох зразків Б (або навпаки) зі слабкими відмінностями. Зразки комплектують по 5 в блоках, кодують і пропонують дегустатору, наприклад, АББАБ, ББААБ, АБАББ, ААБАБ, АБАБА, БАБАА. Завдання полягає в тому, щоб диференціювати зразки в кожному блоці, розбивши їх на 2 групи: з менш інтенсивним і більш інтенсивним ступенем вираженості певної ознаки. Цей метод більш ефективний у порівнянні з методами трикутного і парного порівнювання, але більш трудомісткий, підвищує стомлюваність дегустаторів, тому застосовується рідко.

Метод "А" - "не А" використовується в органолептичному аналізі для випробувань на відмінність зразків, що мають різний зовнішній вигляд (що ускладнює отримання строго ідентичних повторних зразків) або залишають різний післясмак (що ускладнює безпосереднє порівняння) і для визначення чутливості експерта до конкретного стимулу. У своїй класичній формі метод тестування "А" - "не А" включає попереднє знайомство дегустатора зі стандартним зразком "А", після чого ідентифікуються стандартний і відрізняються від нього зразки продуктів в серії закодованих проб.

При ***ранговому методі (***також порядковий метод або метод ранжування) дегустатору пропонують ранжувати хаотично подані закодовані зразки в порядку наростання або зниження інтенсивності оцінюваної ознаки. Метод застосовують при оцінці якості продуктів і при випробуванні зорової чутливості дегустаторів. При використанні цього методу дегустаторів не треба орієнтувати на будь-який стандарт або обмежувати шкалу, так як порівняння проводиться безпосередньо між зразками. Метод простий, здійснюється швидко і дозволяє проаналізувати велике число зразків одночасно. Однак ранговий метод не дає уявлень про величину відмінностей між зразками. Результати одного експерименту не можна порівнювати з результатами іншого, тому що оцінки дегустаторів не співвідносяться з яким-небудь стандартом. Його рекомендується застосовувати в тих випадках, коли потрібно виділити з ряду продуктів зразки, що представляють найбільший інтерес, з тим, щоб піддати їх більш точному аналізу іншими методами.

Кількісні розрізняльні методи дозволяють кількісно оцінити інтенсивність певної властивості. До цієї групи належать методи індексу розведення і за кількістю очок.

Метод індексу розведень призначений для визначення інтенсивності запаху, смаку, забарвлення продукту за величиною граничного розведення. Він полягає в тому, що рідкий продукт піддають ряду зростаючих розведень до отримання концентрації, при якій окремі показники не уловлюються

органолептичним методом. Показник (індекс) смаку, запаху, забарвлення виражається числом розбавлень або процентним вмістом вихідної речовини в розчині. Наприклад, аромат вишні зникає, якщо вишневий сік розбавити водою у співвідношенні 1:30 або 1:40. Метод включає визначення 2-х концентрацій досліджуваного речовини: **порогової концентрації відчуття** (індекс відчуття), при якій дегустатор відчутний смак вже не характеризує, наприклад, м'ясний (у вареного м'яса), **і порогової концентрації розпізнавання** (індекс розпізнавання), при якій дегустатор ідентифікує м'ясний смак в певному розведенні. Поняття ***«індекс відчуття»*** означає мінімальну величину подразника, що викликає ледь помітне відчуття, яке не визначається якісно. Поняття ***«індекс розпізнавання»*** означає мінімальну величину подразника, що дозволяє ідентифікувати отримане відчуття. Чим вище абсолютне значення показника (індексу) разбавлений, тим більше виражена інтенсивність аромату, смаку, забарвлення або смакоти (в цілому) продукту.

При дослідженні індексу розведень смаку і аромату ***методом послідовності*** в порядку дедалі нижчої концентрації (від 1:60 до 1: 500) дегустатор відзначає проби, в яких він ще розрізняє смак і аромат продукту, і проби, де він перестає вловлювати і те, і інше. Розведення, при якому дегустатор ще відчуває показники якості продукту, вважають показником розбавлень даного продукту.

При визначенні індексу розведень ***методом «одного зразка»*** дегустаторам вибірково пропонують зразки розчинів. Їх відповіді на питання про те, має чи не має цей розчин аромат і смак продукту, фіксують. Найменше розведення, при якому дегустатор виявляє специфічні аромат і смак продукту, є індексом розведень для даного зразка.

Метод розведень дозволяє спостерігати зміну того чи іншого імпульсу продукту (смакового, ароматичного тощо) в залежності від будь-якого фактора (умов виробництва, зберігання і ін.) та висловити цю зміну абсолютними числами, що відображають динаміку процесу в залежності від впливу даного чинника.

Метод за кількістю очок заснований на використанні графічних або словесних шкал. Графічна шкала являє собою відрізок прямої певної довжини (наприклад, 90 *мм*), на кінцях якого вказані граничні значення характеристики якої-небудь властивості продукту. Дегустаторові пропонують 2 зразка продукту, для яких оцінювана характеристика має мінімальне і максимальне значення, і один зразок, для якого інтенсивність характеристики невідома. При порівнянні третього зразка з двома першими оцінюється відносне значення характеристики, які стають помітними на шкалі перпендикулярним штрихом з урахуванням відстані від обох кінців.

Шкали застосовують горизонтальні або вертикальні, градуйовані або неградуйовані. У роботі з градуйованою шкалою дегустатор може користуватися лінійкою з поділками. Градуйована шкала зазвичай будується за принципом рівних інтервалів, тобто протягом всієї шкали інтервал між сусідніми поділками залишається незмінним (наприклад, 10 *мм*). Для переведення оцінок дегустаторів в числові значення найменшим значенням характеристики ознаки

продукту за шкалою присвоюють цифру 1, а найбільшому - цифру 9, якщо, наприклад, шкала має довжину 90 *мм*, з інтервалами 10 *мм*. Так само роблять зі словесної шкалою. У роботі з графічною шкалою можна застосовувати як цілі числа, так і десяткові дроби. У словесній шкалі використовують тільки цілі числа. Приклад графічної вертикальній неградуйованій і словесної шкал для органолептичної оцінки визначення твердості харчового продукту наведено на рисунку 1.4.

Неградуйована шкала	Словесна шкала
Надзвичайно твердий	9 + Надзвичайно твердий
	8 + Дуже твердий
	7 + Помірно твердий
	6 + Незначно твердий
	5 + Ані твердий, ані м’який
	4 + Незначно м’який
	3 + Помірно м’який
	2 + Дуже м’який
Надзвичайно м’який	1 + Надзвичайно м’який

Рисунок 1.4 - Графічна вертикальна неградуйована шкала і словесна шкала

Профільний метод дозволяє стежити за коливаннями смаку харчових продуктів, викликаними змінами технологічного процесу виробництва, сировини, рецептури, упаковки, умов зберігання та ін. Метод заснований на тому, що окремі імпульси смаку, запаху і консистенції, об'єднуючись, дають якісно новий імпульс загальної смакоти продукту. Виділення найбільш характерних для даного продукту елементів смаку і запаху дозволяє встановити профіль смакоти продукту, а також вивчити вплив різних чинників (вихідної сировини, режимів виробництва тощо). Спочатку профілюють запах, потім смак і консистенцію. Дегустаційна комісія кілька разів перевіряє профіль еталонного зразка. Еталонами можуть служити також хімічно чисті речовини, які є ключовими для даного продукту по запаху і смаку. За зразком уточнюють термінологію визначень, черговість появи і інтенсивність окремих імпульсів. Потім оцінюють інтенсивність відчуттів за умовною шкалою. Для оцінки інтенсивності характерних ознак можна використовувати різні шкали: словесну бальну, рангову, графічну.

Словесна бальна шкала передбачає характеристику ознак за 5-ма рівнями:

0 балів - ознака відсутня;

1 бал - тільки впізнавана або відчутня ознака;

2 бали - слабка інтенсивність ознаки;

3 бали - помірна інтенсивність ознаки;

4 бали - сильна інтенсивність ознаки;

5 балів - дуже сильна інтенсивність ознаки.

Рангова шкала має вигляд, зображений на рисунку 1.5. Описові вирази на кінцях шкали можна змінювати у відповідності з характерними ознаками. Величина оцінок по рангах від 1 до 7 дається в клітинах шкали.

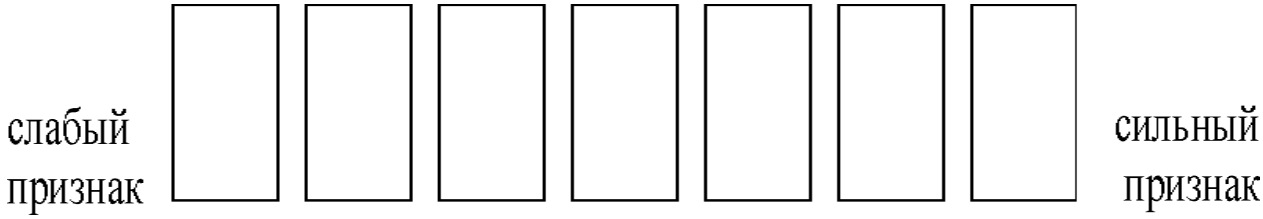


Рисунок 1.5 - Рангова шкала

Графічна шкала являє собою відрізок прямої довжиною 90 або 100 *мм* з описовими термінами на відстані 10 *мм* від кінців (рисунок 1.6).

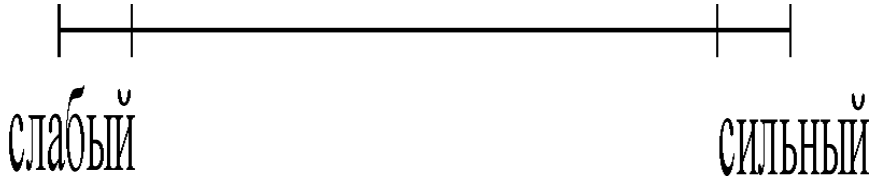


Рисунок 1.6 - Графічна шкала

Дегустатор ставить позначку на прямій із зазначенням інтенсивності ознаки. На стадії обробки результатів вимірюють відстань (в *мм*) між відміткою, зробленою дегустатором, і лівим кінцем відрізка, потім записують відповідне числове значення.

Результати, отримані профільним методом, і статистично оброблені, подають графічно у вигляді профілів прямокутників, напівкіл або повного кола. Даний метод можна застосовувати для характеристики профілів окремих показників якості продуктів (зовнішнього вигляду, запаху, смаку або консистенції). Найбільш зручний цей метод для оцінки якості продуктів зі складною характеристикою ознак (овочі, фрукти і продукти, що пройшли технологічну обробку - вино, пиво, кондитерські вироби, соуси тощо).

Застосовують різні прийоми графічної побудови профілів. Наприклад, у вигляді півкола і повного кола (рисунок 1.7). Осі діаграм відповідають характерним ознакам продукту в порядку визначення ознак. Інтенсивність кожної характерної ознаки відзначають на осях по 5-ти бальній шкалі. Наприклад, для томатного соусу такими ознаками є смак томата - 4 бали, смак

кориці - 1 бал, смак гвоздики - 3 бали, солодкий смак - 2 бали, смак перцю - 1 бал. Поєднавши точки на осях, будують смаковий профіль.

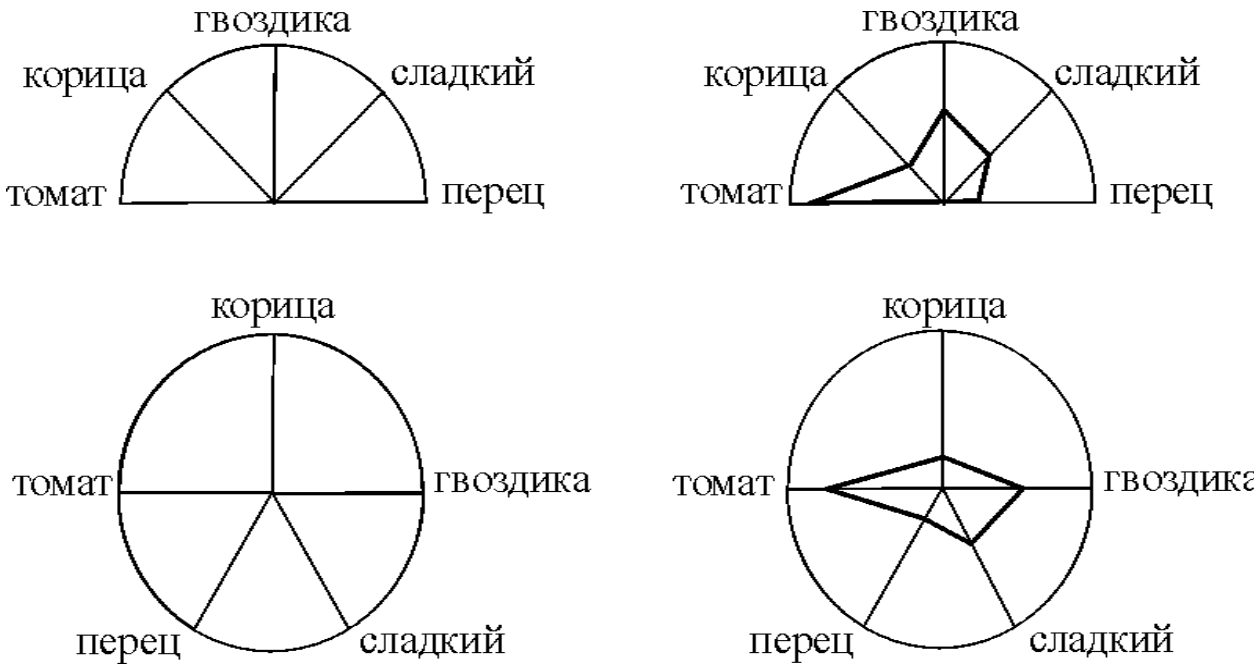


Рисунок 1.7 - Побудова смакового профілю томатного соусу у вигляді півкола (вгорі) і повного кола (внизу)

Бальний метод використовують для диференційованого органолептичного аналізу, проведеного висококваліфікованими дегустаторами. Метод дозволяє встановити рівні окремої (за окремими показниками) і загальної (за комплексом показників) якості. Оцінки виражають балами умовної шкали, що має зростаючу послідовність чисел, кожне з яких відповідає певній інтенсивності того чи іншого показника якості. При використанні науково обґрунтованої бальної системи, висококваліфікованих дегустаторів і дотриманні інших основних вимог метод бальної оцінки дозволяє отримувати досить об'єктивні, надійні, добре відтворювані результати.

У практиці органолептичного аналізу відомі різні принципи побудови бальних шкал. Існують 3, 5, 7, 9, 10, 13, 30 і 100-бальні шкали органолептичного аналізу харчових продуктів. Сучасним вимогам найбільше відповідають 5-ти бальні шкали, в яких характеристику ознак продукту або продукту в цілому оцінюють за такими рівнями:

5 балів - відмінна якість;

4 бали - гарна якість;

3 бали - задовільний якість;

2 бали - погана якість (харчовий неповноцінний продукт);

1 бал - дуже погана якість (технічний брак).

Така шкала проста в обігу і може бути використана навіть непрофесійними дегустаторами. При введенні оцінок в 0,5 бала шкала легко трансформується в 9-

ти бальну, яка є досить докладною і може бути використана для науково-дослідних цілей.

У зв'язку з різною значимістю одиничних ознак в загальному сприйнятті товарної якості в 5-ти бальною шкалою на стадії обробки дегустаційних листів при розрахунку узагальненого показника якості ($Б_{об}$) використовують *коефіцієнти вагомості* (важливості, значущості) для окремих показників якості. Узагальнений показник якості являє собою суму добутків оцінок за одиничними показниками на відповідні коефіцієнти вагомості:

$$Б_{об} = Б_{зв} \cdot К_{зв} + Б_{з} \cdot К_{з} + Б_{с} \cdot К_{с} + \ldots + Б_{к} \cdot К_{к},$$

где $Б_{зв}$, $Б_{з}$, $Б_{с}$, $Б_{к}$ – оцінки в балах за одиничними показниками якості - відповідно зовнішнім виглядом, запахом, смаком, консистенцією; $К_{зв}$, $К_{з}$, $К_{с}$, $К_{к}$ – відповідні коефіцієнти вагомості показників якості.

При визначенні коефіцієнтів вагомості слід виділяти головні показники якості. Необхідно враховувати при цьому думку фахівців і брати до уваги традиційний розподіл балів в шкалах, які знайшли практичне застосування в діючих стандартах. Наприклад, в бальних шкалах, включених в стандарти на вершкове масло, тверді сичужні сири і деякі інші продукти, до 50% від загальної кількості балів, призначених для органолептичної оцінки, зазвичай відводиться на смакоароматичні ознаки, 25% - на консистенцію.

Коефіцієнти вагомості одиничних показників якості встановлюють експертним шляхом з використанням методів ранжирування, оцінювання або інших. Іноді коефіцієнти вагомості визначають розрахунковими методами. Ранжування полягає в тому, що експерти мають у своєму розпорядженні показники в порядку зменшення їх важливості. При використанні методу оцінювання експерти оцінюють показники за шкалою відносної значущості. Сума коефіцієнтів вагомості повинна дорівнювати 20, щоб 5-ти бальні шкали при будь-якій кількості одиничних показників трансформувалися в 100-бальні та сумарні бальні оцінки (узагальнені показники якості) можна було сприймати в процентах від оптимальної якості (стандарту), прийнятої за 100%.

Після проведення органолептичної експертизи дегустаторами складається звіт про тестування, який повинен містити наступну інформацію:

а) поставлену проблему;

б) використаний метод;

в) метод приготування зразків;

г) умови тестування, особливо:

– відомості про кваліфікацію випробувачів;
– перелік визначень характерних властивостей;
– перелік використаних модельних речовин;
– шкала, що використовується для визначення інтенсивності;
– метод, який використовується для аналізу результатів;

д) отримані результати;

е) посилання на міжнародні стандарти.

1.6 Експертна методологія

Органолептичний контроль якості харчових продуктів вимагає залучення експертів при розробці методів, шкал, термінології, проведення дегустаційної оцінки. При сенсорній оцінці якості продуктів вимірювальним апаратом є органи чуття людини (дегустатора). Встановлено, що органи чуття різних людей мають неоднакову ступенем сенсорної чутливості, а, крім того, на цю чутливість впливають умови зовнішнього середовища. Тому дуже важливим є перевірка придатності даної особи для проведення сенсорної оцінки якості товарів.

Під ***сенсорною чутливістю*** розуміють здатність органів чуття людини до сприйняття смаку, кольору, запаху і ін. Найменша інтенсивність імпульсу, що сприймається органами почуттів, називається ***порогом чутливості.*** Чим нижче поріг чутливості, тим вище чутливість дегустатора, який проводить оцінку якості.

Дегустатором (від лат. *degusto* - пробую на смак) називається особа, яка бере участь в органолептичній оцінці харчового або смакового продукту.

Відібраний дегустатор - це дегустатор з перевіреною чутливістю, визнаний за результатами випробувань здатним проводити органолептичну оцінку продуктів.

Експерт-дегустатор - той, який витримав сенсорні випробування і за досвідом роботи з конкретним харчовим або смаковим продуктом (або групою продуктів) компетентний проводити органолептичну оцінку в складі дегустаційної комісії або індивідуально. Для розробки коефіцієнтів вагомості, описів ознак можна також залучати як експертів хороших фахівців, які не витримали сенсорні випробування.

До експертів пред'являють ряд вимог: компетентність, діловитість, об'єктивність, психофізичні вимоги.

Компетентність експерта поширюється на оцінювану продукцію (***професійна компетентність***) і методологію оцінки (***кваліметрична компетентність***). Перше поняття включає знання експертом технологічних особливостей виробництва продукції, значень показників якості аналогів, перспектив розвитку продукції, відображених в науково-дослідних роботах, патентах, практичних розробках, а також вимог споживачів. Кваліметрична компетентність забезпечує чітке розуміння експертом принципів і методів оцінки якості продуктів. Експерт повинен вміти користуватися оціночними шкалами, знати принципи їх побудови, розрізняти достатню кількість градацій якості оцінюваного продукту.

Діловитість експерта характеризується такими рисами, як зібраність, оперативність, впевненість, обгрунтованість суджень, зацікавленість у роботі.

Об'єктивність експерта полягає в винесенні їм суджень, що відображають дійсний рівень якості оцінюваного продукту. Необ'єктивність експерта полягає в завищенні або заниженні значень, що характеризують властивості продуктів, з причин, які не мають відношення до якості.

Психофізіологічні вимоги, що стосуються сенсорних здібностей і стану здоров'я, пред'являються до експертів-дегустаторів, які беруть участь в

органолептичній оцінці харчових продуктів. Випробуванням піддається зорова, нюхова і смакова чутливість. При перевірці зорової чутливості визначають здатність дегустатора правильно розрізняти кольори і інтенсивність забарвлення. Нюхову і смакову чутливість перевіряють по здатності розрізняти основні види запахів і смаків, а також різницю смаку і запаху (поріг різниці). Оцінюють індивідуальні пороги розпізнавання, тобто мінімальні концентрації речовин, при яких дегустатор може правильно ідентифікувати смак або запах. Важливим показником є сенсорна пам'ять дегустатора.

Достовірність результатів органолептичного аналізу в значній мірі залежить від рівнів конформності дегустатора. ***Конформність*** характеризує здатність дегустатора поступитися своєю думкою на користь іншого дегустатора або більшості. Розрізняють 4 рівня конформності:

низький - експерт не відмовляється від своєї думки;

середній - робиться від однієї до трьох поступок;

значний - 4-5 поступок;

високий - 6-8 поступок.

При формуванні експертних груп і дегустаційних груп перевагу віддають особам з низьким і середнім рівнем конформності.

Співвідносну значимість якісних ознак експерта-дегустатора оцінюють наступним чином: психофізіологічні можливості - 40%, об'єктивність, відтворюваність і конформність - 30%, компетентність - 20%, діловитість і інші ознаки - 10%. Показник відтворюваності характеризує здатність дегустатора повторити оцінки продуктів аналогічної якості після закінчення певного проміжку часу. До інших показників можна віднести спостережливість, схильність дегустатора до завищення або заниження оцінок у порівнянні з більшістю.

1.7 Умови проведення органолептичного аналізу

Для правильної оцінки якості продуктів харчування органолептичним методом кожен учасник аналізу повинен знати технологію виробництва і рецептуру оцінюваного продукту, а також фізіологію органів чуття, які беруть участь в оцінці.

При проведенні органолептичної оцінки якості харчових продуктів необхідно мати певну апаратуру і матеріали, приміщення, що відповідає певним вимогам, а також правильно підготувати зразки.

Апаратура і матеріали: електроплитки побутові, каструлі емальовані, тарілки і блюда порцелянові, чашки порцелянові, прилади столові з нержавіючої сталі, ножі консервні, стакани скляні лабораторні, холодильник побутовий електричний.

Для нейтралізації смаку при органолептичних випробуваннях закусочних консервів, маринадів, салатів, рибної продукції, перших і других страв подають пшеничний хліб з розрахунку 20 *г* на кожну страву на одного дегустатора і теплий слабкий чорний байховий чай з цукром з розрахунку 5 *г* цукру і 0,25 *г* чаю на одного дегустатора при дегустації кожного блюда.

Вимоги до приміщення. Приміщення для роботи має бути захищене від шуму, вібрацій, добре провітрено, але без протягів. У приміщення не повинні проникати сторонні запахи. Температура повітря не повинна перевищувати 36°*С* (втрачається вразливість щодо кислого і гіркого смаку), але бути не менше 15°*С* (утруднюється виявлення солоного смаку); оптимальною температурою для дегустації вважають 18–20°*С*; відносна вологість повітря - 70-75%. Приміщення повинно бути досить просторим - не менше 36 $м^2$, з яких 15-20 $м^2$ призначаються для дегустаторів, а інша - для підготовчих та допоміжних робіт.

При організації дегустаційного контролю якості продуктів потрібно враховувати вплив різних чинників на зорове сприйняття. Приміщення для дегустацій рекомендується розташовувати з північного боку будівлі. Площа вікон повинна складати близько 35% від площі поверхні підлоги. Приміщення повинно бути добре і рівномірно освітлене, бажане природне розсіяне денне світло без проникнення прямих сонячних променів. Освітленість - не менше 400 *люкс*, тобто досить інтенсивне. З штучних джерел освітлення краще люмінесцентні лампи. Також у кожного дегустатора повинна бути лампа розжарювання середньої потужності, забезпечена фільтрами з кольорового скла. Для меншої стомлюваності розглядуваний предмет повинен знаходитися на відстані 25 *см* від очей; відстань від лампи до зразка продукту - близько 60 *см*. Стіни приміщення слід фарбувати в білий, кремовий або світло-сірий колір, меблі - в білий.

Для оцінки світлових відмінностей при проведенні органолептичного аналізу застосовують світлофільтри. Для точного опису візуальних відчуттів дегустатору необхідно мати перелік кольорів.

Підготовка зразків для випробувань проводиться відповідно до вимог нормативної документації на відповідні види продукції. Готується достатня кількість зразків в залежності від кількості членів дегустаційної комісії. Всі зразки повинні бути приготовлені однаково (однакова температура приготування, однаковий посуд, однакова кількість продуктів і т.д.). Посуд, в якому подаються зразки, повинен бути обов'язково закодований цифрами або буквами, які фіксуються в робочому журналі експерта.

Проби представляють на дегустацію при тій же температурі, при якій даний продукт зазвичай вживається в їжу. Температура продуктів, які споживаються зазвичай в холодному вигляді, повинна бути близько 18-20°*С* (хліб, копчена риба, холодні закусочні консерви і ін.). Продукти, що споживаються в гарячому вигляді, повинні мати температуру 55-60°*С* (супи, смажене м'ясо, обідні страви та ін.). Для оцінки зовнішнього вигляду продукт подають цілком (банки з консервами, тушки риби, буханки хліба і ін.), а потім розрізають і акуратно викладають на загальне блюдо, індивідуальні тарілки.

Підведення підсумків випробувань. Дегустатори повинні зіставити думку про зовнішній вигляд, колір, запах, консистенцію і смаку кожного продукту з їх описом в нормативно-технічній документації або дати кількісну оцінку кожного показника в балах, якщо це зазначено в нормативно-технічному документі на даний вид продукту.

Органолептичний метод визначення показників якості має **переваги і недоліки.**

Найбільшою **перевагою** цього методу є його простота і швидкість визначення ознак продукту. Такий метод має вирішальне значення в процесі оцінки якості виноградних вин, чаю і деяких інших продуктів. Це пов'язано з тим, що сучасними хімічними аналізами часом дуже складно або майже неможливо визначити мізерно малі кількості різних хімічних речовин продукту, які обумовлюють його смак, аромат і колір. При органолептичному ж методі для встановлення, наприклад, якості зразка чаю за всіма стандартними показниками (зовнішній вигляд, смак, аромат, колір розвареного листа і настою) досить лише однієї хвилини.

Недоліком органолептичного аналізу є його суб'єктивність. Достовірність показників якості харчових продуктів залежить від кваліфікації і практичного досвіду фахівця, фізіологічних особливостей його організму. Окремі показники якості не завжди можуть бути виражені в розрахункових одиницях виміру, що ускладнює оцінку рівня якості виробу.

Крім того, за допомогою сенсорного аналізу можна визначити біологічну цінність продукту, а також справжні причини тих чи інших відчуттів. Наприклад, забарвлення харчового продукту може бути обумовлено наявністю як натуральних (природних) барвників - каротиноїди, антоціани, так і штучних (хімічних); аромат продукту може бути викликаний присутністю як натуральних пахучих речовин (ефірні масла), так і синтетичних або їх сумішшю; смак продукту може бути обумовлений натуральними цукрами і замінниками цукру, наприклад, сахарином.

Питання для самоперевірки:

1. Що розуміють під визначенням «якість продуктів харчування»?
2. Які методи визначення якості продуктів харчування ви знаєте?
3. Охарактеризуйте систему показників якості продуктів. Які з них найбільш важливі і чому?
4. Що відноситься до органолептичних показників якості і які підходи до їх оцінки?
5. Охарактеризуйте показники якості, які визначаються за допомогою зору. Чим визначається колір речовини? Які кольори називаються хроматичними, а які - ахроматичними?
6. Перерахуйте фактори, що визначають колірний тон, його насиченість і яскравість.
7. Охарактеризуйте показники якості, які визначаються за допомогою нюху. У чому відмінність між поняттями «аромат» і «букет»?
8. Чим обумовлений запах продукту? Які запахи ви знаєте? Наведіть приклади, коли запах служить джерелом інформації про якість продуктів.
9. Охарактеризуйте показники якості, які визначаються за допомогою дотику в порожнині рота. Дайте визначення поняттю «флевор».
10. Які види смаку вам відомі? Від яких факторів залежить відчуття смаку?

11. Охарактеризуйте показники якості, які визначаються за допомогою дотику шкірою? За якими параметрами оцінюється консистенція продуктів?
12. Перерахуйте методи органолептичного аналізу, які застосовують при оцінці якості харчових продуктів.
13. У чому сутність споживчої сенсорної оцінки? Яких умов необхідно дотримуватися при проведенні такого аналізу? Що таке шкала бажаності, гедонічна шкала?
14. У чому сутність аналітичної сенсорної оцінки? Які аналітичні методи застосовують в органолептиці?
15. Охарактеризуйте аналітичні методи якісних відмінностей (парного і трикутного порівняння, «дуо-тріо», «два з п'яти», «А нє А», ранжирування). В яких випадках застосовують дані методи?
16. Охарактеризуйте аналітичні методи кількісних відмінностей (методи індексу розведення і за кількістю очок).
17. Охарактеризуйте, як проводять оцінку інтенсивності характерних ознак продукту профільним методом.
18. Поясніть принцип графічної побудови смакового профілю. В яких випадках застосовують даний прийом в органолептиці?
19. Які принципи побудови бальних шкал існують в органолептичному аналізі? Що таке коефіцієнт вагомості; як і з якою метою його визначають?
20. Опишіть основні принципи експертної методології. Які вимоги висувають до експертів харчових продуктів? Що означає термін «конформність дегустатора»?
21. Опишіть вимоги, що пред'являються до апаратури, матеріалів, приміщення і зразків при проведенні дегустаційної оцінки продуктів.
22. У чому полягають переваги та недоліки органолептичного методу аналізу харчових продуктів?

ЛЕКЦІЯ 2. ОПТИЧНІ МЕТОДИ

План.

2.1. Спектрофотометрія
2.2. Атомно-абсорбційний спектрометричний аналіз
2.3. Люмінісцентна спектроскопія
2.4. Рефрактометрія та поляриметрія
2.5. Турбідиметрія і нефелометрія

Список рекомендованої літератури: 7, 12, 13, 14.

Найбільшою за кількістю методів і важливою за практичним значенням є група спектральних та інших оптичних методів аналізу. Вона включає методи емісійної атомної спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, люмінесценції, спектрофотометрії та інші методи, засновані на вимірі різних ефектів при взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням.

Молекулярна абсорбційна спектроскопія заснована на поглинанні електромагнітного випромінювання речовинами. Залежно від енергії

поглинаємих фотонів розрізняють абсорбційну спектроскопію у видимій, ультрафіолетовій, інфрачервоній, мікрохвильовій, рентгенівській областях. Спектроскопію у видимій і УФ-областях традиційно називають **спектрофотометрією.** Енергія фотонів в цих областях спектру достатня для переходів електронів в молекулі з одного енергетичного рівня на інший. Основний внесок в зміну енергії молекули вносить електронний перехід, але у молекули чисто електронний перехід неможливий - він супроводжується зміною коливальної і обертальної енергії. Тому молекулярний спектр поглинання складається з безлічі спектральних ліній. Лінії з близькою енергією зливаються в одну смугу поглинання. Повертаючись до початкового стану, молекула частіше втрачає поглинену енергію у вигляді теплоти, рідше - у вигляді випромінювання. Оскільки збуджуваних молекул в порівнянні з їх загальним числом мало, теплота, що виділилася, не впливає на стан випромінюваної системи.

Кількісно поглинання системою випромінювання описується **законами Бугера-Ламберта-Бера та адитивності.**

2.1 *СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ*

2.1.1 Закон Бугера-Ламберта-Бера

Нехай потік монохроматичного випромінювання з інтенсивністю I_0 проходить через шар розчину з концентрацією поглинаючих частинок C і товщиною l. При цьому одна частина потоку розсіюється, інша відбивається, третя - поглинається. В результаті потік, що виходить з інтенсивністю I_1, буде ослаблений, тобто $I_1 < I_0$. Відношення I_1/I_0 називають ***пропусканням T***. Воно показує, яка частка падаючого на розчин світла поглинається, при цьому частка розсіяного і відбитого світла зазвичай мала, і нею нехтують. Пропускання часто висловлюють у відсотках. **Для абсолютно прозорих розчинів T = 100%, для абсолютно непрозорих розчинів T = 0.**

$$\lg (I_0/I_1) = a \cdot C \cdot l \qquad (2.1)$$

Величину $\lg (I_0/I_1)$ називають ***оптичною щільністю*** і позначають буквами A чи D (далі **по тексту тільки *D***).

Для абсолютно прозорого розчину $D = 0$. Для абсолютно непрозорого розчину $D \to 0$.

Оптична щільність і пропускання пов'язані між собою виразом

$$D = \lg (1/T). \qquad (2.2)$$

Якщо T виражають у відсотках, то $D = 2 - \lg T$**.**

Коефіцієнт поглинання a в виразі (2.1) дорівнює оптичної щільності розчину при одиничних концентрації і товщині шару і, в залежності від способу вираження останніх, може мати різні одиниці вимірювання.

Рівняння (2.1) є математичним виразом основного закону світлопоглинання або ***закону Бугера-Ламберта-Бера:*** кількість електромагнітного

випромінювання, поглиненого розчином, пропорційно концентрації поглинаючих частинок і товщині шару розчину. Його можна представити в експонентній формулі:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{a \cdot C \cdot l}. \quad (2.3)$$

Таблиця 2.1 - Основні величини, що використовуються в спектрофотометрії

Величина	Символ	Визначення	Розмірність
Пропускання	*T*	I/I_0	Безрозмірно
Оптична щільність	*A, D*	$\lg I_0/I$	Безрозмірно
Коефіцієнт поглинання	*a, k*	$A/l \cdot C$	Залежить від розмірності *C* і *l*
Молярний коефіцієнт поглинання	ε	$A/l \cdot C$	$л \cdot см^{-1} \cdot моль^{-1}$
Товщина шару (довжина кювети)	*l*	–	*см, мм*

2.1.2 Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера

Поведінка систем, що поглинають світло, підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера лише при монохроматичності світлового потоку, відсутності хімічних змін у поглинаючої системі і постійності коефіцієнта заломлення.

Причини відхилення від основного закону світлопоглинання можуть бути **удаваними та істинними.** Удавані причини, зумовлені немонохроматичністю світлового потоку, розсіюванням світла і випадковими випромінюваннями, називають **інструментальними**, а викликані хімічними взаємодіями - **хімічними.** Справжні причини пов'язані зі зміною коефіцієнта заломлення.

Немонохроматичність світлового потоку обумовлена недосконалістю оптичних приладів: кожен монохроматор має певну роздільну силу, і вихідна щілина пропускає випромінювання в якомусь інтервалі довжин хвиль.

Хімічні взаємодії поглинаючої речовини в розчині також є причиною відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Досліджувана речовина може взаємодіяти з розчинником (протонування або депротонування, асоціація або дисоціація і ін.) або іншими компонентами розчину. В результаті з'являються поглинаючі частки з іншими оптичними властивостями. Звідси можливі позитивні і негативні відхилення від основного закону поглинання.

Справжні обмеження закону світлопоглинання пов'язані зі зміною коефіцієнта заломлення середовища *n*, а, отже, зі зміною швидкості світла і довжини хвилі.

Всі відхилення від основного закону світлопоглинання призводять до того, що молярний коефіцієнт поглинання, розрахований по експериментально знайденим значенням оптичної щільності, відрізняється від істинного молярного коефіцієнта, що не залежить від умов вимірювання *D*.

2.1.3 Основні характеристики спектрофотометрії

Чутливість виражається кутом нахилу градуйованого графіка, тангенс кута нахилу дорівнює коефіцієнту поглинання, зокрема, **молярному коефіцієнту поглинання ε**. Чим більше значення ε речовини, тим чутливіші його визначення. Часто елемент, що визначається, переводять в іншу форму з тим, щоб підвищити ε і проводити вимірювання оптичної щільності у видимій області спектра, використовуючи прості прилади або візуальні методи. Так, більшість аквакомплексів металів і аніонів поглинають світло в УФ-області і мають низький молярний коефіцієнт (ε <100). Зазвичай їх переводять в інтенсивно забарвлені комплекси з переносом заряду або сполуки з органічними лігандами, що містять хромофорні групи. Багато органічних речовин володіють інтенсивним світлопоглинанням в УФ-області, що дозволяє визначати їх, не переводячи в іншу форму.

Відтворюваність. Мінімальна похибка вимірювання *D* допускається в інтервалі 0,1-0,9. Тому всі розчини визначених речовин потрібно розбавляти (або концентрувати) так, щоб вимірювана оптична щільність не виходила за вказаний діапазон. Для речовин з великими значеннями молярного коефіцієнта поглинання ε концентрації, що визначаються, можуть бути низькими аж до декількох мікрограмів в одному літрі і менше. Для отримання відтворюваних результатів бажано виміряти оптичну щільність в максимумі поглинання (рисунок 2.1); випадкові відхилення в той або інший бік від максимальної довжини хвилі незначно позначаться на середньому значенні *D*, особливо якщо смуга поглинання досить широка.

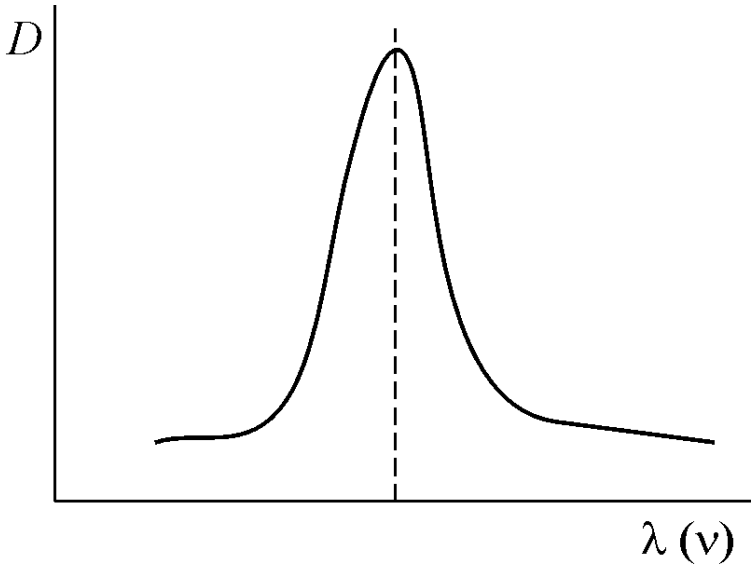


Рисунок 2.1.
Залежність оптичної щільності розчину від довжини хвилі (частоти)

Правильність. Систематичні похибки в спектрофотометрії можуть виникнути в зв'язку з відхиленнями від закону Бугера-Ламберта-Бера, а саме з немонохроматичністю світлового потоку і хімічними взаємодіями в вимірюваній системі, а також при наявності домішок, які поглинають світло в даній області спектра. Для зниження систематичної помилки існують спеціальні прийоми, як, наприклад, приготування **холостого розчину**, що містить всі компоненти, крім обумовленого.

Межа виявлення. За значенням молярного коефіцієнта поглинання ε і оптичної щільності *D* холостого розчину можна оцінити межі виявлення речовини даним методом.

2.1.4 Умови і послідовність фотометричного визначення речовини

1) обирають фотометричну форму речовини, тобто сполуку, в яку переводять речовину для вимірювання оптичної щільності, враховуючи значення ε і наявність інших компонентів в аналізованому об'єкті;

2) знімають спектр поглинання і вибирають оптимальну довжину хвилі, як правило, це максимум поглинання. Однак якщо домішка при цій довжині хвилі поглинає, то краще вибрати іншу область спектра;

3) досліджують вплив сторонніх речовин на оптичну щільність;

4) встановлюють область концентрації підпорядкування закону Бугера-Ламберта-Бера. Для цього готують серію розчинів, що містять різні кількості стандартного розчину речовини, що визнаається. Проводять фотометричну реакцію в кожному розчині. Одночасно готують холостий розчин. Підбирають кювету так, щоб оптична щільність розчину з найменшою концентрацією була не менше 0,05-0,1, а найвищою - не більше 0,8-1,0. Вимірюють оптичну щільність всіх розчинів. Якщо графік залежності *D* від *C* являє собою пряму лінію, то розчини підкоряються закону Бугера-Ламберта-Бера (отриману пряму можна використовувати як градуйований графік).

2.1.5 Способи визначення концентрації

Візуальні методи. Будь-яке тіло при проходженні через нього поліхроматичного білого кольору (тобто випромінювання, що містить весь спектр довжин хвиль видимої області) поглинає випромінювання певних довжин хвиль, пропускаючи всі інші. При цьому пропущене випромінювання сприймається як колір, додатковий по відношенню до поглиненого кольору.

Зазвичай появу характерного забарвлення під час хімічної реакції використовують в якісному аналізі для виявлення елементів. Око може лише порівняти два випромінювання і вказати, яке з них більш (менш) інтенсивно, але не може дати оцінку інтенсивності випромінювання, тобто виміряти різницю інтенсивностей або їх відносини. Однак рівність світлових потоків око фіксує досить точно - на цій властивості і засновані візуальні кількісні методи.

Існують такі **візуальні методи.**

Метод стандартних серій. Метод полягає в порівнянні забарвлення розчину невідомої концентрації компонента з забарвленням стандартної серії розчинів з відомою концентрацією, тобто еталонними. Підбирають еталонний розчин, рівний або більш близький за інтенсивністю тому, що досліджується. Якщо інтенсивність досліджуваного розчину виявляється проміжної між двома сусідніми еталонами, то його концентрацію оцінюють як середню між цими стандартами, або для більшої точності, готують нову стандартну серію з

меншими інтервалами концентрацій еталонів. Метод стандартних серій простий у виконанні і не вимагає підпорядкування розчинів закону Бугера-Ламберта-Бера.

Методи зрівнювання забарвлення. Ці методи засновані на зрівнянні забарвлення розчину невідомої концентрації речовини C_x з забарвленням розчину відомої концентрації (еталон) $C_{эт}$. Забарвлення можна зрівняти зміною товщини шару розчину або зміною ширини щілини (діафрагмування), через яку проходить світловий потік.

Фотоелектричні методи дозволяють знаходити концентрації досліджуваної речовини за аналітичним сигналом, що вимірюється на оптичному приладі. Для цього існує кілька способів.

Диференційний метод. У цьому методі вимірювання оптичної щільності в кювету порівняння наливають не розчинник або холостий розчин ($D_{ср} \rightarrow 0$), а розчин речовини, що визначається, з відомою концентрацією ($D_{ср} = 0$). Роль поглинаючого розчину порівняння може виконувати просто металева сітка, що імітує поглинаючий розчин з постійною оптичною щільністю і встановлюється замість кювети порівняння.

При диференціальному методі вимірювання розчини часто не підкоряються закону Бугера-Ламберта-Бера, що пояснюється двома причинами. По-перше, при використанні як розчину порівняння поглинального розчину (або сітки) доводиться широко розкривати щілину монохроматора (інакше інтенсивність світла, що пройшло, буде мала і компенсувати фотопотік не вдається). Але при великому розкритті щілини потік стає немонохроматичним, що призводить до відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. По-друге, диференційний метод в описаному варіанті використовують для визначення порівняно великих концентрацій речовин. При цьому можливий вплив на оптичну щільність хімічних факторів (наприклад, асоціація молекул).

Метод градуйованого графіка. Готують серію з 4-6 розчинів речовини, що визначається, з відомою концентрацією, вимірюють їх оптичну щільність при одних і тіж самих довжині хвилі і довжині кювети, будують графік залежності оптичної щільності D від концентрації C. Концентрацію речовини в досліджуваному розчині знаходять за допомогою графіка за значенням D_x, яка вимірюється в таких самих умовах (Рисунок 2.2).

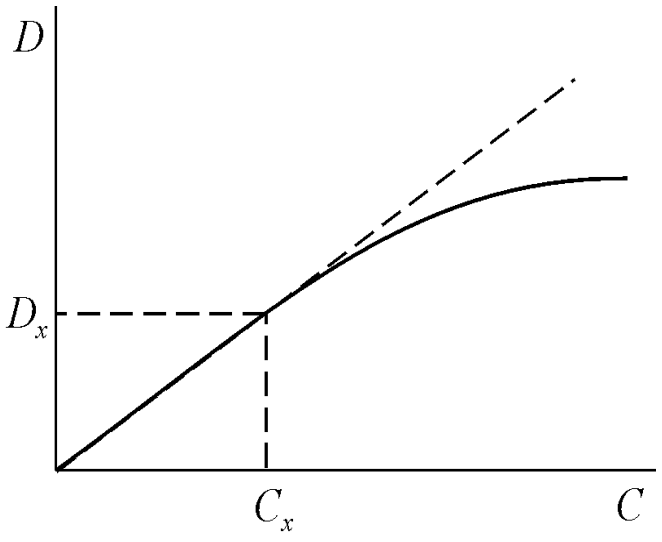


Рисунок 2.2 - Градуйований (калібрувальний) графік

Метод добавок. Метод полягає в тому, що спочатку вимірюють оптичну щільність D_x розчину з невідомою концентрацією (C_x), а потім в ідентичних умовах оптичну щільність D_1 того ж розчину з добавкою деякої відомої кількості речовини, що визначається, C_1. Таким чином, у другому розчині концентрація цієї речовини дорівнює $C_x + C_1$, а оптична щільність цього розчину D_1 складається з D_x і оптичної щільності добавки, що дорівнює $\varepsilon \cdot C_1 \cdot l$:

$$D_1 = D_x + \varepsilon C_1 l.$$

Метод добавок особливо застосовується при визначенні речовин в присутності домішок, які можуть вплинути на поглинання досліджуваного компонента. Саме такі випадки часто зустрічаються при аналізі реальних об'єктів. При вимірюванні методом добавок всі розчини містять однакову кількість домішок. Умова застосування даного методу - підпорядкування розчинів закону Бугера-Ламберта-Бера.

2.1.6 Метод спектрофотометрического титрування

У цьому методі титриметрії параметром, що змінюється, є оптична щільність речовини, яка титрується, або титранту (або обох). Титрований розчин в прозорій посудині поміщають на шляху світлового потоку (в спеціальному утримувачі в фотометрі або спектрофотометрі), додають титрант порціями при перемішуванні і вимірюють оптичну щільність після кожного додавання.

У спектрофотометричному титрування криві титрування прийнято будувати в координатах концентрація (обсяг) титранту - оптична щільність. При такому способі побудови отримують лінійні криві, які перетинаються в точці еквівалентності. При цьому можливі різні варіанти:

1) титрована речовина не поглинає світло при обраній довжині хвилі, а титрант поглинає;

2) поглинає титрована речовина, але не титрант, оптична щільність сигналу зростає, потім залишається постійною;

3) титрована речовина і титрант поглинають при даній довжині хвилі.

Поблизу кінцевої точки титрування зазвичай спостерігається деяке викривлення прямих. Це пов'язано з неповнотою протікання реакції у відсутності того чи іншого компонента. Тому для знаходження кінцевої точки проводять екстраполяцію прямолінійних ділянок кривих до перетину.

Метод вимагає підпорядкування розчинів закону Бугера-Ламберта-Бера. Застосування методу дозволяє виключити деякі похибки прямого фотометричного методу, наприклад, присутність інших поглинаючих речовин позначається лише на абсолютних значеннях оптичної щільності, але не на положенні кінцевої точки титрування.

2.1.7 Прилади методу спектрофотометрії

Для реєстрації спектрів поглинання в ближній УФ і видимій областях застосовуються як реєструючі, так і нереєструючі **спектрофотометри.** У

вітчизняних лабораторіях найбільш поширені нереєструючий спектрофотометр СФ-16 (робочий діапазон 186-1100 *нм*) і реєструючий - Specord UV-VIS (робочий діапазон 190-800 *нм*).

Принцип дії нереєструючюго спектрофотометра полягає в почерговому вимірюванні пропускання досліджуваного зразка і еталону. Для побудови спектральних кривих відліки роблять по точках при послідовній зміні довжини хвилі світла, що проходить через об'єкт, на певну величину.

Фотопотік, що виникає в фотоелементі під впливом падаючої світлової енергії, посилюється і передається на прилад - індикатор. Величину поглинання світла випробуваним об'єктом вимірюють на СФ-16 щодо будь-якого зразка, поглинання якого приймається рівним нулю. Таким чином, вимірювання на подібному спектрофотометрі зводиться до наступного: на початку, коли на шляху світла стоїть зразок порівняння, стрілка індикатора наводиться потенціометром до нуля. Потім на шляху світла ставиться робочий зразок. Зміна сигналу, зумовлена зміною інтенсивності світлового потоку, що падає на фотоелемент, викликає нове відхилення стрілки приладу-індикатора, яке знову приводиться до нуля іншим потенціометром, пов'язаним з відліковими шкалами.

Реєструючі спектрофотометри побудовані за двопроменевим принципом і здійснюють безпосередний запис кривої поглинання в координатах оптична щільність (відсоток пропускання) - хвильове число (довжина хвилі).

2.2 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Метод абсорбційної спектроскопії відноситься до оптичних методів аналізу і заснований на взаємодії речовини з випромінюванням ультрафіолетової, видимій та інфрачервоній областей електромагнітного випромінювання однорідними нерозсіюваними системами. Широкий розвиток даного методу почався в 1955р., після того, як успіхи квантової теорії випромінювання дозволили встановити зв'язок різних випромінювальних і поглинальних процесів, що мають місце в атомних системах. Завдяки теоретичному обгрунтуванню процесів абсорбції вдалося отримати кількісні дані про сонячне і зоряне середовища: їхній хімічний склад, температури.

Застосування атомної абсорбції в аналітичній хімії спочатку стосувалося виключно визначення парів ртуті в повітрі, і в одному з перших абсорбційних спектрометрів використовувалася властивість саме парів ртуті, тобто здатність перебувати в атомному стані при кімнатній температурі. Пізніше з'явилася робота, присвячена застосуванню атомної абсорбції для аналізу газів. Цими одиничними роботами обмежувалося конкретне аналітичне використання атомно-абсорбційної спектрометрії. В Австралії був запропонований раціональний спосіб реєстрації атомної абсорбції і рекомендована схема установки для проведення аналізів. Як джерело світла застосовували лампу з порожнім катодом і полум'я для отримання атомів елементу, який визначається, із зразка розчину, що розпилюється у вигляді тонкодисперсного туману.

Метод є досить простим і має нескладне апаратурне оформлення, що привертає увагу аналітиків і зараз він найбільш широко використовується.

Поширення отримали і безполум’яні методи абсорбції, в яких як атомізатор використовують графітову піч. В даний час методи атомної абсорбції з електротермічною атомізацією отримали більш широкий розвиток в порівнянні з полум'яними.

2.2.1 Теоретичні основи методу

При поглинанні кванта світла $h\nu$ вільний атом A переходить в збуджений стан A^*:

$$A + h\nu = A^*,$$

где h - постійна Планка; ν – частота коливань.

Найбільш ймовірною зміною енергетичного стану атома при порушенні є його перехід на рівень, найближчий до основного енергетичного стану, тобто ***резонансний перехід.*** Якщо на збуджений атом направити випромінювання з частотою, що дорівнює частоті резонансного переходу, кванти світла будуть поглинатися атомами і інтенсивність випромінювання буде зменшуватися. Використання цих явищ становить фізичну основу атомно-абсорбційної спектроскопії. Таким чином, в атомно-абсорбційній спектроскопії аналітичний сигнал (зменшення інтенсивності випромінювання) пов'язаний з числом збуджених атомів.

Розрахунки показують, що кількість атомів у збудженому стані незначна порівняно з числом атомів на основному рівні і не перевищує 1-2% від загального числа атомів.

2.2.2 Основні принципи методу

Атомно-абсорбційна спектрометрія - це метод аналізу, заснований на поглинанні електромагнітного випромінювання вільними нейтральними атомами.

Якісний аналіз речовини або визначення елементного складу здійснюється по появі в спектрі характеристичних ліній поглинання атомів; кількісний - заснований на залежності одного з параметрів, що характеризують лінію поглинання, від концентрації атомів елемента в шарі, що поглинає.

При проходженні через шар речовини електромагнітне випромінювання (світловий потік) взаємодіє з середовищем. В результаті зменшується інтенсивність світлового потоку і розподіл в ньому енергії по довжинах хвиль. При проходженні світлового потоку через нескінченно тонкий шар речовини його інтенсивність зменшується на величину dI. Закон поглинання світла - ***закон Бугера-Ламберта*** - говорить, що відносна величина ослаблення світлового потоку не залежить від інтенсивності падаючого випромінювання і пропорційна товщині шару (2.1).

Другий закон поглинання світла - ***закон Бера*** - говорить, що частка світла, яке поглинається, прямо пропорційна числу частинок поглинаючої речовини в шарі, через який проходить випромінювання. Цей закон виконується за умови, що поглинаючі частки не взаємодіють, і поглинання окремої частки не залежить

від оточуючих її частинок. У реальних умовах, навіть в газах при низькому тиску, спостерігаються відступ від закону Бера, а рівняння (2.1) і (2.3) виконуються тільки при малих значеннях коефіцієнта поглинання α і товщини розчину l, тобто в середовищах малої оптичної товщини.

Коефіцієнт поглинання є оптичної характеристикою середовища. Величина його залежить від довжини хвилі світла, що проходить через шар. При розкладанні випромінювання, що пройшло через середовище, за довжинами хвиль виявляється ослаблення інтенсивності світла в окремих ділянках спектра. Отже, тільки для цих діапазонів частот a відмінне від нуля. Вид спектру поглинання залежить від властивостей поглинаючого середовища, від властивостей поглинаючих центрів.

В спектрах поглинання ізольованих атомів і молекул в газах коефіцієнт поглинання a відмінний від нуля в інтервалах частот, які відповідають діапазонам частот власних переходів і коливань електронів усередині атомів і молекул. Спектри поглинання атомів мають вигляд набору вузьких ліній з різким максимумом, ширина яких близько 0,01 *нм* і менше. Спектри поглинання молекул представляють набір смуг поглинання шириною від десятих до сотих часток нанометра. Величина a в межах смуги змінюється не так різко, як в межах лінії поглинання. У межах смуги може бути кілька максимумів. Спектри поглинання рідини і твердих тіл складаються з дуже широких смуг з великими значеннями a і плавним ходом його зміни.

Відповідно до квантової теорії, при поглинанні світла електрони в атомах, іонах, молекулах здійснюють вимушені переходи з нижчих рівнів енергії E_n на більш високі рівні енергії E_m. Природно, що число переходів з рівня E_n і кількість поглиненої енергії на частоті ν залежить від заселеності цього рівня. При термодинамічній рівновазі в середовищі заселеності рівня визначається **законом Больцмана.** Розрахунки, проведені для елементів з різними енергіями першого збудженого рівня, показують, що заселеність порушених рівнів незначна в порівнянні з заселеністю основного незбудженого рівня. Тому поглинальні переходи при температурах до 3000 K спостерігаються практично тільки з основного рівня і найбільш сильне поглинання спостерігається на частотах, які відповідають цим переходам. Частоти або лінії, обумовлені переходами з основного незбудженого рівня в атомно-абсорбційної спектрометрії, називають резонансними незалежно від положення атомів.

В реальних умовах лінії поглинання немонохроматичні, мають кінцеву ширину внаслідок нестабільності і розщеплення рівнів. Атоми поглинають і випромінюють кванти світла, відповідні цілому інтервалу частот $\Delta\nu$. Для атомних ліній поглинання максимально на частоті, в міру віддалення від якої в обидва боки ступінь поглинання швидко зменшується. Оскільки межі інтервалу частот, в якому спостерігається поглинання світла, невизначені, то шириною лінії поглинання умовно називають смугу частот між точками, для яких поглинання дорівнює половині максимального. Лінії поглинання атомів зазвичай ширші, ніж відповідні лінії випромінювання. Максимум лінії поглинання зазвичай зміщений відносно максимуму лінії випромінювання.

Спектральної характеристикою поглинання світла також є коефіцієнт поглинання *a*. Положення ліній поглинання в спектрі і їх контур визначаються залежністю *a* від частоти так само, як в спектрах випромінювання поглинання ліній випромінювання в спектрі і їх контур визначаються розподілом інтенсивності випромінювання по частотах. Коефіцієнт поглинання з такими характеристиками поглинаючого шару, як поглинальна здатність, оптична щільність і пропускання - прозорість шару речовини.

2.2.3 Кількісні визначення

Зменшення інтенсивності резонансного випромінювання в умовах атомно-абсорбційної спектрометрії підпорядковується експоненціальному закону убування інтенсивності в залежності від довжини шару і концентрації речовини, аналогічного закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{a \cdot C \cdot l}. \qquad (2.4)$$

Якщо I_0 - інтенсивність падаючого монохроматичного світла, а l - інтенсивність цього світла, що пройшло через полум'я, то величину $\lg(I_0/I)$ можна назвати **оптичною щільністю**.

Оптична щільність відповідно до рівняння (2.4) прямо пропорційна концентрації речовини. У практиці аналізу зазвичай застосовують метод градуйованого графіка і метод добавок.

У методі градуйованого графіка вимірюють оптичну щільність декількох стандартних розчинів і будують графік в координатах оптична щільність - концентрація. Потім в тих же умовах визначають оптичну щільність аналізованого розчину і за градуйованим графіком знаходять його концентрацію.

При роботі за методом добавок спочатку вимірюють оптичну щільність аналізованого розчину (D_x), потім вводять в аналізований розчин певний об’єм стандартного розчину і знову вимірюють оптичну щільність ($D_x + ct$). Розрахунки проводять аналогічно описаному вище (розділ 2.1.5).

2.2.4 Загальна схема аналітичного процесу при атомно-абсорбційної спектрометрії

Атомно-абсорбційний метод аналізу розроблений для визначення елементного складу рідких проб, тому аналітичний процес методу проводять за встановленою схемою.

1. Відбирають певну масу аналізованої речовини для хімічної обробки цієї наважки з метою руйнування структури речовини.
2. Створюють поглинаючий шар атомного пара. З цією метою робочий розчин проби вводять в атомізатор.
3. Через шар атомного пара пропускають світло від джерела, що випромінює лінійчатий спектр елемента, який визначається.
4. З світлового потоку виділяють ділянку спектра відповідної резонансної лінії поглинання.

5. Оцінюють спочатку величину поглиненої енергії і потім - аналітичного сигналу.
6. Будують градуйований графік за результатами виміру аналітичного сигналу для стандартних розчинів і визначають розрахунковий коефіцієнт для інтервалу концентрацій.
7. Обчислюють концентрацію визначуваного елементу.
8. Оцінюють правильність результатів аналізу партії проб шляхом порівняння результатів аналізу стандартних зразків з даними їх атестації.

2.2.5 Джерела випромінювання

Щоб поглинання атомами було помітно, потрібно направляти на пробу випромінювання з дуже вузьким інтервалом довжини хвиль. В ідеалі потрібно випромінювання з однією довжиною хвилі, що відповідає одному енергетичному переходу в атомі досліджуваної речовини. До таких ідеальних джерел наближаються лампи з порожнистим катодом, що представляють собою скляний балон з кварцовим вікном, заповнений інертним газом. До анода і катода, закріплених в балоні, підведена висока напруга. Циліндр катода виготовляють з того металу, який потрібно визначати. Для визначення кожного елемента потрібна своя лампа. Катод можна виготовити зі сплаву різних металів, що дозволяє, не змінюючи лампу, визначати відразу кілька елементів. Також в методі атомно-абсорбційної спектрометрії використовують безелектродні розрядні лампи - кварцові трубки, в яких запаяні пари металу під низьким тиском.

2.2.6 Схема установки для атомно-абсорбційного аналізу

До теперішнього часу розроблені численні моделі спектрометрів і допоміжної апаратури, необхідні для проведення атомно-абсорбційних спектрометричних вимірювань.

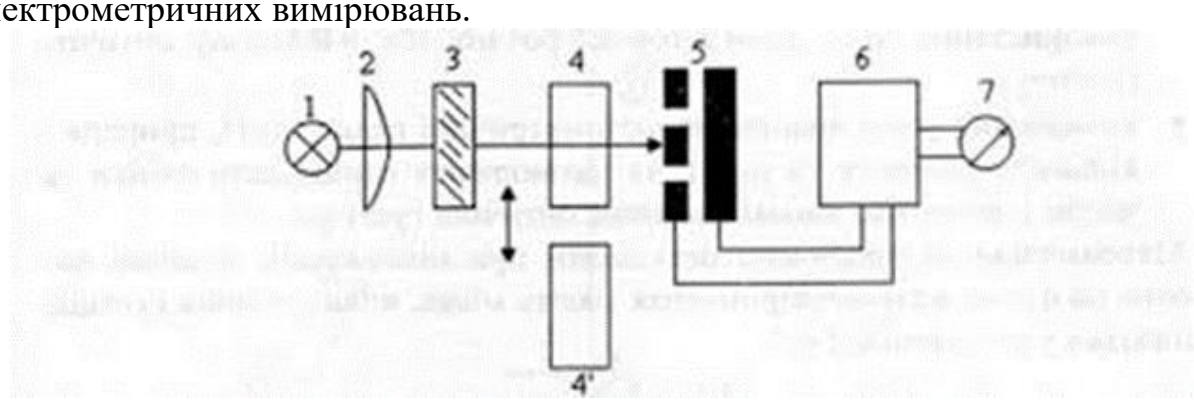


Рисунок 2.3 - Блок - схема спектрометричної установки
для атомно-абсорбційного аналізу**:**
1 - джерело характеристичного випромінювання, 2 - атомізатор,
3 - пристрій, що подає пробу в атомізатор, 4 - монохроматор,
5 - детектор, 6 - підсилювач, 7 - реєструючий пристрій

Таким чином, апаратура для атомно-абсорбційного аналізу складається з 3-х основних частин. Перша - атомізатор, в якому забезпечується переклад аналізованої речовини в атомний пар і створюється поглинаючий шар атомів визначуваного елементу. Друга - власне оптична система, складається з джерела випромінювання, освітлювальної системи і спектрометра. Третя складається з детектора, підсилювача і реєструючих пристроїв. У якості аналізаторів застосовують полум'я, полум'яподібний плазмовий струмінь, електротермічні печі, промінь лазера. Роль кювети виконують полум'я або графітова кювета.

2.2.7 Переваги роботи з монохроматичними випромінюваннями

Спектрофотометричний метод має такі переваги порівняно з колориметричним:

1. Використання високомонохроматизованих потоків електромагнітних випромінювань дозволяє детально вивчати вузькосмугові спектри поглинання.
2. Визначення концентрації речовин може бути виконано з більшою точністю і чутливістю. Вибірковість методів визначення підвищується.
3. У диференціальному спектрофотометричному методі використання монохроматичних випромінювань забезпечує дотримання законів поглинання в більш широкому інтервалі концентрацій.
4. У методі спектрофотометрического титрування поряд з підвищенням чутливості визначення розширюється коло систем, для яких може бути реалізований цей метод.
5. Спектрофотометричний метод дає можливість досліджувати процеси комплексоутворення, вивчати стан речовин в розчині.

Перевага атомно-абсорбційного методу полягає в тому, що спектри поглинання атомів набагато простіше і містять менше ліній, ніж спектри випромінювання, і тому для виділення необхідної резонансної лінії можна використовувати прилади з не дуже високою роздільною здатністю.

Атомно-абсорбційний метод володіє найбільш високою специфічністю з усіх спектрохімічних методів аналізу. Ця особливість дозволяє спростити підготовку проб до спектрометрії розчинів, коли потрібне ретельне відділення визначуваних елементів від супутніх.

2.2.8 Застосування атомно-абсорбційного спектрометричного аналізу

Перевагами методу є мала залежність результатів від температури, висока чутливість, що пов'язано з участю в поглинанні не збуджених атомів. Метод має високу вибірковість, так як перешкоди, пов'язані з перекриванням спектральних ліній, малі. Це експрес метод, похибка результатів не перевищує 1-4%, межа виявлення досягає 10^{-3} *мкг*/*см*^{3}.

Даним методом можна визначати 76 елементів в харчових продуктах, сплавах, металах, реактивах, грунті, зоні рослин, біоматеріалах, водах.

2.3 ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Багато органічних і неорганічних речовин здатні до самостійного світіння, що виникає під різними впливами. Це явище називається ***люмінесценцією***. За характером процесів, що викликають люмінесценцію, розрізняють:
1) *фотолюмінесценцію* - збудження видимим або ультрафіолетовим світлом;
2) *хемілюмінесценцію* - збудження за рахунок енергії хімічних реакцій;
3) *катодолюмінесценцію* - збудження нагріванням;
4) *термолюмінесценцію* - збудження нагріванням;
5) *тріболюмінесценцію* - збудження механічним впливом.
У хімічному аналізі мають значення перші два види люмінесценції.

Люмінесценцію також класифікують за наявністю післясвітіння. Вона може припинятися відразу після зникнення збудження - ***флюоресценція (флуоресценція)*** або тривати певний час після припинення збудливого впливу - ***фосфоресценція***. У хімічному аналізі в основному використовують явище флюоресценції, тому метод названий флюоріметрією.

2.3.1 Теоретичні основи флюориметрії

Люмінесценція виникає як наслідок поглинання речовиною квантів $h\nu_0$ електромагнітного випромінювання і збудження його молекул або атомів (рисунок 2.4).

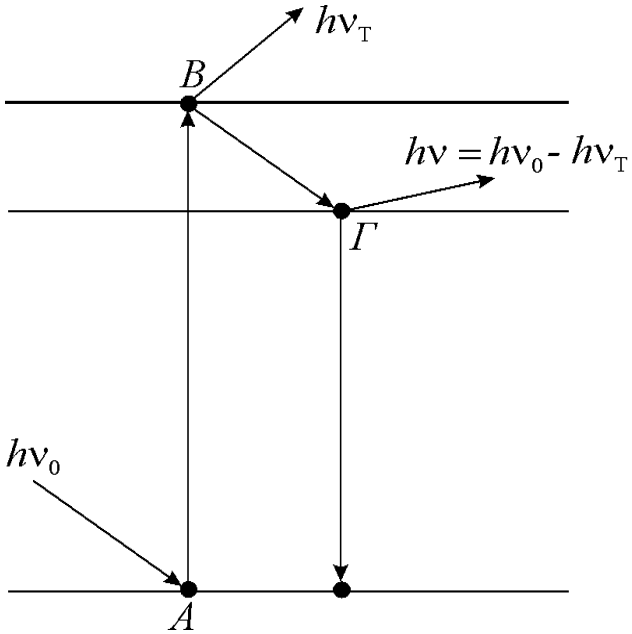


Рисунок 2.4 - Механізм виникнення флюоресценції

Перейшовши в збуджений стан *B*, молекула або атом речовини через деякий час ($\approx 10^{-12}$ *с*) повертається в основний стан *A*, випромінюючи надлишкову енергію у вигляді квантів. При цьому частина енергії випромінюється спочатку у вигляді кванта теплового випромінювання $h\nu_т$, що призводить до певної стабілізації молекули на нижньому збудженому рівні *Г*, потім відбувається випромінювання кванта $h\nu$ видимої або УФ-області спектра,

що супроводжується переходом в основний стан. У зв'язку з цим енергія (частота) флюоресцентного випромінювання менше енергії (частоти) збудливого випромінювання. Це явище названо ***законом Стокса***.

2.3.2 Кількісні визначення

Флуоресценція властива відносно невеликому ряду сполук (наприклад, ароматичні сполуки, порфірини, деякі вітаміни). Ряд сполук можна перетворити у флуоресціючі, ввівши в молекулу люмінесціруючу речовину ***(люмінофор)***, число яких також нечисленне. Тому перевагою флуориметрії є її селективність, тому що флуоресценцією володіє невелике число речовин.

Інтенсивність флуоресцентного випромінювання $I_ф$ пропорційна концентрації флуоресціюючого речовини $I_ф = k \cdot C$ в області не дуже високих його концентрацій (в області високих концентрацій відбувається явище концентраційного гасіння), що дозволяє кількісно визначати речовини за допомогою градуювального графіка.

У харчовій промисловості метод застосовують для визначення дуже малих кількостей елементів при аналізі органічних речовин, вітамінів, гормонів, антибіотиків, канцерогенів та ін.

2.3.3 Прилади метода флюорометрії

Вимірювання флуоресценції здійснюють за допомогою фотоелектрофлюоріметрів. На рисунку 2.5 представлена схема типового флуоріметра. Випромінювання I_0 джерела, виділене первинним світлофільтром, потрапляє на кювету з пробою. Випромінювання $I_ф$, що утворилось, через вторинний світлофільтр потрапляє на фотоелемент або фотопомножувач, де перетворюється в електричний сигнал, який посилюється електронним підсилювачем і вимірюється міліамперметром. Вимірюють флюоресценцію зазвичай у відносних одиницях, наприклад, в одиницях показників фотоелемента або фотоелектромножника.

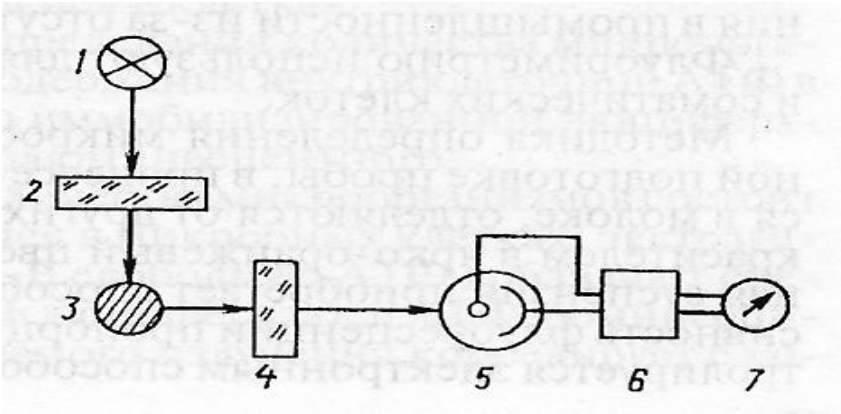


Рисунок 2.5 - Принципова схема флуоріметра**:**
1 – джерело збуджуючого випромінювання; 2 - первинний світлофільтр; 3 - кювета із пробою; 4 - вторинний світлофільтр; 5 - фотоелемент; 6 - електронний підсилювач; 7 - міліамперметр.

2.4 РЕФРАКТОМЕТРІЯ ТА ПОЛЯРІМЕТРІЯ

Рефрактометричний і поляріметричний методи широко використовують у практиці аналізу харчових продуктів.

При проходженні через поверхню розділу двох середовищ світловий промінь відхиляється від первинного напряму, тобто переломлюється. Величина кута відхилення залежить від концентрації і температури середовища. Кут падіння і заломлення пов'язаний співвідношенням, яке називається ***показником заломлення.*** Рефрактометрія заснована на вимірі показника заломлення.

Деякі речовини мають оптичну активність, тобто вони здатні обертати площину полярізованого променя. Метод поляріметрії заснований на визначенні кута обертання поляризованого променя.

2.4.1. Теоретичні основи рефрактометрії

Якщо монохроматичний промінь *A* проходить через поверхню розділу 2-х середовищ, то одна частина світла *A′* відбивається від поверхні розділу, а інша частина *B* проходить через 2-у середу, змінюючи при цьому напрямок. Цю частину монохроматичного світла називають ***заломленим світлом.*** Заломлення променя світла описується ***законом Снелля***:

$$n_1 \cdot \sin\alpha = n_2 \cdot \sin\beta, \qquad (2.5)$$

де α – кут падіння, β – кут заломлення, n_1, n_2 – показник заломлення 1-го і 2-го середовищ.

Метод рефрактометрії заснований на визначенні показника заломлення (рефракції). *n* залежить від температури, концентрації розчину і довжини хвилі світла, що проходить. В суміші кожна речовина зберігає здатність заломлення, і показник заломлення суміші відповідає сумі показників заломлення всіх вхідних в суміш компонентів.

При проходженні променя світла з одного середовища в інше, він спрямований по прямій, коли падає перпендикулярно на поверхню розділу 2-х середовищ. Якщо промінь падає під деяким кутом, він заломлюється, і відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення є постійною величиною і виражається як власне показник заломлення:

$$n = \frac{\sin\ \alpha}{\sin\ \beta}. \qquad (2.6)$$

Якщо промінь світла *A* спрямований під кутом α з середовища з меншим *n* в середу з більшим *n*, то, змінивши напрямок, він наближається до перпендикуляра PP_1 і кут заломлення β буде менше кута падіння α (рисунок 2.6). Якщо промінь *B* переходить із середовища більш щільного в середовище менш щільне, то, заломлюючись, він видаляється від перпендикуляра, і займає положення променя *A*.

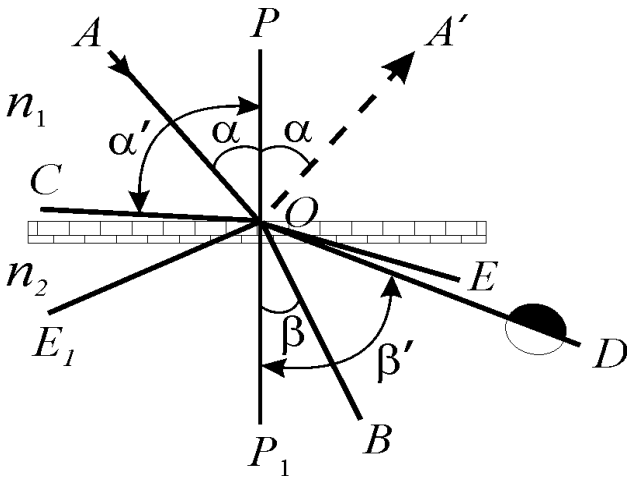


Рисунок 2.6 - Схема заломлення променя світла

Якщо при переході з менш щільного середовища в більш щільне падаючий промінь *C* утворює з перпендикуляром промінь α', що наближається до 90°, то відповідний йому промінь заломлення *D* буде давати з перпендикуляром кут β', що лежить в меншій кутовий області. Оскільки кут падіння не може бути більше 90°, то відповідний йому переломлений промінь *D* є прикордонним променем поширення світла в цьому середовищі. Промінь світла *E*, що падає під кутом, більше граничного, що не заломлюється, а повністю відбивається; він зазнає «повне внутрішнє віддзеркалення» від кордону розділу, набуваючи напрямок OE_1. З правого боку від променя *D* буде темрява, а з лівого - світло. При переході до повного відбиття різко зростає яскравість світла і це дає можливість встановити напрям граничного променя.

2.4.2 Прилади методу рефрактометрії

Величини показників заломлення на практиці вимірюють за допомогою рефрактометрів, які, в залежності від принципу роботи, можна умовно розділити на 2 групи.

Пристрій рефрактометрів 1-ї групи засновано на явищі повного внутрішнього відбиття на границі поділу двох середовищ, з яких одне є більш щільним. Рефрактометри мають 2 призми - вимірювальну і освітлювальну. Вимірювальна призма виготовлена з оптичного скла з високим відомим показником заломлення. Одна з її граней служить межею розділу, де відбувається заломлення і повне внутрішнє відбиття. Часто застосовують рефрактометри типу Аббе і типу Пульфріха, які працюють на принципі вимірювання граничного кута заломлення.

Рефрактометри розрізняються величиною показників заломлення вимірювальних призм, тому величина вимірюваних *n* в них знаходиться тільки в певних межах.

Рефрактометри, які застосовуваються, показують не кут повного внутрішнього відбиття, а безпосередньо показник заломлення - відсоток сухої речовини (по сахарозі) або за умовною шкалою - число рефракції. Як джерело світла при рефрактометріровані використовують натрієве полум'я, природне денне світло або електролампи (75-100 *В*). При природному освітленні і світлі електролампи внаслідок розсіювання променів світла межа світлотіні виходить райдужна, розпливчаста. Це явище усувають за допомогою компенсатора дисперсії. Тоді при 220°*С* отримують показник заломлення, n_D^{20}, відповідний лінії *D* натрієвого полум'я.

2.4.3 Розрахунок концентрації речовини в рефрактометрії

Розрахунок концентрації речовини за показниками заломлення розчину проводять декількома способами.

За рефрактометричним фактором. *Аналітичний рефрактометричний фактор F* - величина, що показує збільшення показника заломлення при зростанні концентрації речовини на 1%. Якщо його величина відома, для розрахунку концентрацій використовують формулу

$$C = (n_р - n_0)/F, \qquad (2.7)$$

де $n_р$ – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення розчинника. Фактор *F* визначають експериментально або за таблицями показників заломлення.

За таблицями. Для багатьох речовин (сахароза, NaCl, KCl, $CaCl_2$, NaBr, KI та ін.) Розроблені таблиці, в яких наведені показники заломлення розчинів з відомою концентрацією.

За калібрувальним графіком. Калібрувальний (градуйований) графік будують за розчинами речовини відомої концентрації. Вимірюють показник заломлення аналізованого розчину, на графіку за показником заломлення визначають концентрацію (рисунок 2.7).

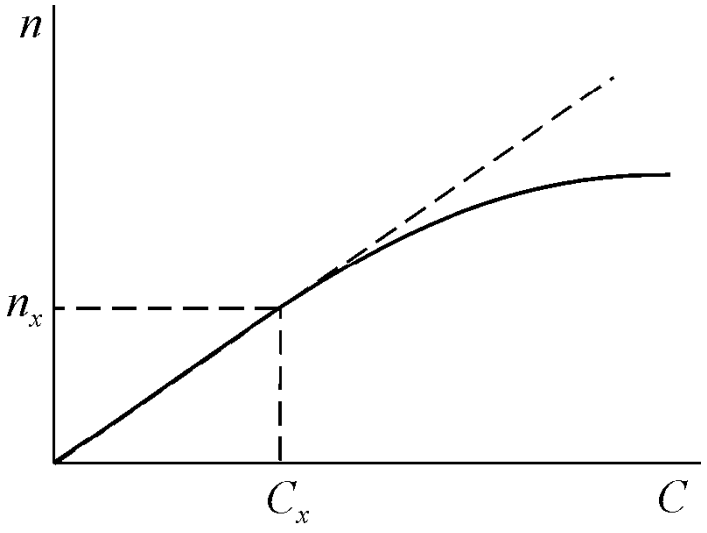


Рисунок 2.7 - Розрахунок концентрації за калібрувальним графіком

2.4.4 Використання рефрактометричного аналізу

Рефрактометричний аналіз застосовують для визначення в розчинах багатьох органічних і неорганічних речовин. Він відрізняється простотою і швидкістю виконання, дешевизною приладів і застосовується при аналізі одно-, дво- і трикомпонентних систем. Крім того, рефрактометрия використовується при дослідженні структури речовини і визначення їхніх електричних моментів диполя. Недоліком методу є його низька чутливість і точність. Рефрактометричний аналіз застосовується для визначення речовин в розчинах, що мають порівняно високі концентрації (> 1%). Аналіз розчинів меншою концентрації рефрактометрическим методом призводить до більших помилок.

2.4.5 Теоретичні основи поляриметрії

Поляриметрією називають метод, що заснований на визначенні оптичного обертання. ***Оптичне обертання*** - це обертання площини поляризації світла розчином оптично активної речовини. Оптичному обертанню піддається поляризоване світло. Поляризоване світло відрізняється тим, що коливання світлових хвиль в ньому відбуваються тільки в одній площині, а в неполяризованому - у всіх площинах (рисунок 2.8). Площина, в якій відбуваються коливання хвиль поляризованого світла, називають **площиною поляризації.**

Поляризоване світло утворюється при проходженні світлових променів через кристали, що володіють оптичною неоднорідністю (ісландський шпат, турмалін). Заломлення світлових хвиль в різних площинах таких кристалів відбувається по-різному. Найменшому заломлення піддаються світлові хвилі, площина коливань яких збігається найкращим чином з оптичними властивостями кристала. У кристалі внаслідок цього спостерігається роздвоєння променя світла, причому обидва променя поляризовані, але площини поляризації у них взаємно перпендикулярні. При цьому один промінь піддається більшому заломленню, інший - меншому.

Атоми молекул деяких речовин здатні поляризуватися, тобто здобувати дипольний момент в електричному полі. Поляризація атомів зумовлена зміщенням в молекулі атомів різного типу, що пов'язано з несиметричним розподілом в молекулі електронної щільності, тобто наявністю так званих асиметричних атомів. Речовини, що містять такі атоми, мають оптичну активність, тобто вони здатні викликати обертання площини поляризації світла, що проходить через досліджувану речовину.

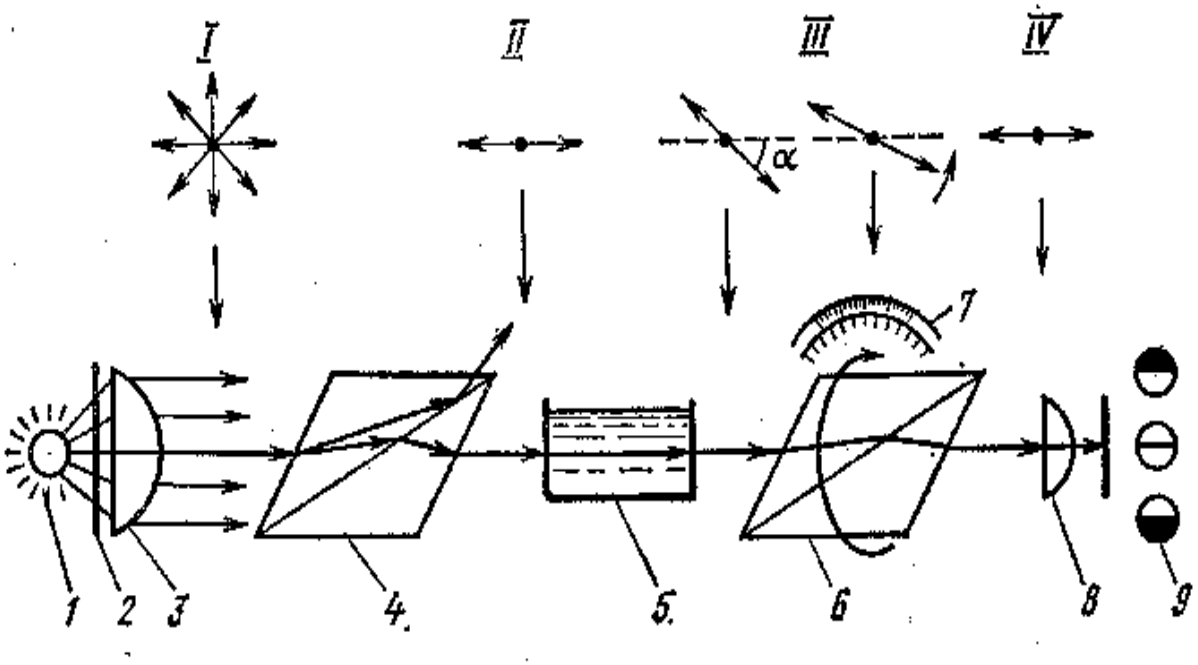


Рисунок 2.8 - Схема кругового поляриметра**:**
1 – неполяризоване світло; II - поляризоване світло; III - обертання площини поляризації; IV - приведення площини поляризації до оптичної осі аналізатора

Величина такого обертання в розчинах залежить від їхньої концентрації, тому поляриметрію застосовують для вимірювання оптично активних речовин, зокрема, цукрів. Асиметричний вуглецевий атом в цукрі робить їх оптично активними, здатними обертати площину поляризації.

Характерним показником кожної оптично активної речовини є її ***питоме обертання*** $[\alpha]_D^{20}$ – кут обертання площини поляризації при 20°*С* для лінії *D* натрієвого полум'я розчином, що містить 100 *г* речовини в 100 $см^3$, коли промінь в цьому розчині проходить шлях, рівний 100 *мм*. Концентрація речовини (*г* в 100 $см^3$ розчину) розраховується за формулою:

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l}, \qquad (2.8)$$

де α – кут обертання, $[\alpha]_D^{20}$ – питоме обертання аналізуємої речовини при 20°*С*, *l* – довжина поляризаційної трубки, *мм*.

2.4.6 Прилади методу поляриметрії

Прилад для вимірювання кутів обертання називають **поляриметром.** Він містить дві призми: перша призма, що називається призмою Ніколя, грає роль поляризатора світла; друга призма - аналізатор. Дія призми Ніколя засноване на різному заломленні променів світла, що пройшли через кристал-поляризатор.

Поляриметри випускають в декількох модифікаціях. У круговому поляриметрії (рисунок 2.8) промінь з джерела світла *1* надходить на світлофільтр *2*, конденсор *3*, поляризатор *4*, потім проходить через кювету з розчином *5* і аналізатор *6*. Аналізатор являє собою поляроїдну плівку, що обертається, (або призму Ніколя), пов'язану з відліковим пристроєм (шкалою) *7*. Обертаючи аналізатор, зрівнюють в окулярі приладу *8* освітленість полів *9*, що свідчить про збіг його оптичної осі з площиною поляризації, і за відліковим пристроєм заміряють кут повороту аналізатора. В якості кювети поляриметра використовують трубку, в торці якої вставлені знімні скла. Перед вимірами кювету промивають дистильованою водою, потім заповнюють її, попередньо сполоснувши аналізованим розчином, прагнучи, щоб при накладенні торцевого скла в ній не було бульбашок повітря, кювету має довжину 1 *дм*.

У клинових поляриметрах аналізатор укріплений нерухомо і являє собою плоско паралельну пластинку з правообертального кварцу і два клини з лівообертального кварцу. Один з клинів нерухомий, другий пересувається щодо першого за допомогою мікрометричного гвинта, пов'язаного з відліковим пристроєм, зрівнюючи при цьому освітленість полів в окулярі приладу.

Вимірювання в поляриметрії зводиться до візуального зрівнювання яскравостей 2-х половин поля зору приладу і подальшого зчитування показань за шкалою обертань.

Поляриметри для цукрових розчинів називають цукрометрами. Цукрометр влаштований за принципом клинового поляриметра: аналізатор в ньому встановлений нерухомо; для отримання однакової освітленості обох половин поля зору використовується клиновий кварцовий компенсатор, дії яких засновані на зміні товщини шару кварцу, що компенсує обертання площини поляризації досліджуваних розчинів. При роботі з цукрометрами користуються звичайним білим світлом.

Цукрометр має лінійну міжнародну цукрову шкалу, градуйовану в градусах °S. Відлік 100° за шкалою отримують, коли в кюветі довжиною 200 мм поляризують розчин, що містить 26 *г* чистого сахарози при температурі 20°*С*. Таким чином, 1° міжнародної цукрової шкали відповідає розчину, який містить в 100 $см^3$ розчину 0,26 *г* сахарози. Наважка сахарози масою 26 *г* і лактози масою 33 *г* називається нормальною. 1° міжнародної шкали цукрометра відповідає 0,34615° кругової шкали поляриметра, а 1° шкали поляриметра відповідає 2,8889° міжнародної шкали цукрометра.

2.4.7 Спектрополяриметрія

Спектрополяриметрія - один з поляриметричних методів аналізу. У спектрополяриметрії встановлюють залежність кута обертання площини поляризації від довжини хвилі світла, що проходить через поляриметр. Взаємодія квантів світла з атомами і функціональними групами речовини залежить від енергії квантів, внаслідок чого при різних довжинах хвиль λ світлового випромінювання змінюється кут обертання площини поляризації розчином речовини. Це

явище називається ***дисперсією оптичного обертання*** α і зображується у вигляді кривих дисперсії оптичного обертання (рисунок 2.9). При наявності в сполуці оптично активних хромофорних груп на кривих дисперсії виникають максимуми і мінімуми, що називаються *ефектом Коттона*. Вид ефекту Коттона характеризує структуру речовини. Дисперсію оптичного обертання вимірюють на спеціальних приладах – спектрополяриметрах, що представляють собою поляриметр, до якого приєднано джерело монохроматичного випромінювання - **спектрофотометр.**

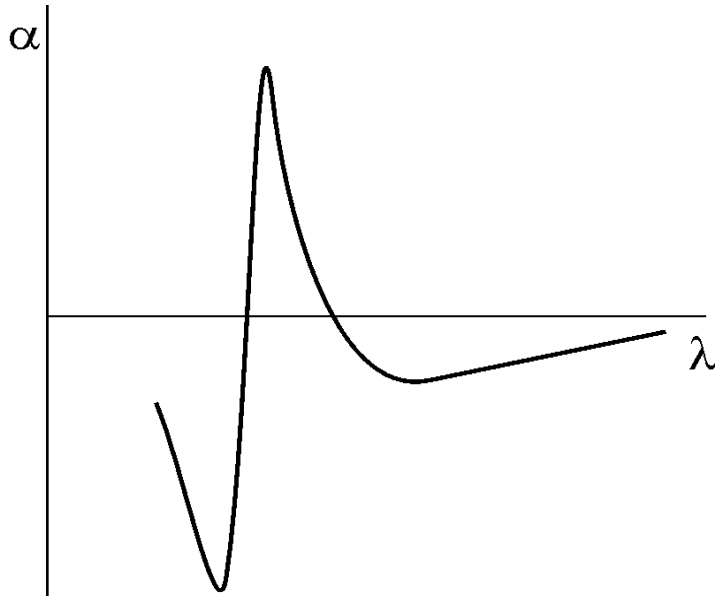


Рисунок 2.9 - ***Крива дисперсії оптичного обертання***

2.4.8 Застосування поляриметричного аналізу

Поляриметрію застосовують для визначення концентрації розчинів оптично активних речовин, в основному, вуглеводів - сахарози, лактози, глюкози та ін. Питоме обертання є константою, використовуваної для ідентифікації речовин. Розрахунок концентрації речовини в розчині проводять за формулою (2.8). Значення питомого обертання деяких речовин $[\alpha]_D^{20}$ у водних розчинах відомі і знаходяться в спеціальних довідкових таблицях. Якщо використовується не вода, а інший розчинник, або питоме обертання невідомо, концентрацію речовини в розчині можна визначити по каліброваному графіку, використовуючи серію розчинів з відомими концентраціями.

2.5 ТУРБІДИМЕТРІЯ І НЕФЕЛОМЕТРІЯ

Турбідиметрія - метод аналізу, заснований на вимірюванні інтенсивності світлового потоку *I*, що пройшов через ***дисперсну систему*** - гетерогенну систему, в якій одна з фаз є дрібно роздробленою і рівномірно розподілену в іншій фазі. Якщо прийняти розсіяне світло за поглинене, то можна отримати співвідношення, аналогічне співвідношенню за законом Бугера-Ламберта-Бера для поглинання світла розчинами:

$$D = \lg\frac{I_0}{I} = tl = klC \quad , \tag{2.9}$$

де D – оптична щільність розчину; t – коефіцієнт мутності, l – товщина шару розчину; k – емпірична константа; C – концентрація розчину.

Оскільки поглинання світла в даному випадку практично не відбувається, використовують поняття оптичної щільності, яка може бути виміряна на фотоелектроколориметри або фотометрі. Турбідиметрію застосовують для визначення складу сировини (наприклад, вміст жиру в молоці, визначення ступеня дисперсності жиру) і оцінки технологічних процесів (дослідження процесів згортання молока, визначення готовності згустку і вершків до збивання і ін.).

Нефелометрія - метод аналізу, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою $I_р$. Здатність частинок до розсіювання або відображенню світла визначається розміром частинок і довжиною хвилі падаючого світла. Інтенсивність світлового потоку, що розсіюється дисперсними частинками, визначається ***рівнянням Релея***, яке, якщо потрібно визначити тільки розмір часток і їхню концентрацію, можна представити у вигляді:

$$I_р = I_0 kCV, \tag{2.10}$$

де k – константа; V – об'єм часток.

Градуювальний графік може бути побудований в координатах $I_р = f(C)$.

У порівнянні з турбідиметрії метод є більш чутливим, тому що вимірює безпосередньо аналітичний сигнал, що дозволяє визначати не тільки концентрацію і розмір часток, але і їхню форму, характер взаємодії та ін. властивості. Для нефелометріческого визначення можна використовувати флуориметр, тому що його конструкція збігається з конструкцією нефелометра.

Питання для самоперевірки:

1. Поясніть, на чому грунтуються оптичні методи аналізу? Які оптичні ефекти можуть відбуватися при взаємодії променя світла з речовиною? Які оптичні методи називаються спектроскопическими?
2. Що позначають терміни «пропускання», «оптична щільність», «коефіцієнт поглинання»?
3. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера. Чим обумовлені відхилення від цього закону?
4. На чому заснований спектрофотометричний метод аналізу? Наведіть схему спектрофотометра.
5. Опишіть спосіб визначення концентрації розчинів методом градуювального графіка.
6. Яка закономірність лежить в основі колориметричних визначень методом зрівнювання забарвлень?

7. Як проводять аналіз шляхом спектрофотометрического титрування? В яких випадках застосування цього методу аналізу є кращим у порівнянні з іншими спектральними методами?
8. Сформулюйте основні теоретичні принципи атомно-абсорбційного спектрофотометричного аналізу.
9. Опишіть спосіб визначення концентрації аналізованого розчину методом добавок.
10. Які джерела випромінювання застосовують в атомній абсорбції?
11. На чому заснований рефрактометричний метод аналізу? Сформулюйте закон Снелля.
12. Що таке показник заломлення? Від яких факторів залежить його показник заломлення?
13. Які прилади застосовують в рефрактометрії? Опишіть принцип їхньої дії.
14. Якими методами розраховують концентрацію розчинів в рефрактометрії?
15. Що таке оптичне обертання, поляризоване світло? Як утворюється поляризоване світло? Чим обумовлена здатність деяких речовин до поляризації?
16. Охарактеризуйте прилади методу поляриметрії. Які поляриметри називають цукрометрами?
17. Які оптичні явища називаються «дисперсією оптичного обертання», «ефектом Коттона»? Як на підставі цих явищ можна проводити аналіз хімічних речовин?
18. На чому грунтуються методи турбідіметрії і нефелометрії?
19. Наведіть основний закон светорассеяния (рівняння Релея) і охарактеризуйте величини, що входять в це рівняння.
20. Чому основним методом аналізу в нефелометрії є метод калібрувального графіка?
21. Які умови необхідно виконувати для забезпечення достатньої точності турбидиметричних і нефелометрічних визначень?
22. Як пов'язана інтенсивність світла, що пройшло через суспензію, до концентрації аналізованого речовини в методі турбідіметрії?
23. Які прилади використовують в методі турбідіметрії; в методі нефелометрії? Охарактеризуйте принцип дії таких приладів.
24. Назвіть переваги і недоліки методів турбідіметрії і нефелометрії.

ЛЕКЦІЯ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ
План

3.1. Кондуктометрія
3.2. Вольтамперометричні методи
3.3. Кулометрія
3.4. Потенціометрія

Список рекомендованої літератури: 8, 12, 13, 14.

Електрохімічні методи засновані на вимірі електричних параметрів електрохімічних явищ, що виникають в досліджуваному розчині. Таке вимірювання здійснюється за допомогою ***електрохімічної комірки***, що представляє собою посудину з досліджуваним розчином, в який поміщені електроди. Електрохімічні процеси в розчині супроводжуються появою або зміною різниці потенціалів між електродами або зміною величини струму, що проходить через розчин.

До складу електролітичної комірки входять 2 або 3 електрода, один з яких ***індикаторний*** або робочий - ***електрод***, який діє як датчик і реагує на фактор збудження, але не змінює складу розчину за час вимірювання; другий - ***електрод порівняння*** - змінює склад розчину під дією струму, що протікає через комірку; використовуваний в трьохелектродній комірці ***допоміжний електрод*** (протівоелектрод) разом з робочим електродом включений в електричний ланцюг.

Електрохімічні методи класифікують в залежності від типу явищ, які заміряються в процесі аналізу. У загальному випадку розрізняють дві групи електрохімічних методів.

1. Методи без накладення стороннього потенціалу, засновані на вимірі різниці потенціалів, яка виникає в електролітичній комірці. Цю групу методів називають ***потенціометричними***. У потенціометричних методах використовують залежність рівноважного потенціалу електродів від концентрації іонів, що беруть участь в електрохімічної реакції на електродах.
2. Методи з накладенням стороннього потенціалу, засновані на вимірі: а) електричної провідності розчинів - *кондуктометрія*; б) залежності величини струму від прикладеного потенціалу - *вольтамперометрія*; в) кількості електроенергії, що пройшла через розчин, - *кулонометрія*; г) часу, необхідного для проходження електрохімічної реакції, - *хроноелектрохімічні* методи.

Електрохімічні методи використовують або для прямих вимірювань, заснованих на залежності «аналітичний сигнал - склад», або для індикації кінцевої точки титрування в титриметрії. Це дуже точні і відтворювані методи, дозволяють визначати концентрацію речовин в широкому інтервалі ($1–10^{-9}$ *моль*/*дм*^{3}).

3.1 КОНДУКТОМЕТРІЯ

3.1.1 Електрична провідність розчинів

Електричною провідністю називають здатність речовини проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Одиницею електричної провідності є провідність провідника опором 1 *Ом*. В системі СІ ця одиниця отримала назву сіменс (*См*). Електрична провідність розчину виражається в одиницях питомої або молярної (еквівалентної) електричної провідності.

Питома електрична провідність к вимірюється в *См/см* і являє собою електричну провідність 1 $см^3$ розчину, що знаходиться між паралельними електродами площею 1 $см^2$ кожний при відстані між ними 1 *см*. У розведених розчинах питома електрична провідність зі збільшенням концентрації зростає, при деякій досить високій концентрації досягає максимуму і потім зменшується.

Еквівалентною електричною провідністю λ називають провідність розчину, що містить один моль еквівалента речовини і знаходиться між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 *см*. Її одиницею виміру є $См \cdot см^2/моль$.

Питома і еквівалентна електрична провідність взаємопов'язані співвідношенням

$$\lambda = к/C = к \cdot V, \qquad (3.1)$$

де C – молярна концентрація еквіваленту розчину, $моль/дм^3$, V – розведення розчину, $дм^3/моль$.

Природа електроліту і розчинника впливає на електропровідність. Іони володіють різною рухливістю. Аномально високу рухливість в водних розчинах мають іони H^+ і OH^-. Це пояснюється специфічним механізмом їхнього руху в розчині. Переміщення цих іонів до електродів здійснюється "естафетним" шляхом. Розташовані в розчині іони гідроксонію H_3O^+ передають свої протони сусіднім молекулам води, які, в свою чергу, перетворюються в іони гідроксонію, а протони переміщуються у напрямку до катода. Аналогічні процеси відбуваються і за участі гідроксильних іонів.

Сильні електроліти у водних розчинах практично повністю дисоційовані і для них приймають ступінь дисоціації α, що дорівнює 1. Однак абсолютні швидкості руху, а, отже, і рухливості залежать від концентрації іонів в розчині, що пояснюється силами міжіонної взаємодії. Зі збільшенням концентрації зменшується відстань між іонами і збільшуються міжіонні взаємодії, що призводить до гальмування їхньої рухливості. Тому зі збільшенням концентрації питома електропровідність сильних електролітів спочатку зростає, а потім може знижуватися, що призводить до появи максимуму питомої електропровідності.

Розчини ***слабких електролітів*** мають невисокі концентрації іонів, і міжіонні взаємодії в них невеликі. Тому в дуже розведених розчинах α може бути прийнята рівною одиниці, а еквівалентні електропровідності іонів можна вважати рівними їхньому граничному значенню λ_∞. Отже, великий вплив на електропровідність слабких електролітів має ступінь їх дисоціації. З розведенням еквівалентна електропровідність слабких електролітів зростає внаслідок збільшення ступеня дисоціації і приймає максимальне значення при нескінченному розведенні.

З підвищенням температури електропровідність збільшується, тому що зменшення в'язкості розчину призводить до збільшення рухливості іонів. Збільшення ступеня дисоціації також може привести до підвищення електропровідності. Підвищення температури на 1 градус викликає збільшення електропровідності розчину на 2– 2,5%.

3.1.2 Кондуктометричні методи аналізу

Пряма кондуктометрія. Методи прямої кондуктометрії засновані на тому, що в області розбавлених і помірно концентрованих розчинів електрична провідність зростає зі збільшенням концентрації електроліту. Пряма кондуктометрія дозволяє вирішувати багато практичних завдань і здійснювати безперервний контроль виробництва. Широко застосовується визначення концентрації сольових розчинів за допомогою спеціальних солемірів. Кондуктометрію використовують для контролю процесу очищення води і, зокрема, для контролю дистильованої води, оцінки забрудненості стічних вод, при визначенні загального вмісту солей в розчинах.

Визначення електропровідності - один з методів контролю якості харчових продуктів: молока, вин, напоїв та ін. Пряма кондуктометрія застосовується і для визначення вологості органічних розчинників, газів, твердих солей, текстильних матеріалів, паперу, зерна тощо.

Непряма кондуктометрія. Поряд з прямою кондуктометрів застосовується також непряма кондуктометрія, при якій крім електропровідності вимірюють і інші величини (рефракцію, в'язкість, щільність, pH, масу сухого залишку і т.д.); при цьому можливе визначення не тільки індивідуальних речовин, але і сумішей. Наприклад, за величиною електропровідності розчину і масою сухого залишку можна провести визначення двох солей - KCl і KI в розчині.

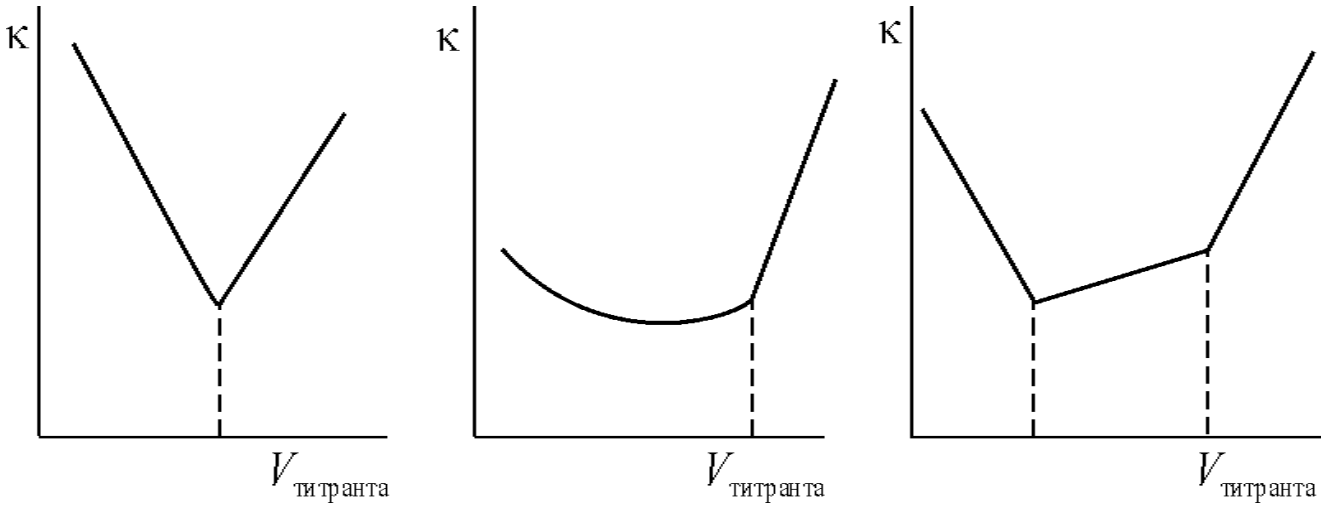
У деяких випадках визначення електропровідності передує хімічна взаємодія. Саме так проводять кондуктометричне визначення різних газів: CO_2, CO, O_2, SO_2, H_2S тощо. Наприклад, при визначенні CO_2 вимірюють електропровідність розчину лугу після поглинання.

Для аналітичних цілей застосовується також поєднання декількох методів. Прикладом може послужити застосування кондуктометрії при хроматографічному розділенні.

Кондуктометричне титрування. Кондуктометричне титрування використовується при визначенні індивідуальних речовин і аналізі різноманітних сумішей. Точку еквівалентності при кондуктометричному титруванні визначають по зміні електропровідності розчину. Електропровідність вимірюють після додавання кожної порції титранту. Залежність електропровідності розчину від кількості, доданого титранту зображують графічно. Отриманий графік називають кривою кондуктомеричного титрування. Кондуктометричні криві мають злам, що відповідає точці еквівалентності. Зміна електропровідності в точках еквівалентності пов'язана з тим, що в процесі титрування одні іони заміщаються іншими, які мають іншу рухливість.

Характер кривих титрування залежить від величини рухливості іонів речовини і титранту (рисунок 3.1). Наприклад, при титруванні сильної кислоти сильною основою (рисунок 3.1 (а)) електропровідність вихідного розчину велика, тому що в ньому присутні іони H^+, які мають аномально високу рухливість. При додаванні лугу іони H^+ зв'язуються в молекули води, замість іонів H^+ з'являються менш рухливі катіони металу, електропровідність розчину

падає. При досягненні точки еквівалентності електропровідність зростає внаслідок з появою в розчині надлишкових іонів металу і OH^-, причому пряма круто піднімається з-за високої рухливості іона OH^-. Точку еквівалентності точно визначають екстраполяцією.



а *б* *в*

Рисунок 3.1 - Криві кондуктометричного титрування
а – титрування сильної кислоти сильною основою;
б – титрування слабкої кислоти сильною основою;
в – титрування суміші двох кислот сильною основою.

При титруванні слабкого електроліту (рисунок 3.1 (б)) невеликий підйом електропровідності спостерігається задовго до точки еквівалентності через те, що збільшує ступінь дисоціації електроліту, але після точки титрування провідність починає зростати швидше, тому що в надлишку в розчині знаходяться рухливі іони OH^-.

Однак, зміна електропровідності розчину при титруванні не завжди носить лінійний характер. Нелінійна залежність спостерігається у випадках:

1. Коли реакція проходить не кількісно.
2. Якщо в процесі титрування змінюється ступінь дисоціації або ступінь гідролізу речовин, що беруть участь в реакції.

Кондуктометричний метод дає можливість в певних межах використовувати реакції, що протікають не кількісно. Для цього необхідно, щоб провідність змінювалася лінійно, хоча б на окремих ділянках кондуктометричної кривої до і після точки еквівалентності.

Хронокондуктометричне титрування. Кондуктометричний метод аналізу, заснований на визначенні змісту речовини в часі, витраченому на його титрування, називається хронокондуктометричним методом титрування.

Кондуктометричне титрування може бути повністю або частково автоматизовано. У тітрометрах промислового типу, для титрування в потоці, автоматизовані всі операції: відбір проби, додавання розчинника і реагентів, перемішування, фіксування результатів титрування, видалення аналізованого

розчину з комірки і промивання її. Прилади лабораторного типу зазвичай напівавтоматичні. Вручну проводять відбір проби, пуск титранту і пристрою реагуючого результату титрування, видалення розчину і промивання комірки.

Високочастотне титрування. Установки для високочастотного титрування багато в чому відрізняються від установок звичайної низькочастотної кондуктометрії. Осередок з аналізованих розчином при високочастотному титруванні поміщається або між пластинами конденсатора, або всередині індуктивної котушки. Відповідно до цього в першому випадку комірку називають конденсаторною або ємнісною, а в другому - індуктивною коміркою. В комірках високоякісного титрування електроди не стикаються з досліджуваним розчином, що є однією з істотних переваг методу.

Зміни в осередку, що відбувається в результаті реакції титрування, викликають зміна в режимі роботи високочастотного генератора. Індуктивна осередок з аналізованих розчином включається в ланцюг коливального контуру (поміщається всередину котушки індукції). Зміни складу розчину при титруванні в такій комірці викликають зміну індуктивності, що легко фіксується мікроамперметром через нескладну схему.

У конденсаторних комірках при титруванні розчину внаслідок зміни діелектричної проникності відбувається зсув робочої частоти генератора, що встановлюється за допомогою вимірювального конденсатора. При побудові кривої титрування показання приладу відкладають як функцію обміну доданого титранту.

3.1.3 Область застосування кондуктометричного титрування

В основу кондуктометричних визначень можуть бути покладені різноманітні типи хімічних реакцій.

Перевагою методу кондуктометричного титрування є можливість диференційованого визначення речовин в багаторазових сумішах водних розчинів. Іншою перевагою методу служить можливість визначень в забарвлених і каламутних розчинах, а також в перевазі окислювачів або відновників, що обмежують, наприклад, застосування кислотних індикаторів.

Кондуктометричний метод дозволяє проводити визначення не тільки в порівняно концентрованих розчинах, але і в розбавлених до 10^{-4} *M*.

Метод має обмежене застосування у випадках, коли в розчинах присутня дуже велика кількість сторонніх електролітів, так як при титруванні спостерігається незначна зміна електропровідності.

Точність методу. Кондуктометричне титрування зазвичай проводять без термостатування розчинів, відносні помилки визначень індивідуальних електролітів при цих умовах відповідають 1-2%, а при титруванні суміші електролітів помилка не вище 5%.

Точність визначень може бути збільшена, якщо електролітичну комірку помістити в термостат і вимірювання опору розчину після додавання кожної порції титранту проводити після досягнення постійної температури.

Реакції осадження. Вид кривої кондуктометрического титрування за методом осадження залежить від концентрації і рухливості іонів і розчинності сполук, що утворюються. Чим менше ДР (добуток розчинності) продукту, тим крутіше виражений злам кривої в точки еквівалентності. У більш розчинних з'єднань точка еквівалентності встановлюється насилу, тому що крива титрування плавно закруглюється. Злам на кривій титрування стає менш чітким також зі зменшенням концентрації розчину і, наприклад, при аналізі 10^{-3} *M* розчинів добуток розчинності продукту реакції повинен бути вже не більше, ніж 10^{-9}. Введення в аналізований водний розчин органічного розчинника знижує розчинність, тому злам на кривій титрування стає найбільш різким.

Вплив провідності іонів проявляється в нахилі кривої титрування до і після точки еквівалентності. Якщо рухливість залишкових іонів більше рухливості іонів осаджувача, провідність розчину до точки еквівалентності буде знижуватися; за однакової кількості рухливості провідність мінятися не буде; якщо рухливість іонів осадителя буде більше рухливості осаджених іонів, електрична провідність до точки еквівалентності буде зростати.

титруванні, наприклад, соляної кислоти розчином NaOH в розчині спочатку присутні іони H^+, які мають високу рухливість, в процесі титрування їхня концентрація зменшується і електрична провідність розчину падає. У точці еквівалентності електрична провідність розчину мінімальна. При додаванні надлишку NaOH в розчині з'являються вільні OH^- -іони, що мають високу рухливість, і електрична провідність розчину знову зростає. Висхідний ділянка кривої титрування при цьому буде мати менший кут нахилу внаслідок нижчої рухливості іонів OH^-.

Реакції комплексоутворення. Для кондуктометричного титрування катіонів як титрантів можуть бути використані розчини різних кислот і оксикислот (щавлевої, лимонної), комплексонів і інших лігандів. Найбільш практичне значення має кондуктометричне титрування катіонів двозаміщеною сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). При титруванні, наприклад, Fe^{3+} розчином ЕДТА (J^{4+}) протікає реакція:

$$Fe^{3+} + H_2J^{2-} = FeJ^- + 2H^+,$$

в результаті якої виділяються іони H^+ і зростає електрична провідність розчину. Після точки еквівалентності електрична провідність розчину падає, так як іони H^+, що виділилися, зв'язуються аніоном H_2J^{2-}:

$$H^+ + H_2J^{2-} = H_3J^-.$$

Крива такого титрування представлена на рисунку 3.2.

Дещо інший вигляд має крива титрування катіона в буферному розчині (рисунок 3.3). Іони H^+, що виділилися в цьому випадку, взаємодіють з протоно-акцепторним компонентом буферної системи і не дають такого помітного вкладу в провідність розчину. До точки еквівалентності електрична провідність розчину дещо збільшується, що пов'язано головним чином зі збільшенням концентрації іонів Na^+, що вводяться з титрантом, а після точки еквівалентності різко зростає, тому що збільшується концентрація титранту.

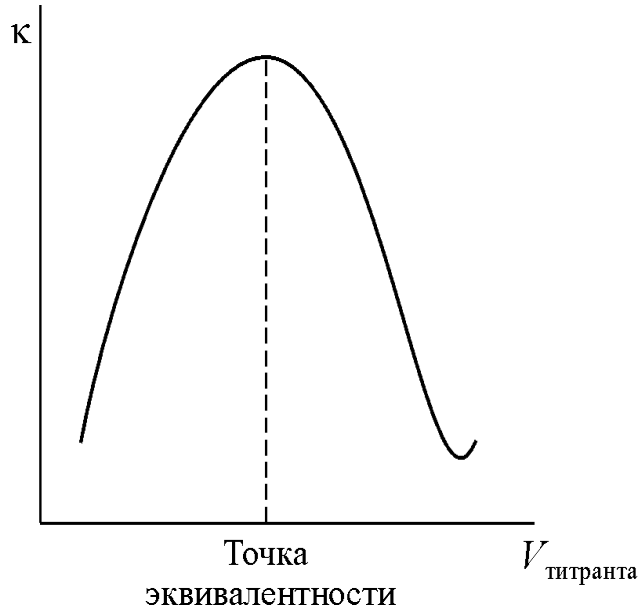


Рисунок 3.2 -
Крива кондуктометрического
титрування Fe^{3+} ЕДТА

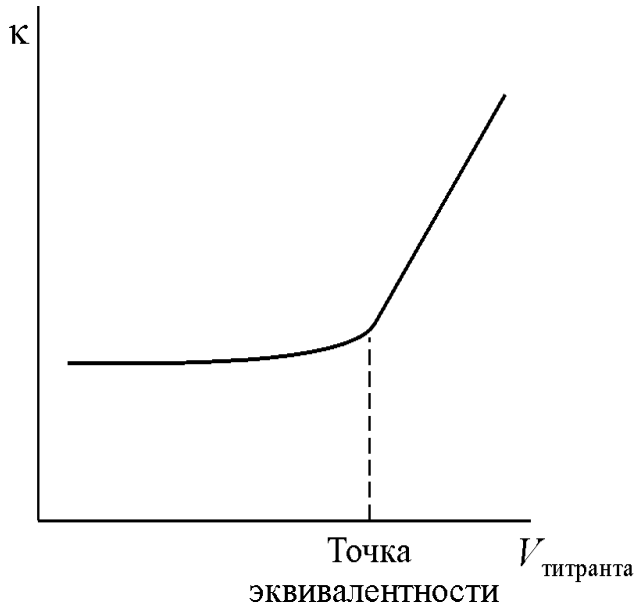


Рисунок 3.3 -
Крива кондуктометрического
титрування Ca^{2+} ЕДТА

Реакції окислення - відновлення. Окислювально-відновні реакції порівняно рідко використовуються в практиці кондуктометрического титрування. Можливості кондуктометрії кілька звужуються в зв'язку з тим, що реакцію титрування нерідко доводиться проводити в присутності великої кількості електролітів, в сильно кислому середовищі тощо.

У таких розчинах не завжди вдається з достатньою точністю визначити зміну електричної провідності, пов'язану з протіканням реакції титрування. Відомі обмеження накладає і те, що швидкість деяких реакцій окислення - відновлення не завжди достатньо висока при звичайній температурі.

Підвищення температури виявляється малоефективним, тому що стає вкрай необхідним термостатування комірки, а істотне збільшення термостатичної провідності розчину ускладнює встановлення точки еквівалентності.

Практичне застосування. При оцінці якості харчових продуктів кондуктометричний метод застосовується для визначення концентрацій окремих компонентів (вологи, жиру, амінокислот, пектинових і мінеральних речовин, алкалоїдів). З його допомогою можна контролювати якість молока, соків, напоїв, цукру, прянощів. Особливо широко використовуються кондуктометричні методи дистанційного визначення вологості і концентрації компонентів в ході технологічних процесів виробництва продуктів харчування.

Пряме вимірювання електричної провідності є найбільш ефективним методом контролю якості дистильованої води в лабораторіях, технічної води в так званих тонких хімічних або фармацевтичних виробництвах, в технології водоочищення і оцінці забруднення стічних вод, теплотехніки (живлення котлів) тощо.

Кондуктометричні датчики з успіхом застосовуються в автоматизованих системах контролю виробництва, в деяких галузях хімічної, текстильної, харчової промисловості та гідрометалургії і т.і. Розроблено методику кондуктометричного визначення малих кількостей вуглецю ($10^{-2}…10^{-3}$) в сталях і металах. Методика включає спалення зразка в струмі кисню, поглинання CO_2 розчином $Ba(OH)_2$ і вимір його електричної провідності.

Простота і висока надійність кондуктометричних вимірювань, можливість використання отриманих даних в автоматизованих схемах контролю і управління та інші переваги методу електричної провідності викликають великий інтерес до цього методу в теперішній час. Однак прямі кондуктометричні вимірювання дуже чутливі до впливу домішок, особливо домішок кислотно-основного характеру в зв'язку з різким розходженням рухливості іонів H^+ і OH^- в порівнянні з рухливістю інших іонів. Широку область застосування має кондуктометричне титрування. Сильні мінеральні кислоти у водному розчині ($HClO_4$, HCl, HNO_3 та ін.) титруються лугом при великих і досить малих концентраціях (10^{-4} *моль/дм*^{3}). Так само титруються сильні основи (NaOH, KOH та ін.) сильними кислотами. Легко титруються мурашина, оцтова та інші кислоти середньої сили. Криві кондуктометричного титрування ряду органічних кислот (бурштинової, адипінової та ін.) під час титрування слабкою основою мають більш різко виражений злам в точці еквівалентності, ніж криві титрування сильними основами. Ці кислоти титрують розчином аміаку, причому в реакцію вступають обидва протона. Слабкі основи можуть титрувати сильними і слабкими кислотами. Легко титруються, наприклад, етаноламіни розчинами оцтової кислоти. Практичне значення має кондуктометричне титрування солей амонію та інших слабких кислот (ацетатів, фенолятів і ін.) сильними кислотами. Амінокислоти (гліцин, аланін і ін.) титруються сильними основами.

Методом кондуктометричного титрування визначають багато катіонів і аніонів. Нітратами срібла титрують хлорид, бромід, йодид, ціанід, тіоціанат тощо.

Кондуктометричне титрування розчином ЕДТА застосовується для визначення Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} та інших катіонів. Катіони утворюють дуже стійкі комплекси, як, наприклад, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} і деякі інші, титруються в нейтральному або слабокислотному розчині. Деякі суміші катіонів можуть бути проаналізовані прямим кондуктометричним титруванням без попереднього хімічного поділу. Наприклад, іони Fe^{3+} можуть бути визначені в присутності Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+} та інших катіонів. Кондуктометричним титруванням можна визначити жорсткість води.

Широкі можливості для розвитку нових методів аналізу відкриває використання неводних розчинників. Високочастотне титрування проводять в крижаній воді, оцтовій кислоті, диметилформаміді, сумішах діоксан - вода, ацетон - вода, і інших змішаних розчинниках. У крижаній оцтовій кислоті методом високочастотного титрування можна визначати $HClO_4$ в присутності HNO_3 по взаємодії з розчином піридину, сульфатну кислоту можна титрувати в присутності 20-кратної кількості фосфатної кислоти, що становить практичний

інтерес у виробництві фосфатів. У крижаній оцтовій кислоті титрують також алкалоїди, антибіотики та інші препарати фармацевтичної промисловості.

Кондуктометрические методи характеризуються високою експресністю, простотою і доступністю вимірювальних приладів, зручністю роботи і достатньою точністю. Цінною особливістю кондуктометричних методів є можливість проведення автоматичного аналізу. Прямі кондуктометричні вимірювання мають похибку 1-2%, при дотриманні спеціальних умов вона знижується до 0,2%. Похибка кондуктометричного титрування без термостатування розчинів зазвичай оцінюється величиною приблизно в 2-3%. Особливе значення взагалі для кондуктометричних вимірювань має температура в зв'язку з досить великим температурним коефіцієнтом електричної провідності: зміна температури на 1 градус викликає зміну електричної провідності на 2-3%. Термостатування розчинів істотно збільшує точність методу. Основною перевагою методу високочастотного титрування є можливість аналізу будь-яких агресивних середовищ, тому що електроди з аналізованим розчином не стикаються. Електроди можна помістити, наприклад, з зовнішньої сторони трубопроводу, по яких протікає рідина, і отримувати таким чином інформацію про склад розчину в будь-який момент часу.

Методом високочастотного титрування з успіхом можуть бути проаналізовані різного роду мутні розчини, емульсії, забарвлені розчини тощо.

3.2 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ

Під загальною назвою **вольтамперометрыя** мають на увазі групу методів, що включають: класичну полярографію, інверсійну вольтамперометрію, вольтамперометрію зі швидким розгорненням, вольтамперометричне титрування і деякі інші методи.

Полярографія була вперше описана в 1922 р. чеським вченим Я. Гейровскім, за відкриття методу він був удостоєний Нобелівської премії. У 1929 р. їм же було запропоновано амперометричне титрування. Значний внесок в полярографію вніс радянський вчений А. Н. Фрумкін, який розробив основні теорії електродних процесів і подвійного електричного шару.

Розвиток полярографії і вольтамперометрії за останні 2-3 десятиліття призвів до виникнення нових методів і прийомів, спрямованих на зниження меж виявлення певних речовин та підвищення роздільної здатності методу. Створена велика серія автоматичних полярографів, що дозволяє визначити дуже малі кількості речовини. Обробка результатів аналізу полегшується можливістю поєднання приладів з ЕОМ.

3.2.1 Сутність вольтамперометричного аналізу

Вольтамперометрія - метод аналізу і фізико-хімічних досліджень, заснований на вивченні вольтамперограмм, тобто кривих залежності струму електрохімічної реакції комірки, що виникає в результаті окисно-відновних процесів на індикаторному електроді, від потенціалу його поляризації. Зазвичай

електрохімічна комірка містить досліджуваний розчин (або розплав), індикаторний і допоміжний електроди, за допомогою яких задають поляризуючу напругу від зовнішнього джерела. Як правило, допоміжний електрод не поляризується, тобто його потенціал практично не змінюється при проходженні струму через електрохімічну комірку, оскільки його площа у багато разів перевершує площу індикаторного електрода.

Для зняття вольтамперограмм спеціально приготовлений розчин, що містить аналізовану речовину, поміщають в електролітичну комірку з двома або трьома електродами. До електродів осередку підводять живлення від зовнішнього джерела. Якщо встановлювати різні значення напруги на комірці і вимірювати середній струм, що проходить через неї, то за цими даними можна побудувати статичну вольтамперну характеристику в прямокутній системі координат напруга - струм. Вона має особливу форму і називається вольтамперограммою (рисунок 3.4).

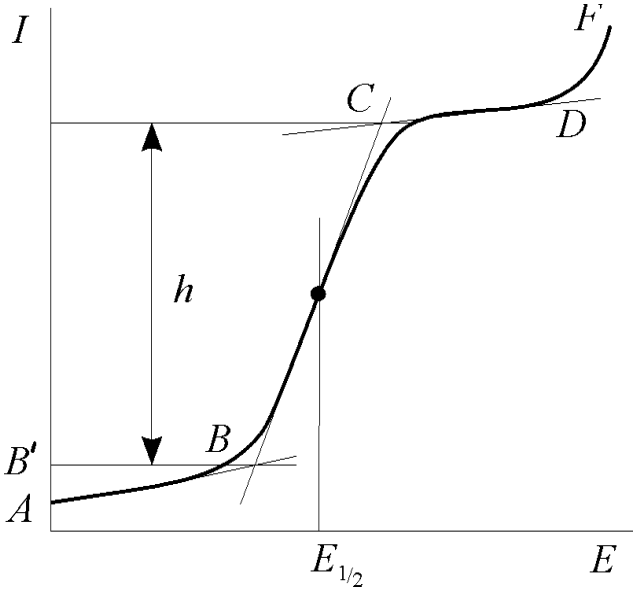


Рисунок 3.4 - Вольтамперограмма

Теоретично доведено і практично підтверджено, що вольтамперограмма містить в собі інформацію про кількість і природу речовини, що знаходиться в розчині. Встановлено, що висота піку струму на вольтамперограммі *h* (***висота напівхвилі***) пропорційна концентрації речовини і тому вона є мірою кількісного аналізу. Встановлено також, що потенціал, відповідний відрізку $E_{1/2}$ (***потенціал напівхвилі***), характеризує природу речовини. Цей потенціал називають потенціалом піку для аналізованої речовини. Потенціал піка не залежить від концентрації речовини, індикаторного електрода і для даного розчину визначається тільки природою речовини, що знаходиться в ньому. Тому потенціал піка є критерієм якісного аналізу. Якщо в розчині кілька речовин, що найчастіше буває на практиці, то вольтамперограмма має кілька піків, кожен з яких якісно і кількісно визначає відповідну речовину.

3.2.2 Електрохімічні основи вольтамперометрії

Одним з головних понять вольтамперометрического аналізу є ***дифузний струм***. Будь-який об'єм розчину характеризується різними концентраціями розчиненої речовини. Це означає, що в різних частинах середовища існують різні хімічні потенціали. В результаті починається рух частинок речовини з областей більшою концентрації в області меншій концентрації. Такий рух є дифузія, а струм, викликаний цим рухом, носить назву дифузійного струму. Залежно від виду індикаторного електрода (його поверхні) дифузія може бути лінійною і сферичною до електрода. Вище зазначалося, що полярографія заснована на окислювально-відновних реакціях, що протікають в приелектродній області. Загальний вигляд таких реакцій виглядає наступним чином:

$$Ox + n\bar{e} \leftrightarrow Red,$$

де *Ox, Red* – відповідно окислена та відновлена форми речовини, *n* – кількість електронів.

Інтенсивність реакції залежить від концентрації електрохімічно активної речовини (деполяризатора) і від кількості електронів, що беруть участь в реакції. Тому піки різних речовин можуть мати різну ширину і різну висоту піків при рівності концентрацій двох деполяризаторів з різною електрохімічної активністю. Струм відновлення або окислення визначуваної речовини при розгортці напруги поляризації (катодної - в напрямку негативних потенціалів поляризації або анодної - в напрямку позитивних потенціалів) спочатку має невелике значення, потім збільшується і в межі стабілізується на рівні, залежному від концентрації речовини в розчині. Поява ***граничного*** плато (***струму***) на полярограммі пояснюється тим, що при досягненні відповідного потенціалу індикаторного електрода струм перестає залежати від швидкості електрохімічної реакції і повністю визначається швидкістю підведення частинок визначуваної речовини з глибини розчину до поверхні електрода.

У полярографії цей перенос здійснюється за рахунок дифузії і в результаті постійного зміщення поверхні краплі щодо її центру. Таким чином, електрохімічні реакції визначених речовин проявляються на класичних полярограммах у вигляді полярографічних піків. Про природу реагуючої на електроді речовини судять за *потенціалом напівхвилі* $E_{1/2}$, тобто за потенціалом, при якому струм комірки досягає граничного струму $I_{гр}$, а про концентрацію цієї речовини судять за значенням $I_{гр}$, причому граничний струм оцінюється на полярограммі за пропорційною йому висотою хвилі *h*.

Метод класичної полярографії дозволяє визначати електрохімічно активні речовини в розчині при значних концентраціях (не менше 10^{-5} *M*). Це обмеження пов'язане з заважаючим впливом постійної складової ***ємнісного струму*** I_c - струму заряду подвійного електричного шару, утвореного на межі електрод - розчин в умовах класичної полярографії. Цей струм протікає постійно, так як поверхня електрода безперервно змінюється. Ємнісний струм нелінійно залежить від потенціалу електрода. На полярограммах з низькими

концентраціями в класичному режимі хвилі значно викривляються накладенням ємнісного струму і визначення їх висот може істотно ускладнюватися.

3.2.3 Прилади методу

Полярографічний аналіз проводять на спеціальних приладах - *полярографах*. Найпростіший полярограф (рисунок 3.5) складається з: полярографічної комірки - скляної посудини з досліджуваним розчином і двох ртутних електродів - катода у вигляді посудини з тонким капіляром, заповненим ртуттю, і анода у вигляді шару ртуті на дні комірки. З катода з певною постійною швидкістю витікають краплі ртуті. Діаметр вихідного отвору капіляра і діаметр судини комірки підбирають таким чином, щоб площа поверхні анода в кілька тисяч разів перевищувала площу поверхні краплі, що відривається від катода. У цьому випадку на поверхні краплі створюється висока щільність струму, що призводить до концентраційної поляризації і електролізу розчину. На аноді при тій же напрузі в ланцюзі щільність струму незначна і поляризації не спостерігається.

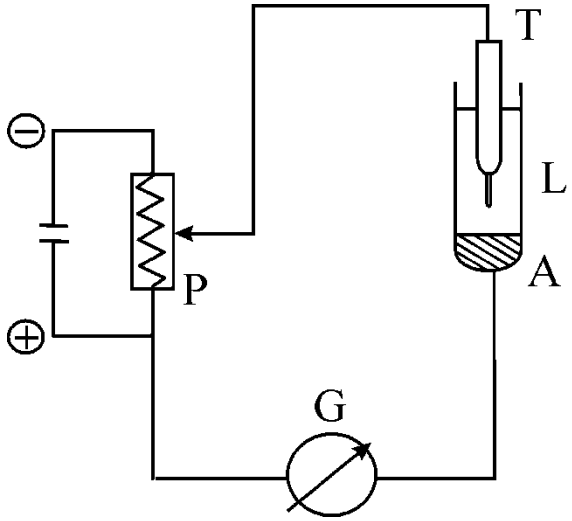


Рисунок 3.5 - Схема полярографічної установки**:**
P – потенціометр, G - гальванометр, T - ртутний крапельний електрод (катод), A - ртутний анод, L - аналізований розчин

В даний час для виконання полярографічного аналізу служать різноманітні вітчизняні та зарубіжні полярографи, наприклад, ПЛ-1, ПЛ-2, ПУ-1 і ін. Промислові полярографічні аналізатори-концентратоміри «Фаза-2», ІПК-1 використовують для контролю технологічних процесів. Для виробничих цілей використовують також осциллополярографи серії ЦЛА.

3.2.4 Амперометричне титрування

На полярографическую методі засновано *амперометричне титрування*. Для його проведення на осередок з розчином полярографично активної речовини подають потенціал, що дещо перевищує потенціал напівхвилі, і титрують речовину в комірці титрантом. При зменшенні концентрації речовини висота полярографічної хвилі також знижується. Титрування ведуть до настання перегину на кривій залежності струму від обсягу доданого титранту. Точка перегину відповідає точці еквівалентності (рисунок 3.6 (а)). Якщо речовина полярографічно неактивна, а титрант - активний, то крива титрування має вигляд, зображений на рисунку 3.6 (б). Спочатку струм не змінюється, так як титрант зв'язується речовиною, після точки еквівалентності струм зростає. Якщо полярографічно активні і речовина, і титрант, то залежність має вигляд, зображений на рисунку 3.6 (*в*).

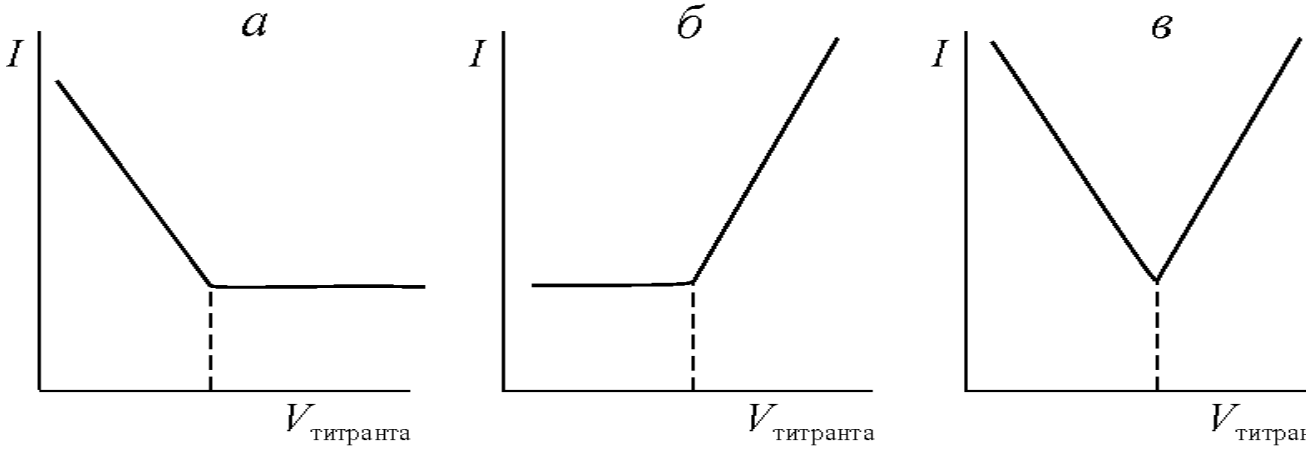


Рисунок 3.6 - Криві амперометричного титрування

3.2.5 Особливості методу

Широка різноманітність речовин для аналізу і різні їхні електрохімічні характеристики (чутливість, вид окислювально-відновного процесу, що відбувається на електроді) змушує застосовувати на практиці велику кількість режимів, що визначають універсальність методу. Класифікаційний поділ режимів можна здійснити, наприклад, по конструкції датчика, по роботі блоку поляризуючих напруг тощо. Так, якщо взяти конструкцію датчика, то за основу класифікації можна взяти вид індикаторного електрода. За цією ознакою розрізняють:

1. ***Ртутно-крапаючий електрод*** (РКЕ). Цей вимірювальний електрод являє собою капіляр, з якого відбувається природне капання ртуті. Він забезпечує найбільшу точність і достовірність отриманих даних за рахунок того, що при падінні ртутних крапель його поверхня кожен раз оновлюється.

2. ***Стаціонарний електрод.*** Ці вимірювальні електроди мають незмінну поверхню, мають меншу точність, ніж РКЕ, але за рахунок можливості

попереднього накопичення аналізованої речовини дозволяють різко підвищити чутливість визначення. Сучасні стаціонарні електроди можна розділити на:

2.1. статичний ртутний електрод;

2.2. тверді амальговані;

2.3. ртутно-графітові;

2.4. з інших твердих матеріалів (наприклад, платина, золото, срібло).

З точки зору всіх полярографічних пристроїв найбільш складним є робота з РКЕ, який привносить додаткові перешкоди у вигляді ємнісного струму від зростання поверхні і обриву краплі і можливістю появи додаткових перешкод при випадкових обривах краплі. Звідси, якщо в полярографії є можливість роботи з усіма типами індикаторних електродів, то визначальним є режим роботи з РКЕ з точки зору прийняття спеціальних заходів для обліку можливих перерахованих вище явищ. Через підвищення вимог до аналізу різних речовин, особливо матеріалів високої чистоти, були розроблені і введені в практику вольтамперометричного аналізу методи, що дозволяють визначати нижчі концентрації. Їх можна розділити на інструментальні та методичні.

До інструментальних відносяться:

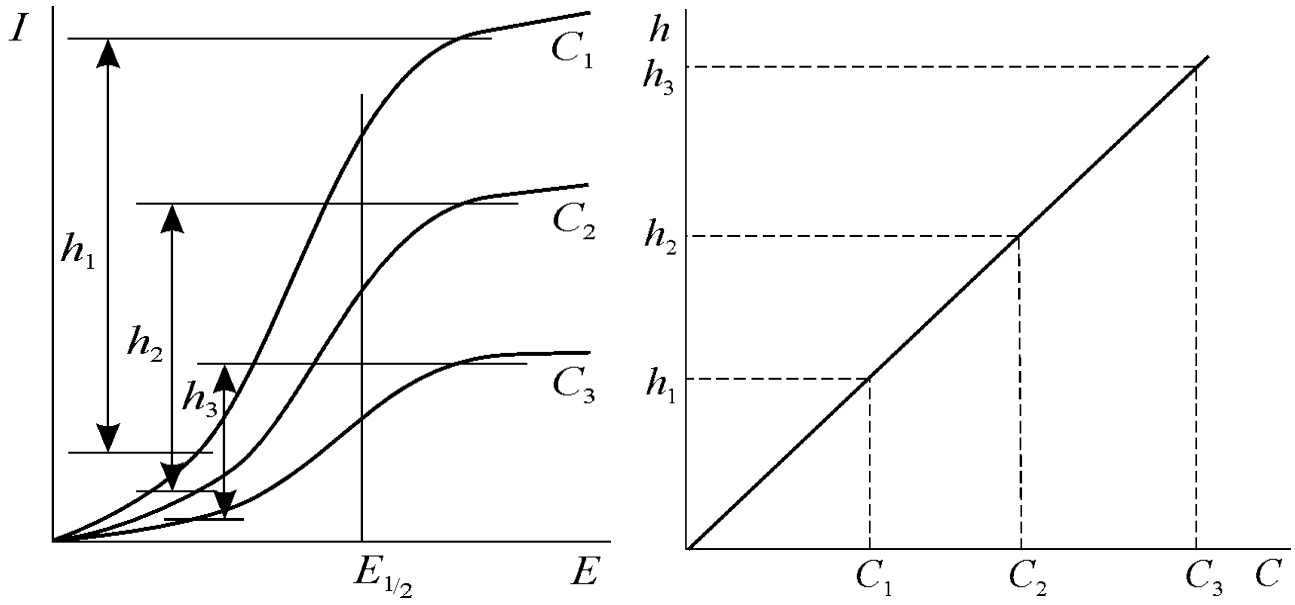
- *вольтамперометрія зі швидким розгорненням напруги.* Чутливість підвищується за рахунок високої швидкості процесу, реєстрації на одній краплі і електронного диференціювання сигналу дифузійного струму;
- *вольтамперометрія змінного струму.* Найбільш перспективний режим вольтамперометрії. Чутливість підвищується за рахунок накладення на напруги розгортки змінної напруги малої амплітуди і різної форми і реєстрації залежності перемінної складової струму комірки від постійної складової напруги поляризації. Форма змінних імпульсів може бути різною і використовується для боротьби з ємнісним струмом, що виникає при накладенні змінної напруги. Вольтамперограми змінного струму в разі, коли його величина лімітується тільки швидкістю дифузійної доставки речовини до поверхні електрода, тобто в разі оборотних електрохімічних реакцій, можуть мати форму першої та наступних похідних від класичної полярограми постійного струму.

Вольтамперометрія змінного струму перевершує інші інструментальні варіанти в частині роздільної здатності і можливості визначення неелектроактівних речовин. Вольтамперометрія змінного струму має явні переваги при дослідженні електродних процесів, що відбуваються в осередку через велику розмаїтість форм поляризуючої змінної напруги, а, отже, методів впливу на індикаторний електрод і результуючий дифузний струм. Так, вольтамперометрія змінного струму в порівнянні з класичною полярографією дозволяє підвищити чутливість визначення приблизно в 100 разів.

До нових методичних варіантів вольтамперометрії відносяться різні види *інверсійної вольтамперометрії* з попередніми електрохімічним, адсорбційним або хімічним накопиченням визначуваної речовини на поверхні або в об'ємі індикаторного електрода. Для цього варіанту характерна висока роздільна здатність і найнижчий рівень визначуваних концентрацій.

Визначення концентрації речовини в розчині є головною метою аналізу. Розрахунок концентрацій речовини в розчині можна проводити трьома основними методами:

- методом калібрувальних графіків, при якому бажана концентрація розраховується за графіком залежності дифузійного струму (або пропорційною йому величини - висоти полярографічної хвилі) від концентрації, отриманої реєстрацією розчинів відомої концентрації (рисунок 3.7);



а *б*

Рисунок 3.7 - Залежність висоти хвилі від концентрації (*а*)
та калібрувальний графік (*б*)

- методом стандартних добавок, при якому в розчин, що містить невідому концентрацію, вводять добавку відомої концентрації і по збільшенню піку судять про шукану концентрацію;

- методом стандартних розчинів, при якому концентрація визначається шляхом порівняння висот піків струму невідомої концентрації і відомого стандартного розчину.

Таким чином, вольтамперометричний аналіз - багатогранний метод дослідження, пов'язаний зі складними електрохімічними процесами в комірці, з великим різноманіттям методів і засобів впливу на комірку і, зокрема, на індикаторний електрод, що вимагає високої точності при реєстрації вольтамперограм і, особливо, при обробці результатів аналізу, математичному опису і програмної реалізації методів на різних його етапах.

3.2.6 Практичне застосування методу

Методи полярографічного аналізу широко використовують в аналітичній практиці для вивчення якісного і кількісного складу розчинів, процесів комплексоутворення, розчинення, осадження, адсорбції, окислювально-відновних процесів, будови складних органічних речовин і механізмів різних реакцій.

При оцінці якості харчових продуктів полярографія використовується для: якісного і кількісного визначення макро- і мікроелементів, різних органічних речовин (амінокислот, вітамінів, фенолів, карбонових кислот та ін.) в молоці і молочних продуктах, овочах, фруктах, м'ясі та м'ясних продуктах, алкогольних і безалкогольних напоях та інших продуктах; для контролю глибини окислювальних і гідролітичних процесів; денатураціоних змін білків.

3.3 КУЛОНОМЕТРІЯ

3.3.1 Сутність методу

Кулонометрія заснована на вимірі кількості електроенергії, що пройшов через розчин. Аналіз проводять в електролітичній комірці, в яку поміщають розчин речовини. При подачі на електроди комірки відповідного потенціалу відбувається електрохімічне відновлення або окислення речовини. Відповідно до законів електролізу (**законам Фарадея**) кількість речовини, що прореагувала на електроді, пропорційно кількості електроенергії, що пройшла через розчин:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \qquad (3.2)$$

де z – кількість електронів, що беруть участь у реакції; t – час, c; I – сила струму; F – число Фарадея; M – молекулярна маса речовини.

Основною умовою кулонометрії є перебіг електрохімічного процесу зі 100%-вим виходом по току, що означає рівність фактичної кількості речовини, що вступила у реакцію, його теоретичній кількості.

3.3.2 Пряма кулонометрія

Пряма кулонометрія заснована на використанні рівняння (1) і полягає в вимірі кількості електроенергії, що пройшла через розчин при проведенні електрохімічної реакції. Установка для кулонометрії (рисунок 3.8) складається з комірки з аналізованим розчином *1*, в яку поміщені електроди, кулонометра *5*, джерела постійного струму *4*, реостата *3* і вимірювального приладу (мікроамперметра) *2*. Струм, що проходить через осередок, надходить в кулоно-

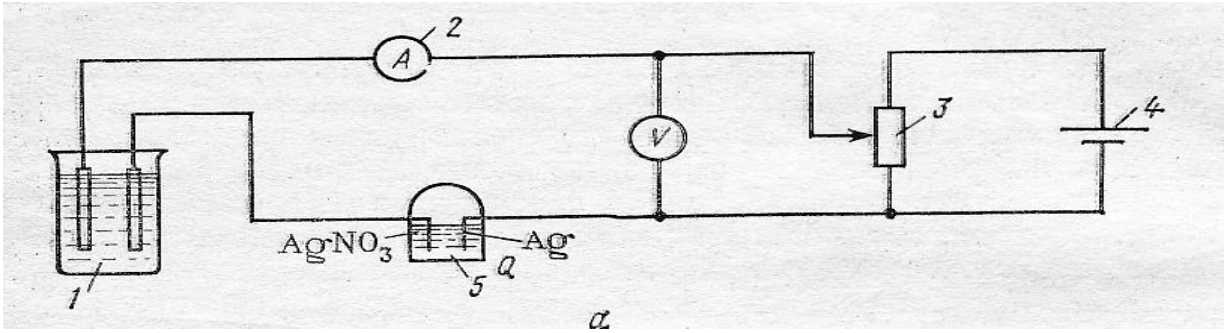


Рисунок 3.8 - Установка для кулонометричного титрування

метр і виробляє виділення на електроді металу з розчину його солі. Електрод промивають і зважують. По масі виділеного металу розраховують кількість електроенергії, яка пройшла через комірку.

3.3.3 Кулонометричне титрування

Кулонометричне титрування відрізняється від звичайного тим, що титрант утворюється в комірці з доданої в неї речовини. Цей процес називається ***регенерацією титранту.*** Наприклад, з доданого в комірку КІ при електрохімічній реакції генерується титрант I_2, який вступає у взаємодію з визначаємою речовиною. Так можна аналізувати навіть електрохімічно неактивні речовини, а також проводити реакції з використанням нестійких в звичайних умовах реагентів.

Залежно від реакції, а також від наявності відповідної апаратури кулонометричні вимірювання можна проводити при постійній силі струму - гальваностатична і амперостатична кулонометрія або при постійному потенціалі електрода, на якому відбувається процес - потенціостатична кулонометрія.

Для індикації точки еквівалентності застосовують або індикатори, або індикаторні електрохімічні ланцюги, для чого в розчин опускають додаткову пару електродів потенціометра. Криві титрування наведені на рисунок 3.9.

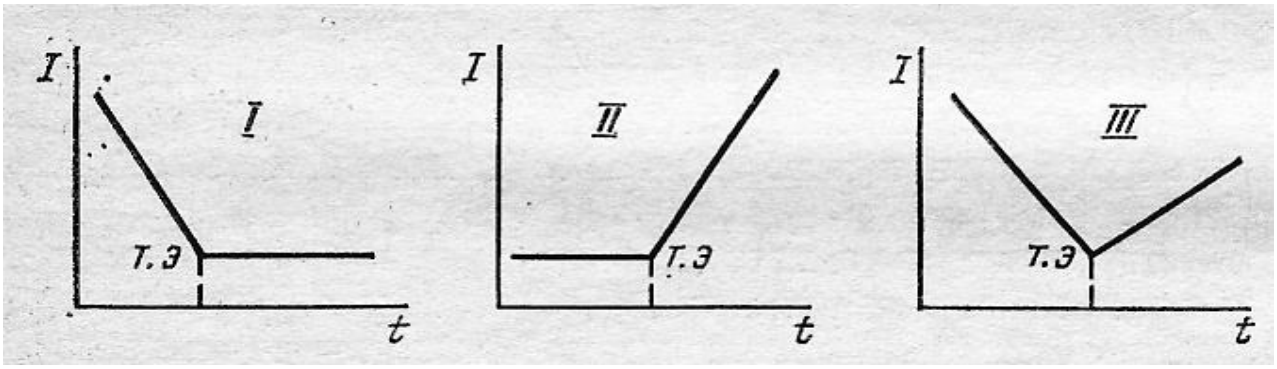


Рисунок 3.9 - Криві кулонометричного титрування

I – електрохімічно активна визначувана речовина

II – електрохімічно активний титрант

III – електрохімічно активні обидва реагента

Кулонометрія дозволяє визначати речовини, що не осідають на електродах або летких в атмосферу при електрохімічній реакції. Точність досягає 0,001%, чутливість до $1 \cdot 10^{-10}$ *г*, що дозволяє використовувати метод для визначення продуктів руйнування речовин і мікродомішок, наприклад, токсичних речовин, мікроелементів і ін. сполук.

3.4 *ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ*

3.4.1 Сутність методу

Потенціометричний метод заснований на вимірюванні потенціалів електродів, занурених у досліджуваний розчин. Експериментально вимірюють різницю потенціалів - **електрорушійну силу (ЕРС).** Різниця потенціалів вимірюється між *індикаторним електродом* - електродом, потенціал якого залежить від концентрації певних іонів в розчині, і *електродом порівняння* - електродом, потенціал якого не залежить від концентрації визначуваних іонів.
Для вимірювання ЕРС складають комірку з індикаторного напівелементу і напівелементу, що містить електрод порівняння, з'єднують їх електролітичним ключем і вимірюють різницю потенціалів між обома електродами (рисунок 3.10).

Рисунок 3.10 - Установка для потенціометричних вимірювань

На практиці зазвичай обидва електрода занурюють в розчин, що аналізується; іноді обидва елементи розміщують в одному корпусі. Електрод порівняння в цих випадках поміщають в скляний циліндр, заповнений розчином електроліту, який відділений від аналізованого розчину за допомогою діафрагми.

Щоб в процесі вимірювання не відбувалося електролізу, сила струму в ланцюзі повинна бути якомога менше. Для цього в зовнішній ланцюг включають великий опір. Напругу в ланцюзі вимірюють різними способами:

компенсаційним методом Поггендорфа, за допомогою лампових вольтметрів або напівпровідникових пристроїв (транзисторів).

3.4.2 Електроди, що використовуються в потенціометрії

Індикаторні електроди. У потенціометрії використовується два основних класи індикаторних електродів: електроно- і іонообмінні (іоноселективні).

Електронобмінні електроди - електроди, на міжфазних межах яких протікають реакції за участю електронів; їх виготовляють з інертних металів (платини, золота). Потенціал, що виникає на платиновому електроді, залежить від співвідношення окисленої і відновленої форм одного або декількох речовин в розчині. Класичними індикаторними електродами є:

- ***водневий електрод,*** являє собою електрод з платинованої платини, занурений в водний розчин з відомим pH і омивається струмом газоподібного водню при відомому парціальному тиску;
- ***хінгідроний електрод,*** являє собою насичений водний розчин хінгідрону, в який занурений допоміжний (інертний) електрод; використовується тільки в кислому і нейтральному середовищах.

Іонообмінні (іоноселективні) електроди - електроди, на міжфазних межах яких протікають іонообмінні реакції, містять чутливий елемент - мембрану, що розділяє внутрішні розчин і електрод і одночасно служить засобом електролітичного контакту із зовнішнім (досліджуваним) розчином. Мембрана має іонообмінні властивості. Незалежно від типу мембрани механізм дії іоноселективних електродів підпорядкований одним і тим же закономірностям, відмінність полягає в деталях механізму перенесення іонів через кордон розділу двох фаз і всередині мембрани. Якщо чутлива мембрана поміщена між двома розчинами, то через неї можуть переміщатися іони тільки певного типу в напрямку до розчину з меншою концентрацією рухомого іона. На поверхні мембрани виникає потенціал, при якому припиняється подальше переміщення іонів, і в результаті встановлюється динамічна рівновага.

Залежно від типу мембрани електроди бувають скляні, з твердою, рідкою, плівковою і іншими мембранами.

Скляний електрод мало чутливий по відношенню до окислювача і відновників, слабо поляризується, а значення потенціалу встановлюється швидко. Скляний електрод являє собою скляну трубку з кулястим розширенням на нижньому кільці, заповнену розчином з постійним pH, в який занурений допоміжний електрод (наприклад, хлорсрібний). У кулястої частини трубки скло має дуже малу товщину і може діяти як мембрана.

Електрод з рідкої мембраною має високу швидкість обміну, малий час встановлення рівноваги; діє за принципом скляного електрода. Рідка мембрана являє собою розчин електродно-активної речовини в органічному розчиннику, що не змішується з водою. Рівновага між загальними іонами в мембрані і розчині встановлюється за рахунок проникнення під дією капілярних сил розчинника у внутрішню частину електрода, в результаті чого здійснюється електричний контакт між внутрішнім і досліджуваним водними розчинами.

Електрод з твердої мембраною має мембрану з електропровідного матеріалу (кристали або пресований порошок). Зазвичай в процесі переносу заряду бере участь тільки один з іонів кристалічної решітки, що забезпечує високу виборчу здатність електрода. Перенесення заряду відбувається за рахунок дефектів кристалічної решітки відповідно до механізму, коли вакансії займаються вільними сусідніми іонами. Внутрішній розчин являє собою 0,1 *М* розчин KCl і 0,1 *М* розчин солі вимірюваного іона. Внутрішнім електродом служить хлорсрібний електрод.

Електрод з плівковою мембраною аналогічний по конструкції з електродом з твердої мембраною, тільки замість твердої мембрани в корпус електрода вклеєна плівкова (пластифікована) мембрана, в якій електродно-активне з'єднання введено в полімерну матрицю; в якості останньої найчастіше використовують полівінілхлорид. Усередині електрода знаходиться розчин порівняння. В якості внутрішнього електрода (струмовідвода) використовують хлорсрібний електрод. Внутрішній розчин являє собою 0,1 *М* розчин KCl і 0,1 *М* розчин солі вимірюваного іона.

Електроди порівняння. При вимірюванні ЕРС оборотних гальванічних елементів необхідний напівелемент, потенціал якого був би відомий, постійний і не залежав би від складу досліджуваного розчину. Електроди, що задовольняють цим вимогам, називають електродами порівняння. Електрод порівняння повинен бути досить простий у виготовленні і зберігати практично постійний і відтворений потенціал при проходженні невеликих струмів. Сталість потенціалу електрода порівняння досягається підтриманням во внутрішньому розчині, що контактує, постійної концентрації речовин, на які реагує електрод.

Найбільш поширений ***хлорсрібний електрод*** порівняння, який виготовляють шляхом нанесення AgCl на срібний дріт. Електрод занурюють в розчин KCl, який пов'язаний сольовим містком з досліджуваним розчином.

3.4.3 Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування проводять в тих випадках, коли хімічні індикатори використовувати не можна або за відсутності відповідного індикатора.

У потенціометричному титруванні як індикатор використовують електроди потенціометра, що занурені в розчин, який титрується. При цьому застосовуються електроди, чутливі до визначувальних іонів. У процесі титрування змінюється концентрація іонів, що реєструється на шкалі вимірювального приладу потенціометра. Записавши свідчення потенціометра в одиницях pH або *мВ*, будують графік їхньої залежності від обсягу титранту (криву титрування), визначають точку еквівалентності і обсяг титранту, витрачений на титрування.

Крива потенціометричного титрування має вигляд, аналогічний кривій титрування в титриметричному аналізі (рисунок 3.11 (а)). За кривою титрування визначають точку еквівалентності, яка знаходиться в середині скачка титрування. Для більшої точності визначення точки еквівалентності

застосовують диференціальні криві титрування (рисунок 3.11 (б)), які будують за обчисленими значеннями $\Delta E/\Delta V$ або $\Delta pH/\Delta V$. Величини ΔE або ΔpH визначають як різницю між показаннями приладу після додавання кожної порції титранту ΔV. Найбільше значення $\Delta pH/\Delta V$ набуває в точці еквівалентності. Диференціальний спосіб дозволяє досить чітко (в межах 0,05-0,1 $см^3$) виділити точку еквівалентності. Ще більш точно точку еквівалентності можна визначити методом Грана, за яким будують залежність $\Delta V/\Delta E$ (або $\Delta V/\Delta pH$) від обсягу титранту (рисунок 3.11 (в)). Точці еквівалентності відповідає значення $\Delta V/\Delta pH = 0$.

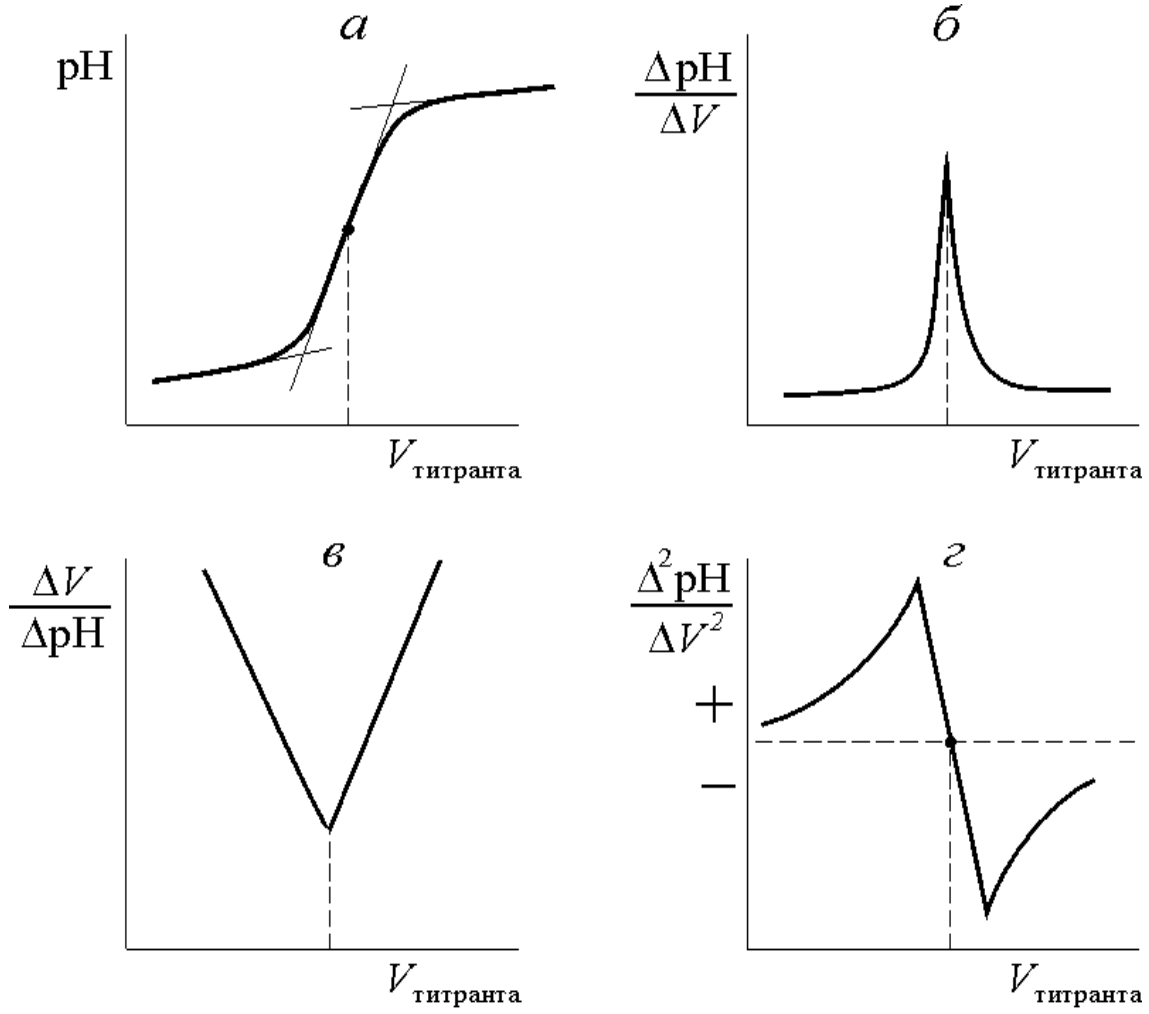


Рисунок 3.11 - Криві потенціометричного титрування

Крім графічних методів застосовують розрахунковий метод визначення точки еквівалентності потенціометричного титрування, заснований на отриманні другої похідної від $\Delta E/\Delta V$ або $\Delta pH/\Delta V$ (рисунок 3.11 (г)). У точці еквівалентності друга похідна змінює знак (з «+» на «-») і проходить через нульову лінію. Точка еквівалентності розраховується за формулою:

$$V = V_+ + (V_- - V_+) \cdot \frac{\Delta_+^2}{\Delta_+^2 + \Delta_-^2}, \qquad (3.3)$$

де V_+ – обсяг розчину титранту, менший еквівалентного; V_- – обсяг розчину титранту, більший еквівалентного; Δ^2_+ – друга похідна, отримана до точки еквівалентності; Δ^2_- – друга похідна, отримана після точки еквівалентності.

Потенціометричне титрування застосовують у всіх випадках титриметричного аналізу:

- при кислотно-основному титруванні використовують скляний електрод (індикаторний) і електрод порівняння;
- при осаджувальному титруванні як індикатор використовують електрод з металу, що складає з визначуваними іонами електродну пару;
- при комплексометричному титруванні як індикатор використовують різні електроди: платиновий електрод при наявності в розчині окислювально-відновної пари або металевий електрод, оборотний до іона визначуваного металу;
- при окислювально-відновному титруванні застосовують електрод порівняння і платиновий індикаторний електрод, чутливий до окисно-відновному пару.

3.4.4 Область застосування методу

Потенціометричним методом визначають вміст речовин в розчині, а також різні фізико-хімічні параметри, наприклад, окислювально-відновний потенціал і ін. Цим методом досліджують мутні і забарвлені розчини, в'язкі пасти, при цьому виключаються операції фільтрації і перегонки. Похибка вимірювання при прямому потенціометричному визначенні становить 2-10%, при проведенні потенціометричного титрування - не перевищує 1%.

При контролі якості харчових продуктів користуються прямою потенціометрією для визначення активної кислотності (pH) і потенціометричним титруванням для визначення загальної (титрованої) кислотності в забарвлених і мутних розчинах, коли не можна застосовувати інші методи титриметричного аналізу. Також потенціометрією можливо вимірювання концентрації різних іонів (Ag^+, Na^+, K^+, Cl^- та ін.) - такий спосіб проведення потенціометричних вимірювань називається іонометрія.

Питання для самоконтролю:

1. У чому полягає сутність електрохімічних методів аналізу? Які прилади використовують для проведення такого аналізу?
2. Як і за якою ознакою класифікують електрохімічні методи аналізу?
3. Дайте характеристику електродів, що використовуються в електрохімічному аналізі. Які вимоги висувають до електродів порівняння?
4. Поясніть сенс термінів «електропровідність» («провідність») і «молярна електропровідність». Покажіть за допомогою відповідних графіків, як за

зміною молярної провідності в залежності від концентрації розчину можна отримати відомості про відносний ступінь іонізації слабких і сильних електролітів.

5. У чому полягає сутність кондуктометричного титрування? Чим зумовлена наявність перегину на кривих кондуктометричного титрування в точці еквівалентності?
6. Як впливає на електропровідність: а) природа електроліту і розчинника; б) концентрація електроліту (слабкого, сильного); в) температура?
7. Як повинні виглядати криві кондуктометричного титрування: а) розчину оцтової кислоти гідроксидом калію; б) розчину хлориду амонію гідроксидом натрію; в) суспензії карбонату кальцію соляною кислотою? Поясніть хід кривих.
8. Чому не можна проводити вимірювання опору розчину, якщо електроди повністю занурені в розчин?
9. Опишіть, привівши відповідний графік, як здійснити кондуктометричне титрування будь-якого пофарбованого розчину гідроксиду натрію, якщо неможливо використовувати кислотно-основні індикатори.
10. Константа дисоціації оцтової кислоти при 25°*С* дорівнює $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Обчисліть pH розчину до і після додавання 1 *г* ацетату натрію до 150 $см^3$ 0,05 *М* розчину оцтової кислоти.
11. Як проводять кондуктометричне титрування сумішей речовин?
12. Опишіть, як за допомогою кондуктометрії контролюють якість молока; цукру?
13. Охарактеризуйте кулонометричний метод аналізу. В яких координатах будують криві кулонометричного титрування?
14. На чому грунтується кулонометричне визначення? Наведіть криві кулонометричного титрування і поясніть їхній вид.
15. Наведіть принципову схему установки для виконання кулонометричного аналізу.
16. Вкажіть переваги і недоліки кулонометричного методу аналізу.
17. Дайте визначення терміна «електродний потенціал» і поясніть причину виникнення різниці потенціалів між будь-яким металом і розчином однієї з його солей.
18. Якими способами попереджають протікання процесів електролізу аналізованих речовин в кондуктометрії і потенціометрії?
19. У чому полягає метод потенціометричного титрування? Які переваги даного методу у порівнянні з простим окислювально-відновним титруванням?
20. Розрахуйте, як змінюється потенціал окислювально-відновного електрода при потенціометричному титрування розчину хлориду заліза (III) з молярною концентрацією 0,2 *моль*/$дм^3$ розчином хлориду олова (II) тієї ж концентрації. Побудуйте криву титрування.
21. Чому перед вимірюванням pH потенціометр необхідно налаштувати на певну температуру?
22. Як експериментально визначається точка еквівалентності в потенціометричному титруванні? Намалюйте криву потенціометричного

титрування. Покажіть, як визначити точку еквівалентності по кривій титрування.

23. Наведіть рівняння Нернста і поясніть сенс величин, які входять до нього.
24. Які вимоги висуваються до реакцій, що використовуються в потенціометричному титруванні?
25. Наведіть принципову електричну схему установки для потенціометричних визначень (прямих і титриметричних).
26. Опишіть хід визначення загальної і активної кислотності харчових продуктів за допомогою потенціометрії.
27. Які електроди застосовуються в потенціометрії в якості індикаторних, а які - в якості електродів порівняння?
28. Опишіть принцип дії і пристрій іоноселективних електродів.
29. У чому полягає сутність вольтамперометричного методу аналізу?
30. Який струм називається дифузійним, граничним і ємнісним? Чим зумовлена наявність таких струмів при проведенні полярографічних аналізу?
31. Що таке «потенціал напівхвилі»? Як за вольтамперограмою визначити якісний і кількісний склад розчину?
32. На вольтамперограмі при певному значенні потенціалу електрода спостерігається різке збільшення сили струму, потім сила струму встановлюється постійною. Як називається цей струм? Чому він виникає?
33. Опишіть принцип дії та приведіть схему полярографа з ртутним електродом, що капає. В яких випадках полярографи з ртутними електродами непридатні для проведення аналізу? Які види електродів ще застосовують в полярографії?
34. Як здійснюється амперометричне титрування? Чим визначається форма кривої амперометричного титрування?
35. Охарактеризуйте методи визначення концентрації розчинів в вольтамперометрії.
36. Наведіть рівняння Ільковича і охарактеризуйте величини, що входять до нього.
37. Назвіть області застосування, переваги та недоліки методу амперометричного титрування.
38. Наведіть приклади застосування полярографічних визначень в харчовій промисловості для оцінки якості продуктів.

Лекція 4. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ

План

4.1. Паперова та тонкошарова хроматографія.
4.2. Газова хроматографія.
4.3. Капілярна хроматографія.
4.4. Рідинна хроматографія.
4.5. Іонообмінна хроматографія.
4.6. Гель-проникаюча хроматографія.
4.7. Застосування хроматографічних методів.

Список рекомендованої літератури: 9,12, 13, 14.

Одним з фізико-хімічних методів кількісного аналізу є хроматографія. Цей метод був запропонований в 1930р. російським вченим М.С. Цвєтом. Хроматографія є методом поділу складних сумішей, що складаються з близьких за властивостями речовин, на складові компоненти, які зберігаються без змін первинних властивостей. В основі методу лежать сорбційні процеси, що відбуваються при проходженні розчину речовин через колонку з шаром сорбенту. Таким чином, основою хроматографічного поділу є відмінність в сорбційній активності компонентів суміші по відношенню до даного сорбенту. Під ***сорбцією*** розуміють поглинання газів, парів або розчинених речовин рідкими або твердими сорбентами. Розрізняють 4 види сорбції:

- ***абсорбція*** - поглинання газів, парів всім обсягом твердого або рідкого сорбенту;
- ***адсорбція*** - поглинання речовини поверхнею твердого або рідкого сорбенту;
- ***хемосорбція*** - поглинання речовин рідким або твердим сорбентом з утворенням хімічних сполук;
- ***капілярна конденсація*** - утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту при поглинанні парів речовин.

Хроматографічні методи поділяються на групи в залежності від типу сорбційного процесу.

4.1 Паперова та тонкошарова хроматографія

Вона використовується для кількісного аналізу сумішей. Для цього на стартову лінію наносять у вигляді плями або смуги точний об'єм розчину проби відомої концентрації. Потім хроматографують і кількісно визначають речовини в отриманих плямах або смугах (рисунок 4.1 (а)). Використовують кілька способів визначення компонентів проби:

- по площі зон на хроматограмі;
- по вимірюванню фізико-хімічних властивостей зон на хроматограмі;
- екстрагуванням зони відповідним розчинником і аналізом екстракту.

Визначення *по площі зон* засноване на явищі насичення шару адсорбенту або паперу речовиною. Речовина розподіляється на хроматограмі на площі, пропорційної його масі. Залежність між масою речовини q і площею S на хроматограмах є логарифмічною (рисунок 4.1 (б)):

$$\sqrt{S} = a \lg q + b,$$

де a і b - коефіцієнти.

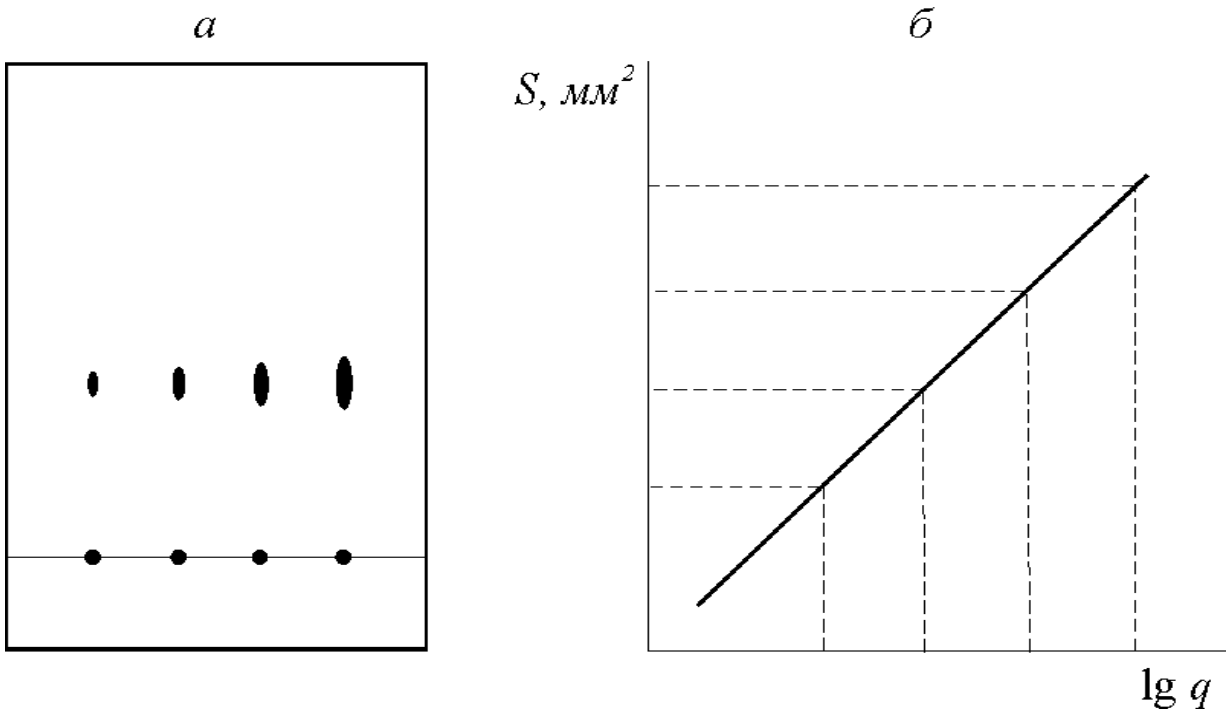


Рисунок 4.1 - Залежність площі плям на хроматограмі
від кількості речовини
а - хроматограма; *б* - калібрувальний графік

Ця залежність лінійна для кількостей речовини від 1 до 80-100 *мкг*. Крім площі використовують вимір ширини і довжини плями, добуток яких пропорційний логарифму кількості речовини в плямі.

Щоб уникнути помилок застосовують стандартні розчини, їх наносять на хроматограму, прагнучи отримати серію плям з різним вмістом стандарту. На цю ж хроматограму наносять певний обсяг проби. Хроматографують, підсушують, обробляють розчином реактиву, підсушують, вимірюють площу зон планіметром або за допомогою міліметрового паперу. Будують калібрувальний графік залежності площі зон від маси стандарту і за графіком визначають масу компонента в розчині проби. Помилка методу складає 5-10%.

Більш точним є *денситометричний метод*. У ньому проводять вимірювання оптичного поглинання виявленої хроматограми скануючим променем на десінтометрі. На ньому отримують піки, площа яких пропорційна вмісту речовини в плямі. Побудувавши за допомогою стандартів калібрувальний графік, вимірюють площу піку компонента і за графіком визначають його масу в пробі.

При застосуванні *способу екстрагування компонентів* на хроматограму наносять стандартний розчин і розчин проби. Проводять обробку хроматограми, детектуючи зону стандарту, вирізають частину хроматограми з зоною компонента проби і екстрагують його розчинником. Отриманий розчин аналізують інструментальним методом, що має високу чутливість.

Паперова та тонкошарова кількісна хроматографія має високу чутливість. Цим методом можна визначити 10-20 *мкг* речовини з точністю 5-7%.

4.2 Газова хроматографія

У цьому методі відбувається розподіл компонентів аналізованої суміші між газоподібної і твердої або рідкої фазами. В установці для газової хроматографії використовують твердий інертний пористий носій; ця рідка або тверда фаза нерухома. Рухомою фазою є газ-носій, в якому міститься аналізована проба. В якості *газу-носія* застосовують інертні гази, що не взаємодіють з парами речовин - азот, діоксид вуглецю, гелій, аргон, водень.

При проведенні аналізу в нагрітий до певної температури потік газу-носія вводять пробу, речовини якої випаровуються і разом з потоком газу надходять в термостатовану колонку з нерухомою фазою (адсорбентом). На виході з колонки суміш розділяється на індивідуальні речовини, що надходять з потоком газу на детектор. Схема газового хроматографа приведена на рисунку 4.2.

Детектор - найбільш відповідальний вузол газового хроматографа. Він реагує на зміну складу газу при його виході і передає ці дані до реєструючого приладу. Детектори бувають інтегральні і диференціальні. Сигнал інтегрального детектора пропорційний загальній масі речовини в потоці газу. При проходженні через детектор чистого газу-носія на стрічці записується горизонтальна лінія; коли через детектор проходить компонент суміші, перо самописця переміщається, викреслюючи ступені, висота яких пропорційна масі компонента. Робота диференціальних детекторів заснована на:

а) відмінності в теплопровідності визначених компонентів і рухомої фази - катарометр;

б) зміні електричної провідності при іонізації компонентів аналізованої суміші - іонізаційні детектори;

в) різниці щільності газу і проби - денситометричні детектори;

г) на вимірі поглинання в монохроматичному світлі - спектрофотометричні детектори.

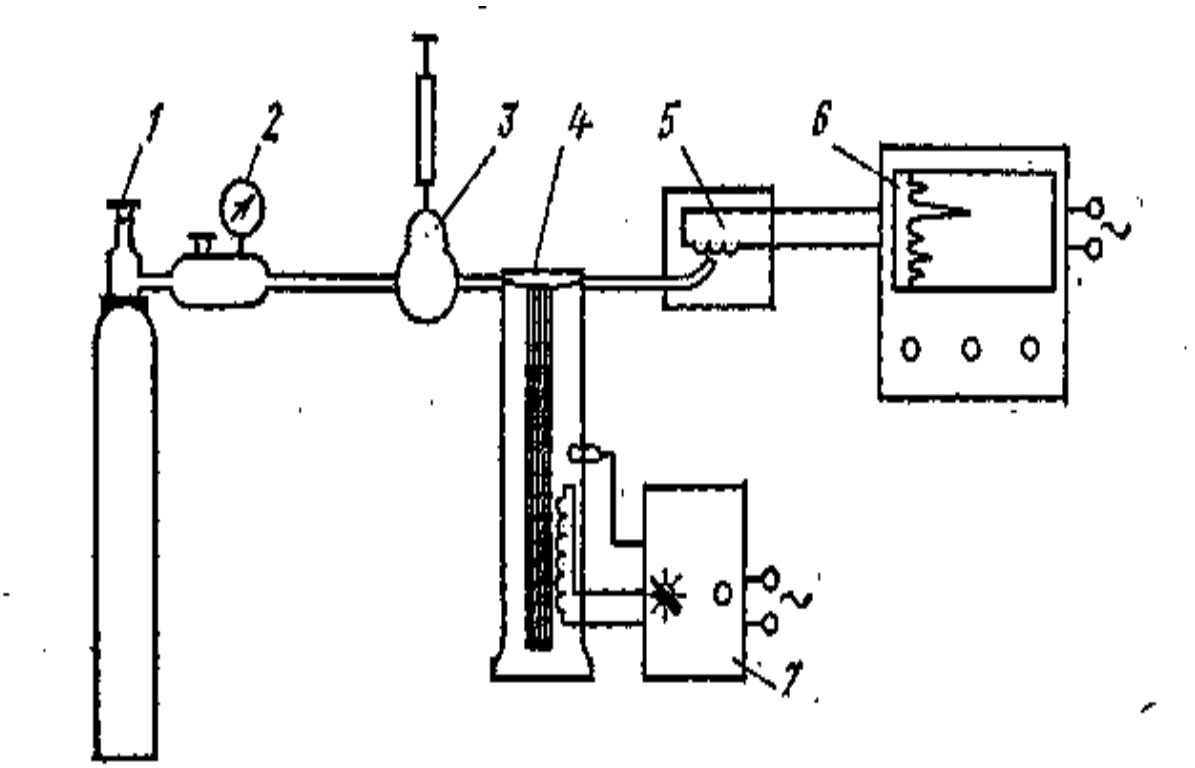


Рисунок 4.2 - Схема газового хроматографа
1 - джерело газу; 2 - регулятор потоку газу;
3 - дозуючий пристрій; 4 - термостатована колонка;
5 - детектор; 6 - самописець; 7 - блок нагріву колонки

Для вимірювання та запису імпульсів з детектора застосовують мілівольтметри і потенціометри. Реєструючи сигнал, отримують графік - хроматограму.

4.3 Капілярна хроматографія

Це різновид газової хроматографії. В якості хроматографуючої колонки використовують капіляри діаметром 0,05-1 *мм* і довжиною до 1000 *м*. Вони виконують функцію твердого носія, стінки їх покриті рідкою або твердою фазою. Велика довжина і малий діаметр забезпечують високу ефективність розділення сумішей речовин, велику швидкість поділу і високу чутливість.

Основними проблемами капілярної хроматографії є: виготовлення тонких капілярів великої довжини, нанесення на стінки капілярів тонкого шару рідкої або твердої фази. Капіляри роблять з міді, алюмінію, скла, пластику та ін. Нерухому фазу розчиняють в летучому розчиннику і пропускають невелику кількість розчину (пробу) через колонку, використовуючи тиск газу. Розчин змочує стінки капіляра, які після видалення розчинника струмом азоту покривають тонким шаром нерухомої рідкої фази, в якості якої застосовують висококиплячі вуглеводні - сквалан, октадецен, вазелінове масло і ін.

Детектуючі системи в капілярної хроматографії повинні мати високу чутливість (до 10^{-10} *г*), маленький обсяг робочої камери (10–20 *мм*^{3}) і спрацьовувати дуже швидко (0,1-0,01 *с*).

Найчастіше застосовують детектори полум'яно-іонізаційного і іонізаційного типу. Для реєстрації сигналу детектора використовують швидкісні самописці або осцилографи. Введення проб в хроматограф здійснюється мікродозаторами шприцевого типу об'ємом 1–2 *мм*^{3}.

Капілярна хроматографія має надзвичайно високу роздільну здатність, наприклад, за кілька хвилин можна розділити і кількісно визначити суміш ізомерних вуглеводнів з 15-20 з'єднань.

Найважливішим достоїнством капілярного хроматографа є малий обсяг газу, необхідний для здійснення процесу. Це дозволило успішно застосувати для детектування розділених речовин мас спектрометри. Розроблено суміщені аналізатори типу газовий хроматограф - мас-спектрометр (рисунок 4.3). У цих приладах газовий потік з хроматографа вводиться в спеціальний сепаратор, де за допомогою вакуумування видаляється газ-носій, а важкі молекули речовин надходять в камеру, іонізуються і піддаються мас-спектрометричному визначенню. Подібні прилади об'єднують з швидкодіючої електронно-обчислювальною машиною, яка проводить розрахунок кількості, визначення типу речовини і автоматичну видачу отриманих даних у вигляді бланка з надрукованими результатами.

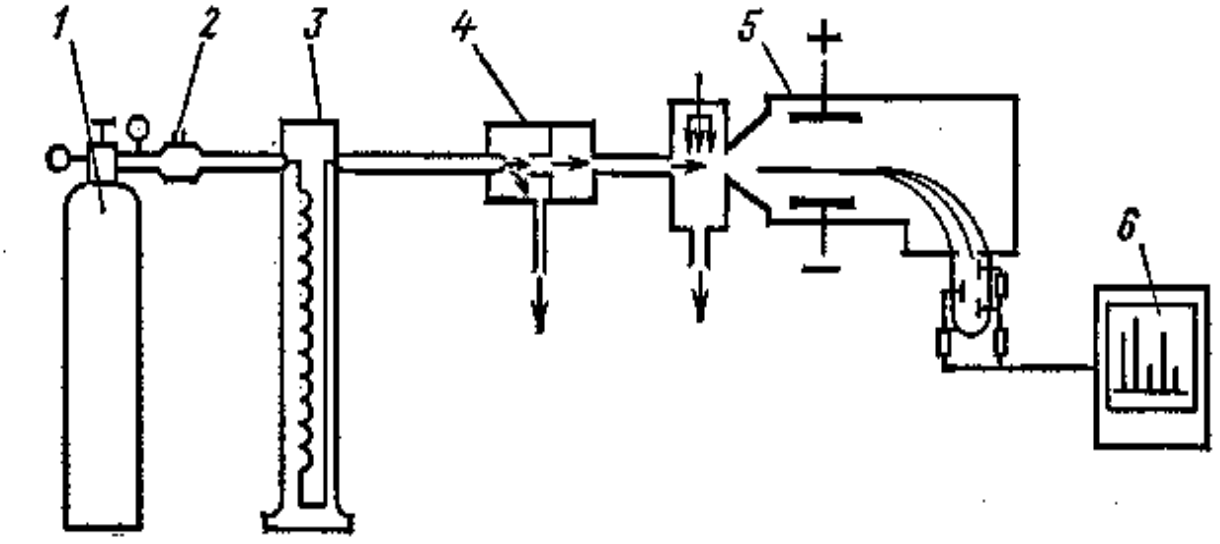


Рисунок 4.3 - **Схема хромато-мас-спектрометра**
1 - балон з газом; 2 - введення проби; 3 - хроматографічна колонка;
4 - форкамера; 5 - мас-спектрометр; 6 - самописець

4.4 Рідинна хроматографія

Рідинна хроматографія заснована на тих же принципах, що і газова, з тією лише різницею, що замість газу носія використовується потік рідини, яка не змішується з нерухомою фазою, що знаходиться в колонці. При введенні проби аналізованого матеріалу в потік рідкого носія в хроматографічній колонці відбуваються процеси перерозподілу речовин між рухомою і нерухомою фазами і суміш розділяється на індивідуальні сполуки. На детекторі реєструються піки, що відповідають індивідуальним речовинам. Рідинна хроматографія дозволяє аналізувати практично будь-які суміші речовин, розчинні в тому чи іншому розчиннику.

Прилади для рідинної хроматографії мають ряд конструктивних особливостей. Рідкий носій повинен подаватися в хроматограф під певним тиском внаслідок того, що хроматографічна колонка володіє високим опором потоку. Тому його подають за допомогою поршневих насосів або мембранних пристроїв, що працюють під тиском газу. Мембрана, що розділяє газ і рідку фазу, потрібна для попередження розчинення газу. Для введення проби застосовують двоканальні крани або мікрошприц. Колонки мають невеликий діаметр (2-6 *мм*), довжина колонок досягає 1 *м*. Їх виготовляють зі скла, нержавіючої сталі, тефлону. Як адсорбенти в рідину-твердої хроматографії використовують оксид алюмінію, силікагель, активоване вугілля, капрон, кизельгур і ін.

У рідину-рідинній хроматографії носії рідкої фази аналогічні носіям газової хроматографії, нерухома фаза не повинна змішуватися з рухомою, її наносять у вигляді розчину в летучому розчиннику, видаляючи останній струмом азоту, або змочують нею носій, яким набивають колонку. Рухливу фазу вводять в колонку і пропускають через неї для усунення неоднорідності шару носія.

Детектори рідинної хроматографії мають свої особливості. Для детектування використовують переломлення світлового променя, оптичне поглинання, електрохімічні властивості розчину речовини в рухомій фазі, або застосовують хімічне детектування, проводячи фотометричну реакцію з речовиною, або випаровують рідку фазу, і отриманий потік парів детектують методами, прийнятими в газовій хроматографії. Найбільшого поширення набули рефрактометричні (чутливість до $1 \cdot 10^{-4}$ одиниць показника заломлення), спектрофотометричні (чутливість $1 \cdot 10^{-2}$ одиниці поглинання), адсорбційно-термометричні, що використовують вимір теплоти адсорбції речовини (чутливість $1 \cdot 10^{-5}$ *моль*). Сигнал детектора реєструється далі самописцем. Крім зазначених типів детекторів застосовують колектори фракцій і отримані рідкі фракції аналізують відповідним методом.

Рідинна хроматографія - універсальний метод хімічного аналізу, він має високу чутливість, вибірковість і універсальність. Важливою особливістю методу (на відміну від газової хроматографії) є можливість проведення процесу при кімнатній температурі, що є цінним при дослідженні білків, амінокислот і інших нестійких з'єднань.

4.5 Іонообмінна хроматографія

В основі **іонообмінної хроматографії** лежить обмін іонами між іонообмінником і розчином. Іонообмінник має протівоіони - рухливі іони, здатні до обміну на інші аналогічно заряджені іони. Залежно від заряду обмінюваних іонів розрізняють катіоно- і аніонообмінникі (*катіоніти і аніоніти*).

Іонообмінники можуть бути мінерального і органічного походження. У катіонообмінниках іоногенними групами є сульфогрупи $–SO_3H$, що забезпечують сильнокислотні властивості іонообмінних смол. Слабкіше виражені кислотні властивості у катіонообменніків, що містять в якості іоногенних груп карбоксильную -COOH, фосфінову $–PO_3H_2$ і інші. Прикладом іонообмінників є сільноосновний АВ-17, що містить триметиламонієву групу, в якій група –OH може обмінюватися на інші аніони.

Іонний обмін протікає шляхом обміну катіонами або аніонами між іонообмінною смолою і розчином. Наприклад, катіонообмінники, що мають на поверхні групи $–SO_3H$, при реакції обміну внаслідок дисоціації виділяють протон і приєднують з розчину відповідний катіон:

$$\text{Матриця}\cdot n\text{SO}_3\text{H} + n\text{Kt}^+ \leftrightarrow \text{Матриця}\cdot n\text{SO}_3\text{Kt} + n\text{H}^+.$$

Процес іонного обміну є зворотнім. При обробці розчином HCl катіонообмінник відновлюється, віддаючи в розчин катіони і приєднуючи протони. При цьому відбувається перехід катіонообміннику в початкову робочу кислотну форму. Аналогічно аніонообмінник при обробці розчином NaOH перетворюється в основну форму, готову до роботи.

Іонообмінні смоли мають відповідне маркування: КУ - катіоніт універсальний, активна група $–SO_3H$; КБ - катіоніт буферний, активна група –COOH; КФ - катіоніт фосфіновокислий, активна група $–PO_3H_2$; АВ - аніоніт високоосновний; АН - аніоніт низькоосновний. Іноді застосовують позначення, що вказують хімічну основу іонообмінної смоли, наприклад ММГ - меланін, сечовина, гуанидин; СДВ - стирол, дівінілбензол; АЕ - амінетілцеллюлоза і ін. Іонообмінні смоли характеризуються *ємністю поглинання*, або питомою ємністю, що дорівнює кількості мілімолей іоногенних груп (або поглинутих іонів) на 1 *г* сухої смоли.

Процес іонного обміну (в нерухомій системі) може бути охарактеризований за допомогою закону діючих мас. Представивши реакцію іонного обміну в вигляді

$$\underset{C_1'}{\text{R–H}} + \underset{C_2}{\text{Na}^+} \leftrightarrow \underset{C_2'}{\text{R–Na}} + \underset{C_1}{\text{H}^+}$$

і позначивши через C_1' і C_2' рівноважні концентрації пов'язаних іонів, C_1 і C_2 - рівноважні концентрації іонів в розчині, можна отримати константу рівноваги реакції іонного обміну:

$$K = \frac{C_1 \cdot C_2^{'}}{C_2 \cdot C_1^{'}}$$

По константі можна визначити ступінь сорбіруємості іонів: якщо K = 1, сорбуємість іона, що витісняється, і іона витіснювача однакова, при K > 1 сорбуємість іона-витіснювача більше, при K < 1 сорбуємість іона, що витісняється, вище. Якщо рухома фаза рухається щодо іонообмінної смоли, рівновага стану між іонообмінником і розчином приймають характер складних залежностей виду

$$K = \frac{V \cdot C^z}{m^2 L \cdot S},$$

де V – об'єм витісняючого розчину; C – концентрація в розчині іонів, які витісняють; m – питома ємність іоніту; L – висота шару смоли в колоні; S – поперечний переріз колонки; z - заряд іона, що витісняється.

Різні катіони відрізняються величиною константи рівноваги, тому процес іонного обміну може бути використаний для поділу сумішей катіонів. Для цієї мети застосовують зазвичай *елюентний метод*, який передбачає промивання іонообмінної колонки з адсорбованими іонами розчином електроліту-витіснювача. Першими з колонки витісняються іони, що володіють мінімальною здатністю до сорбції, потім більш міцно сорбуємі іони. Фракції елюата на виході з колонки містять окремі види іонів. У елюентном методі в якості електроліту-витіснювача використовують речовини, що містять іони, що виділяються іоногенними групами смоли HCl для катіонообмінників, NaCl - для аніонообменніків, які витісняють Cl^- тощо). Після закінчення поділу в колонці залишається іоніт у вихідній формі, готовий до подальшої роботи. Різновидом елюентного є *витіснювальний метод*, в якому застосовують витісняючий розчин, що містить іони, який сорбується смолою краще, ніж іони поділюваної проби.

Іонообмінна хроматографія проводиться в колонках, які заповнюють ионообменной смолою, підданої набряканню. Зверху на шар в колонці наносять невелику кількість розчину проби, потім пропускають струм елюеніта. Для поділу іонів найчастіше використовують смоли КУ-2, АН-2, в якості розчинників, що елюіруються - розчини HCl у воді або спирто-водних сумішах.

На іонообмінної хроматографії заснований ряд методів кількісного визначення іонів. Через колонку з іонообмінної смолою пропускають розчин проби. При цьому внаслідок обміну на смолі сорбуються визначувані іони, в елюаті утворюються кислоти аніонів або гідроксиди (хлориди тощо) катіонів, наприклад:

$$R–H + MA \leftrightarrow RM + HA.$$

Потім або елюють сорбовані іони і проводять їхній аналіз, або аналізують елюат, визначаючи кислоти або гідроксиди, що містяться в ньому в еквівалентних кількостях.

4.6 Гель-проникаюча хроматографія

Гель-проникаюча хроматографія являє собою метод поділу молекул, заснований на відмінності їхніх розмірів. В якості нерухомої фази використовують частинки, що мають певні розміри пір. Рухомою фазою служать водні розчини або органічні елюенти. Молекули аналізованих речовин розподілені між нерухомим розчинником в порах сорбенту і розчинником, що протікає через шар нерухомої фази. Молекули, які мають розміри, що дозволяють їм проникати в пори сорбенту при русі вздовж колонки, частину часу втрачають на перебування в порах. Молекули, що мають розміри, що перевищують розмір пір, не проникають в сорбент і вимиваються з колонки зі швидкістю руху елюента. Молекули, які проникають в пори всіх розмірів, рухаються найбільш повільно. Зниження швидкості руху речовин вздовж колонки тим більше, чим в більшу кількість пір здатні дифундувати розподілювані частки.

Сорбенти, які використовуються в гель-проникаючої хроматографії:

- м'які гелі - нестійкі до тиску і при високих швидкостях руху елюента деформуються;
- напівтверді гелі - витримують високий тиск, їх можна використовувати спільно з органічними розчинниками;
- жорсткі гелі - скло або силікагелі, мають фіксовані розміри пір.

Даний метод використовують для визначення молекулярно-масового розподілу полімерів і знаходження радіусів частинок. Для цієї мети за допомогою стандартів будують градуювальні графіки залежності логарифму молекулярної маси від об'єму елюювання. Дуже широко метод використовується для виділення і очищення поліпептидів, білків і інших макромолекул.

4.7 Застосування хроматографічних методів

Хроматографія стала одним з чутливих методів дослідження, які відповідають сучасним вимогам. Відсутність дорогої і складної апаратури, простота методики роблять його доступним при різних дослідженнях в будь-яких умовах.

Основні задачі, які вирішує хроматографія:

- поділ складних сумішей на компоненти;
- поділ рослинних і тваринних пігментів;
- очищення речовин від домішок;
- концентрування речовин з сильно розбавлених розчинів;
- визначення ідентичності речовин (наприклад, речовин, відповідальних за формування смаку і запаху);
- визначення фальсифікації різних продуктів (винних виробів, соків та ін.);
- очищення солей елементів і їх вилучення з розбавлених розчинів,
- очищення води від мінеральних солей,
- визначення мікродомішок в харчових продуктах (пестицидів, алкалоїдів та ін.).

Питання для самоперевірки:

1. Дайте визначення терміну «хроматографія». Охарактеризуйте фізико-хімічні процеси, які лежать в основі хроматографічних визначень.
2. Охарактеризуйте основні особливості паперової та тонкошарової хроматографії.
3. Які способи визначення компонентів проби використовують у паперовій та тонкошарової хроматографії?
4. На якому явищі заснована визначення «по площі зон»? Який характер залежності між масою речовин і площею зони на хроматограмах? Опишіть хід проведення визначення.
5. У чому суть екстракційного методу визначення компонентів?
6. Охарактеризуйте основні особливості газової хроматографії.
7. З яких основних вузлів складається газовий хроматограф? Які функції детектора газового хроматографа?
8. Який принцип дії інтегрального і диференціального детекторів? Які пристрої застосовують для вимірювання і запису імпульсів з детектора?
9. Як називається графік, отриманий в результаті реєстрації сигналу газового хроматографа? Як за допомогою цього графіка проводять ідентифікацію речовин і кількісне визначення вмісту компонентів досліджуваної суміші?
10. Що використовується в якості хроматографічної колонки в капілярної хроматографії? Які вимоги висувають до детектуючих систем в капілярній хроматографії?
11. Охарактеризуйте принцип дії суміщених аналізаторів типу газовий хроматограф - мас-спектрометр.
12. На яких принципах поділу заснована рідинна хроматографія? Які особливості цього методу?
13. Які конструктивні особливості мають прилади для рідинної хроматографії? Охарактеризуйте детектори, використовувані в таких приладах.
14. Охарактеризуйте принцип здійснення поділу методом іонообмінної хроматографії.
15. Чим відрізняються між собою катіоно- і аніонообменнікі? Перерахуйте іоногенні групи в катіоніта і іонітах. Яке маркування мають іонообмінні смоли, як їх регенерують?
16. На чому заснована гель-проникаюча хроматографія? Які сорбенти використовують в даному методі аналізу? Для виділення яких молекул використовується даний метод?
17. Які основні завдання вирішують хроматографічні методи аналізу стосовно сфери харчових виробництв?

ЛЕКЦІЯ 5. ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ

План

5.1. Теоретичні основи методу
5.2. Термометрія
5.3. Термогравіметрія
5.4. Калориметрія
5.5. Термометричне титрування

Список рекомендованої літератури: 2, 3, 6, 12, 13, 14.

5.1 Теоретичні основи методу

Термічні методи аналізу засновані на вимірюванні температур фазових переходів і теплот хімічних реакцій. Ці методи базуються на положеннях і законах термодинаміки, основним з яких є твердження, що при протіканні будь-якого фізико-хімічного процесу змінюється вільна енергія системи G, а її зміни ΔG пов'язані з константою рівноваги хімічної реакції K, зі змінами ентальпії ΔH, ентропії ΔS і температурою T наступними співвідношеннями:

$$\Delta G = -RT \ln K, \tag{5.1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{5.2}$$

Зміни ентальпії реєструють або за тепловим ефектом реакції Q, або за змінами температури системи ΔT, оскільки обидві ці величини залежать від ентальпії:

$$Q = -\nu\Delta H, \tag{5.3}$$

$$Q = C\Delta T, \tag{5.4}$$

$$\Delta T = \frac{\Delta H \cdot \nu}{C}, \tag{5.5}$$

де C – ***теплоємність*** системи - кількість теплоти, яку необхідно передати системі, щоб нагріти її на 1 градус; ν - кількість речовини.

Оскільки в рівняння (5.3), (5.5) входить число молей продукту реакції, це дозволяє застосовувати термічні методи для аналітичних визначень.

За способом відліку розрізняють такі види термічного аналізу: *прямі*, в яких визначають значення температури або кількість теплоти, і *диференціальні*, засновані на вимірі різниці температур ΔT.

У термічному аналізі застосовують спеціальні прилади. Основною їхньої деталлю є датчик температур. Їм може бути звичайний термометр, термоопір, термопара, термоелемент. Датчик температур зазвичай під'єднують до реєструючого приладу типу автоматичного самописного потенціометра. Вимірювання проводять в приладах, що забезпечують нагрів або охолодження зразка або збереження кількості теплоти в системі (термопечі, калориметр,

тітровальна комірка і ін.). У ряді термічних методів вимірюють масу, для чого застосовують термоваги, що забезпечують зважування зразка при його нагріванні.

Термічні методи універсальні, і в цьому їхня перевага перед іншими фізико-хімічними методами, тому що будь-яка хімічна реакція супроводжується зміною енергії в системі; мають високу чутливість; з їх допомогою визначають чистоту речовин; проводять ідентифікацію речовин за температурними константами і їхніми змінами. Розрізняють декілька видів термічного аналізу.

5.2 Термометрія

Термометрія або **термічний аналіз** заснований на вимірюванні температури фазових переходів (плавлення, кристалізації, кипіння) речовин і їхніх сумішей. При нагріванні або охолодженні речовини

її температура змінюється безперервно, але в момент фазового переходу в деякому інтервалі настає сталість температур, пов'язане з поглинанням або виділенням теплоти при зміні фазового стану (рисунок 5.1). Постійна температура залишається стабільною до завершення фазового переходу і тільки після цього починає змінюватися далі. Температури фазових переходів є константами речовин і використовуються для визначення їхньої ідентичності.

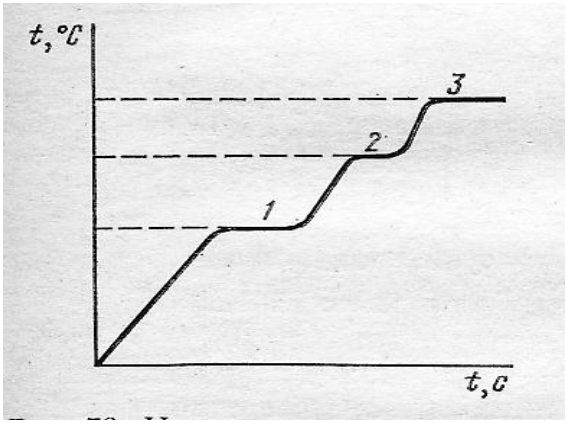


Рисунок 5.1 - Зміни температури в момент фазового переходу

Температуру плавлення ($T_{плав}$) визначають зазвичай капілярним методом, коли сухою речовиною набивають запаяний з одного боку капіляр довжиною не більше 10 *мм*; поміщають капіляр в спеціальний прилад, де він нагрівається; $T_{плав}$ вважається момент початку зміни речовини - плавлення, побуріння, спінювання. Точними температурами плавлення володіють тільки абсолютно чисті речовини.

Температура затвердіння ($T_{затв}$) визначається в приладі, що складається з пробірки, в яку поміщають речовину, термометр і мішалку. Весь прилад поміщають в стакан з охолоджувальною сумішшю (холодна вода, суміш льоду з сіллю). При зниженні температури відзначають момент утворення твердої фази.

Температуру кипіння ($T_{кип}$) зазвичай визначають методом перегонки: збирають установку для перегонки (рисунок 5.2), вносять в перегінну колбу 50 *мл* речовини, поміщають туди кілька капілярів для запобігання бурхливого закипання і нагрівають до початку кипіння. Термометр при цьому фіксує температуру парів речовини. Для більшої точності відлік $T_{кип}$ починають після відгону 10-15% речовини (відгін можливих домішок), завершують вимір після відгону 85-90% речовини.

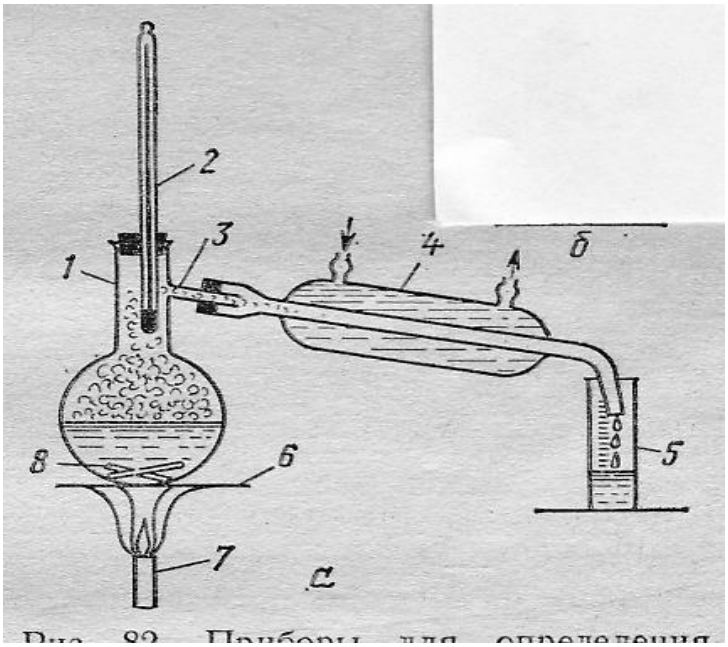


Рисунок 5.2 - Прилад для визначення температури кипіння

Визначення ідентичності речовин здійснюють виміром температурних констант фазових переходів змішаних проб речовини і зразка. Багато речовин, маючи однакові або близькі температури фазових переходів ($T_{ф.п.}$), відрізняються за своєю будовою. При $T_{ф.п.}$, фазові рівноваги зміняться: $T_{плав}$ суміші знизиться, а $T_{кип}$ підвищиться. Якщо при змішуванні зразка і речовини $T_{ф.п.}$ не змінюється, речовини вважаються ідентичними. Зміна температури фазового переходу свідчить про неідентичні речовин. На цьому ж принципі засновано виявлення домішок в речовинах, оскільки в присутності домішок $T_{плав}$ і $T_{кип}$ значно змінюються.

Термічний аналіз дозволяє визначати молекулярну масу речовин або по зниженню температури плавлення основи (***кріоскопія***), або по підвищенню її температури кипіння (***ебуліоскопія***). Відомо, що $T_{плав}$ системи знижується, а $T_{кип}$ підвищується пропорційно вмісту сторонньої речовини:

$$M = K \cdot m_{в\text{-}ва} \cdot 1000 / m_{р\text{-}теля} \Delta T_{затв}, \qquad (5.5)$$

$$M = E \cdot m_{в\text{-}ва} \cdot 1000 / m_{р\text{-}теля} \Delta T_{кип}, \qquad (5.5)$$

де K – кріоскопічна константа; E – ебуліоскопічна константа.

Описаний варіант методу термогравіметрії, коли вивчають відхилення від лінійності залежності температури від часу, відрізняється невисокою чутливістю. Для її підвищення використову-

ють диференційний спосіб реєстрації різниці температур між аналізованою речовиною і речовиною порівняння (***диференційний термічний аналіз***). У цьому випадку на термограмі спостерігаються чітко виражені максимуми (при екзотермічних процесах) або мінімуми (при ендотермічних процесах) (рисунок 5.3).

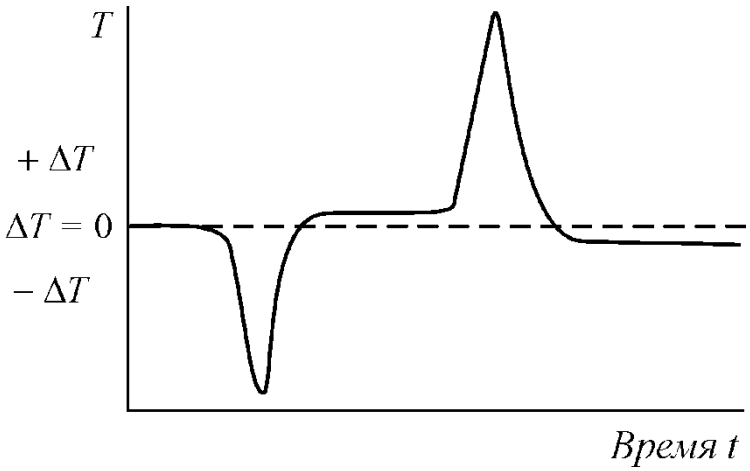


Рисунок 5.3 - Крива диференційного термічного анализу

Сучасні прилади *дериватографи* дозволяють комбінувати всі варіанти термічних вимірювань і реєструвати всі вимірювані величини на самописці при зміні температури.

5.3 Термогравіметрія

Термогравіметрія заснована на вимірі змін маси речовини при його нагріванні, що супроводжується його висушуванням, розкладанням. Ці процеси можуть йти в кілька стадій. Наприклад, при висушуванні спочатку віддаляється вільна, потім - більш міцно зв'язана волога; при подальшому нагріванні проходять процеси піролізу речовини. Кожен із зазначених процесів проходить при досягненні для даної речовини однієї постійної температури і супроводжується втратою маси. Хід термогравіметричної кривої представлений на рисунок 5.4.

Такі вимірювання проводяться за допомогою спеціальних термоваг. Аналіз дозволяє визначати складові частини речовин і домішки в них: термічні характеристики домішок відрізняються від характеристик речовини і на термогравіграмі з'являються відповідні зміни, якісно і кількісно пов'язані з властивостями домішки.

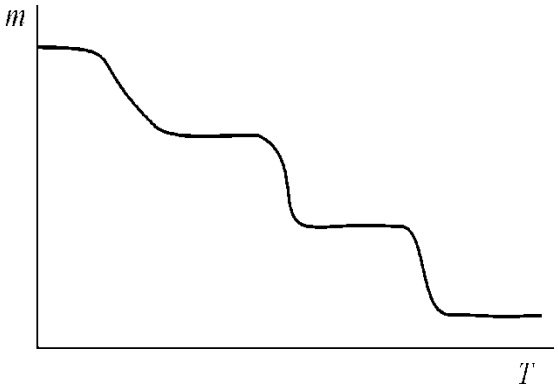


Рисунок 5.4 - Термогравіметрична крива

5.4 Калориметрія

Калориметрія або **ентальпіметрія** заснована на вимірі теплот хімічних реакцій. В момент фазових переходів або хімічних перетворень речовина поглинає або виділяє певну кількість теплоти, що реєструється чутливими термоелементами, поміщеними в зразок. Нагрівають одночасно досліджуваний зразок і стандартну речовина, вимірюючи або різницю теплових потоків між ними (***диференціальна скануюча калориметрія***), або різниця температур нагрівається зразка і стандарту, стійкого при нагріванні (***диференційний термічний аналіз***).

За допомогою калориметричного аналізу визначають *калорійність харчових продуктів* - теплоту згоряння речовини. Для цього використовується спеціальний прилад *калориметрична бомба* або *бомбовий калориметр* - міцний сосуд, що герметично закривається, оточений теплоізолюючої водяною сорочкою (рисунок 5.5). Зразок продукту відомої маси поміщається всередину бомби і спалюється за допомогою електричної іскри в атмосфері чистого кисню під тиском 25 *атм*. Енергія, що виділяється в результаті горіння продукту, передається водяній сорочці, що призводить до підвищення її температури. Знаючи зміну температури в камері і природу досліджуваної речовини (тобто її теплоємність), можна розрахувати тепловий ефект реакції згоряння речовини за формулою:

$$Q = [C_{\text{камеры}} + (m \cdot c_{\text{содержим}})]\Delta T. \qquad (5.6)$$

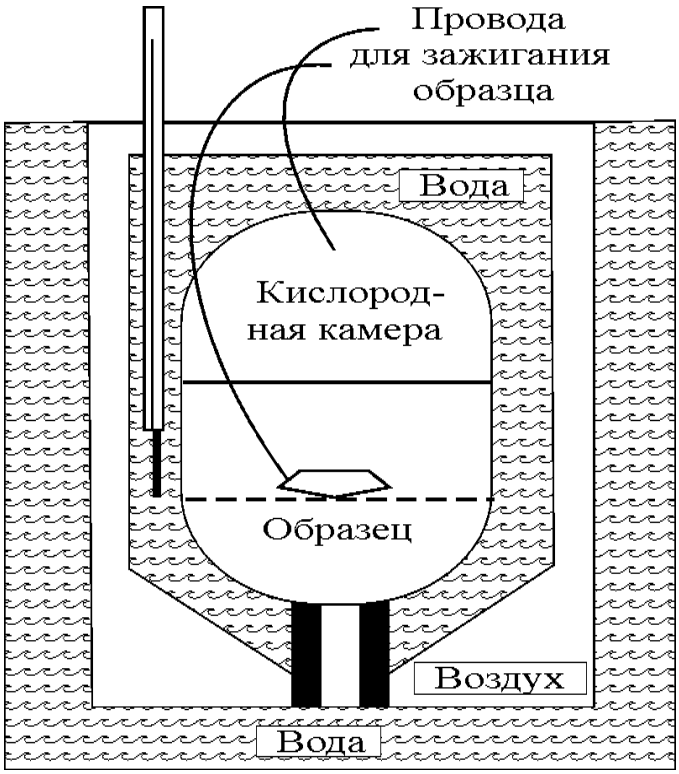


Рисунок 5.5 - Калориметрична бомба

5.5 Термометричне титрування

Термометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за результатами зміни температури титрованої суміші. Це універсальний метод, який не потребує індикаторів. Проводять титрування, вимірюючи температуру титрованої суміші. При титруванні між титрантом і визначуваною речовиною відбувається хімічна реакція, що супроводжується поглинанням або виділенням теплоти. В момент еквівалентності реакції температурні зміни в системі закінчуються. Тому, помістивши в титровану суміш чутливий датчик температури, можна зафіксувати момент еквівалентності по припиненню змін температури системи. Крива термометрического титрування представлена на рисунку 5.6.

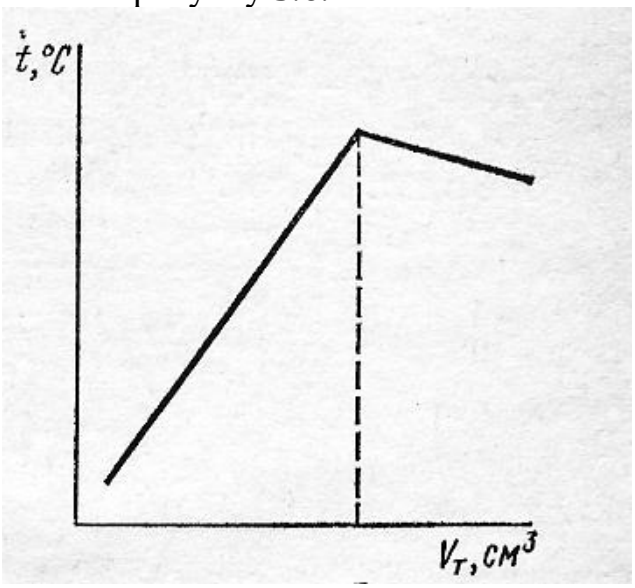


Рисунок 5.6 - Крива термометричного титрування

Питання для самоперевірки:

1. У чому сутність термічного методу аналізу?
2. Дайте визначення поняттям «парниковий ефект реакції», «ентальпія реакції».
3. Що називається фазовим переходом речовини? Яку інформацію про речовину дає вимір температур його фазових переходів?
4. Дайте класифікацію термічним методам аналізу, опишіть коротко їх сутність.
5. Які прилади застосовують для проведення термічного аналізу? Які параметри вимірюють за допомогою дериватографів?
6. У чому перевага термічних методів аналізу в порівнянні з іншими фізико-хімічними методами?
7. Опишіть методи вимірювання температури кипіння, плавлення і затвердіння речовини. Як визначають наявність домішок в речовині за зміною температур фазових переходів?
8. Як визначають молекулярну масу речовини методами кріоскопії і ебулліоскопії?

9. Що означає поняття «калорійність харчового продукту»? Як вимірюють калорійність продуктів за допомогою термічного аналізу? Опишіть пристрій калориметричної бомби.
10. Наведіть криву термометричного титрування. Як за допомогою даної кривої визначають концентрацію аналізованої речовини?

ЛЕКЦІЯ 6. РЕОЛОГІЧНІ (СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ) МЕТОДИ

План

6.1. Теоретичні основи методу
6.2. Метди вимірювання та вимірювальні пристрої реометрії

Список рекомендованої літератури: 2, 3, 4, 12, 13, 14.

Реологія - наука про перебіг і деформації, вивчає поведінку тіл при механічному їх навантаженні. Харчові продукти, в основному, являють собою дисперсні системи (суспензії, емульсії, порошки, піни і ін.). Реологічні властивості цих систем обумовлені їхньою структурою, тобто внутрішньою будовою і характером взаємодії складових систему фаз. Поэтому реологические свойства пищевых продуктов часто называют структурно-механическими.

Саме ці властивості, тому що вони є проявом хімічного складу, можуть дати найбільш повне уявлення про зміну факторів, безпосередньо пов'язаних з якістю. Завдяки цьому реологічні методи можуть бути використані для оцінки ефективності технологічних процесів і обладнання, оцінки якості напівфабрикатів і готової продукції.

6.1 Теоретичні основи методу

При дії зовнішнього навантаження в тілі виникають деформації і напруги, що є мірою сил внутрішньої взаємодії між елементами тіла, взаємозв'язок між якими описується за допомогою реологічних констант - різних структурно-механічних характеристик. По виду механічних навантажень і спричинених ними деформацій основні реологічні властивості класифікують наступним чином:

– *зсувні властивості*, які проявляються при впливі дотичних напружень;
– *компресійні властивості*, які проявляються при впливі нормальних напружень;
– *поверхневі властивості*, які проявляються при зсуві або відриві продукту від твердої поверхні.

Реологічні властивості описують такими *структурно-механічними характеристиками*: зсувні - коефіцієнтами динамічної (ньютонівської), ефективної і пластичної в'язкості, граничним напруженням зсуву, індексом течії та ін.; компресійні - модулями пружності і пластичності, різними характеристиками міцності і параметрами текстури; поверхневі - адгезійними і когезійний характеристиками і коефіцієнтами зовнішнього тертя.

Так як не завжди при певному виді деформації тіла одночасно виявляються всі його реологічні властивості, то для повної кількісної оцінки реологічних властивостей тіла необхідно застосовувати різні методи навантаження. Інструментальне визначення реологічних констант вимагає правильного вибору методів вимірювань і приладів (*реометрів*).

При вивченні структурно-механічних методів зазвичай досліджується розвиток в часі деформації, що виникає в тілі під дією зовнішнього навантаження. Ця деформація є мірою сил внутрішньої взаємодії між елементами тіла. Найбільш простий і зручний спосіб вивчення реологічних властивостей полягає в побудові кривих кінетики деформації - *реограм* (рисунок 6.1).

В момент докладання постійного навантаження в системі виникає пружна деформація ε_0 (ділянка *OA*), як миттєва реакція системи на зовнішній вплив. Після цього деформація наростає до певного граничного значення ε_m (*AB*), за яким з'являється усталене протікання. Після зняття навантаження зникає пружна деформація (*BC*) і відновлюється частково еластична дефор-

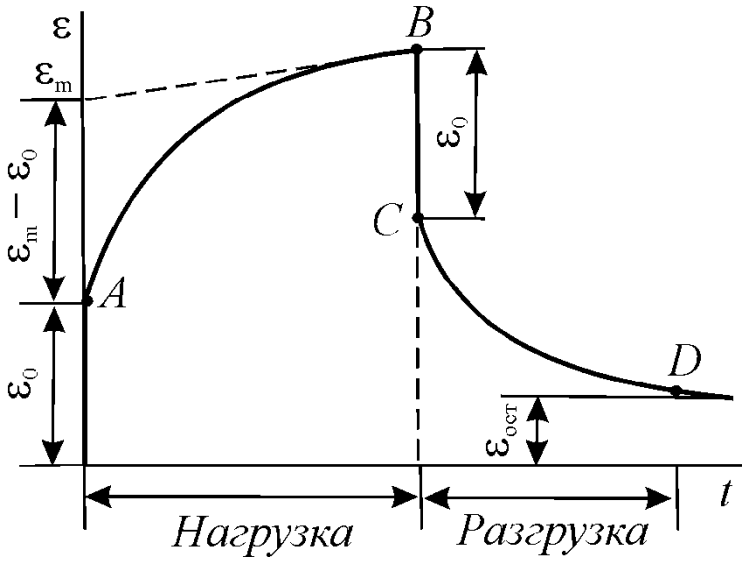


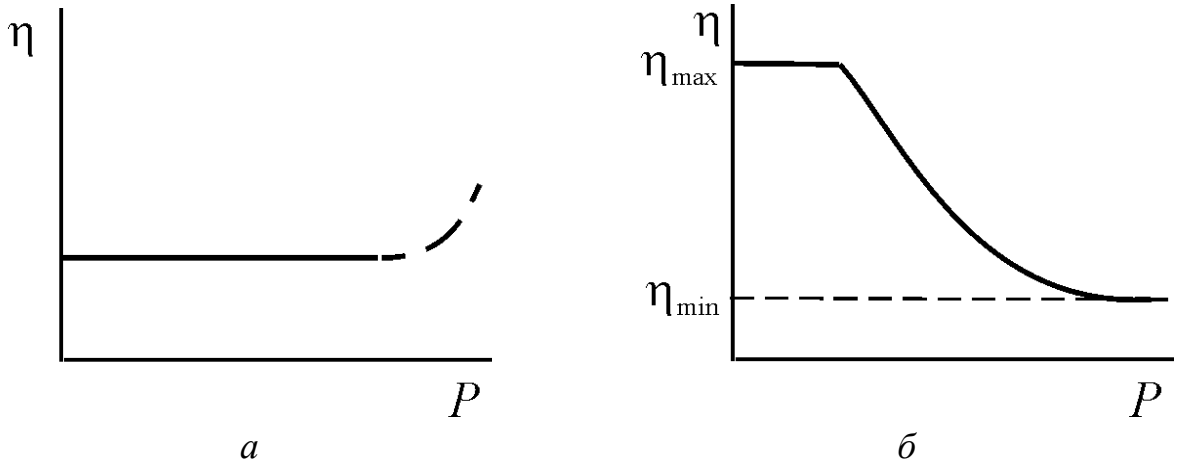
Рисунок 6.1 - Реограма повзучості

мація (*CD*), наближаючись асимптотично до кінцевого значенням залишкової деформації ($\varepsilon_{ост}$). Аналіз такої реограми дозволяє обчислювати деякі незалежні деформаційні характеристики системи, наприклад, модулі миттєвої пружності та еластичності, в'язкість, межі пружності, міцності та ін.

Найбільш важливими реологічними характеристиками харчових продуктів є в'язкість і щільність. Ці параметри тісно пов'язані з хімічним складом, концентрацією, температурою. Оскільки абсолютну щільність (масу одиниці об'єму продукту) виміряти важко, визначають ***відносну щільність*** - відношення маси продукту до маси води в одному і тому ж обсязі при одній температурі. За щільністю контролюється якість молочних продуктів, лікеро-горілчаних виробів, вина, соків, рослинних масел, жирів і ін. Для сипучих і дрібних за розміром продуктів використовується ***насипна*** (об'ємна) ***щільність***, тобто маса одиниці об'єму продукту при вільному укладанні (насипанні).

Найбільш чутливою реологічною характеристикою продуктів, яка несе в собі значну інформацію про стан продукту, є ***в'язкість*** - внутрішнє тертя між шарами рідини в ламінарному потоці. Всі однорідні рідини з невеликою в'язкістю підкоряються закону Ньютона, згідно з яким η не залежить від

прикладеної напруги зсуву (рисунок 6.2(а)). Однак течія багатьох харчових продуктів не підкоряється закону Ньютона: їх в'язкість залежить від напруги зсуву (рисунок 6.2. (б)); такі тіла називаються **аномально-в'язкими (неньютонівськими).**



а *б*

Рисунок 6.2 - Залежність в’язкості від напруги зсуву для нормальної (ньютонівської) рідини (*а*) та аномально-в’язкої (неньютонівської) рідини (*б*)

При малих напругах зсуву *P* внутрішня структура дисперсної системи руйнується і встигає повністю відновитися; в цій області в'язкість практично постійна і є в'язкістю практично незруйнованої структури. З ростом напруги зсуву процеси руйнування структури переважають над відновленням і в'язкість різко знижується; в цій області в'язкість залежить від діючої напруги. При дуже великих *P* структура системи повністю руйнується і в'язкість знову приймає постійне значення, але це вже в'язкість гранично зруйнованої структури, яка наближається до динамічної (ньютонівської) в'язкості.

Таким чином, течія реальних твердих тіл спостерігається після перевищення критичного напруги - межі текучості. При подальшому навантаженні досягається межа міцності, при перевищенні якого тверде тіло руйнується. Це явище спостерігається в таких процесах, як різання або дроблення, і тому має технологічне значення. Якщо руйнування відбувається без істотної зміни форми - говорять щодо крихкого руйнування; якщо руйнуванню передує значна зміна форми - говорять про в'язке руйнування.

Крім деформацій, під час реологічних дослідженнях можуть вимірюватися і інші величини: сила, напруга, швидкість деформації, час.

6.2 Методи вимірювання та вимірювальні пристрої реометрії

Для експериментального визначення реологічних властивостей товарів або текстурних показників консистенції існує безліч методів, які розрізняються залежно від сфери застосування (лабораторні та виробничі), виду вимірюваної величини (наприклад, реологічні характеристики продукту і показники його консистенції), принципам навантаження, ступеня автоматизації і ін.

Для практичного вибору методу вимірювання враховують необхідну кількість проб, точність і тривалість вимірювань та інші чинники, які залежать від конкретних конструктивних рішень вимірювального приладу.

Велика кількість реологічних методів вимірювань призначена для лабораторних досліджень. Крім лабораторних методів вимірювань для фундаментальних наукових досліджень реологічних характеристик матеріалів з високою точністю, для багаторазово повторюваних досліджень перевага віддається тим методам і приладам, які дозволяють провести вимірювання і обробку їхніх результатів швидко і з мінімальною залежністю від суб'єктивних факторів. Промисловістю ряду зарубіжних країн випускаються такі прилади, вимірювання на яких повністю автоматизовані за допомогою комп'ютера, що одночасно математично обробляє вихідні дані вимірювань відповідно до обраних моделей і рівнянь деформації і течії досліджуваних продуктів, а також комплексні реологічні лабораторії під назвою «автоматизоване робоче місце реолога».

Методи вимірювань в виробничому процесі вимагають використання здебільшого нескладних принципів одновимірного навантаження продукту (простий зсув, одновісне розтягнення-стиснення і т.п.), що охоплюють вимір конкретних показників консистенції або характерних величин, які пов'язані з вибраними реологічними властивостями.

Одномірна стаціонарна зсувна течія може бути реалізована при капілярній, плоскопаралельній, циліндричній і торсіонній течії. Вимірювання одновимірного зсуву лежить в основі принципу дії стандартних реометрів (таблиця 6.1).

Відомі реометри, принцип вимірювання яких заснований на течії Стокса навколо падаючих кульок (таблиця 6.2). Розрахунок швидкості зсуву для падаючих кульок у вузькій трубі надзвичайно складний, тому константи приладу визначають через калібрування за допомогою рідини з відомою в'язкістю.

Для кількісного визначення в'язкопружних характеристик використовують реометри, засновані на одновимірній осцилюючій зсувній течії (таблиця 6.3).

Таблиця 6.1 - **Реометри одновимірної зсувної течії**

Реометр	Вид течеї	Область застосування
1	2	3
Капілярний віскозиметр: постійного тиску змінного тиску високого тиску	Капілярна	 Для неньютонівських рідин при малих градієнтах зсуву Для неньютонівських рідин в технологічних процесах Для високов'язких і пластичних середовищ, а також при високих градієнтах зсуву
Віскозиметр з каналом у вигляді щілини широкої або кільцевої	Між паралельними площинами	Для неньютонівських рідин в технологічних процесах

1	2	3
Ротаційний віскозиметр: з співісними циліндрами з паралельними площинами: типу конус - площина типу сфера - сфера	 Циліндрична Куетта Торсійна Торсійна між конусом і пластиною Торсійна між кулею і сферичної оболонкою	 Для ньютонівських і неньютоновскіх рідин в якості лабораторних приладів Для ньютонівських і неньютоновскіх рідин при постійному градієнті зсуву в вимірювальному зазорі Для ньютонівських і неньютоновскіх рідин в якості лабораторних приладів

Таблиця 6.2 - Реометри течії Стокса

Реометр	Вид течії	Область застосування
Віскозиметр з падаючою кулькою і широкої трубкою (діаметр кульки у багато разів менше діаметра трубки)	За законом Стокса навколо кульки	Для прозорих ньютонівських рідин з використанням різних кульок
Віскозиметр з падаючою кулькою і вузькою трубкою	За модифікованим законом Стокса близько кульки в кільцевому зазорі	Для прозорих і напівпрозорих ньютонівських рідин
Віскозиметр з рухомим кулькою і вузькою трубкою	За модифікованим законом Стокса близько кульки в кільцевому зазорі	Для ньютонівських и неньютонівських рідин

Таблиця 6.3 - Реометри одновимірної осцілліруючої зсувної течії

Тип коливань	Робочі органи реометру	Область застосування
Вимушені обертальні з малою амплітудою і змінною частотою	Площина - площина, конус - площина, коаксіальні циліндри	Для кількісного визначення динамічних модулів і постійних часу в'язкопружних рідин
Вимушені за рахунок ексцентриситету осі обертання	Площина - площина, ексцентричні циліндри	Для кількісного визначення динамічних модулів і постійних часу в'язкопружних рідин
Вільні обертальні з початковими умовами	Площина - площина, конус - площина, коаксіальні циліндри	Для визначення реологічних характеристик в'язкопружних рідин
Вимушені через відносні відхилення осі обертання	Півсфера - напівсферична оболонка, конус - площина, циліндр - циліндр	Для кількісного визначення динамічних модулів і постійних часу в'язкопружних рідин

Для дослідження складних неньютонівських рідин застосовують методи (таблиця 6.4), які дають швидкі, відтворювані результати вимірювань. Такі методи набувають особливого значення при дослідженні продуктів або напівфабрикатів, реологічні властивості яких швидко змінюються внаслідок ферментативних, хімічних або фізіологічних процесів.

Таблиця 6.4 - Методи визначення консистенції і реологічних характеристик матеріалів на основі комплексного навантаження

Принцип навантаження	Вимірювана величина	Область застосування
1	2	3
Впровадження індентора певної форми і розмірів при заданому зусиллі і часу впровадження; типові форми інденторів - конус, куля, півсфера, циліндричний штифт, голка	Глибина впровадження після закінчення певного часу, глибина впровадження в рівноважному стані, кінетика впровадження протягом усього часу вимірювання	Для пластичних і пружно пластичних матеріалів - сир, сири, вершкове масло та ін. у статичному стані

1	2	3
Перемішування рідини при певних траєкторіях руху, геометрії судини, кількості і температурі матеріалу і певній частоті обертання	Обертаючий момент	Для рідких і в'язких суспензій, емульсій, піноподібних мас з малою межею плинності або при її відсутності - йогурт, кефір, сметана тощо
Коливальне навантаження з певною амплітудою і частотою	Загасання коливань, резонансна частота	Для в'язких розчинів або суспензій - джеми, конфітюри, йогурти та десерти з фруктовими наповнювачами і т.п.
Заміс в'язких мас в певному месильном пристрої при певних геометрії місильної камери, кількості і температурі матеріалу, частоті обертання	Обертаючий момент	Для вузьких і в'язкопластичних мас - морозиво, глазур, сирні вироби і т.д.
Екструдування пластичних мас через вузькі отвори певної геометрії при постійній швидкості екструзії і температурі	Тиск при певній швидкості екструзії; кількість екструдірованного матеріалу	Для пластичних і пружно пластичних мас в динамічному стані - ковбаси, ковбасний сир і т.п. в процесі формування
Розтікання в'язкої маси певної кількості і початкової форми при постійній температурі під дією сили тяжіння	Зменшення висоти, збільшення площі	Для малої кількості вузьких і в'язкопружних мас - морозиво, крем, пасти і т.п.

Питання для самоперевірки

1. Що таке реологія?
2. Для яких цілей використовують реологічні методи в харчовій промисловості?
3. Дайте класифікацію основних реологічних властивостей за видом механічних навантажень. Які характеристики використовують для опису цих властивостей?
4. Як називаються прилади, що застосовуються для інструментального визначення реологічних констант?

5. Опишіть принцип дії віскозиметрів. Які структурно-механічні властивості вимірюють за допомогою цих приладів? Властивості яких систем можна аналізувати за допомогою віскозиметрів?
6. Яке явище зазвичай використовується при вивченні структурно-механічних властивостей?
7. Як називаються криві кінетики деформації? Охарактеризуйте їх.
8. Назвіть найбільш важливі реологічні характеристики харчових продуктів.
9. Що розуміють під відносною щільністю продукту? Якість яких продуктів характеризують по відносній щільності?
10. Що розуміють під насипною щільністю продукту? Для визначення якості яких продуктів визначають насипну щільність?
11. Назвіть найбільш чутливу реологічну характеристику продуктів і поясніть фізичний зміст даного параметру.
12. Які тіла називаються нормально в'язкими, а які - аномально в'язкими?
13. Які відмінності залежності в'язкості від напруги зсуву для нормальної рідини і аномально-в'язкої рідини?
14. За яких технологічних процесах спостерігається руйнування тіла? Чим відрізняється крихке руйнування від в'язкого руйнування?
15. За якими ознаками відрізняються методи експериментального визначення реологічних властивостей товарів?
16. Що лежить в основі принципу дії стандартних реометрів?
17. На чому заснований принцип дії реометрів течії Стокса?
18. Які реометри використовують для кількісного визначення в'язко-пружних характеристик продуктів?
19. Які методи використовують для дослідження складних неньютонівських рідин?
20. Що таке консистенція? Які реологічні методи і прилади використовують для визначення консистенції харчових продуктів?
21. Які реометри використовують для кількісного визначення в'язкопружних характеристик продуктів?

ЛЕКЦІЯ 7. АНАЛІЗ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

План

7.1. Планування аналізу
7.2. Відбір проб
7.3. Підготовка проби до аналізу
7.4. Загальні методи, що використовують для аналізу харчових продуктів
7.5. Спеціальні методи, які застосовують для аналізу конкретних харчових продуктів

Список рекомендованої літератури: 2, 3, 4, 5, 10, 11.

7.1 Планування аналізу

Аналіз конкретного харчового продукту - досить складне завдання, що вимагає знань переваг і обмежень різних сучасних методів аналізу. Складність аналізу реальних об'єктів обумовлена їх багатокомпонентністтю. Вибираючи інструментальний методу аналізу для визначення хімічних сполук або елементів, які є компонентами харчових продуктів, і схему аналізу, необхідно визначити:

1. повний або частковий аналіз проводиться;
2. які компоненти визначаються (головні або сліди);
3. деструктивний аналіз чи ні (залежить від пробопідготовки);
4. яке число проб (разові або серійні визначення);
5. яка необхідна точність;
6. передбачувані витрати часу;
7. очікувану вартість аналізу.

Крім того, необхідно знати фізичні і хімічні властивості проби; оцінити, чи присутні заважають визначенню речовини. При низькому вмісті визначуваного компонента необхідно запобігти його втратам, пов'язаних з осадженням, звітрюванням і концентруванням; звести до мінімуму забруднення з реагентів.

Планування аналізу починають з вивчення літератури, присвяченої загальним питанням аналітичної хімії та аналізу об'єктів даного виду. Потім слід звернутися до довідників по визначенню даних елементів або сполук в періодичній літературі. На підставі вивченої літератури вибирають оптимальний метод аналізу. Масштаб застосовуваного методу визначається наявною в розпорядженні дослідника кількістю речовини:

макрометод - 0,5 - 100 *г* проби;
напівмікрометодом - 0,01 - 0,5 *г*;
мікрометод - 10^{-3} – 10^{-2} *г*;
ультрамікрометод - 10^{-3} *г*.

Чутливість методу визначається межами виявлення, тобто мінімальною кількістю речовини, яка може бути виявлена з досить високим ступенем достовірності.

7.2 Відбір проб

Отримання достовірних і точних результатів при аналізі багато в чому залежить від правильної підготовки матеріалу до аналізу. Перед аналізом проводять відбір проб відповідно до державних стандартів на даний вид продукції. *Проба* - певна кількість нештучной продукції, відібрана для аналізу. Стандартом передбачено взяття точкової і об'єднаної проби. *Точкова проба* - проба, взята одночасно з певної частини нештучной продукції (з цистерни, фляги, брикету та ін.). *Об'єднана проба* - проба, складена з серії точкових проб, поміщених в одну ємність.

Відбір проби - вихідна стадія будь-якого аналізу, яка істотно впливає на результат визначення. Помилки, допущені в процесі пробовідбіру, не в змозі

виправити найбільш кваліфікований аналітик. Пробовідбір в аналізі харчових продуктів повинен відповідати наступним вимогам:

– програма відбору повинна відповідати меті аналізу і передбачати вибірковий або узагальнений підхід;
– обсяг проби повинен бути представницьким (проба повинна відображати склад всього аналізованого зразка, а не його частини);
– процедура відбору проби (і її зберігання) повинна виключати можливість забруднення її обумовленими компонентами, або їхньої втрати.

Перед аналізом завжди необхідно провести стадію підготовки.

7.3 Підготовка проби до аналізу

Підготовка проби в аналітичному аналізі - найбільш тривала стадія, тому що вона зазвичай є багатоопераційною. При підготовці зразка необхідно зберегти нативні властивості продукту, не допустити втрат (наприклад, вологи), руйнування або зміни сполук, що входять до складу продукту, а також потрапляння сторонніх компонентів. Матеріал проби повинен бути однорідним, для чого пробу продукту ретельно перемішують. Чим тонше подрібнення, тим вище однорідність і точніше результати аналізу.

Найбільша частка витрат припадає на дві групи операцій: переведення проби розкладанням або розчиненням в форму, зручну для аналізу, і концентрування окремих компонентів. У свою чергу, одним з найбільш складних і трудомістких процесів підготовки зразка до аналізу є розкладання органічної матриці, що становить основу харчової сировини, напівфабрикатів і готових продуктів.

7.3.1 Розкладання органічної матриці

Необхідність цієї операції зумовлена тим, що переважна більшість сучасних інструментальних методів орієнтована на аналіз розчинів.

Крім того, органічні сполуки сильно впливають на процеси атомізації, збудження і, отже, на величини аналітичних сигналів, визначуваних елементами.

Одна з основних особливостей харчових продуктів - наявність в їхньому складі специфічних сполук органічної природи. Крім того, різні харчові продукти мають свою власну матрицю і характеризуються різними співвідношеннями макро- і мікроелементів, а також складних речовин, що ускладнює розробку уніфікованих методів і вибір зразків для комбінування. Істотним успіхом у розвитку мікроелементного аналізу харчових продуктів є створення стандартних зразків складу, що дозволяють контролювати достовірність одержуваної аналітичної інформації.

У більшості випадків для розкладання органічної матриці аналізованої проби використовують два основних способи:

1) високотемпературне сухе озолення з наступним розчиненням залишків в мінеральних кислотах;

2) вологе озолення в концентрованих мінеральних кислотах;

Одночасно в процесі озоления зразків вирішується інше завдання: отримання проб в рідкому вигляді, придатному для аналізу різними методами.

Вибір методу розкладання органічної матриці залежить від природи визначених елементів і аналітичної проби. При цьому вирішальне значення мають летючість визначуваних елементів і хімічний склад органічної матриці проби, наприклад, жири окислюються набагато важче, ніж вуглеводи.

Сухе озолення - це високотемпературне окислення проби при визначенні нелетких елементів - Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Mo, V, Cr. Зазвичай проба сировини або продукту спалюється в електропечі в контрольованому інтервалі температур $400–800^0C$, частіше $450–500^0C$. Температура спалювання впливає на втрати аналізованих елементів. Час озоления пов'язаний з температурним режимом і становить 4-16 годин. Залишок після спалювання розкладають кислотами.

Спалювання у відкритому посуді в слабкому потоці повітря - найбільш поширений спосіб озолення органічної матриці зразків біологічних об'єктів. Метод дозволяє обробляти досить велика кількість проби (0,5-10 *г*) при визначенні нелетких елементів з низьким їхнім вмістом. Оптимальна температура озолення в даному випадку зазвичай близько 550^0C. Озолення при 450^0C і нижче призводить до неповного згоряння речовин, а при температурах вище 650^0C може привести до втрати ряду елементів у вигляді металоорганічних сполук.

Досить поширений спосіб сухого озолення з добавками. Добавки - окислювачі (азотна кислота і її солі) - прискорюють процес озолення.

Вологе озолення органічної матриці - найбільш поширена операція пробопідготовки при аналізі біологічних об'єктів. Перевагою цього методу є висока швидкість окислення і більш повне вилучення металів. Для мокрої мінералізації органічних і біологічних матеріалів використовують сильні окислювачі - суміші азотної, сірчаної, хлорної кислот і перекису.

При аналізі жирів, борошна, м'яса, варення рекомендовані суміш HNO_3 – $HC1O_4$ – H_2SO_4 в різних співвідношеннях, при аналізі зразків рослинних і інших продуктів - суміші H_2SO_4 – HNO_3, H_2SO_4 – $HC1O_4$, $HC1O_4$ – HNO_3 або H_2SO_4 – H_2O_2.

Метод вологого озолення органічної матриці проби краще методу сухого озолення тим, що застосування більш низьких температур і надлишку кислот призводить до менших втрат мікроелементів внаслідок їхнього випаровування і сорбції, хоча і можливі втрати ряду елементів (As, Cr, Hg, Se) в результаті їхнього випаровування. Недоліки методу - обмежена маса проби і можливість забруднення проби з реагентів.

7.3.2 Інтенсифікація підготовки проби до аналізу

Інтенсифікація операцій підготовки проби до аналізу спрямована на подолання властивих їм недоліків. До них відносяться: тривалість процесу сухого озолення проби; втрати летких елементів; підвищена вірогідність забруднення оброблюваної проби використовуваними реагентами при мокрому

озоленні, а також при концентруванні екстракцій, осадженням або іншими методами.

Ці недоліки повністю відсутні при розкладанні зразків рослин, кормів, молочних продуктів із застосуванням ультразвуку. При ультразвуковій обробці проб втрат мікроелементів практично не спостерігається.

Серед інших прийомів для інтенсифікації операцій пробопідготовки найбільш ефективно мікрохвильове поле. Використання цього методу в концентруванні залишкових мікроелементів тільки починається.

7.3.3 Основні джерела систематичних похибок

У процесі підготовки зразка до аналізу, починаючи з відбору проб, можливі не тільки втрати, а й привнесення із забруднювачами ззовні визначуваних мікроелементів. В результаті виникають занижені або завищені результати аналізів. Величина помилок зменшується в ряду відбір проб > підготовка проби до аналізу > визначення. У зв'язку з цим найважливішим елементом роботи з аналізованих зразком є ретельний контроль за будь-яким впливом на нього температури, тиску, розчинників, окислювачів, відновників і т.д.

Важливо не тільки знання передісторії проби, умов її відбору, консервації та зберігання, а й дотримання чистоти використовуваних реактивів, посуду, стерильності лабораторного приміщення.

Таким чином, необхідно знати основні джерела систематичних похибок і промахів, щоб постійно їх враховувати. До них відносяться:

– відбір проб;
– транспортування;
– зберігання;
– рівень знання природи сліду і матриці;
– реактиви та розчини;
– лабораторне приміщення, включно з повітрям;
– неадекватність зразків порівняння і проби;
– прилад і аналітик;
– вплив інших, невстановлених факторів.

7.4 Загальні методи, які застосовують для аналізу харчових продуктів

Під час обговорення актуальних і найважливіших завдань аналізу харчових продуктів доводиться спочатку звертати увагу на основну мету - захист споживача. Для досягнення її необхідні не тільки професійні та вичерпні знання таких дисциплін, як «Теоретичні основи харчових технологій», «Харчові технології», «Технологія продуктів харчування», «Товарознавство харчових продуктів», «Управління якістю продукції ресторанного господарства», «Фізіологія і санітарія», «Мікробіологія харчових продуктів», «Неорганічна хімія», «Органічна хімія», «Аналітична хімія», «Біологічна хімія», «Фізична і колоїдна хімія», а також основні знання існуючих законодавчих вимог і

стандартів, оскільки під час формулювання висновків фахівцю доводиться приймати кваліфіковані рішення, що стосуються складних систем .

Аналіз харчових продуктів зводиться, як уже зазначалося, до відпрацювання трьох основних етапів. Основні завдання можуть змінюватися відповідно до конкретної ситуації, але фахівець повинен бути обізнаний про всі аспекти. Першим етапом є відбір зразка, типового для об'єкта дослідження. Другий етап зводиться до підготовки зразка до аналізу (з мінімальними втратами або навіть з концентруванням, якщо цікавить зміст мікродомішок). Для того, щоб уникнути заважаючих взаємодій при обробці складної матриці харчового продукту, фахівець повинен володіти вичерпними знаннями характеристик і властивостей всіх її компонентів. Третім етапом є інструментальний аналіз, і це найважливіший засіб фахівця, який працює з харчовими продуктами. Кожна задача повинна вирішуватися за допомогою найбільш відповідного методу, який повинен бути обраний, з одного боку, з аналітичних міркувань, а з іншого боку - з міркувань економічності. Різноманітність об'єктів дослідження і привели до появи безлічі методів.

7.4.1 Аналіз вмісту харчових добавок

Харчові добавки - це речовини, що вводяться задля покращення або збереження якості або для досягнення спеціальних ефектів. До традиційних харчових добавок відносяться: консерванти; антиоксиданти; емульгатори; барвники; органічні кислоти; речовини, що сприяють фільтрації і освітленню; неорганічні кислоти, основи, солі, оксиди, мінеральні речовини; підсолоджуючі засоби; середовища, що сприяють поділу в газовій фазі.

Консерванти дають можливість зберігання харчових продуктів так довго, скільки вказано на етикетці (до тієї дати, до якої виробник гарантує придатність для вживання).

Всі речовини, що запобігають росту мікроорганізмів, можуть додаватися в харчові продукти як консерванти. Наприклад, в рибу, рибні продукти, фрукти і фруктові соки додають мурашину і пропіонову кислоти. У м'ясо, м'ясні продукти і ковбасу можуть (в якості консервантів) додаватися нітрити. Додатковим ефектом такої добавки в м'ясо виявляється поліпшення кольору цих харчових продуктів. Нітрит утворює комплекси з ніоглобіном. Цим комплексам притаманний природний червоний колір, що створює враження свіжості м'яса.

Для різних видів продукції встановлюються різні граничні рівні вмісту консервантів. В даний час все більше зростає бажання споживача користуватися здоровою їжею. Більшість людей вважає за краще купувати продукти без консервантів (оскільки чітко не доведена нешкідливість всіх таких речовин). Існує перелік консервантів (таких, як борна кислота, саліцилова кислота, H_2O_2, гексаметилентетрамін, однобромісті з'єднання, оцтова кислота), які вже заборонено використовувати в багатьох європейських країнах.

Найбільш ефективними сучасними методами виявлення і кількісного визначення консервантів є: високоефективна рідинна хроматографія, капілярний електрофорез, спектрофотометрія. На рисунку 7.1 представлена спектрограма

штучного консерванту сорбінової кислоти, яка може використовуватися в якості харчової добавки як в жирні продукти, так і в продукти, позбавлені жиру.

Антиоксиданти (противоокиснювачі) використовуються з тих же причин, що і консерванти, проте діють вони інакше. Консерванти запобігають росту мікроорганізмів. Антиоксиданти захистять жир і масла від окислення під дією світла і кисню. При опроміненні ультрафіолетовим світлом утворюються вільні радикали, що може призводити до руйнування молекул жиру, що обумовлює процес самоокиснення. В ході такого процесу вільні радикали здатні приєднувати молекули кисню за рахунок

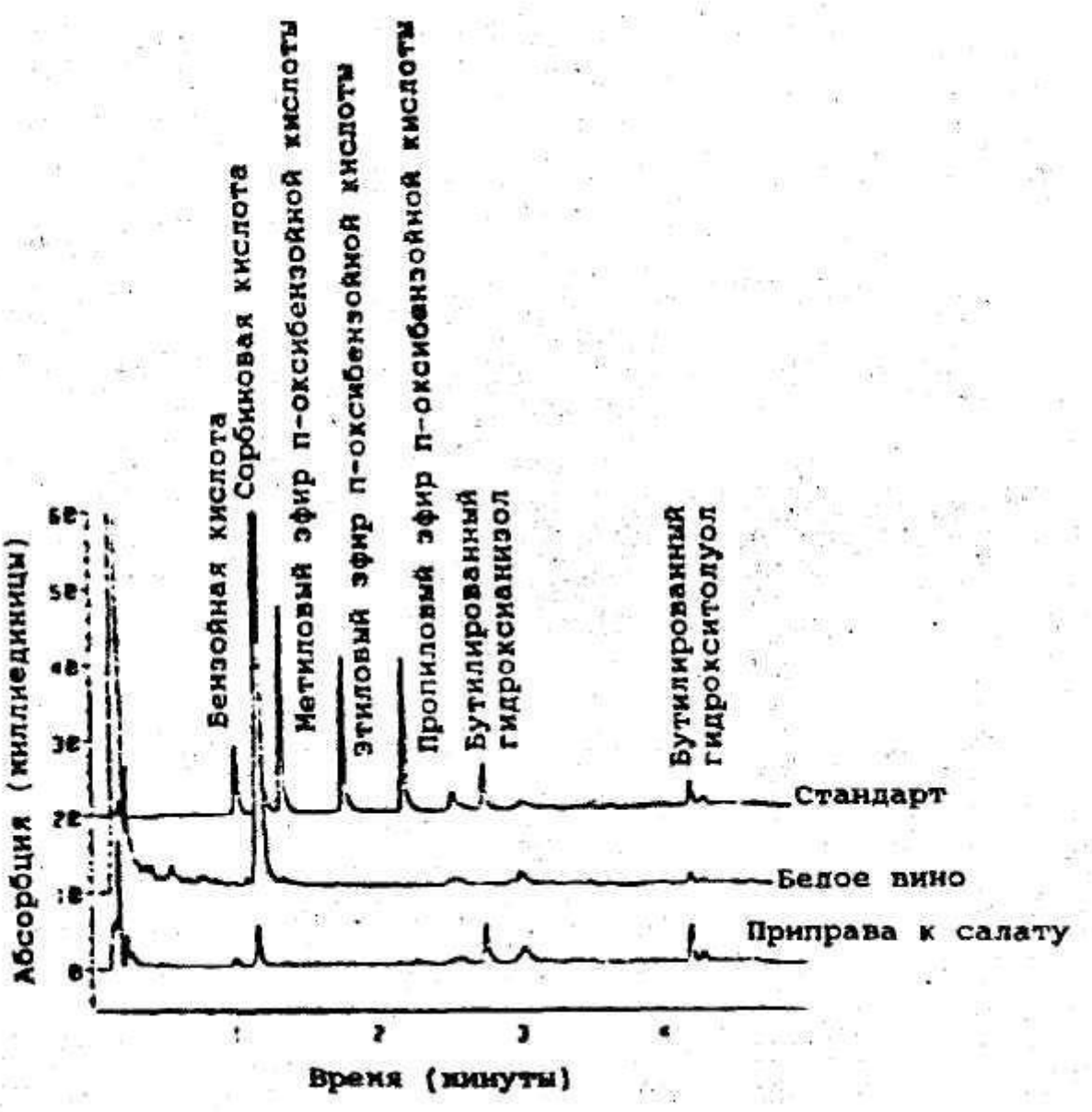


Рисунок 7.1 - Спектрограма ідентифікації сорбінової кислоти

"реакції з радикалами". Природні противоокиснювачі (наприклад, токофероли або аскорбінова кислота) можуть вживатися без строгих обмежень. Однак, до

змісту інших антиоксидантів (наприклад, бутильованого гідрокситолуолу, бутильованого гідроксіоксіанізолу і т.д.) висуваються жорсткі вимоги. Ні в якому разі обумовлені граничні змісту не можуть бути перевищені. Для аналітичного визначення антиоксидантів використовують тонкошарову хроматографію, високоефективну рідинну хроматографію і спектрофотометрію.

Харчові продукти, які є емульсіями (такі, як сир, маргарин, майонез, різні соуси і креми), часто містять *емульгатори* - речовини, що сприяють отриманню та збереженню протягом довгого часу стійких емульсій. У маслі таких речовин не повинно бути. Зазвичай аналіз на вміст емульгуючих речовин виконують за допомогою тонкошарової хроматографії після досить складної підготовки зразка.

Барвники зазвичай використовуються для поліпшення природного кольору харчових продуктів, або для додання їм такого кольору, реакція на який "фізіологічно позитивна". Однак, пофарбовані харчові добавки можуть вживатися з метою фальсифікації (для того, щоб приховати псування, зробити продукти привабливішими, для маскування ефектів старіння або імітації більш високої біологічної цінності).

Харчові барвники можуть бути поділені (відповідно джерелу їхнього походження) на природні та штучні. Штучні фарбники (в свою чергу) підрозділяються (за хімічною будовою) на азинові, індолові, трифенілметанові і метанові. Головним чином, вони представляють собою кислотні або аніонні барвники і містять кислотні групи (такі, як групи сірчаної кислоти, карбонової кислоти) або карбоксильні групи, які дають отримання негативно зарядженого пофарбованого іона.

Для визначення змісту барвників існує безліч класичних методів. Початковими розробками часто передбачалося спектрофотометричне виявлення. Такий підхід до сих пір часто використовується (коли потрібно виявлення тільки одного специфічного речовини). У разі вживання суміші барвників, необхідний етап поділу. Дуже часто подібні поділу виконуються за допомогою тонкошарової хроматографії або паперової хроматографії. Сучасне обладнання (таке, як спектрофотометр і високоефективні рідинні хроматографи) дає можливість істотно скоротити тривалість аналізу: до декількох хвилин замість кількох годин. Спектрофотометрична реєстрація забезпечує багатокомпонентний аналіз, завдяки чому підвищується інтерес до вживання такого роду приладів. При користуванні методом тонкошарової хроматографії кількісний аналіз та ідентифікація виробляються, головним чином, візуально і завдяки вимірюванню розмірів пофарбованої плями. Більш об'єктивним засобом вимірювання виявляється скануючий денситометр, реєструючий відображення, здатний знімати спектрограми плям барвників і, крім того, вимірювати інтенсивність забарвлення плями. Цей підхід до визначення є більш точним. Однак, виявляються і труднощі, що обумовлюються недостатньою відтворюваністю характеристик поверхні тонкошарових пластинок і тим, що різні системи розчинників здатні змінювати спектрограми зразків.

Основною складністю при аналізі харчових барвників методом високоефективної рідинної хроматографії є необхідність екстрагування з дуже

складною матриці (типовою для харчових продуктів). На цьому етапі доводиться стежити за повнотою вилучення. Крім того, необхідно екстрагувати все барвники в незмінному вигляді (тобто без якоїсь зміни структури, зумовлених впливом pH або якихось реактивів). Іноді може знадобитися етап концентрування. Після такого концентрування виконуються впізнання і кількісний аналіз.

Деякі речовини, наявні в харчових продуктах, теж потрапляють під класифікацію добавок (хоча вони і являють собою природні хімічні сполуки). До них відносяться, зокрема, *органічні кислоти*. Вони можуть входити до складу харчових продуктів, але, крім того, можуть і додаватися до інших харчових продуктів. Коли вони додаються як солі органічних кислот, їх правомірно вважають добавками. Органічні кислоти можуть вноситися для підкислення харчових продуктів, для поліпшення смаку (наприклад, ковбас). Ніколи не вдасться визначити, чи була додана органічна кислота у вигляді кислоти або солі, але забезпечуються деякі можливості отримати інформацію про штучні добавки за рахунок визначення кількісного вмісту і підрахунку співвідношення різних кислот. Аналіз таких речовин може виконуватися за допомогою різного обладнання, при малих витратах часу і з високою відтворюваністю. Найбільш ефективний аналіз за допомогою капілярного електрофорезу і високоефективної рідинної хроматографії.

Штучні *підсолоджуючі засоби* дають більший ефект при додаванні в харчові продукти, ніж сахароза (при цьому забезпечується більш низька калорійність). Вони використовуються в дієтичних продуктах, газованих напоях і в інших випадках. Зміст таких засобів обмежується національними законодавчими вимогами і, крім того, зазначенням для дієтичних продуктів (це вказівка вважається більш пріоритетним і встановлює більш суворі вимоги до продуктів для дієтичного харчування). У всіх цих документах наводиться список дозволених підсолоджувальних засобів. Для ідентифікації та кількісного визначення, наприклад, сахарину користуються високоефективним рідинним хроматографом зі спектрофотометричним детектором або детектором з діодною матрицею або системою для капілярного електрофорезу (рисунок 7.2).

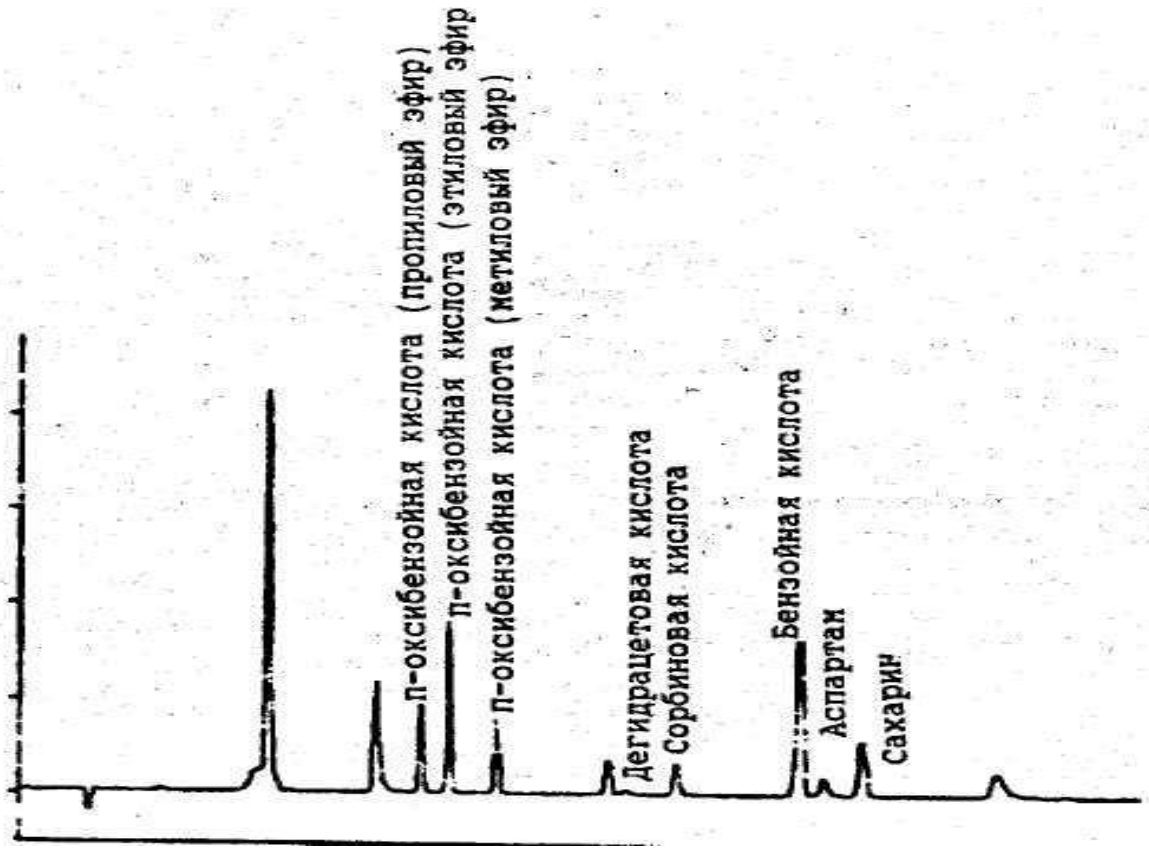


Рисунок 7.2 - Електрофореграма сахарину

Природні полісахариди використовуються для поліпшення структури і консистенції харчових продуктів (таких, як креми, йогурт, десерти і соуси); продуктів дієтичного харчування (наприклад, дитячого). Про якість таких продуктів часто судять за їхньої консистенцією. Погана якість може бути замаскована додаванням крохмалю. Через можливість підробок виникає необхідність впізнання і кількісної оцінки змісту кожного індивідуального полісахариду. Неперетравлювані полісахариди (кормовий баласт) теж калорійні і доводиться стежити за їхнім змістом в продукції з цільного зерна, яка відноситься до лікувальних продуктів харчування, що сприяє поліпшенню травлення. Аналіз проводять методом газової хроматографії з плазмово-іонізаційним детектором.

7.4.2. Аналіз токсичних речовин, що потрапляють в харчові продукти з навколишнього середовища

Вміст *важких металів* (таких, як свинець, мідь, кадмій) досліджується за допомогою атомно-адсорбційної спектроскопії. Метал повинен бути розчинений кількісно (зазвичай, в «царській горілці» іноді використовуються модифікатори). Деякі метали вимагають спеціальної обробки (для забезпечення розчинення). Крім того, користуються і плазмово-емісійними спектрометрами.

В Європі вміст *афлатоксинів* обмежений у всіх харчових продуктах, оскільки ці речовини дуже токсичні і завдають шкоди здоров'ю, хоча афлатоксини можуть виявлятися в олійних фруктах, в насінні, в горіхах (арахіс, бразильський горіх, фісташки), в спеціях (в зернах перцю). Загальна масова частка не повинна перевищувати 4 *мкг/кг*, а вміст афлатоксину B_1, який є однією з найбільш канцерогенною речовиною, має бути менше 2 *мкг/кг*.

Виявлення і кількісна оцінка афлатоксинів забезпечуються методом 2-мірної тонкошарової хроматографії і непрямої денситометричної реєстрації по флуоресценції. Здатність афлатоксинів в розчині руйнуватися під впливом денного світла змушує здійснювати весь аналіз в темній кімнаті. При великій тривалості аналізу можуть відзначатися додаткові втрати.

Можливі й інші інструментальні підходи, зокрема екстрагування рідким середовищем при надкритичних умовах (хоча немає ще повністю розробленого методу). Можливі ідентифікація і кількісна оцінка за допомогою високоефективної рідинної хроматографії при виявленні флуориметричним детектором (рисунок 7.3). Застосування методу високоефективної рідинної хроматографії дає наступні переваги: скорочення тривалості аналізу; захист аналізованих речовин від впливу денного світла; знижений ризик схильності оператора впливу афлатоксинів. Також велике поширення в останні роки для аналізу афлатоксинів отримала мас-спектроскопія, яка вважається найбільш надійним і незалежним методом аналізу даного класу речовин.

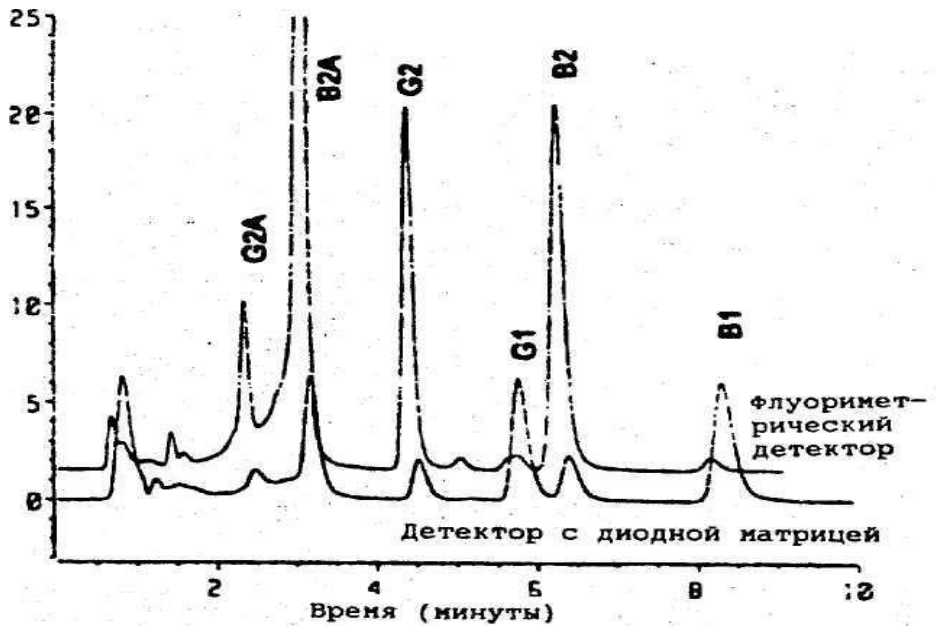


Рисунок 7.3 - Хроматограма афлатоксинів B_1, B_2, M_1, M_2, G_1, G_2

Аналогічно аналізують *зеараленон* - мікотоксин естрогенної дії, що виробляється грибком Fasariurn, що зустрічається, головним чином, в кукурудзі і зернових культурах; *патулін*, що міститься у фруктах (конкретно, в яблуках) і є метаболітом декількох грибків; *охратоксин*, який може продукуватися різними грибками (такими, як Aspergillus і Penicillium) і виявлятися в деяких харчових продуктах. Люди можуть бути схильні до дії цього токсину, якщо споживають в їжу продукти зі свинини і з непросіяного борошна. Спеціальних меж змісту цієї токсичної речовини не встановлено, але необхідність стежити за її відсутністю випливає зі статті 36 договору, укладеного при об'єднанні країн в Європейське економічне співтовариство.

Всесвітні програми з контролю за вмістом *пестицидів* призвели до посилення вимог, що пред'являються до харчових продуктів. Пестициди підрозділяються згідно областям їхнього застосування на наступні групи: інсектициди, гербіциди, фунгіциди, моллюскоциди, акарициди, нематіциди, репеленти, родентициди. До використовуваних хімічних структур належать хлорвмісні органічні сполуки вуглеводів з фосфором, карбамати, що містять сечовину, похідні хлорфеноксікарбонових кислот, що містять триазин органометалеві комплекси, поліхлоровані дифеніли.

Аналіз фунгіцидів (таких, як дітіокарбаматні) часто проводиться згідно з методом, запропонованим Кеппелем. Залишкові кількості визначаються після гідролізу цих речовин, в ході якого утворюється CS, кількісна оцінка вмісту якого забезпечується методами спектроскопії після утворення комплексів з ацетатом міді. Цей спосіб швидкий і вимагає малої оснащеності обладнанням. Пестициди часто ідентифікуються і кількісно визначаються за допомогою методів мас-спектрометрії (зокрема, при користуванні комплексом "газовий хроматограф - мас-спектрометр" і "рідинний хроматограф - мас-спектрометр").

Для забезпечення точного, ефективного та економічного аналізу залишкових кількостей пестицидів в харчових продуктах використовуються кілька типів аналітичних приладів. Наприклад, можна скористатися високоефективним рідинним хроматографом, якщо речовини не летючі і не стійкі до нагрівання. Рідинна хроматографія дає можливість аналізу більшості класів речовин. При користуванні газовою хроматографією можуть відзначатися деякі складності, пов'язані з експлуатацією детектора сполук азоту та фосфору.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні в харчових продуктах досліджують мас-спектрометрично, газовою хроматографією та високоефективною рідинною хроматографією. Мас-спектрограми, отримані при користуванні підібраним обладнанням, ілюструють малу фрагментацію визначуваних вуглеводнів. Ця особливість полегшує виявлення цього класу речовин в режимі реєстрації повної спектрограми, (в режимі сканування) на рівні одиниць пікограмів. Складніше визначати зміст сильно фрагментованих речовин (таких, як тріазін) або багатьох галоідзаміщених пестицидів (ендосульфан, ендрін).

Аналіз на *летючі галогеновмісні вуглеводні* дає можливість досліджувати не тільки харчові продукти, а й забруднення навколишнього середовища (наприклад, воду, не вимагає навіть додаткового згадки важливості збереження чистоти питної води). Всі галогенні вуглеводні залишаються в організмі після

попадання в нього з їжею, тому рівень забруднення ними повинен бути мінімально малим. Стеження за змістом цих речовин - одне з основних завдань, що вирішуються органами нагляду для охорони здоров'я людини. Існують дуже суворі обмеження для води і всіх харчових продуктів, передбачені національними законодавчими вимогами, які діють у всіх країнах Європи. Користуючись пасткою з концентратором і газовим хроматографом дуже легко простежити зміст цих речовин на вкрай низьких рівнях (до трильйонних доль). Поєднання фото-іонізаційного детектора і детектора електропровідності дає більш достовірне, селективне виявлення.

7.4.3. Аналіз залишків бактерицидних і лікарських речовин

Залишкові кількості таких речовин в харчових продуктах продовжують сильно турбувати споживачів і уряд багатьох країн, в тому числі і України. Тому турбота про відсутність залишків лікарських засобів в продуктах тваринного походження (м'ясо, яйця, молоко) виявляється сьогодні найважливішим завданням для всіх виробників харчових продуктів. Антибіотики, засоби хіміотерапії застосовуються, головним чином, в птахівництві (для лікування, профілактики і стимуляції росту). У ряді країн прийняті різні законодавчі вимоги, що забороняють поставки населенню тваринної продукції, забрудненої залишковим змістом лікарських засобів (іноді наявність залишків вважається зовсім неприпустимим). Тому під час аналізу цікавить, головним чином, чутливість. Однак зовсім не складно досягти необхідної межі виявлення. Як правило, користуються не одним лікарським засобом, через що виявляються "коктейлі" (суміші різних лікарських засобів на дуже малих рівнях концентрацій). Широкий спектр цікавих речовин змушує піддавати той же самий зразок різними оцінками (щоб забезпечувалася можливість простеження всього досліджуваного складу). Головною метою є розробка методів, що дають можливість виявляти речовини, що відносяться до багатьох класів. Виникає потреба і в автоматизованих методах аналізу, що дають можливість фахівцям, що стежить за якістю харчових продуктів, реагувати швидко. В ідеальному випадку, спосіб аналізу повинен сприяти виявленню і метаболітів. Відомо, що метаболіти ліків часто можуть мати канцерогенні або мутагенні властивості, отже, необхідні дуже чутливі і селективні методи (ці вимоги не забезпечуються такими традиційними підходами, як тонкошарова хроматографія або простий спектральний аналіз). Лише сучасне обладнання, що забезпечує підготовку зразків, ідентифікацію, якісну і кількісну оцінку за один цикл аналізу, дає можливість вирішити поставлені завдання.

Аналіз методом високоефективної рідинної хроматографії - найбільш потужний підхід до дослідження всіх відповідних класів речовин (що дає можливість автоматизувати і підготовку зразка). Для ідентифікації часто потрібне підтвердження іншим видом детектора. З цієї точки зору, мас-спектрометрія дає специфічний спосіб реєстрації, що дозволяє унікально і надійно проводити розпізнавання і кількісне визначення. До складу однієї комплексної системи можуть входити детектор з діодною матрицею і мас-

спектрометр. Таким чином, можливі ідентифікація і кількісний аналіз за одну розгонку при користуванні двома незалежними принципами виявлення.

Малахітовий зелений є профілактичним і терапевтичним засобом і в харчовій промисловості використовується для обробки прісноводних риб (таких, як форель). Зміст малахітового зеленого в рибі і в рибних продуктах не повинен перевищувати 0,01 мільйонної частки. Виходячи з токсичності цього засобу, для ідентифікації і кількісного аналізу потрібні більш чутливі методи, ніж тонкослойная хроматографія. Підвищення чутливості досягається за допомогою методу високоефективної рідинної хроматографії; правильність розпізнавання може бути підтверджена детектором з діодною матрицею.

Застосування *нітрофуранів* і *нікарбазинів* в птахівництві, заснованому для отримання яєць, заборонено. Відомо, що більшість нітрофуранів мають мутагенні і канцерогенні властивості. Відповідний метод аналізу цих сполук повинен давати високу чутливість; повинен легко автоматизуватися (заради збільшення пропускної спроможності). Подібні речовини використовуються для боротьби з кокцидіозом (для зведення до мінімуму ризику захворювання курчат). Залишки таких профілактичних (лікарських) засобів можуть виявлятися в їстівному м'ясі тварин або в одержуваних від тварини природних продуктах (таких, як яйця або молоко). Тому важлива можливість контролю вмісту подібних речовин.

Сульфаніламідні препарати застосовуються в тваринництві. Стеження за залишковим змістом цих лікарських засобів проводиться органами нагляду за якістю харчових продуктів і державними ветеринарними лабораторіями. Оскільки відповідність встановленим вимогам доводиться перевіряти при наявності "коктейлю" речовин, необхідні дуже чутливі і селективні методи аналізу, що дають можливість відстежити хоча б один клас лікарських засобів (антибіотиків з подібною дією).

Газова хроматографія забезпечує роздільну здатність, необхідну для поділу родинних аналогів антибіотиків. Однак, більшість речовин, що використовуються в якості антибіотиків, не володіє летючістю, достатньою для прямого аналізу методом газової хроматографії. У тих ситуаціях, коли висока чутливість електронозахватного детектора або термоіонного детектора може бути вигідно використана, можна вважати виправданими витрати часу на отримання похідних.

Взагалі кажучи, необхідність відпрацювання додаткових операцій з отримання похідних недостатньо виправдана. Набагато більшу увагу привернули методи, які використовують рідинну хроматографію. На сьогоднішній день у світовій практиці вважається доцільним саме такий підхід.

7.5 Спеціальні методи аналізу, які застосовують для аналізу конкретних харчових продуктів

У цьому розділі наведені конкретні методики, що застосовуються для аналізу основних продуктів харчування.

7.5.1. Молоко та молочні продукти

Молоко розрізняється за походженням (коров'яче, козяче, овече та ін.) і видом пастеризації (нагріванням або іншою обробкою, що дає ті ж самі ефекти), вмістом жиру (незбиране [близько 3,5% жирності], напівжирне [жирність не менше 1, 5% і не більше 1,8%], знежирене [менше 0,3% жиру]).

Всі види молока повинні відповідати відповідним законодавчим вимогам і запитам споживача. Для контролю якості молока необхідні різні аналізи. Описані нижче варіанти аналізів можуть бути реалізовані (з використанням сучасного обладнання) швидко і надійно.

У молочних продуктах необхідно контролювати вміст *афлатоксину* M_1. Ця речовина є метаболітом афлатоксину B_1 і найбільш часто виявляється взимку (коли тварині дається корм із зернових культур і кукурудзи, що зберігаються у вологих умовах). В Європі допустимі вкрай низькі змісту афлатоксинов в молоці для годування грудних дітей або в дитячому харчуванні, що містить молоко. Для такого аналізу потрібні висока чутливість і селективність. Зміст афлатоксинів в молоці контролюють за такою методикою: екстрагування хлороформом, очищення зразка на колонці, заповненій силікагелем, з використанням сульфату натрію, з подальшим виявленням і кількісною оцінкою методом 2-мірної тонкошарової хроматографії і непрямої денситометричної реєстрацією по флуоресценції.

Ніяких *консервантів* в молоці не повинно бути. Користування консервантами в молочних продуктах дозволено, але про наявність таких речовин має бути попередження на етикетці. Оскільки споживач може віддавати перевагу покупці продуктів, в яких немає консервантів, доводиться перевіряти відповідність етикетці (якщо на ній вказувалося відсутність консервантів, перевіряють наявність цих речовин).

Підготовку зразка проводять наступним чином: харчові продукти з низьким вмістом жиру обробляються розчином ацетату амонію, оцтової кислоти та метанолу при pH, який запобігає дисоціації слабких кислот (таких, як бензойна), і речовини, що цікавлять, екстрагуються в ультразвукової бані. Мутні розчини освітлюються і фільтруються за допомогою мембранного фільтру. Прозорі розчини вимагають тільки фільтрації. У разі більш складних матриць доводиться виконувати інші операції по екстрагуванню - можуть знадобитися твердофазне екстрагування, рідко-рідинне екстрагування. Найбільш часто, при роботі зі складними зразками, застосовують перегонку з водяною парою. Аналіз проводять за допомогою високоефективного рідинного хроматографа, до складу якого входять градієнтний насос (що дозволяє змішувати 2 компонента рухомої фази); пристрій для введення зразка; спектрофотометричний детектор (з можливістю виконання реєстрації на двох довжинах хвиль) або детектор з діодною матрицею.

Барвники в молочних продуктах іноді використовуються для створення враження підвищеної жирності. Для аналізу барвників 10 *г* зразка молочного продукту гомогенізують і змішують з екстрагуючим розчином (0,1% аміаку в 50%-вій суміші етанолу з водою). Після центрифугування, розчин переноситься

в хімічний стакан на 100 *см*^{3}. Кілька *см*^{3} отриманого під час добування розчину фільтрують через мембранний фільтр (з розміром пор 0,2 *мкм*). Апаратура вимірювання та ж, що і для аналізу консервантів.

На вміст *фосфатів, сульфатів, хлоридів, йодидів* в деяких молочних продуктах (наприклад, у вершковому маслі) накладено специфічні обмеження. Ці іони можуть бути швидко, легко і надійно визначені за допомогою стандартного високоефективного рідинного хроматографа (для чого користуються набором "для діалізу аніонів") або за допомогою системи для капілярного електрофорезу.

У сирому молоці доводиться контролювати *ферментативну активність*. Молоко не повинно нагріватися, завдяки чому може бути перевірена повна ферментативна активність (проводиться реакція з ферментом, продуктом якої є речовина, що виявляється за допомогою спектрофотометру).

Молочні продукти можуть розпізнаватися за *оротовою кислотою* (характерному компоненту молока і молочних продуктів), зміст якої легко аналізується за допомогою капілярного електрофорезу або високоефективної рідинної хроматографії.

Останнім часом були розроблені підходи до аналізу *вуглеводів* в молочних продуктах за допомогою високоефективної рідинної хроматографії, що є потужним розділовим методом. Іноді, з метою контролю якості продукції, може досліджуватися вміст лактози і цукрів. Вимоги до підготовки зразка залежать від складності матриці. У більшості випадків достатньо проекстрагувати зразок водою. Нерозчинні частинки можна видалити фільтрацією. У разі зразків з високим вмістом жиру потрібен етап очищення петролейним ефіром. Білки повинні бути усунені шляхом освітлення. Прилад - високоефективний рідинний хроматограф, оснащений ізократичним насосом, пристроєм для введення зразка, термостатом для колонки, електрохімічним детектором.

Природні полісахариди (такі як крохмаль або пектин) можуть використовуватися в молочних продуктах для поліпшення консистенції і для створення враження про більш високий вміст вершків. Такими речовинами може бути замасковано розбавлення водою.

Вуглеводи не містять хромофорних груп і не мають здатність до флуоресценції, що виключає їх виявлення спектрофотометричним або рефрактометричним детекторами. Більшість таких речовин здатне поглинати світло в короткохвильовій частині ультрафіолетової області спектра (але на цих довжинах хвиль зазвичай виявляються інші компоненти зразка, сильно заважають). Ступінь очищення зразків і розчинників ускладнює реєстрацію на довжинах хвиль нижче 200 *нм*; такий підхід виявляється ускладненим і дорогим. На сьогоднішній день найбільш часто при аналізі вуглеводів користуються полум'яно-іонізаційним детектором. Для отримання більш високої чутливості можна використовувати електрохімічний детектор. Але для користування таким підходом треба володіти фундаментальними знаннями властивостей зразка при таких умовах виявлення (при високих pH).

Такий молочний продукт, як маслянка, не повинен містити білок. Існують різні способи аналізу *молочного білка* методами високоефективної рідинної

хроматографії і капілярного електрофорезу. Підготовка зразка до дослідження методом капілярного електрофорезу зводиться до простого екстрагування.

Аналіз *тріацилгліцеридів* в молочних продуктах необхідний для підтвердження фальсифікації, яка зводилася до підміни іншими жирами. Визначення може забезпечуватися як методом високоефективної рідинної хроматографії, так і за допомогою газової хроматографії. Такі підходи допускають повну автоматизацію отримання високої пропускної здатності. Прилад - газовий хроматограф, оснащений полум'яно-іонізаційним детектором.

Масло відрізняється від маргарину відносними концентраціями жирних кислот (від С-4 до С-24) в жирі. Масло розпізнається за спеціальним відсотком масляної кислоти в тріацилгліцеридах. Тріацилгліцериди гідролізуються гарячою сумішшю метанолу з КОН. Виявлення жирних кислот може бути полегшено отриманням похідних безпосередньо на хроматографічній колонці. Використовуваний для цього реактив (бромфенацілбромід + 18-краун-6 ефір) і зразок вводяться в шприц з дотриманням спеціальної послідовності.

Ідентифікація та кількісна оцінка вмісту *жирних кислот* в міцелах жиру дає можливість визначити походження молока (від якої воно тварини) або розпізнати суміш молока, отриманого від різних тварин (дешеве коров'яче молоко може використовуватися для фальсифікації дорожчого овечого). Аналіз може проводитися методом газової хроматографії після перетворення жирних кислот в їх метилові ефіри, розчинення жирів в ефірі і додавання гідроксиду тетраметиламонію. Після додавання води і розділення фаз, фаза ефіру піддається аналізу в газовому хроматографі.

Ідентифікація цього класу речовин необхідна і при аналізі шоколаду. Процентний вміст жиру какао - важливий параметр, що характеризує якість шоколаду. Жир кокосового горіха може використовуватися для підміни великої кількості жиру какао в шоколаді. Специфічні жирні кислоти виявляються тільки в жирі какао, але не в жирі кокосового горіха. З цієї причини доводиться контролювати жирнокислотний склад шоколаду.

Підготовка зразка: 0,5 *г* жиру або масла нагріваються разом з 4,5 $см^3$ метанолу і метилату натрію протягом 1 години в посудині зі зворотнім холодильником. Після охолодження до кімнатної температури, додають іонообмінник в кислотній формі і ретельно перемішують протягом 1 хвилини. Після такої обробки, супернатант повинен виявлятися нейтральним. Цей супернатант використовується для аналізу на газовому хроматографі, оснащеному полум'яно-іонізаційним детектором.

7.5.2 М’ясо та м’ясні продукти

М'ясо містить білок, який характеризується високою поживною цінністю (зокрема через наявність так званих незамінних амінокислот, які не можуть вироблятися в організмі людини, і тому повинні надходити через продукти харчування). Добова потреба, задовольняється за допомогою м'яса: 40% білка, 27% жиру, 18% К, 3% Са, 26% Р, 30% Fe, 36% вітаміну А, 50% тіаміну, 32% рибофлавіну і 61% ніацину. У м'ясі містяться: білок (18-22%), жир (6-21%), вода

(56-75%) і неорганічні речовини (близько 1%). Такий склад типовий для м'язової тканини, жирової тканини і сполучної тканини.

Відсотковий вміст *білка* може визначатися за методом К'єльдаля, заснованому на аналізі відсоткового вмісту азоту в усьому зразку. Типове для м'яса значення буде пропорційним вмістом м'яса в усьому досліджуваному продукті. Результати такої перевірки можуть бути легко підроблені за рахунок додавання речовин з високим вмістом азоту (наприклад, сечовини, рослинних білків, більш дешевого курячого м'яса, молочного білка, бавовняного білка або білків, отриманих штучним шляхом). Такі білкові добавки повинні бути впізнані, щоб викрити в обмані. Крім того, інші харчові добавки (такі, як емульгатори і жир) можуть бути додані в продукти (заради збільшення ваги за рахунок води) в таких продуктах, як ковбаси (це дає можливість заощадити на м'ясі). Існують спеціальні вказівки і обласні законодавчі вимоги, які регламентують склад таких м'ясних продуктів. Наведені нижче підрозділи пояснюють способи виявлення обману.

Для фальсифікації м'яса може використовуватися *соєвий білок*. За рахунок додавання соєвого білка імітується більш високий вміст білка в м'ясі. Цей вид обробки заборонений для всіх харчових продуктів, якщо не існує досить чіткого інформування про таку добавку на етикетці. Для аналізу м'ясних продуктів на соєвий білок його необхідно екстрагувати з зразка. Можливо екстрагування 10 $см^3$ буферного розчину з 2-3 *г* м'яса. Гомогенізовану суміш поміщають на 10 хвилин в ультразвукову баню. Потім, проводиться екстрагування з суміші протягом 2 годин при 38°*C*. Аналіз проводиться за допомогою системи для капілярного електрофорезу.

Аніони NO_2^- *і* NO_3^- використовуються в копчених м'ясних продуктах для збереження збуджуючою апетит рожевини. Ці речовини діють як противоокиснювачі і покращують запах. Вміст токсичного NO обмежений законодавчими вимогами (як і вміст нітратів, які можуть бути перетворені в NO, за рахунок метаболічного перетворення мікроорганізмами, які є в роті). Фосфати використовуються при виробництві ковбас для поліпшення здатності білків до зв'язування з водою. Для цих цілей (в обмежених кількостях) дозволений тільки діфосфат. З цієї причини є необхідність ідентифікації і кількісної оцінки змісту всіх можливих фосфатів, присутніх в ковбасах і інших м'ясних продуктах. Аналіз може бути виконаний методом високоефективної рідинної хроматографії з непрямим виявленням по поглинанню світла в ультрафіолетовій області спектра після екстрагування іонів (наприклад, екстрагування гарячою водою з золи, що залишилася після спалювання ковбаси).

Підготовка зразка полягає в екстрагуванні із зразків аніонів гарячою водою. Аліквотна частина може вводитися в хроматограф після фільтрації (якщо фільтрація потрібна). Іони можуть виявлятися і в інший спосіб: з використанням системи для капілярного електрофорезу.

Аналіз вмісту *катіонів* Ca^{2+}, Na^{2+}, K^+, Mg^{2+}, NH_4^+ методом іон-хроматографії дуже важливий в харчовій промисловості. Питну воду (як і мінеральну) доводиться контролювати постійно. Хоча існують і інші методи, іонна хроматографія дає простий і універсальний аналіз. Підготовка зразка

полягає в подрібненні або гомогенізації проби з подальшим розведенням 0,005 *М* HC1 і фільтрацією.

Амінокислотний склад і уточнення білкового складу дають можливість пізнати, від якої тварини взято м'ясо. Підготовка зразка: гідроліз соляною кислотою або ферментативний гідроліз може використовуватися для розриву білкових зв'язків. Після цього похідні амінокислот отримують за допомогою двох різних реактивів: діальдегід ортофталевої кислоти з 3-меркаптопропіоновою кислотою (для первинних амінів) і 9-флуоренілметілхлороформіат (для вторинних амінів). Отримання похідних забезпечується автоматично, до нанесення зразка на колонку. Прилад: високоефективний рідинний хроматограф, оснащений градієнтним насосом (що забезпечує змішування 2 розчинників), пристроєм для введення зразка, термостатом для колонки, флуориметричним детектором.

Оксипролін - амінокислота, яка присутня, головним чином, в білках сполучних тканин. Сполучні тканини є дешевою сировиною, вживання якого знижує якість ковбас. Більшість законодавчих вимог в Європі обмежує вміст цієї речовини в ковбасі. Після підготовки зразка вміст оксипроліну може бути визначений або класичним спектральним методом (після отримання похідного з'єднання з нінгідрином), або за допомогою високоефективної рідинної хроматографії. Хроматографічний аналіз вигідний тим, що дає можливість автоматизації і отримання похідних безпосередньо в системі (до введення зразка в колонку). Можливо виявлення як спектрофотометричним детектором, так і флуориметричним.

Заборонено штучне фарбування м'ясних продуктів. Червоний або рожевий кольори, які свідчать про свіжість, можуть бути отримані за рахунок нітровмістких добавок. Добавка *барвників* може бути виявлена після відповідного екстрагування. Метод аналізу барвників в м'ясних продуктах такий же, як і в молочних продуктах (див. підрозділ 6.5.1.).

Раніше згадувані вказівки, що стосуються складу і *визначення видів м'ясних продуктів*, уточнюють допустимі до використання види м'яса тварин (яловичина, свинина, баранина). Інші джерела білка (соєвий білок або штучні білки) повинні бути вказані на етикетках або не повинні вживатися.

Традиційним методом визначення виду тварини є імуноаналіз з використанням дифузії в гелі та відповідних антитіл. Потрібні реактиви стоять дуже дорого. На кожен аналіз йде кілька мілілітрів таких реактивів. Аналіз займає кілька днів, його складно реалізувати (оскільки необхідно підібрати правильну концентрацію). Якщо не підібрана порівнянна концентрація антитіла і субстрату, не вдасться осаджування. Альтернативним способом може бути використання капілярного електрофорезу для аналізу вмісту білків. Наприклад, можна скористатися екстрагуванням тим же буфером (який буде використовуватися при розподіленні) для екстрагування в ультразвуковій бані (екстрагування проводиться протягом 24 годин). Потім забезпечується розподіл з використанням 200 $см^3$ фосфатного буфера при pH 7 на капілярі, врівноваженим буфером протягом 15 годин.

Пропорція жиру в ковбасах - важливий параметр, що визначає якість. Є індивідуальні обмеження для кожного виду ковбаси. Взагалі кажучи, жир є одним з найбільш важливих компонентів, відповідальних за запах. Однак високі кількості жиру знижують якість. Інформація про тріацілгліцерідний склад може дати уявлення про точну кількість жиру і, додатково, може давати відомості про добавки стороннього жиру. Додавання стороннього жиру в м'ясні продукти дозволено, але про це має бути повідомлення на етикетці. *Тріацілгліцерідний склад* може визначатися за допомогою газової хроматографії (як описано в підрозділі 7.4.1.), або можна проводити розподіл в високоефективному рідинному хроматографі (за 30 хвилин з використанням детектора з діодною матрицею). Перевагою такого підходу є можливість багатокомпонентного аналізу (тріацілгліїеріди, перекиси, стерини і жиророзчинні вітаміни). Таким методом можна ідентифікувати також рафінований жир з сполученими подвійними зв'язками. Якщо є бібліотека спектрограм, правильність впізнання може бути автоматично підтверджена завдяки бібліотечному пошуку.

Солі органічних кислот (цитрат і лактат) використовуються при виробництві продуктів з м'яса для збільшення обсягу м'ясного білка за рахунок добавки води. Цей ефект виявляється чинним не настільки довго, як при добавці фосфатів (і такий підхід, на відміну від випадку користування фосфатами, не заборонений). Існують окремі методи виявлення кожної з речовин. Тому вигідна була б можливість аналізувати зміст кожної солі, користуючись якимось одним методом. Вміст молочної кислоти може вказати на неякісність зберігання продукту і на те, що продукт не є свіжим (за рахунок метаболічного перетворення мікроорганізмами виробляється молочна кислота). Традиційний аналіз методом тонкошарової хроматографії на пластинках з целюлозою займає кілька годин; для виявлення потрібні дуже токсичні реактиви. Високоефективна рідинна хроматографія дає можливість аналізу всіх речовин за 25 хвилин при дуже малих концентраціях (використовується іонообмінна колонка); гарантуються виявлення і кількісна оцінка.

Сечовина використовується для фальсифікації високого вмісту білка, що реєструється по методу К'єльдаля (оскільки всі речовини з аміногрупами дають внесок в реєстровану кількість білка). Молекула сечовини мала, але володіє двома аміногрупами, наявність яких дає вельми підвищений відсоток вмісту білка (1 *кг* сечовини підміняє 20 *кг* високоякісного м'яса). Деякі дуже дешеві м'ясні продукти з дуже низьким вмістом білка можуть обманним шляхом видаватися за м'ясо з високим вмістом білка. Тому необхідно контролювати вміст сечовини та інших амінів (наприклад, генетичних амінів, які можуть провокувати мігрень і інші нездужання).

Підготовка зразка проводиться за схемою: до 1 *г* подрібненого зразка додають 1 *г* рослинного вугілля, 250 *см3* води, по 5 *см3* $Zn(OH)_2$, $K_4Fe(CN)_6$. Струшують протягом 30 хвилин і доводять до потрібного обсягу водою. Декантують, пропускають розчин через фільтр № 40 і збирають чистий фільтрат. Піпеткою відбирають 5 $см^3$ фільтрату, додають 5 $см^3$ розчину *п*-діметиламінобензальдегіду. Дають відстоятися протягом 10 хвилин на водяній бані при температурі 25 °*С*. Вміст реєструють на довжині 420 *нм* (для зіставлення

аналізують і контрольний зразок, який не містить сечовини і складений з одних лише реактивів) на спектрофотометрі.

Бензпірен - поліядерний вуглеводень, що відноситься до класу поліароматичних вуглеводнів. Підозрюється, що всі хімічні сполуки, що входять до цієї групи, мутагенні, а найбільш шкідливим вважається бензпірен. Гранично допустимий вміст 6ензпірена - 1 *мкг/кг*. Аналіз вмісту поліароматичних вуглеводнів за допомогою методу високоефективної рідинної хроматографії дає виявлення дуже низьких концентрацій (реєстрація детектором з діодною матрицею або флуориметричним детектором). Виділення таких вуглеводнів характеризується дуже хорошими ступенями вилучення. Залежно від матриці, екстракцію проводять в апараті Сокслета або проводять надкритичне екстрагування, твердорідинну або рідко-рідинну екстракцію.

Аналіз *небілкового азоту* виявляє обман за рахунок добавок сечовини. Цей аналіз проводиться точно так же, як визначення загального вмісту білка (за методом К'єльдаля), але має один додатковий етап: перед гідролізом білок осідає (для видалення азоту білкового походження).

У деяких спеціальних випадках в м'ясні продукти дозволена добавка *молочного білка* (наприклад, в якості емульгатора при виробництві ковбас). Однак про таку добавку має бути повідомлено на етикетці. Добавка цього білка в усі інші м'ясні продукти заборонена. Ідентифікація молочних білків складна (оскільки аналіз білків завжди непростий). Тому визначають інші компоненти, специфічні для молочного білка, такі, як оротова кислота і лактоза, які виявляються раніше описаними способами; таким чином, забезпечуються ідентифікація і кількісна оцінка за двома незалежними і різними параметрами.

7.5.3 Риба і рибні продукти

Гістамін - показник псування риби та рибних продуктів. Цей біогенний амін є найбільш важливим. Встановлено спеціальне обмеження допустимого його змісту - 200 *мкг/кг*. Зазвичай вміст цього аміну аналізується методом тонкошарової хроматографії; виявлення проводиться завдяки отриманню похідної речовини при обробці нінгідрином. Можливий і інший спосіб виявлення: безпосередньо на пластинках з флуоресцентним індикатором.

Гістамін екстрагується з матриці 10%-розчином трихлороцтової кислоти, після чого слід відбувається очищення на катіонообмінній колонці. Після отримання похідного з'єднання використовується флуоріметрічне виявлення (збудлива довжина хвилі 336 *нм*; збуджена - 450 *нм*). Після гомогенізування генетичні аміни екстрагуються і очищуються на іонообмінній (скляній) колонці. Цей метод дає можливість одночасного аналізу вмісту вільних амінокислот, біогенних амінів (триптаміну, 2-фенілетіламіна, путресцина, кадаверина, гістаміну, тираміну).

Триметиламін в рибі є індикатором ступеня несвіжості рибних продуктів (виробляється мікроорганізмами в рибі і рибних продуктах). Гранично допустима величина становить 2,51% від загального вмісту азоту. Для інших рибних продуктів встановлюються інші допустимі межі вмісту. Аналіз може

бути виконаний методом високоефективної рідинної хроматографії (так, як описано нижче). Підготовка зразка: до зразків тканини додають 0,9% розчин хлористого натрію (20-кратний обсяг); гомогенізують (з охолодженням льодом), потім обробляють за допомогою ультразвукового дезінтегратора клітин. Для осадження білків додають 1-4 *см*^{3} 0,2 *М* розчину соляної кислоти; потім центрифугують протягом 5 хв. Супернатант (надосадочна рідина) фільтрують (розмір пор фільтра 0,22 *мкм*). Прилад: високоефективний рідинний хроматограф, оснащений градієнтним насосом (що забезпечує змішування 2 розчинників), пристроєм для введення зразка, термостатом для колонки, флуориметричним детектором, системою для отримання похідних після поділу на колонці.

Конкретні види риб, молюсків і ракоподібних можуть містити *токсини*, що виробляються водоростями (ці токсини можуть призвести до смерті після вживання в їжу). Спеціальні вимоги до спостереження за морськими фікотоксінамі можуть передбачати екологічний нагляд за токсичними речовинами, які накопичувались у водоростях. Поэтому некоторые страны разработали специальные программы слежения за состоянием фитопланктона. Фактически предложенный допустимый уровень для вызывающего понос яда (этот яд обозначается английским сокращением PSP), иногда обнаруживаемого в моллюсках и ракообразных: 40–80 *мкг*/100 *г*.Тому деякі країни розробили спеціальні програми стеження за станом фітопланктону. Фактично запропонований допустимий рівень для отрути, що викликає пронос (ця отрута позначається англійським скороченням PSP), іноді виявленої в молюсках і ракоподібних: 40-80 *мкг*/100 *г*. Метод високоефективної рідинної хроматографії дає можливість поділу та ідентифікації індивідуальних токсинів, що входять до складу такої отрути.

Вид і кількість речовин, що відносяться до групи PSP, в молюсках ракоподібних залежить від характеру отрут, вироблюваних фітопланктоном; від умов зберігання продуктів; від метаболізму цих речовин в молюсках і ракоподібних. Крім різноманітності хімічної структури, відзначається і різна токсичність окремих речовин, що відносяться до групи PSP. Цілком можливо ферментативне перетворення цих хімічних сполук, при якому гідроліз речовин, що містять N-сульфокарбамоіл, призводить до отримання більш отруйних токсинів, що містять карбонат і декарбамоіл.

Підготовка зразка для аналізу: перший етап зводиться до екстрагування гомогенізованого зразка сумішшю метанолу з водою (80:20), після чого забезпечується очистка отриманого екстракту *н*-гексаном. Спроба скористатися 4-бронетіл-7-метоксікумаріном для отримання флуоресціюючих похідних показала, що такої міри очищення мало. Тому була запропонована додаткова операція, яка зводиться до використання патрона Sep-Pak з фазою С-18 для додаткового очищення. Отримання похідних за допомогою 4-бропетіл-7-пстоксікумаріпа: 1,6 *см*^{3} екстракту, отриманого за допомогою дихлорметана, поміщають в реакційний флакон на 4 *см*^{3} і просушують азотом. Залишок розчиняють в 140 *мкл* ацетону і додають 10 *мкл* 18-краунетера-6 (0,1% в ацетоні). Додають 50 *мкл* розчину 4-бром-етил-7-метоксікумаріна (0,15% в ацетоні) і 1 *мг*

K_2CO_3. Суміш витримують протягом 2 годин при 55°*C*. Після охолодження розчин готовий для введення в високоефективний рідинний хроматограф.

7.5.4 Жири та масла

Жири та масла складаються, в основному, з потрійних етерів гліцерину з різним набором жирних кислот (які зазвичай називають триацилгліцеридами). Жири отримують з овочевих культур, джерел тваринного і морського походження. Часто жири виявляються побічними продуктами, що утворюються при синтезі білків і клітковини в овочевих культурах; білків в тваринних і морських організмах. Всі типи жирів здавна використовуються в якості харчових продуктів. Хімічна структура жирів виявляється досить складною через різні поєднань і перестановки жирних кислот, які можуть етерифікуватись у трьох гідроксильних груп гліцерину. Триацилгліцериди можуть підрозділятися (за жирнокислотним складом) на жири і масла. Жири характеризуються високою щільністю при кімнатній температурі і містять, головним чином, насичені жирні кислоти. Триацилгліцериди з високим вмістом поліненасичених жирних кислот залишаються при кімнатній температурі рідкими. Вони відносяться до масел.

Багато уваги приділяється аналізу жирнокислотного складу масел. У більшості випадків аналізу передує переетерифікація триацилгліцеридів з перетворенням в метилові етери (після чого вміст метилових ефірів досліджується методом газової хроматографії). Переетерифікація не завжди кількісна і вільні жирні кислоти не залучені в процес утворення похідних (такі жирні кислоти не перетворюються в метилові етери і залишаються в пристрої для введення зразка, оскільки не є летючими сполуками). При аналізі методом високоефективної рідинної хроматографії може використовуватися (при роботі з будь-яким розчинником) детектор по світлорозсіюванню. Важливою особливістю такого детектора є вкрай мала ступінь фону (якщо малі пульсації потоку, створюваного насосом).

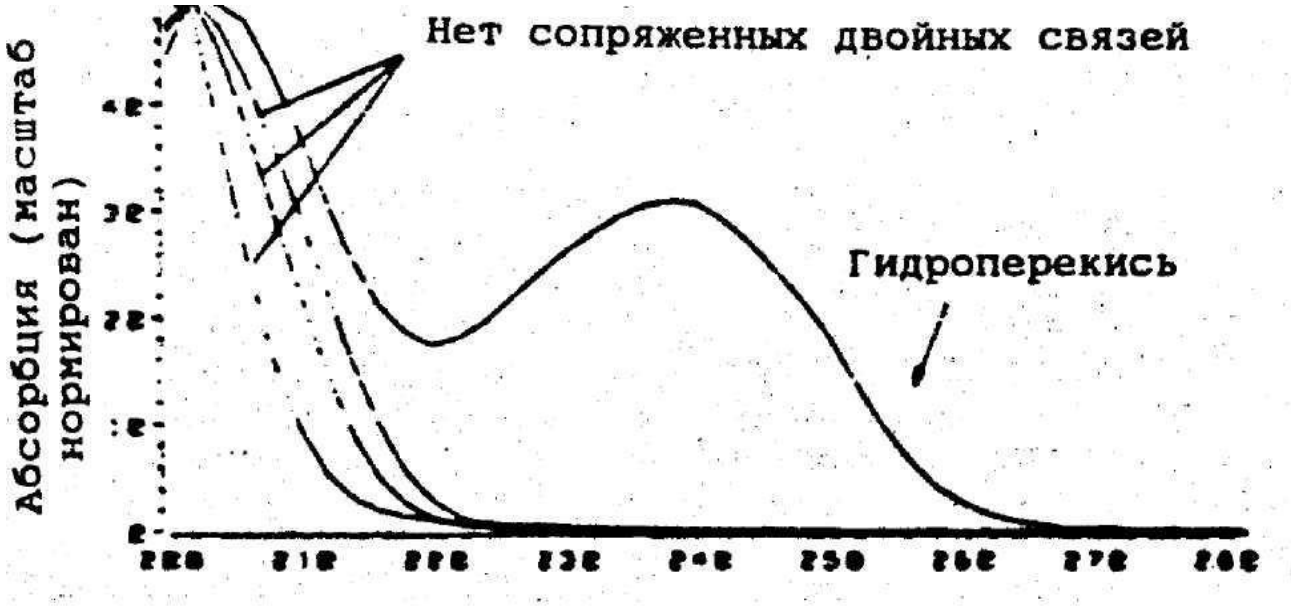
Методи аналізу триацилгліцеридів, метилових етерів жирних кислот, вільних жирних кислот і багатокомпонентний аналіз жирів і масел вже описані в розділі 7.4.2. Далі розглядаються лише додаткові варіанти аналізів.

У вигляді харчової добавки до різних продуктів, що містять жири, часто вживають *вітамін Е* - групу токоферолів, що характеризуються деякою мірою активної дії в якості вітамінів. Ці речовини володіють також найважливішими протиокислювальними і поживними властивостями. Аналіз на вітамін Е проводять наступним чином: розчин для аналізу готують розчиненням проби в гексані, після чого забезпечується поділ на колонці. В якості рухомої фази використовується суміш гексану з ізопропанолом; поділ проводять при кімнатній температурі; об'єм зразка, що вводиться, 5 *мкл*; виявлення на довжині хвилі 295 *нм* (ширина смуги 4 *нм*) або 420 *нм* (ширина смуги 20 *нм*).

Рафінація жиру впливає на жирнокислотний склад. Число ненасичених подвійних зв'язків залежить від такої обробки. Для рафінованих жирів і масел характерні ізольовані і менш пов'язані дієнові зв'язки, що призводить до типового вигляду спектрограм, зареєстрованих в діапазоні довжин хвиль від 230

до 240 *нм*. Однак відзначається і більш високий ступінь сполучення подвійних зв'язків (трієнові і іноді навіть тетраєнові зв'язки). В процесі старіння жиру число дієнових зв'язків зростає; число трієнових і тетраєнових зв'язків залишається тим же самим. Відрізнити рафіновані жири і масла від тих, які не піддавалися такій обробці, можна завдяки порівнянні спектрограм, одержуваних до контрольної рафінації і після неї.

До 0,25 *г* масла або жиру додають 100 $см^3$ ізооктану. Знімається спектрограмма в діапазоні від 225 до 300 *нм* (рисунок 7.4). 10-20 *г* масла змішують з 0,2 *г* відбілюючої речовини (бентоніту) і витримують протягом 1 години при 100°*С*. Потім суміш охолоджують до кімнатної температури і профільтровують. Знімається ще одна спектрограма в діапазоні від 225 до 300 *нм* (рисунок 7.5). Спектрограми 1 і 2 зіставляються з урахуванням таких особливостей: зона поглинання світла ізольованими подвійними зв'язками <210 *нм*, зона поглинання світла сполученими дієновими зв'язками 230-240 *нм*, зони поглинання світла сполученими трієновими зв'язкам - 258, 268 і 279 *нм*, зона поглинання світла сполученими тетраєновими зв'язками - 300-316 *нм*.



Довжина хвилі (*нм*)

Рисунок 7.4 - Аналіз рафінації масел. Спектрограма 1.

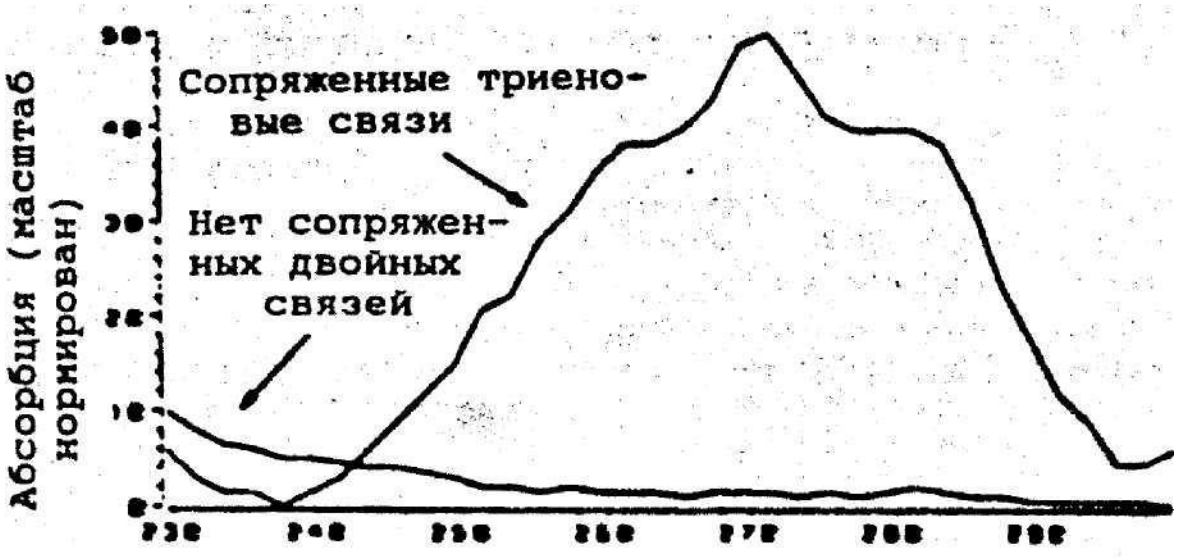


Рисунок 7.5 - Аналіз рафинації масел. Спектрограма 2.

Якщо трієнові зв'язки виявляються в необроблених маслах (жирах) і єдиною відмінністю спектрограми 1 від спектрограми 2 є зниження поглинання світла сполученими дієновими зв'язками, масло (жир) можна вважати таким, що піддавалося очищенню (рафінації).

Виявлені в жирі *альдегіди* і *кетони* є продуктами руйнування. Це руйнування обумовлюється впливом ультрафіолетового випромінювання (як частини сонячного світла). Під таким впливом утворюються радикали; при окисленні розриваються вуглецеві ланцюги жирних кислот. Реакція Меілларда - ще одна причина руйнування (при нагріванні). При нагріванні утворюються альдегіди (реакція Штреккера), що дозволяє зрозуміти, який обробці піддавалися харчові продукти.

Зразок безпосередньо введено в хроматограф за допомогою парофазного автоматичного пробовідбірника або проводиться попереднє екстрагування відповідним розчинником. Прилад - газовий хроматограф, оснащений полум'яно-іонізаційним детектором і системою електронного регулювання тиску.

У маргаринах, майонезах і шоколаді використовують як емульгатори *фосфоліпіди*, наприклад, лецитин - для поліпшення випічки, запобігання черствінню (крім того, така речовина є протівоокиснювачем). В останні роки показано, що ці речовини можуть сприяти лікуванню захворювань, пов'язаних з підвищенням вмісту ліпідів в крові і з атеросклеротичними змінами проникності судин.

Підготовка зразка: екстрагування фосфоліпідів (з усіма іншими гідрофобними хімічними сполуками) петролейним етером. Елюювання нейтральних ліпідів забезпечується хлороформом, гліколіпідів - ацетоном, фосфоліпідів - метанолом. Прилад: високоефективний рідинний хроматограф,

оснащений ізократичним насосом, пристроєм для введення зразка, спектрофотометричним детектором (із змінною довжиною хвилі).

7.5.5 Хліб і кондитерські вироби

Зміст масляної, оротової, 3-оксимасляної і молочної *органічних кислот* по-різному трактується при оцінці якості хліба, тортів і тістечок вищого сорту. Зміст масляної кислоти є показником вмісту олії в конкретному продукті. Ніякі дешеві жири природного походження не мають такого специфічного тріацілгліцерідного (жирнокислотного) складу; тому досить просто встановити, використовувалося масло. Кількість оротової кислоти показує, як багато молока використовувалося при виробництві продукту (цей показник є додатковим, оскільки подібну ж інформацію дає оцінка кількісного вмісту лактози). Вміст молочної кислоти показує активність мікроорганізмів в яйцях, маслі і молоці. На цей вміст є допуск; якщо воно виявляється нижче допустимого, то тільки в цьому випадку продукт може продаватися як свіжий. При більш високому вмісті, продукт не може вважатися свіжим (і продаватися як свіжий не може).

7.5.6 Овочі, фрукти та соки

Вміст *пестицидів* контролюється у фруктових соках і у фруктах заради охорони здоров'я. Європейськими законодавчими вимогами регламентується вміст всіх пестицидів. Особливий інтерес викликає зміст у фруктах таких речовин, які подовжують їх термін зберігання (наприклад, тіабендазол, *о*-фенілфекол, дифеніл, дифеніламін і борна кислота). Після екстрагування толуолом, ці речовини аналізуються методом газової хроматографії або рідинної хроматографії.

Існує спеціальний реєстр для фруктових соків, в якому наводяться переліки складів зі значеннями для деяких *аніонів* NO_3^-, Cl^-, PO_4^{3-} (вказується типовий відсотковий вміст в конкретних соках). Всі кількості, що виходять за обумовлені діапазони, вказують на можливі підробки, розведення або спеціальні маніпуляції. Аналіз змісту аніонів методом високоефективної рідинної хроматографії проводиться після спалювання соку до отримання золи та розведення золи підкисленою водою.

У соках має бути регламентовано вміст деяких *органічних кислот* і деякі співвідношення різних кислот. Обумовлені величини можуть вказувати на обман розведенням або добавкою ароматичних речовин. Іноді ананасовий сік змішують з більш дешевими соками і ароматизують додаванням характеристичних ароматизаторів в суміш. Типовим обманом є розведення апельсинового соку з додаванням лимонної кислоти. Таке зловживання може бути виявлено завдяки контролю співвідношення лимонної і ізолімонної кислот. Якщо відзначається співвідношення нижче зазначеного спеціального, це свідчить про обман. Ізолімонна кислота коштує настільки дорого, що маскувати обдурювання додаванням такої кислоти (для отримання потрібного відношення) просто невигідно. Аскорбінова кислота (*вітамін С*) - цінний поживний компонент

фруктових соків. Часто на етикеті зустрічається декларація про високий його вміст. Необхідний жорсткий контроль, оскільки покупці вважають за краще купувати сорти з дійсно високим вмістом вітаміну С. Часто соки можна розпізнати за допомогою ферментативних тестів. Для кожної кислоти потрібні різні ферменти. Для кожного соку потрібен цілий набір різних реактивів. Оцінка може здійснюватися автоматично за допомогою спектрофотометра.

Амінокислотний склад дуже типовий для конкретних фруктових соків, що робить ці речовини дуже важливими для аналітичної ідентифікації. Наприклад, вміст проліну показує, що апельсиновий сік дійсно є натуральним. Амінокислотний склад визначають, як описано в підрозділі 7.4.1.

Аналіз *цукрів* може виявити підробку (по співвідношенню конкретних речовин). Заборонено додавати що-небудь в натуральні природні соки. Однак в наливки і фруктові сиропи цукри додаватися можуть. Сиропи, що продаються замість природних фруктових соків, можуть бути впізнані так, як описано в підрозділі 7.5.1.

Обман змішуванням дорогого грейпфрутового соку з апельсиновим соком легко розпізнається по присутності *гесперидину* і *нарингіну*. Іншим фактором, що впливає на якість, є тиск, що використовується при вичавлюванні соку. З апельсинів сік вичавлюється без видалення кірки. Тому гесперидин, присутній в шкірці, переноситься в сік, якщо використовується занадто великий тиск. Підготовка зразка проводиться згідно з методом, описаним Carrez (що дає можливість осадження білків). Після фільтрації сік безпосередньо вводиться в високоефективний рідинний хроматограф. Використовувана для виявлення довжина хвилі: 280 *нм* (ширина смуги 40 *нм*). Хроматограма має вигляд, зображений на рисунку 7.7.

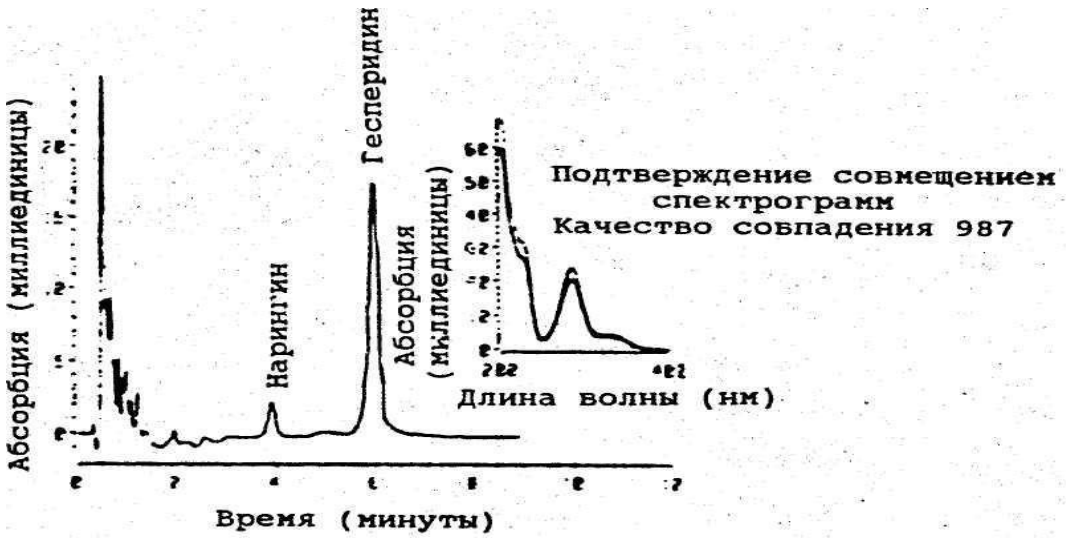


Рисунок 7.7 - Хроматограма гиспередину и нарінгіну

7.5.7 Вина

Законодавчі вимоги до вин діють у всіх країнах Європи; обумовлюються як склад, так і зміст етикеток. Європейським декретом визначається склад продуктів, які можуть продаватися як вина (вказується допустимий відсоток вмісту етанолу, сульфіту і т.д.). Всі продукти, які не відповідають цим вимогам, заборонено називати вином.

Заборонено використання *консервантів* у вині. Рутинно перевіряють вміст сульфіту, але, крім того, важливо перевіряти і відсутність інших консервантів, для чого може використовуватися метод, описаний в підрозділі 7.4.1.

Класифікація вина залежить від вмісту *цукру*: визнання вина столовим або більш високоякісним. Поряд із залежністю від відсоткового вмісту етанолу, враховується залежність і від кількості природного цукру. Класичним є метод, в якому кваліфікація заснована тільки на оцінці відновного потенціалу (виходячи з припущення, що є лише глюкоза або фруктоза).

Використання *підсолоджувальних речовин* у винах не допускається. Але в деяких районах, в яких менше сонячного світла, вина виходять з дуже низьким вмістом вуглеводів і гліцерину, але з високим відсотком органічних кислот. Швидкий метод визначення підробки таких вин заснований на екстракції зі зразка сумішшю метанолу з водою; екстракт фільтрують і очищають. Для ідентифікації та кількісного визначення сахарину користуються високоефективним рідинним хроматографом (спектрофотометричний детектор або детектор діодної матрицею); колонкою RP18; рухомою фазою, що представляє собою спеціальну суміш метанолу з фосфатним буфером.

Вина, що надходять з районів з досить малими періодами схильності впливу сонячного світла, не містять достатніх кількостей антоціанів і глікозидів, відповідальних за колір вина. Вина, які характеризуються яскравим забарвленням, повинні перевірятися для визначення, чи містять вони штучні або природні *барвники*. Штучні барвники можуть бути розпізнані завдяки швидкій розгонці в високоефективному рідинному хроматографі (при користуванні спектрофотометричним виявленням) так, як описано в підрозділі 7.4.1. Для отримання червоного вина використовується природний барвник. Такий природний барвник володіє специфічною здатністю до флуоресценції, по якій його легко розпізнати.

Вміст *хлорид-аніону* рутинно контролюється методом титриметричного аналізу з використанням $AgNO_3$. Нітрати визначаються колориметричним методом; вміст *сульфату* перевірятися гравіметрично.

Вмістом *етанолу* визначається якість вина. Класичним є спосіб визначення питомої щільності вина перед перегонкою і після перегонки.

Аналіз вмісту *органічних кислот* дає інформацію про джерело вина, спеціальну обробку або підробки. Вміст винної кислоти - один з характеристичних параметрів, що визначають якість і смак вина. Кількість цієї кислоти може бути визначено поряд з кількістю і всіх інших органічних кислот.

Сульфіт додається у вино в якості противоокиснювачу і консерванту. Його зміст не повинен перевищувати 160 *мг/л* у червоному вині і 225 *мг/л* у білому

вині. Класичним є титриметричний потенціометричний метод, який використовує відновний потенціал цієї речовини.

Заборонено наявність у вині *гліколю* і *гліцерину*. Ці речовини покращують букет, створюючи враження про більш високу якість. Гліцерин - природна речовина, що дає той же самий ефект; може бути впізнаний за співвідношенням гліцерину з бутиленгліколь. Всі ці речовини легко аналізуються при вживанні одного (легко автоматизованого) методу.

7.5.8 Кава, чай

Кава привозиться з різних країн. Можна впізнати країну походження кави за *амінокислотним складом*. Від виробника до виробника кави ціни сильно відрізняються. Тому потрібно перевірити відповідність вихідній етикетці. Подібний аналіз описаний в підрозділі 7.4.1.

Основним кислотним компонентом кавових зерен є хлорогенова кислота, руйнована до 70% (в залежності від температури) при прожарюванні зерен. Спектрофотометричний метод аналізу хлорогенової кислоти заснований на кількісному визначенні на довжині хвилі 324 *нм* після того, як хлорогенова кислота окислена Pb (IV).

Крім хлорогенової кислоти, в сирих зернах кави можуть бути виявлені і деякі інші *органічні кислоти* (такі, як ферулова кислота (3-метокси-4-гидроксикоричная кислота) і її етери, кумарова кислота). Ітаконова, цитраконова, мезаконова кислоти - метаболіти лимонної кислоти. Спосіб визначення таких речовин описаний в підрозділі 7.4.1.

Аналіз *ароматичних речовин* може здійснюватися за допомогою газової хроматографії (введення зразка може здійснюватися парофазним автоматичним пробовідбірником; в цьому випадку для визначення кількісного вмісту таких речовин не потрібно додаткових підготовчих етапів).

Алкалоїди кофеїну (1,3,7-триметилксантину) і теоброміну (3,7-диметилксантину) відповідальні за стимулюючу дію кави, чаю і какао. Оцінку якості таких продуктів можна робити завдяки визначенню кількісного вмісту цих речовин. Підготовка зразка: гомогенізовані зерна кави (1,5 г) підігріваються в колбі на 300 см3 (щонайменше, протягом 30 хвилин; при температурі, що відповідає кипінню води), в яку додали 5 *г* MgO. Після цього обсяг у колбі доводять водою до 250 $см^3$ і залишають на 46 хвилин. Потім, після попередньої фільтрації, розчин пропускають через фільтр з розмірами пор 0,5 *мкм*. Прилад: високоефективний рідинний хроматограф, оснащений градієнтним насосом (що забезпечує змішування 2 розчинників), пристроєм для введення зразка і спектрофотометричним детектором.

7.5.9 Дієтичні продукти

Необхідно стежити за калорійністю (*вмістом вуглеводів*) в дієтичних продуктах для хворих, які страждають на діабет. Метод аналізу цукру за

допомогою високоефективної рідинної хроматографії описаний в підрозділі 7.4.1.

Вітаміни класифікуються за розчинністю в жирі і воді, чим і визначається підхід до їх аналізу. Кілька методів описано в літературі. Найбільш доцільно користуватися високоефективної рідинної хроматографією і недавно розробленими методами капілярного електрофорезу, оскільки можливе одночасне визначення багатьох компонентів. До спеціально вітамінізованих харчових продуктів і до вітамінізованих напоїв пред'являються критерії, сформульовані в європейських вказівках, що стосуються дієтичних продуктів.

Теоретично можлива наявність 16 ізомерних форм вітаміну А; найбільш важливим з них є вітамін A_1 (ретинол), існуючий в природі в етерній формі. Провітамін А (каротиноїди) перетворюється на вітамін А в організмі людини. Вітамін А і каротиноїди містяться у великих кількостях в молоці, яйцях, м'ясі, рибі, овочах і фруктах. Гідроліз лугом руйнує етерні зв'язки, після чого здійснюють екстракцію діетиловим етером, очищення по методу гель-проникаючої хроматографії (або якийсь спосіб елюювання зі скляної колонки). Після випарювання насухо, зразок розчиняють в ізопропанолі. Ідентифікація та кількісна оцінка виробляються за допомогою спектрофотометричного детектора або детектора з діодною матрицею. Аналогічно визначають і інші жиророзчинні вітаміни (A_2, D_3, D_2, Е, K_3):

Для аналізу водорозчинних вітамінів (тіамін, піридоксин, рибофлавін, нікотинамід, пантотенова кислота, фолева кислота, біотин) традиційно використовуються різні фотометричні, флуориметрічні, полярографічні і титриметричні методи.

Аскорбіновій кислоті (вітаміну С) характерний високий окисно-відновний потенціал, відповідальний за численні фізіологічні окислювальні і відновні процеси. Біохімічний вплив аскорбінової кислоти базується на участі в реакціях, відповідних переносу електродів, і в багатьох процесах гідроксилювання. Визначення вітаміну С проводять колориметричними і потенціометричними методами.

Питання для самоперевірки:

1. В чому полягає основна складність аналізу реальних харчових продуктів?
2. Якими основними міркуваннями керуються при виборі інструментального методу аналізу харчового продукту?
3. Поясніть основні принципи планування аналізу.
4. Яким основним вимогам повинен відповідати пробовідбір?
5. Яка проба називається точковою, а яка - об'єднаної?
6. У чому полягає підготовка проби до аналізу?
7. Чим обумовлена необхідність обов'язкового розкладання органічного матеріалу? Які основні методи використовуються для розкладання органічної матриці? Від чого залежить вибір того чи іншого методу розкладання?
8. У чому полягає метод сухого озолення продуктів? Яка особливість способу сухого озолення з добавками?

9. У чому полягає мокре озолення продуктів? Які окислювачі використовують в цьому методі?
10. Які переваги і недоліки методів сухого і мокрого озолення?
11. Які прийоми використовуються для інтенсифікації підготовки проби до аналізу?
12. Перерахуйте основні джерела систематичних похибок процесу пробопідготовки до аналізу.
13. Які основні етапи аналізу харчових продуктів?
14. Перерахуйте основні групи харчових добавок. Охарактеризуйте їх.
15. Які найбільш ефективні методи виявлення і кількісного визначення консервантів?
16. Які методи використовують для аналітичного визначення антиоксидантів?
17. Які особливості аналітичного визначення емульгаторів?
18. Які методи застосовують для визначення вмісту барвників?
19. Який метод найбільш ефективний для аналізу органічних кислот?
20. Назвіть фізико-хімічні методи, що застосовуються для ідентифікації та кількісного визначення підсолоджувачів харчових продуктів.
21. Як проводять аналіз полісахаридів в харчових продуктах?
22. Яким методом досліджують вміст важких металів?
23. Яким методом забезпечується виявлення і кількісне визначення афлатоксинів?
24. Яким чином проводять аналіз фунгіцидів в харчових продуктах?
25. Як ідентифікуються і кількісно визначаються пестициди?
26. Які методи дослідження поліциклічних ароматичних вуглеводнів?
27. Охарактеризуйте методи аналізу, що використовуються для аналізу залишків бактерицидних і лікарських препаратів в харчових продуктах.
28. Як за допомогою фізико-хімічного аналізу визначити ступінь рафінації жирів та олій?
29. Опишіть метод визначення афлатоксину в молоці.
30. Охарактеризуйте метод визначення консервантів в молоці.
31. З якою метою іноді використовують барвники в молочних продуктах? Як проводять підготовку зразка до визначення змісту барвників?
32. За допомогою якого приладу можна швидко, легко і надійно визначити вміст іонів в молочних продуктах?
33. З якою метою в молочні продукти можуть бути додані природні полісахариди? Який метод дозволяє визначити їх наявність?
34. Чим обумовлена необхідність аналізу тригліцеридів в молочних продуктах? Як проводять підготовку зразка для аналізу?
35. Яка необхідність в ідентифікації та кількісній оцінці вмісту жирних кислот у складі жирів молочних продуктів?
36. Яким методом можна визначити процентний вміст білка в м'ясних продуктах?
37. Яким методом користуються для визначення соєвого білка в складі м'ясних продуктів? Як проводять підготовку зразка для аналізу?
38. Яким методом користуються для аналізу змісту катіонів та аніонів в м'ясних продуктах?

39. Яким чином і з якою метою проводять визначення амінокислотного складу білка м'ясних продуктів?
40. Яким методом користуються для визначення складу тригліцеридів в м'ясних продуктах? З якою метою проводять це визначення?
41. Яка необхідність визначення вмісту солей органічних кислот в м'ясних продуктах? Які методи для цього використовуються?
42. З якою метою в деякі м'ясні продукти можуть додавати сечовину? Охарактеризуйте метод визначення вмісту сечовини в м'ясних продуктах?
43. Яким чином аналізують вміст молочного білка в м'ясних продуктах?
44. Охарактеризуйте метод визначення вмісту гістаміну в рибних продуктах?
45. Яким методом визначають тріметіламін в рибних продуктах?
46. Опишіть метод визначення вмісту морських фітотоксинів в морепродуктах?
47. Який метод може бути використаний для визначення вмісту вітаміну Е в жирах і маслах?
48. Яким методом можна визначити ступінь рафінації жирів?
49. Яка схема визначення вмісту фосфоліпідів в деяких жировмісних продуктах?
50. Яке значення має визначення вмісту органічних кислот в хлібі і кондитерських виробах?
51. Назвіть основні органічні та неорганічні речовини, вміст яких необхідно контролювати в овочах, фруктах і соках.
52. Назвіть основні органічні та неорганічні речовини, вміст яких необхідно контролювати в винах.
53. Охарактеризуйте основні методи оцінки якості кави та чаю.
54. Охарактеризуйте основні методи оцінки якості дієтичних продуктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жук В. А. Сенсорний аналіз: навч. посібник. К.: НМЦ «Укоопосвіта», 2009. 231 с.
2. Королюк Т.А. та ін. Методи контролю харчових продуктів: навч. посіб. К.: НУХТ, 2017. 147 с.
3. Плахотин В.Я. Контроль качества пищевых продуктов. К.: Урожай, 1988. 144с.
4. Дробот В. І. Технохімічний контроль сировини та хлібобулочних і макаронних виробів: навч. посіб. К.: Кондор-Видавництво, 2015. 972с.
5. Методи контролю продукції тваринництва та рослинних жирів: навч. посіб. / О.І. Черевко та ін.; за заг. ред. Л.М. Крайнюк. 2-е вид., перероб. і доп. Суми: Університетська книга, 2017. 300 с.
6. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: в 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. Книга 1. Титриметрические методы анализа. М.: КолосС, 2005. 239 с.
7. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: в 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. Книга 2. Оптические методы анализа. М.: КолосС, 2005. 288 с.
8. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: в 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. Книга 3. Электро-химические методы анализа. М.: КолосС, 2005. 233 с.
9. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: в 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. Книга 4. Хроматографические методы анализа. М.: КолосС, 2005. 296 с.
10. Крусь Г.Н., Шалыгина А.М., Волокитина З.В. Методы исследования молока и молочных продуктов. М.: Колос, 2002. 368с.
11. Антипова Л.В., Глотова И.А., Рогов И.А. Методы исследования мяса и мясных продуктов. М.: КолосС, 2004. 671с.
12. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. Київ: Фітосоціоцентр, 2006. 544 с.
13. Полумбрик, О. М., Осипенкова І. І., Котляр Є. О. Фізико-хімічні методи дослідження якості харчових продуктів: [посібник]; за ред. О. М. Полумбрика; Черкас. держ. технол. ун-т, Одес. нац. акад. харч. технологій. Черкаси; Одеса; Київ: Логос, 2019. 487 с.
14. В.В. Євлаш, С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, І.А. Буряк. Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів : навч. посібник. Х.: ХДУХТ, 2016. 336 с.

Навчальне видання

Горяйнова *Юлія Артурівна*

Кафедра технологій в ресторанному господарстві,
готельно-ресторанної справи та підприємництва

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ В ГАЛУЗІ

Ступінь: бакалавр

Формат 60×84/8. Ум. др. арк. 8,5.

Донецький національний університет економіки і торгівлі імені
Михайла Туган-Барановського
50042, Дніпропетровська обл.,
м. Кривий Ріг, вул. Курчатова, 13.