

В. В. Євлаш, С. О. Самойленко, Н. О. Отрошко,
І. А. Буряк

ЕКСПРЕС-МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БЕЗПЕЧНОСТІ ТА ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ



Харків
2016

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський державний університет харчування та торгівлі

**ЕКСПРЕС-МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БЕЗПЕЧНОСТІ
ТА ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

Навчальний посібник

Харків
ХДУХТ
2016

УДК 001.8:614.31(075.8)

ББК 36.80-1

Е 45

Автори:

д-р техн. наук, проф. В. В. Євлаш,
канд. техн. наук, доц. С. О. Самойленко,
канд. хім. наук, доц. Н. О. Отрошко,
канд. біол. наук І. А. Буряк

Рецензенти:

*завідувач кафедри технічної електрохімії НТУ «ХП»
д-р техн. наук, проф. Г. Г. Тульський*
*завідувач кафедри холодильної та торговельної техніки і прикладної
механіки ХДУХ, д-р техн. наук, проф. В. О. Потапов*

Рекомендовано до друку вченою радою Харківського державного університету харчування та торгівлі, протокол № 12 від 07.07.2016 р.

Е 45 **Експрес-методи** дослідження безпечності та якості харчових продуктів [Електронний ресурс] : навч. посібник / В. В. Євлаш, С. О. Самойленко, Н. О. Отрошко, І. А. Буряк. – Х. : ХДУХТ, 2016. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. - Назва з тит. екрана.

Посібник призначено для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» Харківського державного університету харчування та торгівлі. Матеріал посібника систематично викладено відповідно до робочої програми дисципліни «Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів».

Посібник може бути корисним також спеціалістам, що займаються проблемами якості та безпеки харчової продукції, насамперед працівникам санітарно-епідеміологічних служб, а також усім громадянам України, які цікавляться проблемами якості харчової продукції та здорового способу життя.

УДК 001.8:614.31(075.8)

ББК 36.80-1

© Євлаш В. В., Самойленко С. О.,
Отрошко Н. О., Буряк І. А., 2016

© Харківський державний університет
харчування та торгівлі, 2016

Зміст

Передмова	7
1. Проблеми контролю якості та безпеки харчової продукції	9
1.1. Поняття якості та безпечності харчових продуктів.....	9
1.2. Державне регулювання безпеки харчової продукції.....	12
1.3. Критерії безпеки і показники якості харчових продуктів.....	14
1.4. Класифікація методів контролю якості харчових продуктів.....	16
1.4.1. Органолептичні методи.....	18
1.4.2. Інструментальні методи.....	22
2. Хімічні тестові методи аналізу	27
2.1. Загальна характеристика тестових методів аналізу.....	27
2.1.1. Застосування тест-систем у галузі безпеки і якості харчових продуктів.....	27
2.1.2. Хімічні основи тестів: реакції та реагенти.....	32
2.2. Основні типи хімічних тест-систем.....	35
2.2.1. Фасовані розчини в ампулах і крапельницях. Краплинний аналіз.....	35
2.2.2. Індикаторні порошки.....	38
2.2.3. Таблетки з пінополіуретану.....	42
2.2.4. Індикаторні папери та тканинні диски.....	49
2.2.5. Індикаторні трубки.....	57
2.3. Засоби вимірювання та аксесуари хімічних тест-систем.....	64
2.3.1. Хімічні тест-системи на основі компараторів кольорів.....	65
2.3.2. Хімічні тест-системи на основі рефлектометрів.....	68
Інструментальні фізико-хімічні методи аналізу	73
3. Рефрактометричний метод аналізу	75
3.1. Явище заломлення світла. Показник заломлення.....	75
3.2. Технічні характеристики і принцип роботи рефрактометрів	76
3.2.1. Рефрактометри серії РПЛ.....	76
3.2.2. Портативні рефрактометри.....	78
3.3. Контроль якості харчових продуктів рефрактометричними експрес-методами.....	84
3.3.1. Визначення складу кондитерських виробів.....	85
3.3.2. Визначення ступеня окиснення жиру (фритюру).....	88
3.3.3. Визначення вологості меду.....	88
3.3.4. Визначення вмісту лактози в молоці.....	89
3.3.5. Визначення вмісту етанолу в пиві.....	89
3.3.6. Визначення автолітичної здатності борошна.....	90
4. Фотоколориметричний метод аналізу	92
4.1. Основні закономірності поглинання світла розчинами.....	92

4.2. Технічні характеристики фотоелектроколориметрів.....	96
4.2.1. Фотоелектроколориметри серії КФК.....	96
4.2.2. Портативні фотометри і спектрофотометри.....	100
4.3. Контроль якості харчових продуктів фотоколориметричними експрес-методами.....	107
4.3.1. Методи контролю якості молока і молочних виробів.....	107
4.3.2. Методи контролю якості кондитерських виробів.....	108
4.3.3. Методи контролю якості лікєро-горілочаних виробів.....	111
4.3.4. Методи контролю якості м'ясних виробів.....	117
4.3.5. Методи контролю якості фруктових і овочевих соків.....	120
5. Люмінесцентний метод аналізу.....	124
5.1. Явища люмінесценції, флуоресценції, фосфоресценції.....	124
5.2. Технічні характеристики приладів для люмінесцентного аналізу.....	128
5.2.1. Люміноскопи.....	128
5.2.2. Флуориметри.....	129
5.2.3. Люмінометри.....	131
5.3. Контроль якості харчових продуктів люмінесцентними експрес-методами.....	133
5.3.1. Аналіз м'яса і м'ясних виробів, жирів та олій.....	134
5.3.2. Аналіз риби і рибних продуктів.....	137
5.3.3. Аналіз молока і молочних продуктів.....	138
5.3.4. Аналіз овочів, плодів, фруктових соків і вин.....	139
5.3.5. Аналіз борошна, яєць і грибів.....	141
6. Потенціометричний метод аналізу.....	144
6.1. Електрохімічні методи аналізу.....	144
6.2. Електродні процеси та класифікація електродів.....	145
6.3. Техніка проведення потенціометричних досліджень.....	153
6.3.1. Метод прямої потенціометрії.....	154
6.3.2. Потенціометричне титрування.....	157
6.4. Прилади та обладнання для потенціометричних досліджень.....	160
6.4.1. Лабораторні, портативні та кишенькові іонометри.....	160
6.4.2. Електроди для вимірювання <i>pH</i> харчових продуктів.....	166
6.4.3. Автоматичні потенціометричні титратори.....	170
6.4.4. Портативні ОВП-метри.....	173
6.5. Контроль якості харчової продукції потенціометричними експрес-методами аналізу.....	178
6.5.1. Визначення кислотності харчових продуктів.....	179
6.5.2. Визначення масової частки білків у молоці і молочних продуктах.....	184
6.5.3. Визначення вмісту солі в маргарині.....	185

6.5.4. Визначення вмісту нітритів і нітратів у м'ясних продуктах.....	186
6.5.5. Визначення вмісту нітратів у фруктово-овочевих консервах.....	187
7. Кондуктометричний метод аналізу.....	192
7.1. Електропровідність розчинів електролітів.....	192
7.2. Техніка проведення кондуктометричного аналізу.....	194
7.2.1. Метод прямої кондуктометрії.....	196
7.2.2. Кондуктометричне титрування.....	197
7.3. Технічні характеристики кондуктометрів.....	199
7.3.1. Лабораторні мультифункціональні прилади.....	200
7.3.2. Портативні кондуктометри.....	206
7.4. Контроль якості харчової продукції кондуктометричними експрес-методами.....	210
7.4.1. Визначення вмісту мінеральних речовин у цукрі.....	210
7.4.2. Визначення кислотності харчових продуктів.....	212
7.4.3. Методи контролю якості сирів і сирних продуктів.....	214
7.4.4. Методи контролю якості природної і питної води.....	218
8. Хроматографічні експрес-методи аналізу.....	223
8.1. Класифікація хроматографічних методів аналізу.....	223
8.2. Метод розподільної паперової хроматографії.....	225
8.3. Метод тонкошарової хроматографії.....	229
8.4. Контроль якості харчової продукції хроматографічними методами.....	234
8.4.1. Розділення та кількісне визначення вуглеводів у продуктах цукрового виробництва.....	234
8.4.2. Визначення вмісту харчових кислот у тісті та хлібі.....	235
8.4.3. Розділення та ідентифікація амінокислот.....	237
8.4.4. Ідентифікація синтетичних барвників та визначення їх вмісту в алкогольній продукції.....	238
8.4.5. Кількісне визначення бензойної та сорбінової кислот.....	241
8.4.6. Експрес-аналіз мікотоксинів за допомогою тест-колонок.....	243
8.4.7. Визначення вмісту натрію хлориду у вершковому маслі методом адсорбційної хроматографії.....	245
9. Біохімічні, мікробіологічні та імунологічні експрес-методи аналізу.....	247
9.1. Біохімічні методи дослідження безпеки харчових продуктів.....	247
9.1.1. Ферментативні методи аналізу.....	248
9.2. Мікробіологічні методи дослідження безпеки харчових продуктів.....	251
9.2.1. Мікробіологічні тести Petrifilm™.....	252
9.2.2. Біотестування харчових продуктів на вміст антибіотиків.....	254
9.2.3. Ідентифікація бактерій за допомогою тест-систем.....	256

9.3. Молекулярні методи дослідження безпеки харчових продуктів.....	262
9.3.1. Метод полімеразної ланцюгової реакції.....	262
9.4. Імунологічні методи аналізу харчових продуктів.....	266
9.4.1 Імуноферментний метод аналізу.....	268
9.4.2. Тест-системи RIDASCREEN.....	271
9.4.3. Рецепторні імунологічні методи визначення антибіотиків.....	275
10. Портативні експрес-лабораторії для аналізу харчових продуктів...	280
10.1. Загальна характеристика портативних експрес-лабораторій.....	280
10.1.1. Молочні міні-лабораторії серії АКМ.....	281
10.1.2. Експрес-лабораторія дослідження меду.....	283
10.1.3. Портативні експрес-лабораторії серії «Експерт».....	285
10.2. Санітарно-харчова міні-експрес-лабораторія «СПЭЛ».....	287
10.2.1. Комплектація і призначення лабораторії «СПЭЛ».....	287
10.2.2. Визначення доброякісності м'яса та субпродуктів.....	290
10.2.3. Визначення доброякісності молока і молочних продуктів.....	295
10.2.4. Визначення вмісту аскорбінової кислоти у фруктах і соках.....	300
10.3. Міні-експрес-лабораторії серії «Пчелка».....	301
10.3.1. Комплектація та призначення лабораторії «Пчелка».....	301
10.3.2. Виконання аналізів за допомогою тест-систем лабораторії «Пчелка»	303
10.4. Портативна експрес-лабораторія «ЭЛИОС-01».....	308
10.5. Портативні лабораторії серії LZV.....	309
10.5.1. Комплектація та призначення лабораторій серії LZV.....	309
10.5.2. Титриметричний метод визначення хлорид- та сульфід-іонів.....	311
10.5.3. Фотоколориметричні методи визначення іонів у питній воді.....	314
10.6. Мобільні лабораторії серії MEL.....	321
10.6.1. Комплектація і призначення лабораторій серії MEL.....	321
10.6.2. Спектрофотометричний метод визначення фосфатів та іонів амонію	322
10.6.2 Визначення кольоровості та каламутності води.....	326
Список літератури.....	332

Передмова

Дисципліна «Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів» є новим спеціальним курсом професійної підготовки студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» в Харківському державному університеті харчування та торгівлі. Дисципліна викладається студентам на третьому році навчання. Створення такого курсу пов'язано з необхідністю надати студентам знання про існуючі методи швидкої оцінки якості та безпеки харчової продукції.

Світовий досвід показує, що найважливіший фактор, що впливає на здоров'я населення країни і тривалість життя людини, – це кроки суспільства по запобіганню захворювань і стимулювання здорового способу життя. Головним при цьому є використання чистої води та якісної їжі. Навряд чи існують інші об'єкти, що служать для задоволення основних потреб людини, які б потребували такого ж ретельного контролю над чистотою, безпекою і якістю, як харчові продукти.

При дослідженні харчової продукції виникає багато проблем, пов'язаних, в першу чергу, з тим, що більшість стандартизованих методів аналізу харчових продуктів достатньо громіздкі і вимагають застосування дорогого обладнання та залучення досвідченого високопрофесійного персоналу. Застосування сучасних експрес-методів аналізу і особливо хімічних тест-систем – простих і дешевих прийомів виявлення та визначення у продуктах небажаних та токсичних компонентів значною мірою дозволяє вирішувати вищевказані проблеми. Дослідження при цьому виконується достатньо швидко, а одержані результати аналізів мають необхідну достовірність. На цей час за допомогою експрес-методів вдається здійснювати безперервний повсякденний контроль якості та безпеки практично усієї номенклатури харчової продукції.

Ще років 30-40 тому назад аналізом та контролем якості харчових продуктів займалося вузьке коло спеціалістів по проблемам харчування, а саме працівники санітарно-епідеміологічної служби та незначна кількість професійних хіміків-аналітиків. Тепер харчові продукти увійшли до числа об'єктів, найбільш важливих для безпеки сучасного суспільства. Пов'язано це, зокрема, зі зміною складу сучасних харчових продуктів. Раніше там були лише природні інгредієнти, тому визначення складу продуктів обмежувалося аналізами їх на вміст жирів, білків, вуглеводів, вітамінів та мінеральних речовин (мікро- та макроелементів). Тепер у більшості видів харчової продукції необхідно визначати наявність і вміст великої кількості харчових добавок (антиоксидантів, консервантів, ароматизаторів, синтетичних барвників тощо), а також антибіотиків, алергенів, мікотоксинів, патогенних та хвороботворних мікроорганізмів, радіоактивних компонентів і багато інших небажаних домішок. Крім того, у харчові продукти можуть попадати залишки пестицидів, що застосовувалися в агропромисловому виробництві, важкі метали та інші токсичні хімічні речовини з промислового обладнання, тари та ґрунту, на якому росли рослини, що слугували продовольчою сировиною або кормом для тварин.

Постійно з'являються все нові і нові продукти – достатньо згадати назви напоїв, що повсякденно з'являються в продажу. Не будемо також забувати, що до харчових продуктів відноситься питна вода, яка споживається повсякденно і в значній кількості, тому її контроль особливо важливий, враховуючи екологічну ситуацію в нашій країні. Крім того, існує ще й проблема фальсифікації харчових продуктів. У зв'язку з цим виникла крайня необхідність удосконалити, суттєво прискорити та автоматизувати аналіз як харчових продуктів, так і їх основних поживних компонентів – білків, жирів, вуглеводів, вітамінів. Загалом поліпшення якості життя населення країни неможливе без високих вимог до якості та безпеки харчових продуктів та страв, що виготовляються з них.

В ідеалі таку перевірку продовольчих товарів та харчових продуктів могли би здійснювати на підприємствах торгівлі, у закладах громадського харчування або навіть самі покупці і споживачі. З іншого боку, визначення дуже малих концентрацій небезпечних домішок потребує застосування досконалих приладів та кваліфікованих виконавців. Наприклад, виявлення та визначення мікотоксинів на цей час неможливе без застосування хроматографічних або імунологічних методів. А боротьба з фальсифікацією харчових продуктів потребує, крім того, наявності простих засобів оперативного позалабораторного виявлення підрбок, у тому числі шляхом хімічного аналізу на компоненти-маркери.

Усе вищесказане призводить до висновку необхідності розробки інформаційної системи, до якої повинні входити матеріали методичного характеру з питань контролю якості харчової продукції і рекламних матеріалів по відповідному обладнанню. З цим же пов'язана і необхідність створення даного посібника.

Посібник являє собою розширений варіант матеріалів курсу дисципліни «Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів». Увесь матеріал посібника відповідає робочій програмі дисципліни. Курс дисципліни складається з 8 лекцій, тому більша частина матеріалу посібника припадає на самостійне засвоєння студентами. У посібнику розглядаються проблеми, що виникають під час дослідження якості і контролю безпеки зразків харчової продукції, дається характеристика хімічних тестових методів аналізу, інструментальних фізико-хімічних, біохімічних, мікробіологічних та імунологічних експрес-методів. Наведені теоретичні основи, на яких ґрунтуються експрес-методи, порядок роботи на портативних вимірювальних приладах та їх технічні характеристики, техніка виконання аналізів, інструкції по застосуванню тест-систем, комплектація найбільш поширених мобільних експрес-лабораторій. Кожний розділ закінчується розглядом прикладів використання експрес-методів для аналізу конкретних видів харчової продукції. Структура посібника побудована таким чином, щоб студенти набули уяви про сучасні прилади і обладнання, які застосовують в експрес-аналізах, та засвоїли відомі методики, що використовують для досліджень харчової продукції.

I. Проблеми контролю якості та безпеки харчової продукції

1.1. Поняття якості та безпечності харчових продуктів

Першочерговою задачею у харчових виробництвах є організація контролю технологічного процесу та керування якістю й безпекою харчової продукції. Виконання цих задач гарантує досягнення високих споживчих властивостей харчових продуктів, зумовлених сукупністю їх фізико-хімічних, біохімічних та інших природних властивостей.

Харчові продукти – це складні за структурою багатокомпонентні системи, якість яких залежить від властивостей сировини й сукупності видозмін у її складі й структурі під час технологічної обробки й наступного зберігання. У зв'язку із цим дуже важливим є одержання інформації про природу процесів, що формують якість харчових продуктів на різних стадіях їх виробництва й зберігання. На цей час проблема оцінки якості й раціонального використання продовольчої сировини, а також підвищення харчової цінності й споживчих властивостей готових продуктів вирішуються на основі комплексних біохімічних досліджень їх складу й властивостей за допомогою сучасних методів аналізу. Необхідність застосування сучасних аналітичних методів зумовлена тим, що харчова цінність сировини й готових продуктів залежить насамперед від вмісту в них поживних речовин і біогенних елементів в оптимальному співвідношенні.

Наукові дані про збалансований вміст поживних речовин і елементів у середньому добовому раціоні харчування людини підтверджують, що харчова цінність продуктів залежить не тільки від загального вмісту в них білків, жирів, вуглеводів, макро- і мікроелементів, вітамінів, але й від амінокислотного складу білка, жирно-кислотного складу ліпідів, походження полісахаридів і т.д.

Сучасні аналітичні методи дослідження незамінні для встановлення нешкідливості харчової сировини й продуктів у зв'язку з можливим попаданням у них хімічних сполук, що застосовують для боротьби зі шкідниками сільськогосподарства (пестициди), радіоактивних ізотопів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, а також синтетичних барвників, хімічних консервантів і т.д.

Останніми роками внаслідок погіршення в країні екологічної ситуації контроль якості і безпеки продовольчої сировини, питної води й харчової продукції стає особливо важливою проблемою сучасного суспільства. При цьому виробники з метою розширення ринків збуту безперервно збільшують номенклатуру відомих харчових продуктів, змінюють рецептуру і технологію їх приготування, розробляють нові типи харчових продуктів. Контролювати якість харчових виробів у таких випадках стає дуже скрутно.

Як відомо, харчові продукти – це об'єкти тваринного або рослинного походження, що використовують в харчуванні людини в натуральному вигляді або після певної обробки як джерела енергії та смакових і ароматичних

речовин. Існує багато пропозицій щодо визначення такого складного поняття, як «якість харчового продукту».

У Законі України «Про безпеку та якість харчових продуктів» дається таке формулювання: «Якість харчового продукту – ступінь досконалості властивостей та характерних рис харчового продукту, які здатні задовольнити потреби (вимоги) та побажання тих, хто споживає або використовує цей харчовий продукт». Більш обґрунтоване визначення наведено у «Медико-біологічних вимогах і санітарних нормах якості продовольчої сировини й харчових продуктів (МБВ)». Якість харчових продуктів включає в себе:

- сукупність властивостей, що відображають здатність продукту забезпечувати фізіологічні потреби організму людини у поживних речовинах;
- органолептичні характеристики продукту;
- безпеку для здоров'я споживачів;
- стабільність складу та збереження споживчих властивостей.

Тобто, *якість харчових продуктів* – це сукупність їх харчової цінності й споживчої вартості. Якість продуктів ґрунтується на широкому спектрі вимог до них і залежить від багатьох факторів, серед яких першорядне значення мають склад і властивості продовольчої сировини, рецептура, параметри технологічних процесів виробництва і умов зберігання продуктів, якість застосовної упаковки.

Харчова цінність продуктів, тобто їхня біологічна й енергетична цінність характеризується доброякісністю (нешкідливістю) і засвоюваністю продуктів, вмістом поживних і біологічно активних речовин, їх співвідношенням. Оптимальне співвідношення між білками, жирами і вуглеводами у харчових продуктах для дорослих становить 1 : 1 : 4, для дітей молодшого віку – 1 : 1 : 3.

Біологічна цінність харчових продуктів – це збалансований вміст незамінних амінокислот, насичених жирних кислот, фосфоліпідів, вітамінів, мінеральних речовин, поліфенольних сполук.

Енергетична цінність харчових продуктів – це кількість енергії, яка виділяється при окисненні жирів, білків і вуглеводів в організмі людини. Так, середня кількість енергії, що виділяється під час окиснення 1 г жиру дорівнює 37,7 кДж; 1 г білка – 16,7 кДж; 1 г вуглеводів – 15,7 кДж.

Під *фізіологічною цінністю* харчових продуктів мають на увазі їх вплив на нервову, серцево-судинну, травну та імунну системи організму.

Важливою характеристикою якості продуктів є стабільність властивостей, яка визначає ступінь можливих змін харчової цінності й нешкідливості продуктів під час їх зберігання, транспортування та реалізації. Безсумнівний вплив на стабільність властивостей м'ясних продуктів, величину втрат при тепловій обробці й зберіганні мають такі показники, як *pH* і здатність продуктів утримувати воду.

Засвоюваність харчових продуктів виражається коефіцієнтом засвоюваності, який вказує, яка частина продукту в цілому використовується організмом. Засвоюваність залежить від властивостей харчового продукту

(зовнішнього вигляду, смаку, запаху, консистенції), кількості і якості поживних речовин, віку і самопочуття людини. При змішаному харчуванні середній коефіцієнт засвоюваності білків приймають рівним 84,5%, жирів – 94%, вуглеводів – 95,6 %. Вплив органолептичних властивостей на харчову цінність продуктів зумовлений їх дією на органи почуттів людини і залежить від традицій, навиків і смаків, що склалися у певному суспільстві. Краще споживаються харчові продукти, які мають привабливий зовнішній вигляд: свіжі фрукти, м'ясо і риба, дієтичні яйця, хлібобулочні вироби з високоякісної сировини. Дуже важливе значення для засвоєння харчової продукції мають смак і аромат. В деяких випадках для їх посилення застосовують спеціальні способи технологічної обробки продуктів, наприклад коптіння риби і ковбасних виробів, що навіть зумовлює зниження засвоюваності білкових речовин і безпеки самого продукту.

Безпека харчових продуктів (згідно МБТ) – це відсутність токсичної, канцерогенної, мутагенної чи будь-якої іншої несприятливої дії продуктів на організм людини у разі споживання їх у загальноприйнятих кількостях. Безпека гарантується дотриманням регламентованого рівня вмісту забруднювачів хімічної та біологічної природи, а також природних токсичних речовин, характерних для даного продукту.

Доброякісність харчових продуктів характеризується:

- органолептичними показниками (колір, смак, запах, консистенція);
- хімічними показниками (хімічний склад, властивості інгредієнтів);
- відсутністю токсичних речовин, мікробів, насіння отрутних рослин.

Крім того, у дійсно доброякісних продуктах небажаним є наявність великої кількості баластних речовин, а поживні речовини (жири, білки та вуглеводи) повинні відповідати вимогам Державних стандартів, що регламентують їхній склад, походження, технологію виробництва, строки реалізації. Нарешті, сам пропонований для реалізації харчовий продукт за зовнішнім виглядом, складом та органолептичними показниками повинен відповідати усім вимогам, що пред'являють до даного типу харчової продукції.

Шляхи забруднення харчової продукції.

Основними шляхами забруднення продовольчої сировини та готових харчових продуктів є:

- аерогенний (безпосередньо або опосередковано через ґрунт) – осадження атмосферних викидів або їх вимивання опадами;
- ґрунтовий (вирощування сільськогосподарських культур на забруднених ґрунтах та використання забруднених вод для зрошення сільськогосподарських угідь);
- технологічний – застосування хімічних засобів захисту рослин, харчових добавок, консервантів у виробництві продовольчої сировини і харчових продуктів;
- контактний – міграція хімічних речовин з тари і пакувальних матеріалів у харчові продукти.

Наша господарська діяльність привносить до них тисячі речовин, характеристика яких варіюється від терміна «небажана домішка» до визначення «отрута». Так, свинець надходить в атмосферу й ґрунт з вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання; кадмій, цинк, свинець – у результаті стирання автопокришок; цинк і мідь – з промислових і транспортних викидів; марганець, нікель, хром, кобальт, ванадій, мідь – з органічними і мінеральними добривами.

Загалом у харчові продукти і продовольчу сировину можуть попадати:

- механічні домішки (пісок, мул, іржа, скло, частки глини);
- компоненти синтетичних мийних засобів;
- важкі метали (хром, цинк, ртуть, свинець та ін.);
- агресивні й отруйні неметали (галогени, миш'як та ін.);
- токсичні іони (нітрити, нітрати, хромати та ін.);
- радіоактивні компоненти;
- органічні речовини, список яких невичерпний, тому часто вказують просто класи таких сполук, наприклад, ароматичні вуглеводні, діоксани та ін.
- залишки пестицидів на овочах і фруктах,
- хвороботворні мікроорганізми (бактерії, віруси, цвілі, грибки);
- генетично-модифіковані речовини.

1.2. Державне регулювання безпеки харчової продукції

Харчові продукти вважаються якісними і безпечними, якщо вони не містять шкідливих речовин або їх загальний вміст не перевищує законодавчо визначені санітарно-гігієнічні нормативи на даний вид продукції.

Нормативи хімічних контамінантів представлені в документах Міністерства охорони здоров'я України «Гранично допустимі концентрації важких металів і миш'яку у продовольчій сировині і харчових продуктах» (1986); «Допустимі рівні вмісту пестицидів в об'єктах навколишнього середовища» (1991); «Допустимий вміст нітратів в окремих харчових продуктах для населення Української ССР» (1988), а також «Медико-біологічних вимогах і санітарних нормах якості продовольчої сировини і харчових продуктів» (1989).

Україна, як і інші країни світу, приділяє велику увагу безпеці харчування населення. За останній час в Україні прийнято низку нормативних документів щодо забезпечення безпеки і якості харчових продуктів.

В Україні у 2006 уведено в дію Закон «Про безпечність та якість харчових продуктів». Цей закон регулює відносини між органами виконавчої влади, операторами ринку харчових продуктів (продавцями та постачальниками) та споживачами харчових продуктів і визначає правовий порядок забезпечення безпеки та окремих показників якості харчових продуктів, що виробляються, знаходяться в обігу, ввозяться (пересилаються) на митну територію України та/або вивозяться (пересилаються) з неї.

У Законі України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» вказані вимоги безпеки для здоров'я людини, в тому

числі до продовольчої сировини і харчової продукції, умов їх виробництва, постачання, транспортування, зберігання, реалізації, споживання та утилізації.

Закон України «Про захист прав споживачів» регулює відносини між споживачами товарів, робіт і послуг та виробниками і продавцями товарів, виконавцями робіт і надавачами послуг різних форм власності, встановлює права споживачів, а також визначає механізм їх захисту та основи реалізації державної політики у сфері захисту прав споживачів.

Незважаючи на всі заходи, пов'язані з реалізацією цих законів, контроль якості харчової продукції в Україні перебуває ще на низькому рівні, оскільки на ці потреби виділяється недостатнє фінансування, а державні органи захисту споживачів здебільшого корумповані і не виконують свої функції.

На цей час найкращою в світі визнана європейська система безпеки харчових продуктів, а європейський споживач є найбільш захищеним. Одним з головних законодавчих актів ЄС є директива 93/43/ЄЕС «Про гігієну харчових продуктів», яка регламентує сферу застосування НАССР – системи управління безпекою харчових продуктів. НАССР (Hazard Analysis and Critical Control Point) запобігає виробництву небезпечних харчових продуктів. Концепція НАССР передбачає систематичну ідентифікацію, оцінку й керування небезпечними факторами, які впливають на безпеку харчової продукції.

Вибір Україною європейського шляху розвитку передбачає прийняття нових зобов'язань з гарантування та забезпечення якості та безпеки харчових продуктів. У вересні 2015 року набере чинності новий харчовий закон «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів». Цей закон ще часто називають «євроінтеграційним», оскільки він побудований на принципах НАССР та вимогах до безпеки харчових продуктів, що діють в ЄС. Він дасть можливість громадянам України пред'являти більш високі вимоги що до якості та безпеки харчових продуктів.

Запровадження системи НАССР у вітчизняну систему безпеки харчової продукції дає можливість керувати безпекою харчових продуктів, уникаючи застосування під час їх виробництва потенційно небезпечних матеріалів, біологічних і хімічних загроз для здоров'я людей, попереджувати випадки отруєння їжею. Система НАССР контролює весь ланцюг виробництва продуктів, що дозволяє виявляти загрози на ранніх етапах та запобігти потраплянню небезпечного продукту до споживача. Досягається це шляхом безупинного контролю (радіаційного, хімічного, бактеріального) харчової продукції з використанням найсучасніших методів аналізу: електрохімічних, спектральних, хроматографічних. Запровадження превентивного підходу до контролю замість необхідності боротьби з наслідками – ще одна кардинальна зміна системи.

Для повного й точного аналізу харчових продуктів необхідно мати спеціальні лабораторії, оснащені дорогим і дефіцитним устаткуванням, а також розроблені й апробовані методики відповідних аналізів, контингент кваліфікованих фахівців-аналітиків. Зрозуміло, що все це вимагає значних

витрат, але заощаджувати на здоров'ї громадян цивілізоване суспільство не може собі дозволити.

1.3. Критерії безпеки і показники якості харчових продуктів

За безпечністю та придатністю до споживання харчові продукти умовно розділяють на такі групи.

1 група. Продукти, призначені для харчування без обмежень – це повноцінні харчові продукти, які мають гарні органолептичні властивості, нешкідливі для здоров'я, і відповідають вимогам нормативної документації за санітарно-гігієнічними показниками.

2 група. Продукти, придатні для харчування, але зниженої якості – це продукти, які мають будь-який недолік або не відповідають вимогам нормативної документації за окремими показниками. Але ці недоліки не погіршують органолептичних властивостей продукту і не роблять його небезпечним для здоров'я споживачів. Наприклад, менший, порівняно зі стандартним, вміст жиру у молочних продуктах, підвищений вміст вологи у сирі сичуговому або кисломолочному і т.д. Ці продукти допускаються до реалізації за умови повідомлення споживача про їх знижену харчову цінність.

3 група. Умовно придатний продукт, який має недоліки, що не дають можливості використовувати його у харчуванні населення. Тобто має місце погіршення органолептичних властивостей, забруднення патогенними мікроорганізмами чи їх токсинами, пестицидами і т.п. Уповноважені особи повинні чітко визначати шляхи переробки або знищення такої продукції.

4 група. Фальсифікований продукт – продукт, природні властивості якого змінено з метою введення в оману споживача. Наприклад, фруктові напої із концентратів, води, замінників цукру і барвників з маркуванням «соки», вершкове масло із заміною молочного жиру рослинним з маркуванням «солодковершкове масло», горілка з неочищеного спирту тощо. Такі продукти не підлягають реалізації і після узгодження з санітарними установами використовуються на корм худобі або переробляються на технічні цілі.

5 група. Продукти-сурогати, що виробляються для заміни природних. Такі продукти за зовнішнім виглядом, смаком і кольором не відрізняються від натуральних, але мають знижену харчову цінність. Сурогати, такі як штучна ікра, кава зі злакових, надходять у реалізацію, за умови, що вони нешкідливі для здоров'я людини.

У методології нормування ксенобіотиків (чужорідних для біосфери хімічних речовин) у харчових продуктах існують принципові відмінності. Вони зумовлені тим, що допустима доза має бути включена до загальної маси усіх щоденно вживаних людиною продуктів, в яких реально присутній нормований ксенобіотик, а його допустимий вміст потрібно визначити окремо у кожному з продуктів, враховуючи вплив сторонніх речовин на якість даного продукту за

гігієнічними показниками. Науковому обґрунтуванню підлягають два види нормативів різного призначення.

Допустима добова доза (ДДД) – максимальна доза речовини (у мг/кг маси тіла), щодобове надходження якої до організму людини протягом усього життя безпечно для її здоров'я і здоров'я потомства. Це базовий норматив гігієни харчування, який входить у санітарне законодавство. Добуток ДДД на масу тіла стандартної людини (60 кг) являє собою ДДН – допустиме добове надходження чужорідних хімічних речовин у складі раціону.

Гранично допустима концентрація (ГДК) речовин в продуктах. Нормативи цього виду у гігієні харчування єдиної назви не мають: для пестицидів – це максимально допустимі рівні (МДР); для важких металів – ГДК; для нітратів – допустимий вміст; для харчових добавок – межа вмісту. Нормативи ГДК обмежують вміст ксенобіотика в одиниці маси або об'єму окремого продукту (у мг/кг або мг/л) таким чином, щоб його сумарний вміст у добовому продуктовому наборі не перевищував ДДН.

Для кожного виду продуктів розраховують три показники шкідливості, за якими визначають порогові концентрації ксенобіотиків:

- за токсикологічними критеріями, концентрація узгоджена з ДДД;
- за загально-гігієнічними критеріями, максимальна концентрація не призводить до зменшення біологічної цінності харчового продукту;
- органолептичними критеріями, концентрація, що запобігає погіршенню органолептичних властивостей.

Менша з трьох концентрацій визначить граничний показник шкідливості і верхню межу допустимого вмісту нормованого ксенобіотика у даному харчовому продукті.

Якість продукції оцінюють низкою параметрів, що визначають за допомогою різних методів аналізу. Показник якості – це кількісна характеристика одного або декількох корисних властивостей продукту. Якість харчових продуктів оцінюють одиничними та комплексними показниками.

Одиничний показник якості характеризує одну з властивостей харчового продукту, а комплексний – декілька властивостей. Так, для вершкового масла показник «колір» є одиничним, а показник «консистенція» – комплексним, оскільки включає в себе такі характеристики, як однорідність, пластичність, густину, стан поверхні на розрізі тощо.

Іноді якість продукції оцінюють по найбільш істотному показнику. Оскільки ступінь значимості окремих показників якості неоднаковий, то виникає необхідність вводити коефіцієнт вагомості. Коефіцієнт вагомості – кількісна характеристика значимості показника серед інших показників при обчисленні комплексного показника якості. Коефіцієнти вагомості визначають на підставі висновків експертів.

Комплексна оцінка якості харчових продуктів полягає у визначенні низки показників і проходить в чотири етапи:

- визначення органолептичних показників (запаху, смаку, кольору тощо);

- визначення фізико-хімічних показників (якісного і кількісного складу проби, наявності небажаних домішок);
- визначення мікробіологічних показників (наявності в досліджуваній пробі сторонніх мікроорганізмів);
- визначення фізичних властивостей тари, в яку розфасована продукція.

У найбільш простому виді комплексний показник якості являє собою суму добутку оцінок поодиноких показників якості та їх вагомості:

$$K = \sum_{i=1}^n m_i \cdot k_i, \quad (1.1)$$

де n – число показників у групі; m_i – коефіцієнт вагомості для i -показника якості; k_i – значення показника якості у безрозмірній формі.

Значення k_i визначають як відношення абсолютного значення показника якості продукту до абсолютного значення цього показника для еталонного зразка. При комплексній оцінці рівня якості харчових продуктів використовують показники, що дають уяву про харчову цінність продукту, його безпеку, стабільність властивостей і окремих технологічних характеристик. Кожний з показників, включених у сукупність властивостей, оцінюють по комбінації окремих ознак. У нормативній документації встановлені значення показників якості харчових продуктів, де вказуються їхні граничні значення, тобто найбільші або найменші регламентовані значення показників якості.

Головним при оцінці якості продукції є технічний контроль, тобто перевірка відповідності продукції установленим технічним вимогам. При загальному контролі перевіряють якість кожної одиниці продукції. Однак методика такого контролю трудомістка й дорога, тому частіше застосовують вибіркового контролю, тобто контроль вибірок або проб з партій або потоку продукції. При правильному проведенні вибіркового контролю результати вибіркової перевірки якості харчових продуктів поширюють на всю партію.

Контроль якості і безпеки харчових продуктів повинен бути суворим і безупинним, а для визначення вмісту у зразках харчової продукції шкідливих речовин необхідно використовувати найсучасніші методи аналізу.

1.4. Класифікація методів контролю якості харчових продуктів

Однією з актуальних проблем харчової промисловості є розробка оперативних, достатньо точних й недорогих методів оцінки якості і безпеки харчової продукції. Найвідповідальнішою операцією при здійсненні заходів, пов'язаних з визначенням якості харчової продукції, є вибір оптимального методу аналізу. Вибір методу залежить від типу задач, які стоять під час дослідження якості і безпеки харчової продукції.

Є дослідницькі завдання, наприклад, оцінка амінокислотного складу продуктів або вивчення ступеня схоронності вітамінів під час зберігання та переробки продовольчої сировини. І є набагато масштабні практичні роботи:

визначення цукрів у плодах або оцінка жирності м'ясних і молочних продуктів. Проміжне положення займають вибіркові контрольні аналізи при закупівлях великих партій продуктів, при митному контролі (скажемо, на залишки пестицидів або афлуксіни).

У першому випадку при виборі методу аналізу можна застосовувати нові перспективні методи дослідження харчових продуктів. В інших випадках проводять апробацію існуючих стандартизованих методів контролю якості харчової продукції методів для конкретних видів харчових продуктів. При цьому визначають, в яких межах знаходиться концентрація поживних речовин і харчових добавок у виробі, його консистенцію, дисперсність, фізико-хімічні властивості (густину, в'язкість, вологість тощо), наявність домішок, які можуть утруднювати процес аналізу. Далі із сукупності існуючих методів аналізу вибирають найбільш придатний для даного харчового виробу метод. У випадку, якщо таких методів декілька, проводять їх порівняльний аналіз на зразках з відомим вмістом компонентів.

Але у будь-якому разі вибраний метод аналізу продовольчої сировини, напівфабрикатів та харчових продуктів мусить забезпечити точність та відтворюваність результатів визначення, швидкість і серійність аналізу. Тобто відповідати усім вимогам установ Держстандарту щодо контролю якості та безпеки харчової продукції.

Усі існуючі методи контролю якості і безпеки харчових продуктів класифікують за приведеними нижче критеріями.

Залежно від рівня кваліфікації дослідника і частоти проведення аналізів методи поділяють на:

- однотипні методи оцінки якості харчових продуктів, які проводяться у санітарно-харчових лабораторіях при масовому виробництві.
- індивідуальні методи оцінки якості продуктів, які проводять з певною метою під час проведення експертиз.

Залежно від способу проведення аналізів методи оцінки якості харчової продукції поділяють на:

- органолептичні (сенсорні), які здійснюються за допомогою органів почуттів людини;
- інструментальні, які здійснюються за допомогою приладів або хімічного аналізу.

Залежно від складності та достовірності проведення аналізу методи оцінки якості харчових продуктів поділяють на такі групи.

Експресні або прискорені методи оцінки якості харчових продуктів, що дають напівкількісні або приблизні дані по тим чи іншим показникам. Експресні методи забезпечують проведення аналізу в строк до 15 хвилин після одержання матеріалу (у біологічних та біохімічних методах цей термін може складати декілька годин). Експресні методи можуть здійснюватися як у лабораторіях, так і безпосередньо в умовах виробництва, місцях зберігання, реалізації та споживання харчових продуктів.

При оцінці якості харчових продуктів експресні методи служать для проведення суцільних перевірок зразків, які не викликають особливих підозр. Експресні методи не можуть розглядатися при суперечностях між постачальником і покупцем, а також при здійсненні контролю якості та безпеки харчових продуктів офіційними органами. При спірних моментах використовують більш достовірні методи аналізу залежно від поставленої мети. Найбільш поширеними з експрес-методів є хімічні тестові методи.

Стандартизовані – методи оцінки якості, що пройшли перевірку на достовірність одержуваних результатів та увійшли до відповідних стандартів якості харчової продукції.

Арбітражні – методи оцінки якості, що пройшли перевірку на достовірність одержуваних даних у різних лабораторіях і використовуються при суперечностях постачальників і покупців.

Експертні – методи оцінки якості застосовувані експертами вищої кваліфікації, що володіють оригінальними методиками.

1.4.1. Органолептичні методи

Органолептичні методи використовують для визначення комплексу показників, що визначають якість продовольчої сировини та харчових продуктів за допомогою органів почуттів: зору, нюху, смакових відчуттів і дотику (див. рис.1.1). Органолептичний та сенсорний аналіз має основне значення в оцінці харчової цінності і нешкідливості харчових продуктів під час проведення їх експертизи. Незважаючи на уявну простоту, доступність і швидкість органолептичних методів, потрібні значні знання та навички їх здійснення. На методи визначення органолептичних показників більшості продуктів розроблена відповідна нормативно-технічна документація.

Органолептична оцінка – це сукупність операцій, яка включає вибір номенклатури органолептичних показників якості продукту, визначення цих показників і порівняння їх з базовими. Серйозною перевагою органолептичного аналізу є можливість за дуже короткий строк одержати уяву про комплекс властивостей продуктів, які визначають їх органолептичну цінність.

Органолептична оцінка якості харчових продуктів передбачає черговість у визначенні показників відповідно природній послідовності сприйняття. Спочатку візуально оцінюють такі характеристики продукту, як зовнішній вигляд, форму і колір, потім за допомогою нюху визначають запах і, нарешті, оцінюють відчуття, що виникають у порожнині рота під час прийому їжі, – смак, консистенція (ніжність, соковитість, жорсткість, ступінь свіжості).

Під час оцінки зовнішнього вигляду продукту визначають його форму, характер поверхні, однорідність за розмірами (плоди, ягоди, овочі та ін.). Для деяких видів продуктів оцінюють стан упаковки або завертки, свіжість окремих компонентів. Так, при оцінці зовнішнього виду консервної продукції визначають рівномірність різки, якість укладки, структуру розрізу, розламу, стан заливки, соусу, маринаду, сиропу, олії.

При оцінці кольору встановлюють різноманітні відхилення від кольору, характерного для даного виду продукції. Наприклад, при оцінці кольору виноградних вин різних типів вирішальне значення мають кольоровий тон і насиченість забарвлення. Так, кольоровий тон марочних сухих вин – рубіново-червоний, густий, насичений, без стороннього відтінку; кольоровий тон сухих білих вин – жовтуватий, кольору чайної троянди; кагорів – інтенсивно темно-червоний. Чистота кольору, особливо білого, для ряду харчових продуктів є показником забрудненості сторонніми домішками або забарвленими часточками самого продукту. Чистота кольору служить одним з основних критеріїв товарного сорту борошна, крохмалю, кухонної солі тощо. Під час органолептичної оцінки кольору слід враховувати явище кольорового контрасту, яке виявляється в тому, що будь-який колір на темному фоні «світлішає», а на світлому фоні – «темнішає». Тому при порівнянні фактичного значення кольору з еталоном необхідно створювати однаковий фон.

При оцінці запаху визначають типовий аромат, гармонію запахів, так званий «букет», устанавлюють наявність сторонніх запахів. Для характеристики запаху деяких харчових продуктів застосовують терміни «аромат» і «букет». Аромат обумовлений природними ароматичними речовинами вихідної сировини, а букет – комплексом ароматичних сполук, що утворюються при технологічних процесах формування продуктів. Так, для соків, швидкозаморожених плодів і овочів, пряностей, плодоовочевих консервів застосовують термін «аромат»; для вин і зрілих сирів – «букет». Уміння розрізняти відтінки запаху, характерні для вихідної сировини, а також обумовлені речовинами, утвореними при виготовленні продукту й, особливо, при його зберіганні (сторонні, невластиві готовому продукту запахи), є важливою умовою органолептичної оцінки його якості.

При оцінці консистенції залежно від технічних вимог, які пред'являють до якості окремих харчових продуктів, контролюється їх густина, клейкість і твердість. Наприклад, консистенція може бути рідкою, драгледопідбною, густою, щільною. При оцінці консистенції враховують також ніжність, волокнистість, грубість, розсипчастість, однорідність, наявність твердих часток.

Для визначення консистенції харчових продуктів звичайно докладають певні механічні зусилля, а саме натискання, проколювання, розрізування і розмазування за допомогою столових приборів.

При оцінці смаку визначають його типовість для даного конкретного продукту, встановлюють наявність специфічних нехарактерних смакових властивостей та інших сторонніх присмаків. Якісне визначення смаку зв'язане не тільки з визначенням основних смакових відчуттів: солодкого, кислого, солоного, гіркого та їх гармонічної комбінації, але й з дотиком їжі, що характеризується терпкістю смаку, гостротою, пекучістю, ніжністю. Смак багатьох продуктів визначається також нюховими відчуттями.

Тільки органолептичним методом можна визначити флейвор або «смачність» продукту – комплексне сприйняття в порожнині рота, викликане смаком, запахом та текстурою продукту, визначене як якісно, так і кількісно.

Дегустаційну оцінку якості продуктів повинні здійснювати особи, що пройшли перевірку на сенсорну чутливість. Сенсорна чутливість – це здатність сприймання зовнішнього імпульсу за допомогою органів почуттів під час проведення сенсорного аналізу. Сенсорний аналіз – оцінка якості, проведена оцінювачами, у яких попередньо перевірені органи почуттів, що гарантує точність і відтворюваність результатів.

Методи сенсорного аналізу класифікують по групах: дискримінантні, дескриптивні й переважно-прийнятні.

Дискримінантні (розпізнавальні) методи застосовують для знаходження різниць і визначення напрямку змін. До цієї групи відносять методи парного й трикутного порівнянь, за допомогою яких вивчають вплив якості сировини, рецептури, технологічних параметрів та умов зберігання на органолептичні показники якості харчових продуктів.

Дескриптивні (описові) методи дозволяють описати якість продукту (профільний метод) і визначати величину різниць між зразками продуктів, застосовуючи прості й складні шкали.

Переважно прийнятні методи використовуються для з'ясування ставлення споживачів до якості продуктів.

При підготовці зразків до дегустації велику увагу приділяють температурі зразків. Як правило, температура продуктів, які споживають у холодному виді, наприклад хліба, копченої й солоної риби, закусочних консервів та інших, повинна бути близько 18...20° С. Продукти, що споживаються у гарячому вигляді, наприклад супи, смажене м'ясо, обідні блюда, повинні мати температуру 55...60° С.

Для оцінки зовнішнього вигляду продукт подають цілком (банки з консервами, тушки риби холодного й гарячого копчення, буханки й батони хліба і т.д.), а потім розрізують і акуратно викладають на індивідуальні тарілки.

При підведенні підсумків дегустатори повинні порівняти точки зору про зовнішній вигляд, колір, запах, консистенцію й смак кожного продукту з їхніми описами в нормативно-технічній документації або дати кількісну оцінку кожного показника в балах, якщо це указано в нормативно-технічних документах на даний вид продукту.

Для кількісного вираження органолептичних властивостей харчових продуктів застосовують систему балових оцінок. Кожний бал відповідає певним умовам якості, які характеризуються словесним описом.

Балові шкали є найбільш зручним методом кількісної оцінки якісних ознак продуктів, що сприймаються сенсорно. Наприклад, 100-балові шкали застосовують для сенсорної оцінки твердих сичугових сирів, 30-балові – для атестації кондитерських і хлібобулочних виробів поліпшеної якості, 10-балові – для оцінки якості вин.

Для оцінки якості м'ясних продуктів застосовуються п'яти- і дев'ятибальні шкали, згідно з якими кожний показник має відповідно 5 або 9 ступенів якості. Нижче домовленого бала продукт вважається недоброякісним.

За 5-бальною шкалою 5 балів означають відмінну якість; 4 – гарну; 3 – задовільну; 2 – незадовільну, але припустиму; 1 – незадовільну. Дев'ятибальна шкала розширює діапазон органолептичної оцінки якості м'ясних продуктів. Згідно з нею кожний показник шкали має такі кількісні характеристики: для оптимальної якості – 9; дуже гарної – 8; гарної – 7; вище за середню – 6; середньої – 5; прийнятної, але небажаної – 4 або 3; неприйнятної – 2 або 1.

Кількісне вираження органолептичних ознак у балах дозволяє використовувати розрахункові й графічні прийоми для визначення кореляції між показниками, обумовленими сенсорними й інструментальними методами.

Кількісне вираження органолептичних ознак у балах дозволяє використовувати розрахункові й графічні прийоми для визначення кореляції між показниками, обумовленими сенсорними та інструментальними методами.

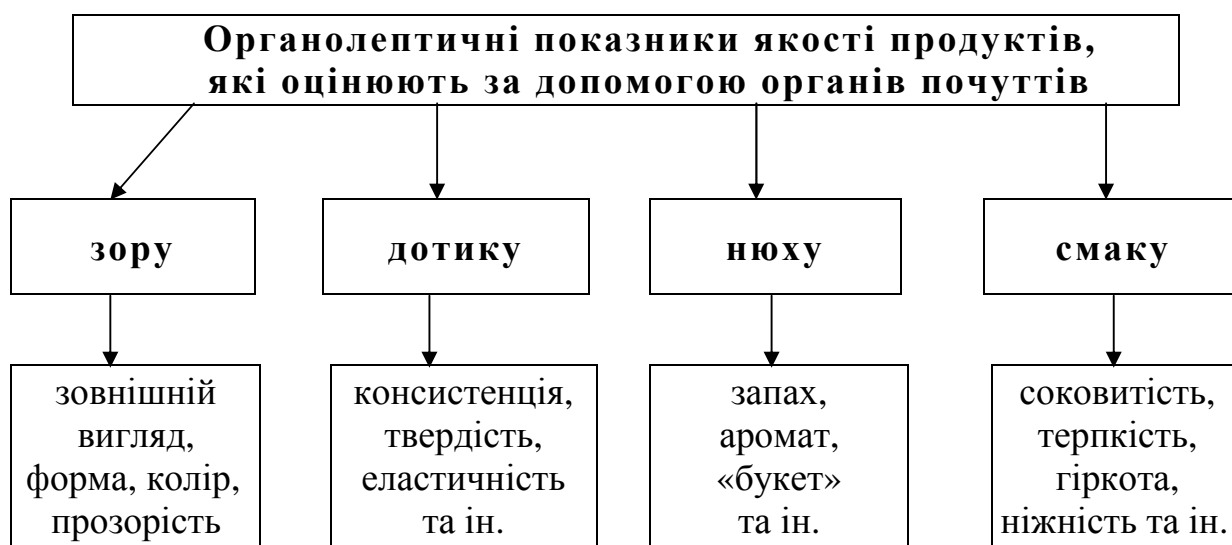


Рисунок 1.1 – Класифікація органолептичних показників

Слід зазначити, що перевірка якості харчових продуктів шляхом дегустації має низку недоліків, а саме суб'єктивність, трудомісткість і недостатню оперативність. Крім того, для проведення дегустацій необхідні підготовлені експерти, що володіють унікальними здібностями. Точність результатів органолептичного аналізу залежить від кваліфікації дегустаторів і умов проведення досліджень. Під час проведення органолептичних досліджень слід урахувати також, що на органи почуттів людини суттєво впливають традиції, навички і смаки, що склалися у суспільстві. Крім того не всі показники можна визначити органолептичними методами (наприклад, хімічний склад зразків харчової продукції, наявність в них токсичних речовин, радіоактивних компонентів, хвороботворних мікроорганізмів тощо).

Найбільш важливою задачею під час оцінки якості харчової продукції є порівняння органолептичних показників кольору, запаху і консистенції з даними, отриманими за допомогою інструментальних методів, а саме визначення колірних характеристик, кількісного і якісного складу ароматичних летучих органічних речовин, значень пружності, в'язкості тощо.

1.4.2. Інструментальні методи

При оцінці показників якості харчових продуктів наряду з органолептичними методами велике значення мають вимірювальні інструментальні методи аналізу. Застосування інструментальних методів дослідження дозволяє не тільки вивчити споживчі властивості харчових продуктів, але й одержати інформацію про зміну їх складу, яку не можна виявити органолептичними методами. Вимірювальні методи дозволяють здійснювати більш ретельний контроль якості харчових продуктів, матеріалів та режимів технологічних процесів у харчовій промисловості, ніж органолептичні методи. За їх допомоги більш точно визначають склад, харчову цінність, фізико-хімічні показники якості та безпеки харчових продуктів. Вони мають широке застосування при проведенні експертиз і сертифікаційних випробувань, які дозволяють з великою точністю визначати кількість макро- і мікроелементів, у тому числі токсичних.

Ці методи дозволяють прогнозувати зміну якості безпосередньо під час технологічної обробки та зберігання харчових продуктів для встановлення строків їх придатності. Вони забезпечують систему керування якістю харчових продуктів приладами для дистанційного визначення температури, вологості, освітленості, складу повітря й інших режимних параметрів.

Інструментальні методи поділяються на довгострокові лабораторні і експрес-методи. Недоліками довгострокових вимірювальних методів контролю якості харчових продуктів є те, що їх виконання потребує значного часу, при цьому для більшості методів найбільш тривалим процесом є підготовка проби для аналізу. Крім того, дослідження при цьому здійснюють з використанням високовартісних приладів та устаткування в акредитованих лабораторіях висококваліфікованими спеціалістами. Ось чому розробка та використання експрес-методів набуває все більшої актуальності.

До приладів, що використовують під час досліджень харчових продуктів, пред'являють особливо суворі вимоги. Багато продуктів містять хімічно активні речовини, тому матеріали, що контактують з ними, повинні мати високу стійкість до корозії й ерозії. Крім того, необхідно виключити можливість взаємодії цих матеріалів з досліджуваними харчовими продуктами, яка може призвести до погіршення їх смаку і кольору, зниженню харчової цінності, появи стороннього запаху і т.д.

Відомо, що сутність більшості інструментальних методів полягає у використанні властивостей харчових продуктів або процесів, що відбуваються в цих продуктах, і здатних перетворитися на аналітичний сигнал, який у свою чергу реєструється. Залежно від параметрів, що визначаються, і природи процесів, які використовують для одержання сигналу, інструментальні методи дослідження можна поділити на фізичні, хімічні, фізико-хімічні, біохімічні, мікробіологічні, фізіологічні (біологічні), технологічні та товарознавчі.

Сучасні інструментальні методи аналізу важко розділити під час дослідження зразків харчової продукції. Часто хімічні методи сполучають з

фізичними, фізико-хімічними та мікробіологічними методами для забезпечення більш високої точності результатів аналізу. Взагалі кожне аналітичне завдання повинно вирішуватися за допомогою найбільш доцільного методу, який вибирається з урахуванням задачі з одного боку з аналітичних міркувань, а з іншого – за економічними показниками

Фізичні методи досліджень використовують для контролю та управління процесами виробництва харчових продуктів, при виконанні науково-дослідних робіт, при проведенні різних експертиз. Вони відрізняються достатньо високою продуктивністю й дозволяють всебічно охарактеризувати властивості харчових продуктів. Фізичними методами визначають ті властивості продуктів, які безпосередньо є показниками їх якості, або їх величина пов'язана з критеріями якості простими залежностями. Фізичні методи засновані на вивченні структурно-механічних, оптичних і електричних властивостей харчових продуктів, які дозволяють визначити структуру й стан основних компонентів. За їх допомогою визначають відносну густину харчових систем (за допомогою пікнометрів або ареометрів), температури їх плавлення та кристалізації (за допомогою термометрів), прозорість (за допомогою колориметрів або нефелометрів) і коефіцієнти заломлення світла (за допомогою рефрактометрів), механічну стійкість, міцність, еластичність, пружність, в'язкість (за допомогою віскозиметрів, консистометрів, пенетрометрів та ін.). Особливе значення для оцінки якості харчової продукції мають реологічні методи, що ґрунтуються на вимірюванні деформації різних речовин і дозволяють визначати вплив різноманітних факторів на структурно-механічні властивості продуктів, а саме – консистенцію м'ясних фаршів, вершкового масла, пластичність тіста, твердість плодів і овочів, пружність мармеладу і желе тощо. Результати досліджень структурно-механічних властивостей продуктів як правило показують графічно у вигляді кривих деформації.

Хімічні методи аналізу дозволяють визначати якісний й кількісний склад харчових продуктів, користуючись при цьому хімічними властивостями компонентів, тобто здатністю досліджуваних речовин вступати в характерні для них реакції. Хімічні методи аналізу використовують для встановлення вмісту білків, жирів, вуглеводів, мінеральних речовин, визначення інших показників харчових продуктів та їх відповідальності вимогам нормативно-технічної документації. Вищезначеними методами визначають показники якості продовольчої сировини, а також зміни, які відбуваються в харчових продуктах при їх виробництві, зберіганні, транспортуванні та реалізації. Найбільш поширеними з хімічних методів є титриметричні та гравіметричні, які не передбачають застосування складного апаратурного устаткування. Для їх виконання потрібні хімічні реактиви (певні реагенти та індикатори), хімічний посуд і скляні прилади, аналітичні ваги тощо.

Фізико-хімічні методи досліджень використовують для управління процесами виробництва харчових продуктів, при виконанні науково-дослідних робіт, при визначенні якості готової харчової продукції, при проведенні сертифікаційних досліджень та різноманітних експертиз. Вони базуються на

вивченні фізичних явищ, що відбуваються під час хімічних реакцій. Під час аналізів вимірюють певні властивості продуктів або їх розчинів, так звані аналітичні сигнали, величина яких залежить від природи й концентрації компонентів у продукті. Фізико-хімічні методи застосовують як для кількісного визначення вмісту поживних компонентів у харчових продуктах (вуглеводів, ліпідів, білків, вітамінів), так і наявності у них мінеральних речовин, небажаних або токсичних домішок.

Існує ціла низка фізико-хімічних методів дослідження:

- спектральні (спектрометричний, рентгенометричний, ядерного магнітного і парамагнітного резонансу, люмінесцентний, радіоізотопний та ін.);
- оптичні (фотометричний і фотоколориметричний, нефелометричний, оптико-акустичний, рефрактометричний, поляриметричний та ін.);
- електрохімічні (кондуктометричний, потенціометричний, вольтамперометричний, полярографічний, кулонометричний та ін.);
- хроматографічні (газова, рідинна і газова-рідинна колонкова хроматографія, капілярна, тонкошарова і паперова хроматографія та ін.).

Спектральні методи засновані на реєстрації взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, що досліджується, і обов'язково пов'язані з поглинанням частки енергії опромінювання. Залежно від характеру взаємодії опромінення з речовиною і способу її реєстрації визначають такі аналізи:

- спектральний емісійний, що ґрунтується на реєстрації спектрів випромінювання попередньо збуджених атомів або молекул дослідної речовини;
- спектральний абсорбційний, що ґрунтується на аналізі спектрів поглинання електромагнітного випромінювання після проходження його скрізь розчин досліджуваної речовини;
- люмінесцентний, що базується на аналізі вторинного випромінювання, індукованого у процесі взаємодії променів світла з досліджуваною речовиною.

Спектральні методи мають високу чутливість, досить точні, не потребують великих витрат часу, реактивів, кількості досліджуваних матеріалів. За допомогою спектральних методів визначають елементарний й молекулярний склад продуктів, у тому числі вміст мікро- і макроелементів, вітамінів А, К, В₁, В₆ та ін. Методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) можна визначити стан вільної та зв'язаної вологи в харчових продуктах.

З електрохімічних методів найбільше розповсюдження знайшов потенціометричний метод, який дозволяє швидко оцінювати концентрацію іонів у продуктах, в тому числі іонів гідрогену (кислотність продуктів), визначити свіжість продуктів і прогнозувати стабільність їх властивостей під час перебігу мікробіологічних процесів або окиснювальних змін, а також судити про рівень гідратації білків, їх здатності утримувати вологу.

За допомогою хроматографічних методів визначають амінокислотний та жирно-кислотний склад продуктів, вміст в них летучих токсичних речовин (нітрозамінів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів та ін.).

Біохімічні методи використовують для визначення харчової та біологічної цінності продовольчої сировини і готових харчових продуктів під час їх виробництва та зберігання, а також при проведенні науково-дослідних робіт. Звичайно вони засновані на використанні ферментів та імунних систем. Виділені природні ферменти певною мірою набувають властивості хімічних реагентів, тому, незважаючи на специфіку ферментів як хімічних сполук (особливості походження, умови зберігання, час збереження активності), ферментні методи певною мірою можна віднести до хімічних. Біохімічні методи часто застосовують при дослідженні зміни якості харчових продуктів під час їх технологічної обробки і зберігання.

Біологічні методи якісного й кількісного визначення токсичних речовин ґрунтуються на застосуванні живих організмів як аналітичні індикатори. Індикаторами служать мікроорганізми (бактерії, дріжджі, цвілі, гриби), водорості й вищі рослини, водні тварини, а також їх тканини і т.д. Біологічні методи засновані на тому, що для життєдіяльності живих істот – їх розмноження й функціонування необхідне середовище певного хімічного складу. Змінюючи склад середовища фіксують зміни в поведінці організмів.

Біологічні методи поділяють на фізіологічні та мікробіологічні. Мікробіологічні методи застосовують для визначення ступеня заплідненості продукції різними мікроорганізмами, у тому числі для виявлення наявності бактерій, що викликають харчові отруєння (ботулінус, золотавий стафілокок та ін.). Цими методами також визначають видовий і кількісний склад мікроорганізмів. Треба мати на увазі, що при проведенні мікробіологічних досліджень необхідно усунути будь-яку можливість розвитку побічної мікрофлори й виключити попадання в продукти токсичних речовин.

Фізіологічні методи використовують при визначенні фізіологічної цінності й нешкідливості харчових продуктів. Під фізіологічною цінністю продуктів мають на увазі їх вплив на нервову, серцево-судинну, травну й інші системи, а також на опір організму інфекційним захворюванням. Фізіологічні методи контролю використовують при розробці нових видів харчової продукції, при застосуванні нетрадиційних видів продовольчої сировини, нових харчових добавок (барвників, згущувачів, емульгаторів тощо) та нових пакувальних матеріалів. Цими методами досліджують радіопротекторні властивості, лікувальний ефект, ступінь засвоєння поживних речовин, реальну енергетичну цінність та безпеку нових харчових продуктів. Не зважаючи на високу вартість досліджень, вони широко використовуються в санітарних лабораторіях, науково-дослідних інститутах при створенні харчових продуктів спецпризначення.

Товарознавчі методи визначають ступінь придатності сировини для промислової переробки, напівфабрикатів та готових продуктів до реалізації і вживання. Так, при дослідженні хлібопекарських властивостей нових видів борошна або нового сорту пшениці обов'язково проводять пробну випічку хліба і визначають в ньому об'ємний вихід, колір, вигляд скоринки, пористість, еластичність м'якшу та інші показники, що характеризують якість хліба.

Контрольні питання

1. Надайте формулювання таким поняттям, як якість харчових продуктів, їх харчова, біологічна, енергетична та фізіологічна цінність.
2. Надайте формулювання таким поняттям, як «безпе́чність харчових продуктів» та «доброякі́сність харчових продуктів».
3. Які Ви знаєте шляхи забруднення харчових продуктів? Які токсичні речовини і небажані домішки можуть попадати до складу харчових продуктів?
4. Які закони прийняті в Україні останнім часом для забезпечення безпеки і якості харчової продукції? Які документи нормують вміст шкідливих речовин у харчових продуктах?
5. Що являє собою європейська система управління безпекою харчових продуктів – НАССР? Які задачі дозволить розв'язати запровадження цієї системи у вітчизняну систему безпеки харчової продукції?
6. На які групи розділяють харчові продукти за безпе́чністю та придатністю до споживання?
7. Надайте характеристики таким нормативам вживання людиною шкідливих речовин, як: ДДД, ГДК, МДР, ДДН.
8. Що таке ксенобіотики? За якими показниками шкідливості визначаються порогові концентрації ксенобіотиків?
9. Що таке показник якості харчового продукту? У чому полягає комплексна оцінка якості харчових продуктів за показниками їх якості?
10. Наведіть класифікацію методів контролю якості і безпеки харчових продуктів залежно від рівня кваліфікації дослідника і частоти проведення.
11. Наведіть класифікацію методів контролю якості продуктів залежно від способу проведення аналізів та від складності і достовірності їх проведення.
12. На чому ґрунтується органолептичний метод аналізу? Що являє собою органолептична оцінка якості харчових продуктів?
13. Дайте коротку характеристику параметрів, що визначають під час оцінки зовнішнього вигляду і консистенції харчового продукту.
14. Дайте коротку характеристику параметрів, що визначають під час оцінки кольору і запаху харчового продукту.
15. Дайте коротку характеристику параметрів, що визначають під час оцінки смаку харчового продукту. Що таке «флейвор»?
16. Що таке сенсорна чутливість? Як класифікують методи сенсорного аналізу за групами?
17. Дайте характеристику системи балових оцінок, що застосовують під час кількісного вираження органолептичних властивостей харчових продуктів.
18. Які методи відносять до інструментальних методів аналізу? Які переваги вони мають порівняно з органолептичними методами?
19. Дайте загальну характеристику фізико-хімічним методам дослідження харчової продукції. Які методи аналізу відносять до експрес-методів?
20. Дайте коротку загальну характеристику фізичним, хімічним, біологічним, біохімічним та фізіологічним методам дослідження харчової продукції.

2. Хімічні тестові методи аналізу

2.1. Загальна характеристика тестових методів аналізу

Необхідність хімічних аналізів під час контролю якості харчової продукції загальновідома. Аналізи, що регулярно проводяться в лабораторіях з метою встановлення відповідності харчової продукції вимогам Державних стандартів, повинні гарантувати споживачам безпеку і якість харчових продуктів. При цьому однією з найважливіших тенденцій є прагнення до здешевлення й спрощення процедури аналізу за рахунок розробки методів і засобів експрес-контролю, до яких можуть бути віднесені й тест-методи. Прообразом сучасних тест-засобів служать відомі всім папірці для визначення рівня кислотності або трубки для визначення пари алкоголю в повітрі, що видихається водієм. Їхній широкий розвиток став можливим з 50-х років ХХ-го століття на основі досягнень аналітичної хімії й промислового виготовлення наборів експрес-тестів. На цей час існує низка експрес-тестів, які відрізняються формою реагентів і способом їх застосування. Це насамперед фасовані готові розчини в ампулах, сухі реагенти (порошки, гранули, таблетки), індикаторні паперові смужки, тканинні диски, індикаторні трубки тощо.

2.1.1. Застосування тест-систем у галузі безпеки та якості харчових продуктів

Тест-методи аналізу – це прості й дешеві прийоми виявлення й визначення речовин, що не вимагають істотної підготовки проби, попереднього приготування розчинів, використання складних приладів і лабораторного устаткування, а головне – висококваліфікованого персоналу. Засоби, що використовують в тестових методах, як правило, одноразові.

Існують галузі, де тест-методи застосовують протягом тривалого часу, наприклад, при клінічних аналізах, виявленні бойових отруйних речовин і наркотиків. Останнім часом тест-методи здобувають усе більше значення при дослідженнях харчової продукції й об'єктів навколишнього середовища.

Однак в області Державного контролю й нагляду вони на цей час не знайшли широкого розповсюдження. Це пов'язано з відсутністю твердої класифікації тест-методів у реєстрах Держстандарту України. Що ж являють собою тест-методи? Це методики аналізу чи засоби вимірювання? А може бути, це їх комбінація? Що є характерними ознаками тест-системи? Які необхідно застосувати принципи для їх атестації?

Для відповіді на вказані вище запитання і характеристики тестових методів аналізу користуються такими визначеннями.

Тестування (тест) у хімічному аналізі означає швидку й просту оцінку присутності або вмісту хімічного компонента у зразку.

Тест-засоби – компактні, легкі й звичайно дешеві прилади для тестування, набори або системи пристосувань для тестування.

Тест-методика (інструкція) описує процедуру проведення тесту, включаючи відбір проб (якщо це необхідно), виявлення й визначення компонента або параметра.

Тест-форма – аналітична форма реагентів і різного роду добавок, пристосована до умов тестування й готова до застосування в цих умовах.

Тест-система – просте в застосуванні технічне обладнання (матеріал, набір реагентів, біологічний об'єкт і т.п.), що дозволяє виявляти в аналізованому середовищі певні компоненти або біохімічні (біологічні) агенти й зробити висновок про границі їх вмісту на основі використання хімічних або біологічних реакцій. Фактично тест-системи для хімічного аналізу являють собою прості, портативні, дешеві аналітичні засоби й відповідні їм експресні методики для виявлення й визначення речовин.

Тобто тест-системи класифікують як інструмент аналітичної хімії, що не є окремо ні методикою аналізу, ні засобом вимірювання, а поєднує ці функції в невеликому компактному виробі, що дозволяє проводити експресні визначення речовин.

Загальний принцип майже всіх хімічних тест-методів – це використання аналітичних реакцій і реагентів в умовах і формах, які забезпечують одержання візуально спостережуваного та легко вимірюваного ефекту. Реагенти й різні добавки використовують у вигляді заздалегідь приготовлених розчинів або іммобілізуючи (закріплюючи) їх на твердому носії – папері, силікагелі, пінополіуретані й т.п.

Оскільки потреба в тест-системах досить значна, то на цей час створено безліч тест-систем різного типу й призначення. У їхній основі лежать чутливі й селективні хімічні реакції, а результат аналізу може бути отриманий візуально, або шляхом простих вимірів (довжини пофарбованої зони, числа крапель), або з використанням простих малогабаритних приладів.

На вибір тест-систем суттєво впливає природа носія й спосіб іммобілізації реагентів на ньому. Реагенти на носії наносять адсорбцією, випарюванням розчинника після просочення носіїв розчинами реагентів, ковалентною іммобілізацією та іншими фізико-хімічними способами. Відносно слабка фіксація «фізично» закріплених реагентів на поверхні носія, й часткове змивання його при контакті з досліджуваним розчином є основним недоліком таких тест-систем. Однак «фізичне» закріплення, як правило, набагато простіше інших способів закріплення, тому воно досить широко поширене. Збільшення міцності зв'язування реагенту з носієм досягається утворенням хімічних зв'язків між ними (хімічна іммобілізація).

Основним завданням тест-систем у харчовій промисловості й кулінарії є контроль якості харчових продуктів і напоїв з погляду наявності в них небезпечних речовин або мікроорганізмів безпосередньо на місцях їх виробництва, реалізації або споживання, наприклад, на підприємствах, де немає санітарних лабораторій, на ринках, у побуті.

Тест-системи можуть стати незамінними в критичних ситуаціях, коли потрібно дуже швидко визначити наявність токсичних речовин у їжі, напоях або джерелах питної води при масових отруєннях.

Тест-методи дозволяють проводити широкий *скрінінг* – відбір і сортування зразків харчової продукції. Проби, що дали позитивний результат «на місці» (on site), відокремлюють від тих, що показали відсутність токсичного компонента. Зразки, для яких результат був позитивний, відправляють для більш глибокого вивчення в спеціальні санітарно-харчові лабораторії, де за допомогою спеціального устаткування і приладів визначають точні склад продуктів і вміст у них небажаних домішок.

Найбільш доцільно аналіз питної води або зразків харчових продуктів здійснювати у польових умовах – «on-site» (за межами лабораторій). Останнім часом аналіз «on-site» стає дуже важливим і перспективним напрям застосування хімічних тест-систем, оскільки його застосування заощаджує час і кошти на доставку проб у лабораторію й на проведення самого аналізу. При аналізі на місці звичайно знижуються вимоги до кваліфікації виконавця, оскільки використовуються дуже прості засоби аналізу.

Сучасні тест-системи використовують для розв'язання різних задач, насамперед, для *скрінінгу* – попередньої оцінки наявності й вмісту компонентів, яка передбачає, якщо це необхідно, подальше більш детальне дослідження. Методологія скрінінгу полягає в наступному:

- у результаті тесту можливо дві відповіді – «позитивний» (наявність шуканого компонента) і «негативний» (його відсутність);
- негативні результати вважаються остаточними, до таких проб більше не повертаються.

Допускається можливість неправильних позитивних результатів, тому проби, що дали позитивний результат, можна аналізувати потім іншим методом (за умов, що використана для скрінінгу тест-система атестована для якісного або напівкількісного аналізу).

Скрінінг за допомогою тестів дозволяє різко скоротити об'єм аналітичних робіт, заощадити час аналізу й часто є єдиною можливістю контролювати ситуацію. Застосування скрінінгу можливо у випадку контролю безпеки деяких харчових продуктів, наприклад при оцінці вмісту нітратів у баштанних культурах, картоплі, огірках та інших овочах і фруктах, що продаються на ринках і за межею міста прямо з машин.

Але головне полягає в тому, що часто аналіз у стаціонарній лабораторії взагалі нездійснений або не має ніякого сенсу, наприклад, у випадках, коли форми існування компонентів змінюються з часом. Аналіз «на місці» здійснюється майже або точно в режимі реального часу. Це дозволяє без зволікання почати дії по усуненню джерел або наслідків подій, не чекаючи проведення аналізу в лабораторії й одержання відповідних лабораторних даних.

Спрощення й здешевлення засобів хімічного аналізу – завжди благо, але вирішення багатьох аналітичних завдань вимагає складних і дорогих методів і відповідного обладнання. Останні досягнення електроніки, хімії і фізики

забезпечують можливість створення засобів аналізу, більш мініатюрних, недорогих і легких з погляду використання, у той же час близьких за своїми характеристиками до інструментальних методів. У міру їх удосконалення тест-методи будуть служити єдиним і остаточним засобом аналізу.

Переваги та недоліки тестових методів аналізу

Під час здійснення контролю якості і безпеки харчових продуктів виникає низка проблем, а саме:

- часто існує значний часовий проміжок між відбором проб й одержанням результатів аналізу; тобто результати одержують після події, що вже відбулася, наприклад, після застосування забрудненого обладнання;
- хімічні та мікробіологічні випробування часто руйнують структуру досліджуваних об'єктів, що суттєво збільшує вартість аналізу;
- виникають значні труднощі під час аналізу потенційних загроз, наприклад при виявленні невидимих патогенних мікроорганізмів.

Тому виникає необхідність використовувати превентивну систему контролю процесів, які охоплюють обробку сировини, упаковку, зберігання і реалізацію харчових продуктів. Для таких випадків тестові методи аналізу мають цілу низку переваг порівняно із звичайними лабораторними методами:

- тест-методи забезпечують можливість швидкого аналізу, тобто таку економію часу, яку не можна досягти навіть при автоматизації звичайних лабораторних досліджень.
- виявлення й визначення речовин не вимагає підготовки проб. Іноді аналіз здійснюють зовсім без відбору проб.
- простота обстеження зразків харчової продукції робить виконання аналізу доступним для технолога будь-якої кваліфікації, а іноді й не фахівця.
- аналіз здійснюють без використання лабораторного устаткування, складних оптичних й електронних приладів, комп'ютерної техніки, іноді взагалі без самої лабораторії.
- аналіз не вимагає складної обробки результатів.
- аналіз здійснюється за допомоги засоби однократного використання.
- під час аналізів використовують переважно сухі реактиви, більш стійкі, компактні і зручні при транспортуванні та зберіганні, ніж рідкі.

Тест-системи особливо корисні для одержання експресної сигнальної інформації про надзвичайні ситуації: масові отруєння людей недоброякісними харчовими продуктами, забруднення води під час технологічних аварій і т.п. Використання тест-систем значно скорочує трудомісткість аналізів, надаючи миттєву інформацію про забруднення харчових продуктів, природної або питної води безпосередньо на місці відбору проб. Тому тест-системи повинні бути компактними й досить простими у використанні, забезпечувати швидке й чутливе визначення забруднюючих речовин у польових умовах, а вартість аналізів повинна бути економічно оправданою.

Нарешті тест-системи повинні бути атестованими у встановленому порядку Державними установами в якості спеціалізованих засобів виміру із

встановленими метрологічними характеристиками й дозволені для використання відповідно до їхнього призначення на території України. Практика використання сучасних тест-систем для аналізу харчових продуктів показує, що вони успішно можуть бути використані для цілей сертифікаційних випробувань у випадках, коли їх метрологічні характеристики задовольняють вимогам Державних стандартів на відповідний продукт, і вони атестовані для вказаних цілей. Використання тест-систем може бути корисним для вирішення проблем ідентифікації й підтвердження якості деяких видів харчових продуктів.

Тестові методи аналізу мають низку недоліків. Часто тест-методи дозволяють визначати лише один компонент або одиничний параметр. Є незначне число тест-систем, що дають можливість визначати два або більше число компонентів. Одночасне використання різних тест-систем під час аналізу харчових продуктів не завжди зручно. Більшість тест-систем не є універсальними й призначені для аналізу тільки конкретних видів харчової продукції. Хімічні тест-системи не дозволяють визначати слідові кількості речовин у зразках продуктів. Найбільш чутливі методи визначають вміст компонентів у розчинах на рівні десятків мг/л. Точність тестових методів необхідно перевіряти порівнянням їх результатів з даними аналізів, отриманих стандартизованими для даного виду харчової продукції методами. У першу чергу це необхідно для одержання офіційних висновків про якість та безпеку досліджуваних харчових продуктів, наприклад при подачі позовних заяв.

Метрологічні характеристики експресних методів аналізу

Специфічність – здатність однозначно оцінювати аналізовану речовину за присутності інших компонентів, які можуть бути у зразку (іноді користуються поняттям – селективність). Це можуть бути сторонні домішки, продукти розкладу, допоміжні речовини тощо. Специфічність для різних типів випробувань означає *ідентифікацію* – доказ того, що ідентифіковано саме аналізовану речовину.

Кількісне визначення (вміст або активність) – доказ того, що методика дозволяє точно і правильно встановити вміст або активність саме аналізованої речовини у зразку.

Випробування на домішки – доказ того, що кожне випробування дозволяє однозначно характеризувати вміст домішок у зразку.

Правильність методики характеризує ступінь відповідності між відомим справжнім значенням або довідковою величиною і значенням, одержаним за даною методикою.

Точність аналітичної методики виражає ступінь розкиду результатів для серії вимірів, виконаних за даною методикою на різних пробах одного й того ж однорідного зразка. Вона може розглядатися на трьох рівнях: збіжність, точність в межах однієї лабораторії і відтворюваність. Точність необхідно вивчати на вірогідно однорідних зразках. Точність аналітичної методики зазвичай характеризують відхиленням, стандартним відхиленням або відносним стандартним відхиленням для серії вимірювань.

Збіжність характеризує точність методики при її виконанні в одних і тих же умовах протягом невеликого періоду. При цьому виконують не менше 9 дослідів, що охоплюють діапазон застосування методики.

Відтворюваність характеризує точність однакових експериментів, проведених в різних лабораторіях.

Межа виявлення для конкретної аналітичної методики – мінімальна кількість аналізованої речовини у зразку, яка може бути виявлена (при цьому не обов'язково має бути визначене точне значення). Для встановлення межі виявлення використовують візуальну оцінку, співвідношення сигнал/шум, параметри калібрувальної прямої та ін.

Межа кількісного визначення для аналітичної методики – мінімальна кількість аналізованої речовини у зразку, яка може бути кількісно визначена з необхідною правильністю і точністю.

Лінійність – здатність методики (у межах діапазону застосування) давати величини, прямо пропорційні концентрації (кількості) аналізованої речовини у зразку.

Діапазон визначення (діапазон застосування аналітичної методики) – інтервал між мінімальною і максимальною концентрацією (кількістю) аналізованої речовини у зразку (включаючи цю концентрацію), для якого показано, що аналітична методика має потрібну точність і правильність.

2.1.2. Хімічні основи тестів: реакції та реагенти

У тестових методах аналізу широко застосовуються якісні хімічні реакції, які супроводжуються зовнішнім ефектом, що легко виявляється: зміною забарвлення розчину; утворенням або розчиненням осаду; виділенням газоподібних речовин; фарбуванням полум'я та ін. Аналіз харчових продуктів хімічними експрес-методами базується головним чином на так званих «кольорових реакціях», під час перебігу яких в тест-системі з'являється або зникає певне забарвлення. Використовувані при цьому препарати (індикатори, буферні речовини, маскувальні агенти, закріплювачі та ін.) повинні бути легкодоступні і не становити небезпеки для здоров'я людей. Якісні хімічні реакції, що застосовуються в тест-методах, повинні відповідати таким вимогам:

- бути необоротними та специфічними до компонентів, що виявляють;
- давати контрастні кольори або швидко їх змінювати;
- протікати практично миттєво, забезпечуючи при цьому стабільність аналітичного сигналу з часом;
- давати можливість вносити реагенти у формі, придатній для застосування у тест-системах;
- забезпечувати стабільність реагентів під час зберігання;
- відрізнятися високою чутливістю, тобто межа виявлення компонентів повинна бути нижчою за їх ГДК.

Звичайно аналіз проводять «мокрим шляхом», для чого досліджувана речовина переводиться у розчин, а реакції з розчинами виконуються пробірковим або краплинним методом.

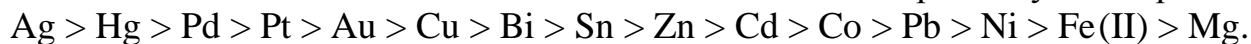
У тест-системах використовують хімічні реакції майже всіх основних типів: кислотно-основні і окисно-відновні реакції; реакції комплексоутворення і органічного синтезу. Значну роль у тест-методах відіграють також каталітичні реакції, що перебігають за участю ферментів.

Кисотно-основні реакції звичайно застосовують для визначення величини pH під час аналізів природної і питної води, харчових продуктів, біологічних рідин. Незважаючи на широкий розвиток інструментальних методів, визначення кислотності середовища за допомогою кислотно-основних індикаторних паперів залишається найбільш розповсюдженою процедурою. Цей спосіб має низку переваг: надзвичайну простоту і дешевизну аналізу, швидкість, можливість проводити аналіз у будь-якому місці. Хімія кислотно-основних індикаторів – це велика, добре вивчена область. Використання індикаторів у тест-методах висуває свої вимоги. Якщо індикатор закріплено на папері, істотне значення має спосіб його закріплення. Найбільш розповсюджене адсорбційне закріплення не завжди забезпечує незмивність індикатору, тому контакт паперу з досліджуваним розчином має бути дуже коротким.

Окисно-відновні реакції застосовують у тест-аналізах меншою мірою, ніж кислотно-основні. Це пов'язано з тим, що при нанесенні реагентів на матрицю можлива зміна їх окисно-відновних потенціалів. Прикладом ОВР, що застосовують у тест-методах, є чутлива реакція на іони Co^{2+} , які окиснюються KJO_4 до іонів Co^{3+} за присутності 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу, з яким останні утворюють комплексну сполуку зеленого кольору.

Реакції комплексоутворення використовують головним чином у тест-системах, призначених для виявлення катіонів металів. Специфічні реакції утворення комплексних сполук практично відсутні, тому в більшості тест-методів передбачається регулювання значень pH , використання маскувальних речовин та інші способи підвищення селективності реакцій. Одним з найбільш застосованих реагентів є дитизон (діфенілтіокарбазон). Дитизон являє собою пурпурно-чорні або синьо-чорні кристали, не розчинні у воді, малорозчинні в етанолі, розчинні в хлороформі. Дитизон утворює забарвлені внутрішньо-комплексні сполуки з багатьма іонами металів. Так, у кислому середовищі він утворює комплекси з іонами Pb^{2+} – яскраво-червоного кольору, з іонами Ag^+ – золотисто-жовтого кольору; з іонами Hg^{2+} – помаранчево-жовтого.

За стійкістю комплекси металів з дитизоном можна розташувати в ряд:



Дитизон є реагентом на 30 катіонів. Однак, використовуючи залежність якісних реакцій від pH , маскувальні реагенти та реакції витиснення можна проводити селективно визначення катіонів металів в їх сумішах. Межа виявлення катіонів при цьому становить 0,5 мг/л.

Реакції синтезу органічних сполук застосовують дуже рідко. Прикладами можуть бути реакції діазотування та азосполучення, які застосовують при визначенні нітрит-іонів або реакції гідроксиамації під час визначення іонів феруму(III). Потенційними реагентами у цих реакціях можуть бути триоксифлуорони, оксими, дітіокарбамінати. Вказані реагенти широко

використовують в фотометрії, вони досить чутливі, а за певних умов і специфічні. Достатньо назвати в якості прикладів реакції триоксифлуоронів з германієм, диметилглюксиму с нікелем, дітіокарбамінатів з іонами купруму.

Тест-методи ґрунтуються на якісних хімічних реакціях, які дозволяють підтвердити достовірність продукту або виявити в його складі чужорідні сполуки. Деякі з цих реакцій використовували для виявлення фальсифікації харчової продукції ще в ХІХ ст. Чимало методів не втратили своєї актуальності і на цей час, вони вказані в даному посібнику при розгляді фактів фальсифікації конкретних видів продовольчих товарів.

У табл. 2.1 наведені експрес-методи контролю якості деяких харчових продуктів, що ґрунтуються на якісних краплинних реакціях.

Таблиця 2.1 – Експрес-методи виявлення фальсифікації харчових продуктів, що ґрунтуються на якісних реакціях

Продукт	Сполука, що визначається	Реагент	Якісна реакція
Мед	Цукровий сироп	Розчин аргентум нітрату	Утворюється білий осад аргентум хлориду
	Патока (проба на декстрини)	Етанол, 96%-ний	Розчин – молочно-білий, відстій – прозоре желе
	Інверсний цукор	Екстракція естером і його відгін: до залишку додають 3 краплі розчину резорцину в конц. H_2SO_4	Реакція Фихе: поява помаранчевого забарвлення, що переходить у вишнево-червоне
	Желатин	Концентрований розчин таніну	Утворення пластівчастих осаду
Спирт і горілчані вироби	Метанол	Порошок боратної кислоти змочують пробкою і поміщають у полум'я	Летучі метилборати забарвлюють все полум'я у зелений колір, етилборати тільки його кайму
	Сивушні масла	Концентрована хлоридна кислота і бензол	Метод Гофруа: утворення темно-бурого розчину з зеленуватим відтінком
	Фурфурол	До 10 мл проби додають 10 крапель аніліну і 3 краплі конц. HCl	Розчин через 5 хв стає червоно-помаранчевим
	Альдегіди і кетони	Розчин фуксину знебарвлений SO_2	Поява рожево-фіолетового забарвлення проби
Молоко	Сода	Додають 2 краплі 0,2%-го спиртового розчину розолової кислоти	Наявність соди – поява малиново-червоного кольору, відсутність – коричнево-жовтого
Рибний жир	Вітамін А	Насичений розчин $SbCl_3$ у хлороформі	Поява синього забарвлення

2.2. Основні типи хімічних тест-систем

Загальний принцип всіх хімічних тест-систем – це використання аналітичних реакцій і реагентів в умовах і формах, що забезпечують одержання візуально спостережуваного або легко вимірюваного ефекту.

Для проведення досліджень за допомогою візуальних експрес-тестів на індикаторну зону смужки, трубки або на таблетку наносять досліджувану рідину або занурюють порошок, таблетку чи смужку в досліджувану рідину. За часом появи або зміни забарвлення тест-засобу після взаємодії його з досліджуваним розчином судять про наявність або відсутність шуканої речовини. Приблизний вміст речовини оцінюють за величиною забарвленої зони або шляхом порівняння інтенсивності кольору індикаторної зони з колірними паперовими стандартами. Для оцінки вмісту компонентів також використовують колірну шкалу порівняння – набори зразків, що відповідають точно відомим концентраціям досліджуваного розчину.

Візуальні тест-методи аналізу відносяться до найбільш простих і дешевих методів виявлення й визначення компонентів у різних об'єктах. Якісні визначення характеризуються високою надійністю, а кількісні тестові методи мають точність, достатню для діагностичних лабораторних досліджень.

Нижче наведені характеристики найбільш поширених тест-форм, в яких реагенти застосовуються в тест-системах під час експрес-аналізів.

2.2.1. Фасовані розчини в ампулах і крапельницях. Краплинний аналіз

Заздалегідь приготовлені розчини тест-засобів звичайно поміщають (фасують) в ампули, крапельниці або закриті пробірки. Реагенти в готових розчинах мають бути стійкими протягом тривалого часу, а їх концентрація відповідати очікуваному вмісту досліджуваного компоненту. Тому звичайно застосовуються набори розчинів різних концентрацій. Іноді розчини містять не тільки аналітичний реагент, але й допоміжні речовини: відновники або окисники, буферні суміші, маскувальні агенти, закріплювачі тощо.

Операції з готовими розчинами здійснюють різними способами: їх додають з крапельниць, використовують ампули, що здатні самі заповнюватися, або набори для титрування.

Органічні розчинники та концентровані кислоти для тест-визначень зберігають і продають у запаяних ампулах або крапельницях. Для одного аналізу, як правило, використовують увесь вміст ампули, тобто ампули є одноразовими. Звичайно така тест-система являє собою пенал з напівпрозорими реакційними контейнерами, скляними ампулами, заповненими хімічними реактивами, і поліетиленовими тримачами. Ампула вставляється в тримач. При натисканні на тримач ампула руйнується, і її вміст поступає в реакційний контейнер, де попередньо поміщують пробу досліджуваного об'єкта. Результати тестування вважаються позитивними, якщо колір реакційної суміші збігається з колірною міткою на пакеті.

Часто розчини реагентів і допоміжних речовин у потрібній кількості поміщають в ампули, які здатні самочинно наповнюватися (див. рис. 2.1). Такі

ампули з попередньо відтягнутими і надрізними кінчиками готують під вакуумом. Коли ампули опускають у склянку з досліджуваною рідиною, кінець ампули при незначному натисканні відламують. Певний об'єм рідини піднімається в ампулу за рахунок створеного в ній вакууму. В ампулі перебігає хімічна реакція, результат якої оцінюють візуально, за допомогою компараторів або фотометрів кишенькового типу. Ампули, що здатні самочинно заповнюватися, широко застосовують для аналізів природної і питної води, молока і молочних продуктів, для контролю технологічних процесів у харчових виробництвах, а також у навчальних цілях на лабораторних заняттях.

У випадках застосування наборів для тест-титрування рідину поміщають у скляний флакон, додають індикатор і при перемішуванні вливають по краплях розчин титранта з крапельниці або градуйованого шприца до зміни кольору індикатору. Вміст компонента в рідині визначають за числом доданих крапель титранта або за його об'ємом, вимірним за допомогою



Рисунок 2.1 – Ампула для самочинного заповнення

шприца. На цей час існують набори для визначення твердості води, вмісту в розчинах іонів амонію і феруму, а також хлоридів, ціанідів, нітратів, нітритів, фенолу, формальдегіду та інших токсичних компонентів. Набори розраховані на певні інтервали концентрацій досліджуваних речовин. Особливо поширеними на цей час стали набори краплинного типу.

Краплинний аналіз – метод якісного або напівкількісного хімічного аналізу, який характеризується тим, що досліджуваний розчин і реагенти беруть у кількості декількох крапель. Аналіз застосовують для ідентифікації й контролю чистоти різних речовин, швидкого експрес аналізу питної води та

харчових продуктів у польових умовах, а також при дослідницьких роботах.

Для виявлення речовин використовують характерні кольорові реакції, які провадять на фільтрувальному папері, годинниковому склі, краплинній пластинці, у мікротиглях або пробірках. У крапельному аналізі застосовують реагенти, що мають дуже високу чутливість й селективність. Завдяки цьому досліджувані речовини можна виявляти за присутності інших компонентів. Краплинний аналіз відрізняється швидкістю виконання і простотою обладнання. Межу виявлення досліджуваних речовин при проведенні краплинного аналізу прийнято вказувати, як їх масу в мкг, що міститься в одній краплі (0,05 мл) проби. Мінімальна кількість речовин, яку можна визначити при застосуванні крапельного аналізу, становить 0,01...0,1 мкг.

Краплинний аналіз на фільтрувальному папері. Краплинний метод аналізу ґрунтується на використанні капілярно-поверхневих властивостей паперу або волокна. Різні адсорбційна здатність, капілярна активність і швидкість дифузії часточок досліджуваних речовин спричиняють їх локальне розміщення, внаслідок чого речовини розподіляються на папері у вигляді концентричних зон. Папір у водному розчині заряджений негативно. Тому іони і колоїдні часточки, що несуть на собі електричний заряд, розподіляються під час аналізу значно ефективніше, ніж незаряджені молекули. Звичайний фільтрувальний папір не придатний для демонстрації, оскільки він занадто тонкий й недостатньо пухкий: для виконання краплинного аналізу бажано застосовувати спеціальний хроматографічний папір.

Аналіз на папері може здійснювати двома способами. Перший полягає в тому, що на фільтрувальний папір послідовно наноситься по краплі реактиву й досліджуваного розчину. Краплі наносяться за допомоги скляної трубки, відтягнутої на кінці в капіляр. Кінець капіляру повинен бути зовсім рівним, щоб при нанесенні краплі його можна щільно притиснути до поверхні паперу. При цьому рідина повинна усмоктуватися папером, а не розтікатися по ньому. У центр отриманої плями аналогічним способом наносять краплю досліджуваного розчину. Плями повинні бути концентричними. Переваги такого методу виявляються особливо чітко, якщо в результаті взаємодії реагенту й досліджуваного компонента утворюються малорозчинні продукти. Осади повільно переміщуються в об'ємі паперу, поступово закупорюючи його пори, тобто відбувається концентрування осаду, що збільшує чутливість реакції. На рис. 2.2 наведено схему проведення такого краплинного аналізу.

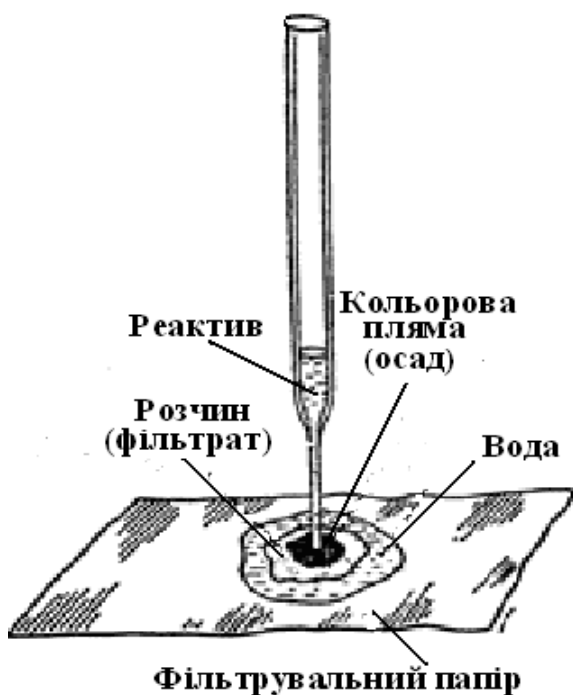


Рисунок 2.2 – **Схема краплинного аналізу на фільтрувальному папері**

Другий спосіб полягає в попередньому просоченні паперу реактивом, тобто крапля проби наноситься на папір, після того як він висохне.

Краплинний аналіз на фільтрувальному папері має свої особливості, які треба враховувати при розробці методики визначення:

- компоненти фільтрувального паперу здатні брати участь у деяких якісних реакціях, підвищуючи або знижуючи чутливість визначення;

- при нанесенні на папір нерозчинного реактиву чутливість реакції буде вищою, ніж при використанні розчинних реагентів;

- у процесі проведення аналізу можливі проявлення ефектів хроматографічного розподілу, що

дозволяє здійснювати визначення декількох компонентів.

– на папері важко роздивитися утворення білих або безбарвних осадів.

Крім аналізу на папері існує ще декілька видів краплинного аналізу, найпоширенішим з яких є визначення у скляній пробірці. Методика проведення якісної реакції в пробірці не потребує спеціальних пояснень. Аналіз у пробірці дозволяє здійснювати якісне визначення як забарвлених речовин, так і сполук, що утворюють осади або суспензії. Аналіз на годинниковому склі відрізняється від аналізу в пробірці тільки можливістю ефективніше випарювати реакційне середовище й краще розглядати одержані при цьому кристалічні або аморфні осади.

Якщо для аналізу необхідно сильне нагрівання (прожарювання), то годинникове скло замінюють на порцелянову пластинку зі спеціальним заглибленням для досліджуваної рідини або застосовують мікротиглі. В аналітичній практиці бувають випадки, коли подрібнювати і розчиняти зразок не має сенсу, оскільки можна з більшим успіхом нанести краплю реагенту на поверхню харчового продукту, його упаковки або тари.

Сучасні набори краплинного типу – це тест-системи, що призначені для проведення аналізу на порцелянових або скляних пластинках з заглибленнями (плашках), куди поміщаються зразки об'єктів, які потім обробляються реагентами за допомогою піпеток або крапельниць. Відомим набором краплинного типу є тест-системи фірми «Фолін-Фогель» (Австрія) з комплектом реагентів фірми «Мерхнув» (Німеччина). Особливістю цього набору є комбінація краплинного аналізу зі спеціальними індикаторними смужками, просоченими забарвленими реагентами. В окремих тестах краплинного типу замість плашок використовують смуги фільтрувального паперу або тканини.

Приклади застосування краплинних методів аналізу для оцінки якості харчової продукції наведені у відповідних розділах даного посібника.

Значно більше поширення при проведенні експрес-аналізів знайшли заздалегідь зважені й упаковані дози сухих реагентів у вигляді порошків, гранул, кульок, таблеток і т.п.

2.2.2. Індикаторні порошки

Індикаторні порошки являють собою суміші подрібнених реагентів для визначення досліджуваних речовин, або сипучі інертні матеріали, що виконують роль матриці, на поверхні якої іммобілізовані реагенти.

У першому випадку концентрації речовин у розчинах визначають за інтенсивністю забарвлення рідини після внесення до неї індикаторного порошку та розчинення останнього в досліджуваному розчині. Інтенсивність забарвлення порівнюється із зразками приданої колірної шкали. Техніка визначення при цьому достатньо проста. У скляні флакони відбирають за допомогою шприца певний об'єм досліджуваного розчину, туди ж вносять суху суміш реактивів і після нетривалого перемішування оцінюють інтенсивність виникаючого забарвлення розчину. У ряді випадків вдається досягти точності

визначення на 2-3 порядки нижче ГДК шуканих речовин у досліджуваних об'єктах.

У другому випадку індикаторний порошок також вносять у досліджуваний розчин, але концентрацію розчину визначають за інтенсивністю забарвлення самого порошку. Висока прозорість індикаторних порошоків забезпечує необхідну чутливість визначення. Встановлено, що зі збільшенням питомої площі поверхні порошоків чутливість визначення зростає.

Матрицею, тобто основою індикаторних порошоків, служать неорганічні нерозчинні сполуки (оксиди, гідроксиди, солі) або полімерні матеріали, такі як пінополіуретан. Із солей найкращими матрицями слугують карбонати кальцію, барію, магнію, сульфат барію та деякі інші. Реагенти наносять на їх поверхню шляхом осадження з розчинів.

Так, під час аналізу на вміст в оліях вільної води на поверхню кристалів солі попередньо наносять порошок фуксину, який розчиняється тільки у воді і дає при цьому червоне забарвлення.

Одним з найпоширеніших неорганічних носіїв реагентів є порошки силікагелю та його ксерогелю (сухого гелю). Напівпрозорі ксерогелі силікатної кислоти являють собою щільний ансамбль кулястих часток. Індикаторні реагенти наносять на їх поверхні шляхом адсорбції. Модифіковані таким чином ксерогелі застосовують у чисельних тестових методиках як наповнювачі індикаторних трубок. Часто модифіковані тверді сорбенти застосовують для концентрування мікроелементів та їх наступного визначення у твердій фазі спектрофотометричними методами або візуально після десорбції розчинником.

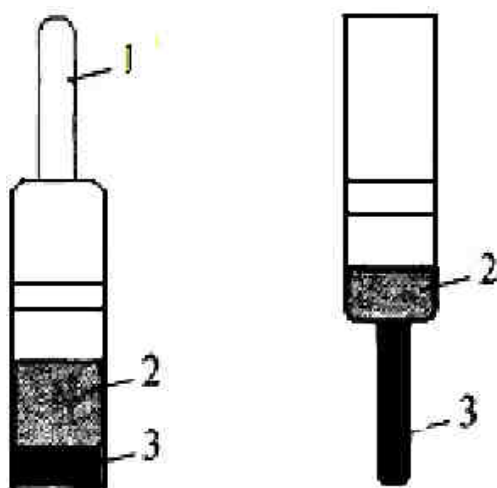


Рисунок 2.3 – Тест-концентратори для аналізів із використанням індикаторних порошоків:
1 – колориметрична трубка;
2 – досліджуваний розчин;
3 – індикаторний порошок

Характеристики методик таких експрес-визначень наведені у табл. 2.2.

Так, для визначення кадмію, одного з найбільш токсичних металів, у питній та природній водах запропоновано порошок на основі силікагелю, модифікованого комплексоутворювачем – бромбензотіазо. Після контакту з водою порошок забарвлюється у синьо-фіолетовий колір. Інтенсивність одержаного забарвлення буде прямо пропорційна вмісту кадмію в воді. Її оцінюють візуально за допомогою колірних шкал, фотоколориметрів або рефлектметрів.

Діапазони визначених концентрацій іонів Cd^{2+} та відносні стандартні відхилення результатів дорівнюють відповідно 0,05...0,5 мг/л та 0,06...0,11 при застосуванні спектрофотометричного методу. На рис. 2.3

наведено зовнішній вигляд пристроїв для тест-визначень з використанням індикаторних порошоків.

Таблиця 2.2 – Характеристики тест-методик визначень із застосуванням індикаторних порошків

Компонент, що визначають	Індикаторний порошок	Діапазон концентрацій, мг/л	Відносне стандартне відхилення, (С, мг/л)	Час аналізу, хв
Фторид-іони	Ксиленоловий оранжевий – Zr(IV) / ксерогель	1...10	0,06 (8,0)	35
Естери	Fe(III) / ксерогель	40...450	0,09 (60)	15
Аскорбіно-ва кислота	Молибдофосфатна кислота-купрум(II) / ксерогель	10...400	0,02 (0,1)	10
Активний хлор	N,N–диетил-п-фенилендіамін / діасорб-SO ₃ H	0,005...0,1	0,02 (0,3)	10
Фенол	4-Аміноантипірін / ксерогель	0,03...0,5	0,09 (0,2)	15
Іони Cu ²⁺	1-(2-тиазолілазо)-2-нафтол / ксерогель, pH = 3,3...4,6	0,007...0,1	0,03 (0,2)	20
Іони Zn ²⁺	1-(2-тиазолілазо)-2-нафтол / ксерогель, pH = 5,5...6,8	0,02...0,4	0,08 (0,1)	20
Іони Ag ⁺	Дитизон/силікагель, pH = 1...2	0,05...2,0	0,05 (2)	15
Іони Pb ²⁺	Дитизон/силікагель, pH = 7...9	0,25...5,0	0,09 (0,3)	15
Іони Hg ²⁺	Дитизон/силікагель, pH = 4...5	0,05...2,0	0,05 (0,5)	15

Для застосування індикаторних порошків у польових умовах запропоновані зручні пристрої – тест-концентратори. Концентратор являє собою склянку з щільно підігнутою пробкою, в яку вставлена запаяна з одного кінця скляна трубка. У концентратор наливають до мітки досліджуваній розчин, насипають індикаторний порошок і перемішують протягом 5...15 хвилин. Потім склянку перегортають догори дном, при цьому індикаторний порошок збирається у скляній трубці. За допомоги колірних шкал визначають інтенсивність забарвлення індикаторного порошку і визначають концентрацію досліджуваного компонента. Нижче наведені методики експрес-аналізів, які здійснюють за допомоги індикаторних порошків. Відтворюваність і правильність методик перевірено методом «введено-знайдено».

Метод «введено-знайдено» – спосіб перевірки правильності методики аналізу. Суть його полягає в тому, що у досліджувану пробу додають точно відому кількість компонента, що визначають. Компонент повинен вводитися у тій же формі, в якій він перебуває у досліджуваному об'єкті, і проводиться через усі стадії аналізу. Компонент може бути уведений до матриці зразка, який не містить цього компонента, або бути доданим до зразка, який містить точно встановлену кількість компонента. Якщо на останній стадій вміст компонента

визначається з достатньою точністю, то результат аналізу вважають правильним, а застосовний метод – придатним для досліджуваних об'єктів.

Визначення іонів феруму(II)

Для визначення іонів феруму(II) застосовують індикаторний порошок на основі гідрофобізованого силікагелю, нековалентно модифікованого цетилтриметиламоній хлоридом і 2,6-дихлоріндофенолом. Під час аналізу дихлоріндофенол (сполука червоного кольору) у кислому середовищі відновлюється іонами Fe^{2+} до безбарвної сполуки, що призводить до знебарвлення індикаторного порошку. На рис. 2.4 наведені структурні формули відповідних сполук.

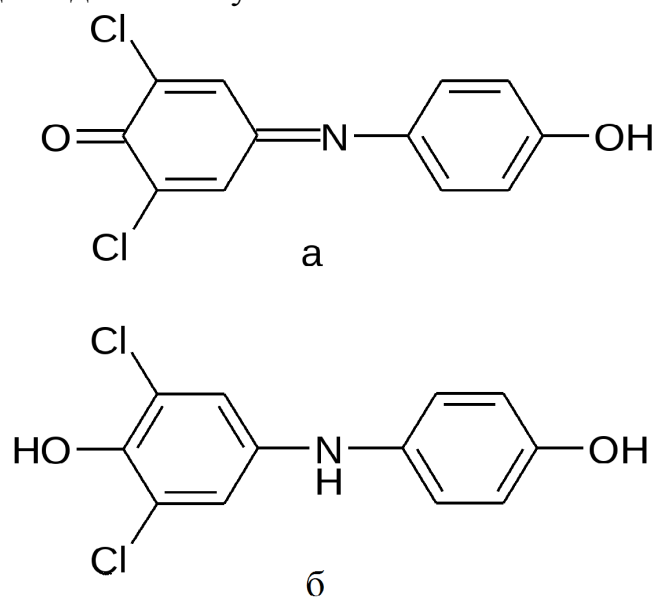


Рисунок 2.4 – Структурні формули:
а – червоний 2,6-дихлоріндофенол;
б – відновлена форма

Аналіз виконують за такою методикою. У тест-концентратор поміщують 10 мл досліджуваного розчину і послідовно додають з двох ампул розчин, що містить 0,5 мл 0,2 М розчину ЕДТА, і 0,5 мл ацетатного буферного розчину, що підтримує значення pH в інтервалі 4,5...6,0. Суміш ретельно перемішують протягом 10 хв, після чого концентратор перегортають трубкою униз і порівнюють забарвлення індикаторного порошку у трубці з колірною шкалою.

Діапазон концентрацій ферум(II)-іонів, який можна визначати за цим методом,

становить 0,05...2 мг/л (відносно стандартне відхилення – 0,20...0,25). Визначенню не заважають 1000-кратні кількості іонів Cl^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а також іони Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} у кількості до 10 г/л.

Визначення нітрат-іонів

Даний метод призначений для контролю вмісту нітратів у природній і питній воді. В основу методу покладено реакцію діазотування-азосполучення, в яку вступають нітрат-іони з компонентами реактивного індикаторного порошку в розчині. Після додавання порошку до аналізованої проби в ній виникає червоне забарвлення. Інтенсивність забарвлення прямо пропорційна концентрації нітрит-іонів в розчині. Її оцінюють за допомогою стандартної колірної шкали або вимірюють портативними фотоколориметрами.

Індикаторний порошок містить: цинковий пил, каталізатор діазотування, кислотний буфер, сульфанілову кислоту в якості діазокомпонента і динатрієву сіль хромотропової кислоти як азокомпонент. Тест-засіб включає в

себе ампулу, що містить 20 мг індикаторного порошку і пробірку з притертою пробкою для перемішування розчину. При проведенні аналізу до 10 мл досліджуваного розчину додають порошок і через 10 хвилин порівнюють інтенсивність забарвлення червоного розчину із стандартною колірною шкалою або вимірюють його оптичну густину при довжині хвилі 520 нм. Вміст іонів NO_3^- визначають за допомогою рівняння калібрувального графіка.

Діапазон концентрацій нітрат-іонів, який можна визначати цим методом, становить: при візуальному спостереженні 5...200 мг/л (відносне стандартне відхилення – 0,25...0,30), при фотометричному детектуванні – 0,5...60 мг/л (відносне стандартне відхилення – 0,07...0,10). Визначенню не заважають іони, якщо вони узяті у співвідношенні: Cl^- – 1:10000, SO_4^{2-} – 1:5000, Ca^{2+} , Mg^{2+} – 1:1000, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} – 1:100, Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} – 1:20.

Запропонований індикаторний порошок в тій же кількості можна застосовувати в індикаторних трубках довжиною 40-50 мм і внутрішнім діаметром – 1...2 мм. Трубку опускають у досліджуваний розчин об'ємом 2 мл. Після підняття фронту рідини до верхнього краю трубки її виймають з розчину і вимірюють довжину забарвленої в червоний колір зони. Вміст нітрат-іонів визначають за допомогою стандартної шкали довжин зон.

2.2.3. Таблетки з пінополіуретану

Пінополіуретани (ППУ) – пористі гетероланцюгові полімерні сорбенти з мембранної структурою, гідрофобна полімерна матриця яких містить полімерні групи: уретанові, етерні і естерні, амідну, та кінцеву толуїдинову, що і дозволяє використовувати їх для ефективної сорбції як неполярних, так і полярних молекул. ППУ являє собою пластичний пористий матеріал, в якому частина твердої фази замінена на газ у вигляді численних бульбашок – осередків, що формують впорядковану систему твердих квазісферичних мембран. Особливості синтезу ППУ такі, що в момент його завершення залишаються вільні ізоціанатні (толуїленізоціанатні) групи, які легко гідролізуються, і перетворюються на кінцеві толуїдинові групи. Кінцеві толуїдинові групи поліуретанових форм можуть піддаватися діазотизації, азосполученню та іншим реакціям, типовим для ароматичних амінів. Ці реакції також можуть бути використані в хімічному аналізі.

Пінополіуретани – стабільні інертні матеріали, що розкладаються за температур більших, ніж 180°C . Вони розчиняються тільки в концентрованих сульфатній і нітратній кислотах, а окиснюються лужним розчином KMnO_4 .

Пористі пінополіуретани широко застосовують в якості твердих матриць-носіїв для органічних реагентів. Під час вибору ППУ в якості твердих матриць в тест-методах аналізу враховується їх висока адсорбційна здатність по відношенню до речовин різної природи (хелатних комплексів, неорганічних осаджувачів, ферментів і т.д.), хімічна та гідролітична стабільність, відсутність власного забарвлення, відносна доступність й дешевина. Крім того, сорбовані компоненти накопичуються на ППУ не тільки за рахунок адсорбції, але й у результаті абсорбції, завдяки чому забарвленні сорбати рівномірно

розподіляються по усьому об'єму сорбенту. Після утворення забарвлених сполук та їх сорбції на поверхні пінополіуретану останній набуває забарвлення, характерного для сполук, що виявляють.

Пінополіуретани на відміну від сипких сорбентів (силікагелю, алюміній оксиду та ін.) при застосуванні в статичних умовах легко відокремлюються від розчину без фільтрування. Сорбовані на пінополіуретанах сполуки, зокрема комплексні сполуки металів, легко десорбуються, що дозволяє надалі визначати елементи спектрофотометричним або іншими інструментальними методами у рідких фазах малого об'єму. Синтез пінополіуретанів здійснюється в промислових масштабах, тому вони є досить дешевим і доступним матеріалом.

При роботі в польових умовах застосовують готові суміші реактивів у вигляді таблеток або горошин з пінополіуретану масою до 0,05 г. Таблетки з пінополіуретану дуже прості у застосуванні: їх можна кинути в аналізований розчин, через короткий проміжок часу вийняти, підсушити між двома аркушами фільтрувального паперу. Забарвлення, одержане на поверхні таблетки порівнюють з колірною шкалою, надрукованою на упаковці засобу.

Способи нанесення реагентів на ППУ ґрунтуються на попередній пластифікації таблеток та їх наступній обробці розчином аналітичного реагенту в органічному розчиннику. Реагенти закріплені на пластифікованих відкритих порах поліуретанових пінопластів, що являють собою за формою кубики з довжиною ребра 4 мм. Реагенти, нанесені таким способом, міцно втримуються й рівномірно розподіляються в об'ємі таблетки.

Сучасні тестові методики аналізу, створені на основі ППУ, виконуються в трьох варіантах:

- тест-системи, засновані на визначенні забарвленої сполуки безпосередньо в розчині, з подальшою сорбцією її немодифікованим ППУ;
- тест-системи, в яких компонент, що визначається, утворює забарвлену сполуку з реагентом, попередньо введеним до складу ППУ;
- тест-системи, засновані на визначенні компонентів, хемосорбованих на поверхні ППУ.

В останньому варіанті має місце хімічна взаємодія між адсорбованими речовинами і функціональними групами, що входять до складу ППУ. Отримання забарвлених сполук у матриці пінополіуретанів ґрунтується на реакції компонентів з кінцевими толуїдиновими групами ППУ. Цей варіант успішно використовують для тест-визначення нітрит-іонів.

Практичного значення набуло визначення за допомогою таблеток ППУ наявності у розчинах токсичних речовин, зокрема іонів важких металів, а саме заліза, кадмію, кобальту, міді, нікелю, ртуті, свинцю, хрому, цинку та ін.

На цей час розроблений спосіб модифікування ППУ органічними реагентами, який включає в себе попередню пластифікацію таблеток ППУ і наступну їх обробку невеликим об'ємом розчину реагенту в ацетоні. Таблетки замочують у пластифікаторі (три-*n*-октиламіні) протягом доби, надлишок октиламіну видаляють висушуванням між аркушами фільтрувального паперу. Потім на таблетку наносять 0,3 мл розчину реагенту в ацетоні. Після

випаровування ацетону таблетки з нанесеним на їх поверхні реагентом готові для застосування. Спосіб забезпечує міцне утримання реагентів та їх рівномірний розподіл в таблетці. На основі зазначеної методики модифікації розроблені тест-засоби визначення низки токсичних органічних сполук, ПАР, агресивних іонів. У табл. 2.3 наведені характеристики цих тест-методик: маса таблетки ППУ сягає 0,05 г, об'єм розчину – 25 мл. Запропоновані методи тестування відрізняються високою селективністю і чутливістю.

Таблиця 2.3 – Визначення токсичних речовин за допомогою таблеток ППУ

Компонент, що визначають	Умови визначення	Діапазон концентрацій, мг/л
Активний хлор	Взаємодія з ППУ в 0,1М H ₂ SO ₄	0,2...8,0
Анілін	Сорбція у вигляді азосполуки з 0,2М розчином Na ₂ CO ₃ з наступною обробкою ППУ 30%-им розчином [(C ₄ H ₉) ₄ N]ОН	0,04...0,40
Аскорбінова кислота	Взаємодія з окисненою формою H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ , іммобілізованою на ППУ в 1 М розчині HCl	0,3...2,4
Аніонні ПАР	Сорбція у вигляді асоціатів типу [Fe(Phen) ₃] ²⁺	1...30
Бромат-іони	Взаємодія з відновленою формою H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ , іммобілізованою на ППУ в 1 М розчині H ₂ SO ₄	0,3...20
Дихромат-іони		0,1...9,0
Катіонні ПАР	Сорбція у вигляді асоціатів з бромфеноловим синім з 0,4 М розчину Na ₂ CO ₃	0,4...10
1-Нафтол	Сорбція у вигляді азосполуки з 0,2М Na ₂ CO ₃	0,02...0,4
Нітрофеноли	Сорбція з водного розчину на ППУ, модифікованому цетилтриметиламонієм	0,005...0,050
Перхлорат-іон	Взаємодія з відновленою формою H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ , іммобілізованою на ППУ в 4 М розчині H ₂ SO ₄	0,03...0,4
Сполуки Ti(IV)	Сорбція у вигляді тіоціанатних комплексів за присутності 1 М NaF з 1 М розчину HCl	0,03...0,5
Феноли	Сорбція у вигляді азосполук з 0,2М Na ₂ CO ₃ за присутності цетилтриметиламонію	0,01...0,80

Нижче наведені приклади методик тестових експрес-аналізів деяких важких металів та аніонів за допомоги таблеток ППУ.

Визначення іонів феруму(III)

Незважаючи на відносно невисоку токсичність більшості сполук Феруму, його вміст у харчових продуктах є одним з показників їх якості. Концентрація Феруму нормується в окремих харчових продуктах на рівні до 15 мг/кг (мг/л). Сполуки Феруму містяться у печінці, м'ясі, яєчному жовтку, пшениці, житі, овочах, яблуках, винограді. Добова потреба в залізі становить для дорослих чоловіків близько 5 мг, для жінок – до 10 мг. Нестача Феруму в організмі людини зумовлює анемію. З огляду на це контроль вмісту сполук Феруму в харчових продуктах є важливим завданням.

Метод визначення іонів феруму у водних розчинах ґрунтується на сорбції забарвлених у червоний колір тіоціанатних комплексів таблеткою пінополіуретану. Тіоціанатний комплекс феруму(III) має яскраве забарвлення і добре вилучається пінополіуретаном з 1M водного розчину хлоридної кислоти. Пропонована тест-система дозволяє здійснювати якісну і напівкількісну оцінку вмісту іонів феруму(III) у водних розчинах. Про наявність іонів феруму(III) судять за зміною забарвлення таблетки з білого на червоне. Вміст іонів феруму(III) визначають, візуально порівнюючи інтенсивність забарвлення таблетки із заздалегідь приготовленою колірною шкалою. Інтервал визначення – 0,02...1 мг/л. Кількісне вилучення аналітичної форми у таблетку ППУ досягається через 15 хвилин. Відтворюваність візуального тест-визначення іонів феруму(III) залежить від його вмісту в пробі. Відносне стандартне відхилення становить 0,1...0,2 при концентрації іонів у пробі – 0,05...0,2 мг/л.

Визначення іонів кадмію(II)

Кадмій – дуже токсичний елемент. Виявлено, що 80% кадмію потрапляє в організм людини з їжею, тобто доросла людина на добу з раціоном одержує ~150 мкг/кг кадмію. Вода, призначена для виробництва сільськогосподарської продукції і продовольчої сировини згідно зі стандартами, не повинна мати концентрацію кадмію вище 5 мкг/л. Катіони Cd^{2+} здатні накопичуватися у м'ясних продуктах, особливо у субпродуктах. При низьких дозах ознаками отруєння кадмієм є головна біль, кашель і блювота. При тривалому контакті іони кадмію накопичуються в печінці і нирках, необоротно їх руйнуючи. Також може відбуватися заміщення в кістках кальцію на кадмій, що спричиняє дуже хворобливі порушення. Виявлено також канцерогенна і мутагенна дія кадмію на організм людини. ГДК кадмію становить 1 мкг/кг маси тіла людини.

Для виявлення іонів кадмію існує багато методик. Для експрес-аналізу часто застосовуються пінополіуретанові кубики, просочені дитизоном. Кубики поміщають у розчин об'ємом 1...2 мл: за присутності в ньому кадмію вони змінюють колір з зеленого на помаранчево-червоний. Напівкількісне визначення проводять в діапазоні 0,1...10 мг/л кадмію, використовуючи в якості шкали серію забарвлених кубиків з розміром ребра 4 мм. Для визначення 0,01...0,05 мг/л кадмію пропускають 100 мл розчину через колонку, заповнену кубиками. Визначенню заважають хром(VI), манган(VII), срібло, цинк, свинець, ртуть та сульфід-іони.

Існує також метод визначення кадмію, що ґрунтується на його реакції з дифенілкарбазидом, іммобілізованим на таблетках ППУ. У результаті такої реакції утворюється сполука синьо-фіолетового забарвлення.

Визначення іонів кобальту(II)

Кобальт – біогенний елемент. У невеликій кількостях він приймає участь у фізіологічних процесах. ГДК кобальту у питній воді становить 0,1 мг/л. При концентраціях, вищих за ГДК, цей елемент є вельми токсичний для людини. Тест-метод для якісної і напівкількісної оцінки концентрації кобальту у водних розчинах ґрунтується на сорбції блакитних тіоціанатних комплексів таблеткою ППУ. Тіоціанатний комплекс кобальту(II) має яскраве забарвлення і добре вилучається пінополіуретаном з водних розчинів за присутності 1 моль/л NaF і 0,01 моль/л HCl. Про наявність кобальту у розчині судять за зміною кольору таблетки з білого на блакитний. Вміст кобальту визначають візуально порівнюючи інтенсивність забарвлення таблетки із заздалегідь приготовленою колірною шкалою. Діапазон визначень кобальту – 0,1...4 мг/л. Визначенню кобальту не заважає наявність в розчинах значної кількості Cr(III), Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Tl, Cu(II), Hg(II), Pb(II), Fe(III).

Визначення іонів нікелю(II)

Нікель належить до розряду важких металів. Важкі метали – це пріоритетні забруднюючі речовини, спостереження за якими обов'язкові у будь-яких середовищах. Для нікелю та його солей установлені ГДК в питній воді – 0,05 мг/л, у водоймищах санітарно-побутового водокористування – 0,1 мг/л. Нікель – необхідний мікроелемент в організмі людини, зокрема для регуляції обміну ДНК. Однак його надходження в надлишкових кількостях може становити небезпеку для здоров'я. Інтотоксикація нікелем та його сполуками спостерігається при попаданні його в організм з харчовими продуктами. Він уражує кров і шлунково-кишковий тракт. Хронічний вплив нікелю хлориду (до 8 мг/кг) на людей протягом 3 місяців приводить до прояви клінічних симптомів інтоксикації: летаргії, атаксії, порушенню подиху, слинотечі, косоокості.

Тест-метод для якісної і напівкількісної оцінки концентрації нікелю у водних розчинах ґрунтується на його сорбції з аміачного буферного розчину таблеткою ППУ, модифікованої диметилглюксимом за присутності пластифікатору. Про наявність нікелю судять за зміною кольору таблетки з білої в рожеву. Вміст нікелю визначають візуально порівнюючи інтенсивність забарвлення таблетки із заздалегідь приготовленою колірною шкалою. Діапазон визначень нікелю – 0,2...4 мг/л. Визначенню не заважають Ca, Mg, Cu(II), Zn, Cd, Cr(II), Fe(III), Pb(II), ацетати, гідрогенфосфати, тартрати, фториди, оксалати. Даний тест-засіб дозволяє провести скрінінг проб води на наявність нікелю й дати позитивну відповідь про його присутність у випадках, коли його вміст перевищує 0,1 мг/л.

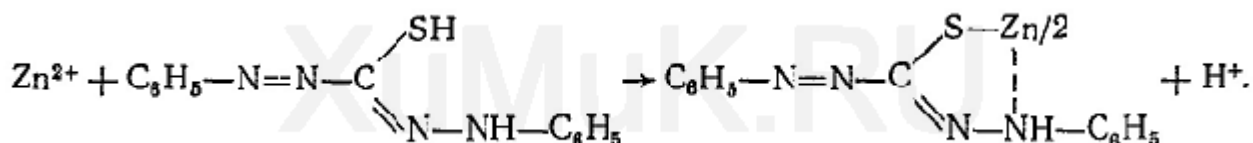
Існує також методи визначення нікелю, що ґрунтується на його реакції з дифенілкарбазидом або з рубеанідною кислотою іммобілізованими на поверхні ППУ. У результаті реакції утворюється сполука яскраво-синього забарвлення. Діапазон визначуваних концентрацій тест-шкал становить 0,02...1,00 мкг/л нікелю(II). Недоліком цих методів є тривалість процедури приготування відповідних таблеток ППУ, яка сягає ~2 години.

Визначення Цинку

Як важливий мікроелемент цинк входить до складу 80 ферментів в організмі людини. Це малотоксичний для людини елемент. Добова потреба людини у цинку – 15 мг. Надлишок цинку в організмі призводить до анемії.

Але при тривалому надходженні в організм у великих кількостях усі солі цинку, особливо сульфати і хлориди, можуть викликати отруєння через певну токсичність іонів Zn^{2+} . Так, вже 1 граму $ZnSO_4$ достатньо, щоб викликати важке отруєння, яке спричинює недокрів'я, затримку росту, безплідність. У побуті хлорид, сульфат і оксид цинку можуть утворюватися під час зберігання харчових продуктів в цинковому посуду або застосування оцинкованого посуду для готування кислих продуктів. ГДК цинку в питній воді становить 5 мг/л.

Тест-аналіз на цинк здійснюють з використанням поліуретанових пінопластів із закріпленням на них дитизоном. При взаємодії іонів цинку з дитизоном утворюється однозаміщений цинк дитизонат:



Аналіз проводять за такою методикою. Кубик поліуретану з довжиною ребра 4 мм струшують з 1...2 мл досліджуваного водного розчину, що містить катіони цинку, при $pH = 6,2$ протягом 1...2 хв. Стале значення pH підтримується за допомогою ацетатного буферу. На поверхні кубіку з'являється забарвлення, від рожевого до пурпурово-червоного залежно від кількості іонів цинку в розчині. Одержане забарвлення порівнюють з колірною шкалою стандартних кубиків. Межа виявлення цинку становить 5 мкг в 100 г біологічного матеріалу або харчового продукту.

Визначення хроматів

Найбільш токсичними є сполуки хрому(VI): їх смертельна доза для людини у перерахунку на CrO_3 менше 1 мг на кг ваги. Значно менш токсичні тривалентні сполуки хрому; малотоксичні двовалентні сполуки і сам хром. ГДК хрому(VI) в питній воді становить 0,05 мг/л, хрому (III) – 0,5 мг/л.

Токсичність сполук хрому(VI) пов'язана з їх розчинністю у воді і рідинах організму. Будучи сильними окисниками вони здатні порушувати нормальний перебіг процесів обміну в організмі і пригнічувати активність деяких важливих ферментних систем. Хром виявляє також канцерогенну дію. Токсична дія сполук Хрому виявляється в ураженні печінки, нирок, ШКТ.

Особливо небезпечне попадання сполук Хрому(VI) у природні водоймища: їх наявність призводить до швидкого знищення екологічного середовища.

Разом з тим Хром виконує біогенну роль в організмах живих істот. Він приймає участь у регуляції засвоєння глюкози тканинами, входить до складу ферментів, що контролюють ОВР, які перебігають в клітинах тварин, а також до складу пепсину, що розщеплює білки в їх травному каналі.

Даний тест-засіб призначений для якісної і напівкількісної оцінки концентрації хрому(VI) у природній і питній воді, а також у стічних водах. Метод визначення ґрунтується на сорбції хроматів з 1 М розчину сульфатної кислоти, який містить натрій тетрафенілборат, таблеткою ППУ, модифікованою дифенілкарбазідом за присутності пластифікатору. Про наявність хрому(VI) судять по зміні кольору таблетки пінополіуретану з ясно-рожевої на синю. Вміст хрому(VI) визначають, візуально порівнюючи інтенсивність забарвлення таблетки із заздалегідь приготовленою колірною шкалою. Діапазон визначень хрому – 0,01...0,2 мг/л. Визначенню хрому не заважають 10-кратній кількості Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(II).

Визначення нітрит-іонів

До м'ясної продукції з метою поліпшення її споживчих властивостей додають нітрити натрію і калію (харчові добавки E249, E250). Нітрити надають продукції рожевого м'ясного кольору, значною мірою обумовлюють смак і аромат м'ясних виробів, інгібують утворення в них токсинів і розвиток небажаної мікрофлори.

Під час визначення нітрит-іонів як реагент виступає сам пінополіуретан: у кислих хлоридних розчинах нітрит-іони здатні взаємодіяти з кінцевою толуїдиною групою ППУ. При цьому в результаті реакції азосполучення утворюється діазотовані пінополіуретани, які містять полімерні катіони діазонію лимонно-жовтого кольору. За умов зберігання твердих зразків на повітрі діазоній хлорид стійкий протягом 1 години. Це дає можливість застосовувати для визначення нітрит-іонів рефлектometri, що вимірюють коефіцієнти дифузного чи зонального відбиття, або хімічні тест-системи.

Підготовка таблеток. Для аналізу застосовують таблетки ППУ висотою 5...10 мм і діаметром 16 мм. За необхідності таблетки перед аналізом очищують від домішок, поміщаючи їх у конічну колбу ємністю 100 мл і додаючи ~50 мл 0,1М розчину хлоридної кислоти. Колбу закривають і струшують на вібраторі протягом 15 хвилин. Таблетки промивають спочатку декілька разів дистильованою водою, доки її рН не стабілізується в інтервалі 5...6, а потім ацетоном. Таблетки висушують між аркушами фільтрувального паперу, доводячи їх поверхню до повітряно-сухого стану. Зберігають таблетки у закритому, захищеному від світла місці.

Приготування стандартних шкал. Для приготування 0,01 М вихідного розчину натрій нітриту на аналітичних вагах зважують 0,069 г солі. Наважку кількісно переносять у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Піпеткою переносять 2 мл цього розчину в мірну колбу

ємністю 200 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Отриманий розчин, що містить 4,6 мг/л іонів NO_2^- , використовують як вихідний. Для приготування стандартних шкал в мірні колби ємністю 25 мл послідовно додають певний об'єм вихідного розчину, 10 мл 3 М розчину хлоридної кислоти і доводять розчини до мітки дистильованою водою. Так створюється оптимальна для реакції діазотування ППУ концентрація HCl – 1,2 моль/л. Для кожної серії готують також «холостий» розчин, що не містить іонів NO_2^- .

Виконання аналізу. У посудини для збовтування вносять по 20 мл води або водної витяжки м'ясної продукції і додають по 5 мл 3 М розчину хлоридної кислоти. У кожну посудину опускають по таблетці ППУ, притискають їх скляною паличкою до стінки колби для видалення повітря, після чого збовтують протягом 15 хв. Розчини зливають, а таблетки висушують між аркушами фільтрувального паперу, після чого порівнюють забарвлення їх поверхні з колірною шкалою. Час появи лимонного забарвлення на таблетці коливається в інтервалі між 15 і 300 секундами при зменшенні концентрації нітрат-іонів від 5 до 0,3 мг/л. Повне кількісне вилучення іонів NO_2^- з розчину на таблетку здійснюється за 15 хв. Аналізу не заважають 100-кратні кількості катіонів K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} та аніонів NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} .

2.2.4. Індикаторні папери та тканинні диски

Індикаторні папери являють собою тест-системи, в яких аналітичні реагенти нанесені на целюлозну основу. Визначення здійснюють опусканням смужки паперу у досліджувану рідину або нанесенням краплі рідини на поверхню смужки. Концентрацію компонентів в розчинах визначають за інтенсивністю забарвлення, що виникає після контакту індикаторних паперів з досліджуваним розчином, шляхом порівняння одержаного забарвлення з колірною шкалою. У табл. 2.4 і 2,5 наведені характеристики індикаторних смужок серії Мерскогуант фірми «Мерк» з ковалентно закріпленими реагентами, що знайшли застосування в аналітичній хімії для визначення іонів.

Таблиця 2.4 – Характеристики індикаторних паперів із ковалентно закріпленим реагентом

Іон, що визначають	pH	Діапазон концентрацій, мг/л	Колір сорбату комплексу	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Bi^{3+}	1	0,01...0,2	Зелений	655
Fe^{3+}	3...4	0,01...200	Сіро-зелений	700
Cd^{2+}	6	0,003...1,0	Коричневий	560
Co^{2+}	6...7	0,05...1,0	Брунатно-червоний	–
Cu^{2+}	4...7	0,001...500	Яскраво-синій	580
Hg^{2+}	3	0,02...2,0	Сіро-чорний	–
Pb^{2+}	6	0,01...2,0	Темно-зелений	–
Zn^{2+}	6...10	0,001...100	Темно-червоний	500

У табл. 2.4 вказано діапазон концентрацій іонів, колір сполуки, що утворюється під час реакції, і довжина хвилі, яка відповідає максимальному поглинанню ним світлових променів. Слід відмітити, що вихідний колір усіх індикаторних паперів був жовтим, за винятком тест-смужок, що використовуються для визначення Zn^{2+} і Pb^{2+} , які мали оранжеве забарвлення.

У табл. 2.5 вказано діапазон концентрацій іонів, що визначаються, і застосовні при цьому реагенти, іммобілізовані на папері. Концентрацію компонентів визначають за інтенсивністю кольору смужки після її занурення в розчин або за величиною площі забарвленої або знебарвленої зони.

Таблиця 2.5 – Характеристики паперових тест-смужок

Компонент, що визначають	Реагент	Діапазон концентрацій, мг/л
Al^{3+}	Алюмініон	10...250
NH_4^+	Реактив Несслера	10...400
Аскорбінова кислота	Молібдофосфатна кислота	50...2000
Ca^{2+}	Гліоксаль-біс-2-гідроксианіл	10...100
Cl^-	Ag_2CrO_4	500...3000
Cl_2	Барбітурова кислота	4...120
CrO_4^-	Дифенілкарбазид	3...100
Co^{2+}	$NaSCN$	10...1000
Cu^{2+}	4,4'-Дикарбокси-2,2'-дихінолил	10...1000
CN^-	Барбітурова кислота	1...100
Ag^+	CdS	0,5...10
Fe^{2+}	2,2'-Діпіридил	3...500
Pb^{2+}	Родизонова кислота	20...500
Ni^{2+}	Диметилглиоксим	10...500
NO_2^-	<i>N</i> -(1-Нафтил)етилендіамин, сульфанилова кислота	0,1...3
PO_4^{3-}	Амоній молібдат з відновником	10...500
K^+	Дипікриламін	250...1500
SO_4^{2-}	Комплекс барію з тороном	200...1600
Zn^{2+}	Дитизон	10...250

Індикаторні папери застосовують також для тест-титрування. На такий папір, просочений титрантом та індикатором, по краплях додають досліджувану рідину до зміни забарвлення індикатору. Так, для визначення концентрації розчинів HCl фільтрувальний папір просочують метиловим оранжевим. На певну площу такого паперу додають по краплях розчин до зміни кольору. За кількістю доданих крапель розчину визначають його концентрацію, попередньо визначивши цю кількість для стандартних розчинів HCl .

Під час аналізів води й водних розчинів у якості титрантів звичайно використовують іммобілізовані на папері ЕДТА, карбонати, гідросульфати, лимонну кислоту й ін. Як індикатори застосовують: метиловий оранжевий (визначення лужності води), фенолфталеїн (визначення загальної кислотності води), еріохромовий чорний (визначення загальної твердості води).

Нижче наведені приклади деяких методик тестових експрес-аналізів, що здійснюють із застосуванням індикаторних паперів.

Визначення твердості води

Визначення твердості води, зумовленої наявністю в ній іонів кальцію і магнію, можна здійснювати по довжині забарвленої зони тест-смужки або за інтенсивністю кольору індикаторних паперів після пропущення через них певного об'єму досліджуваної рідини. Основою такої тест-системи є целюлозний папір, просочений водним розчином, що містить 0,5...0,8 г/л еріохромового чорного Т (ЕХЧТ) або еріохромового синьо-чорного Р, 5...8 г/л натрій тетраборату і 0,3...0,4 г/л магній комплексоната, який вводять для більш чіткого переходу забарвлень за присутності іонів кальцію.

Під час аналізу іони лужноземельних металів змінюють колір індикаторного паперу з синього на вишневий. Утворені комплекси іонів кальцію і магнію з ЕХЧТ міцно адсорбуються на папері і не вимиваються при пропусканні через них до 20 мл води. Тривалість аналізу не перевищує 10...15 хв. Діапазон визначення сумарної концентрації іонів лужноземельних металів становить 0,05...40 ммоль/л, довжина забарвленої зони – 1...70 мм.

Визначення соди в молоці

Аналіз ґрунтується на визначенні pH молока за допомогою тест-системи «Сода в молоці», створеної на основі індикаторного паперу «Бромтимоловий синій», що набуває різного забарвлення при зміні pH середовища, а саме: при $pH = 5,3...6,0$ – лимонного кольору; при $pH = 6,9...7,0$ – зеленого; при $pH = 7,2...7,4$ – синьо-зеленого; при $pH > 7,6$ – синього.

Значення pH свіжого молока коливається в інтервалі 6,3...6,6 і за наявності соди зміщується в лужну сторону. Контролюють вміст соди візуально-колориметричним методом, порівнюючи забарвлення тест-смужки, яке може змінюватися від лимонного за відсутності соди до синього у випадках, коли концентрація соди перевищує 10 г/л. Колір тест-смужки порівнюють із зразками стандартної колірної шкали, яка відкалібрована по 4 концентраціям соди: 0; 1; 4; 10 г/л. Час аналізу не перевищує 2 хв, а об'єм проби – 30...40 мл.

Визначення іонів алюмінію

За токсичною дією на організм людини алюміній відноситься до 3 класу небезпеки. Багато неорганічних сполук алюмінію здатні зберігатися в розчиненому стані. Найбільш отруйні з них хлориди, нітрати, ацетати, сульфати. Ні одна жива істота не використовує іони алюмінію у своєму метаболізмі – це мертвий метал. Постачальником алюмінію в організм людини є алюмінієвий посуд, якщо він контактує з кислим або лужним середовищем, і вода, що збагачується алюмінієм під час її обробки галунами на водоочищувальних станціях. Встановлено, що алюміній особливо токсичний для клітин головного мозку. Його накопичення в організмі за поганій роботи нирок призводить до порушення мови та орієнтації. Крім того алюміній прискорює процеси старіння людини і може бути причиною канцерогенних процесів.

ГДК алюмінію у продуктах коливається в інтервалі 10...30 мг/кг залежно від типу харчової продукції і 0,5 мг/л у водних об'єктах господарчо-питного та культурно-побутового водокористування.

Суть методу визначення алюмінію полягає в тому, що на індикаторному папері іммобілізують асоціат «тіазолилазопірокатехін-цетилпіридиній». Методика застосовується для визначення іонів алюмінію у водопровідній воді і витяжках з продовольчої сировини. Визначення алюмінію тест-засобами у витяжках проводять після усунення елементів, що заважають аналізу, шляхом їх маскування або іонного обміну. Для аналізу відбирають 20 мл води, додають 1 мл 0,1%-го розчину аскорбінової кислоти і 5 мл ацетатного буферного розчину з pH 5,5. Розчин перемішують, набирають у шприц і пропускають через індикаторний папір із застосуванням відповідного тест-пристрою. За наявності в розчині іонів алюмінію на жовтому папері з'являється рожеве, а за значної концентрації Al^{3+} – червоне забарвлення реакційної зони. Концентрацію алюмінію оцінювали, порівнюючи одержане забарвлення зі стандартною колірною шкалою. Діапазон концентрацій іонів алюмінію, які можна визначати даним методом, становить 0,01...0,5 мг/л. Час аналізу складає 10-20 хвилин.

Визначенню не заважають 1000-кратні кількості лужноземельних і лужних металів, Zn, Cd, Cl^- , SO_4^{2-} . Заважають визначенню Fe(III), F^- , PO_4^{3-} , Mo(VI), W(VI), Sb(III), Ga(III), Zr(IV), Ti(IV), V(V). Позбавитися від іонів феруму(III), які заважають визначенню алюмінію у водопровідній воді, можна шляхом їх відновленням аскорбіновою кислотою.

Визначення іонів аргентуму(I)

Срібло – це важкий метал. Ні одне з серйозних наукових джерел не відносить срібло до життєво важливих біоелементів. Срібло (як і золото) – клітинна отрута, ксенобіотик: іони аргентуму заміщують іони мікроелементів, наприклад, кобальту, у ферментах, відповідальних за метаболізм і розмноження. Це призводить до порушення функцій клітини і її загибелі. Щоб

срібло стало небезпечним, воно повинно перебувати у складі розчинних солей. Тому пити воду з іонами аргентуму не бажано. Постійне вживання срібла навіть в малих дозах може спричинити хронічне захворювання, пов'язане з підвищеним вмістом срібла в організмі – аргірію (аргіроз). ГДК у питній воді для срібла становить 50 мкг/л, а за вимогами стандартів ЄС – 10 мкг/л, тобто нормується по санітарно-токсикологічній ознаці шкідливості, як 2-й клас небезпеки – «високо-небезпечні».

Для напівкількісного визначення у водних розчинах іонів аргентуму застосовують індикаторний папір «ИС-1». Метод ґрунтується на реакції, що відбувається між іонами аргентуму та кадмій сульфідом з утворенням чорного аргентум сульфідом. Діапазон визначень срібла – 0...10 г/л.

Для визначення срібла в природних водах використовують також індикаторний папір, просочений купрум дитизонатом. Суть визначення полягає в тому, що через індикаторний папір за допомогою спеціального тест-засобу пропускають 20 мл досліджуваного розчину. Інтенсивність забарвлення реакційної зони паперу порівнюють зі стандартною кольоровою шкалою. Діапазон визначення концентрацій іонів аргентуму становить 0,01...2 мг/л.

Визначення арсену (миш'яку)

Абсолютна більшість сполук арсену, а саме арсеніти, арсенати, ангідрид та ін. сильно отруйні сполуки. Нормальний рівень вмісту арсену у харчових продуктах не повинен перевищувати 1 мг/кг. За даними ФАО/ВООЗ в організм людини з добовим раціоном потрапляє в середньому 0,05...0,045 мг арсену. ГДК його сполук становить 0,05 мг/кг маси тіла, а ГДК у питній воді – 0,01 мг/л. Залежно від дози арсен може спричинити як гострі, так і хронічні отруєння, разова доза арсену в 30 мг смертельна для людини.

Усі відомі тест-методи визначення миш'яку засновані на виділенні його з води у вигляді арсину з використанням цинку й сульфату міді. У кислому середовищі арсен(V) відновлюють калій йодидом до арсену(III). При дії газоподібного AsH_3 на фільтрувальний папір, просочений аргентум нітратом або меркурій бромідом, він забарвлюється в жовтий або коричневий колір. Діапазон визначення концентрацій миш'яку по колірній стандартній шкалі становить 0,05...3 мг/л.

Визначення іонів меркурію(II)

Меркурій – один з найнебезпечніших і високотоксичних елементів, який здатен накопичуватися у рослинах і організмах тварин і людини, тобто він є отрутою кумулятивної дії. Про високу токсичність меркурію свідчать дуже низькі значення його ГДК: у повітрі – 0,0003 мг/м³, у воді – 0,0005 мг/л. За даними ФАО/ВООЗ в організм людини з добовим раціоном має потрапляти не більше 0,05 мг меркурію. В організм людини меркурій потрапляє найбільше з рибопродуктами, в яких його вміст може багатократно перевищувати ГДК. М'ясо риби має високу концентрацію катіонів меркурію, бо вона акумулює їх із води та корму, до складу якого входять багаті на меркурій гідробіонти.

У зв'язку з вищевказаним, виникає необхідність виявлення іонів меркурію під час встановлення ступеня зараженості харчових продуктів сполуками меркурію. Визначення малих кількостей ртуті у біологічних матеріалах – важка аналітична задача. Для виявлення ртуті використовують індикаторний папір, просочений дифенілкарбазідом або дифенілкарбзоном, які утворюють з іонами меркурію комплексні сполуки фіолетового або синього кольору. Треба мати на увазі, що в нейтральних або слабкокислих розчинах такі важкі метали, як мідь, залізо, кобальт та ін. заважають визначенню.

Інший метод визначення ртуті у харчових продуктах ґрунтується на взаємодії іонів меркурію(II) з купрум(I) йодидом. Фільтрувальний папір, просочений CuI, дає яскраве забарвлення від червоного до оранжевого при дії на них підкислених розчинів, що містять іони Hg²⁺:



Ця реакція є основою вибіркового методу виявлення ртуті. Визначенню заважають солі срібла, золота, платини, які взаємодіють з CuI і частково виділяють метал у вигляді чорного нальоту. Межа виявлення меркурію(II) вказаним методом становить 0,1 мг/л.

Визначення нітрит-іонів у м'ясних продуктах

ГДК нітрит-іонів в м'ясних виробах становить 50 мг/кг (0,0050%), Токсична дія іонів NO₃⁻ полягає в тому, що вони взаємодіють з гемоглобіном крові і окиснюють в ньому ферум(II) до феруму(III). В результаті утворюється метгемоглобін, який не здатен переносити кисень. При цьому порушується дихання клітин і тканин організму. Починається так звана «тканинна гіпоксія», в результаті чого в організмі накопичується молочна кислота, холестерин, різко падає кількість білка.

Техніка визначення. Для аналізу застосовують індикаторні тест-смужки розміром 12×30 мм, вирізані з хроматографічного паперу просоченого реактивом Грисса (суміш сульфанілової кислоти і α-нафтіламіну). Реактив закріплюють на папері за допомогою 0,3 %-го розчину желатину. Хроматографічний папір має високі адсорбційні властивості, завдяки чому забарвлення по всій поверхні носія розподіляється рівномірно і не виникає труднощів з його ідентифікацією. Для створення стандартної колірної шкали звичайно використовують робочі розчини з концентраціями нітрит-іонів 0,050; 0,100; 0,150; 0,175; 0,200; 0,250; 0,270 мкг/мл. При їх контакті з індикаторним папером спостерігається поява забарвлення від блідо-рожевого до червоного залежно від концентрації нітрит-іону.

Проби м'ясних продуктів масою 10 г подрібнюють в блендері, поміщають в мірну колбу ємністю 200 мл і доводять дистильованою водою до мітки. Колбу нагрівають на водяній бані при температурі 55±2°C протягом 5 хв періодично струшуючи. Витяжку фільтрують через паперовий фільтр.

В мірну колбу ємністю 100 мл піпеткою вносять 10 мл безбілкового фільтрату, доводять дистильованою водою до мітки і перемішують. Тест-

смужку опускають в одержаний фільтрат на 5 секунд і спостерігають її колір після висушування просто неба через 1 хвилину. Інтенсивність забарвлення реакційної зони оцінюють по стандартній колірній шкалі (див. рис. 2.5).

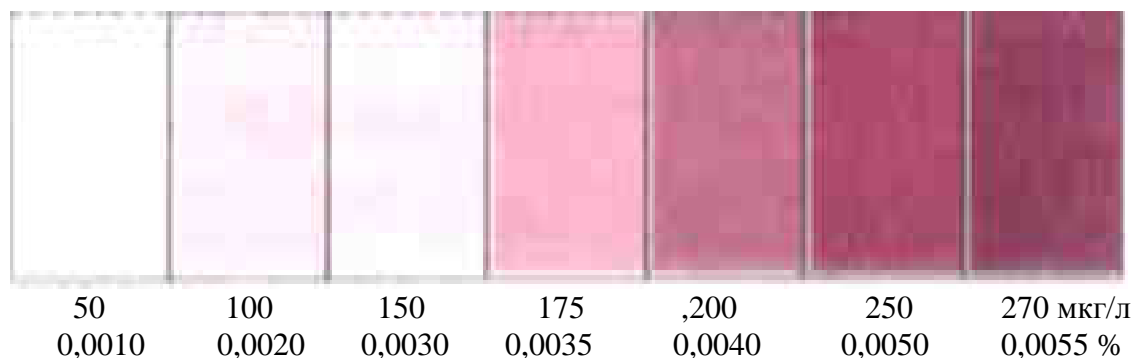


Рисунок 2.5 – Стандартна колірна шкала для визначення нітрит-іонів

Масову частку нітрит-іонів (χ) у відсотках розраховують за формулою:

$$\chi_1 = \frac{200 \cdot 100 \cdot 100 \cdot M_1}{m \cdot V \cdot 10^6} = \frac{2M_1}{m \cdot V}, \quad (2.1)$$

де M_1 – концентрація нітрит-іонів, знайдена по колірній шкалі, мкг/л;

m – наважка продукту, г; V – кількість фільтрату, мл.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів 3 паралельних визначень. Сам аналіз займає 10...15 хвилин.

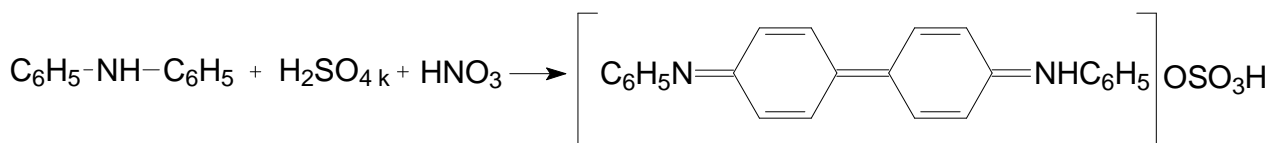
Визначення нітрат-іонів у фруктах

Проблема токсичного накопичення нітратного Нітрогену в харчових продуктах та його шкідливої дії на організм людини на цей час є однією з найбільш гострих і актуальних. Нітрат-іони сприяють розвитку патогенної кишкової мікрофлори, яка виділяє в організм людини речовини-токсини, в результаті чого відбувається отруєння організму. Нітрат-іони знижують вміст вітамінів в їжі, які входять до складу багатьох ферментів, стимулюють дію гормонів, а через них впливають на всі види обміну речовин, що призводить до збільшення щитовидної залози. Встановлено, що нітрат-іони значною мірою впливають на виникнення ракових пухлин у шлунково-кишковому тракті людини.

Основними ознаками нітратних отруєнь людини є: синюшність нігтів, губів, слизових оболонок; нудота, біль в животі; збільшення печінки і поява жовтизни білків очей; головні болі, підвищена утома, сонливість, зниження працездатності; задишка, посилене серцебиття, втрата свідомості. При цьому слід пам'ятати, що шкоду організму людини наносять не самі нітрат-іони, а їх метаболіти: нітрат-іони під дією ферменту нітратредуктази здатні відновлюватися до дуже токсичних нітрит-іонів та нітрозосполук. Значення ГДК нітрат-іонів у фруктах становить 60 мг(NO₃⁻)/кг.

В основі даного тест-методу лежить реакція взаємодії дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті с нітрат-іонами. Розчин дифеніламіну в

концентрованої H_2SO_4 є дуже чутливим реактивом на нітрат-іон. За присутності в розчині нітрат-іонів з'являється інтенсивно синє забарвлення внаслідок окиснення дифеніламіну нітратною кислотою з утворенням імонієвих солей дифенілбензидіну (реакція Кермана):



Для аналізу застосовують індикаторні тест-смужки на основі склотканини – волокнистої основи, що складається з переплетених скляних ниток. Це довговічний матеріал, стійкий до розкладання і механічного зношування. Склотканина має пористу гідрофільну структуру, яка не притягає пил, оскільки не має статистичного заряду. Унаслідок безладної зшивки скляних кручених ниток ступінь утримання реагентів на склотканини становить 70...90 %, що значно вище ніж на папері – 40...50%.

Носій на тест-смужки розміром 12×30 мм наносять шляхом просочення їх в 5 краплях розчину дифеніламіну в концентрованої H_2SO_4 з наступним закріпленням у 0,3%-ому розчині желатину. Після чого смужки сушили в потоці теплого повітря. Індикаторні смужки не змінюють свої властивості протягом двох місяців за умов зберігання в екзикаторі в темному місці.

Для створення стандартної колірної шкали використовують робочі розчини з концентраціями нітрат-іонів 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00; 12,00 и 15,00 мкг/мл. Розчини готують послідовним розведенням вихідного розчину дистильованою водою. При їх контакті з індикаторним папером спостерігається поява забарвлення від блідо-блакитного до яскраво-синього залежно від концентрації нітрат-іону. Стандартна колірна шкала наведена на рис. 2.5.

Фрукт, наприклад яблуко, не знімаючи шкірки подрібнюють в блендері, після чого віджимають сік. Пробу соку об'ємом 10 мл поміщають в мірну колбу ємністю 25 мл і доводять дистильованою водою до мітки. Тест-смужку опускають в одержаний розчин на 5 секунд і спостерігають її колір після висушування просто неба через 1 хвилину. Інтенсивність забарвлення реакційної зони оцінюють по стандартній колірній шкалі (див. рис. 2.6).

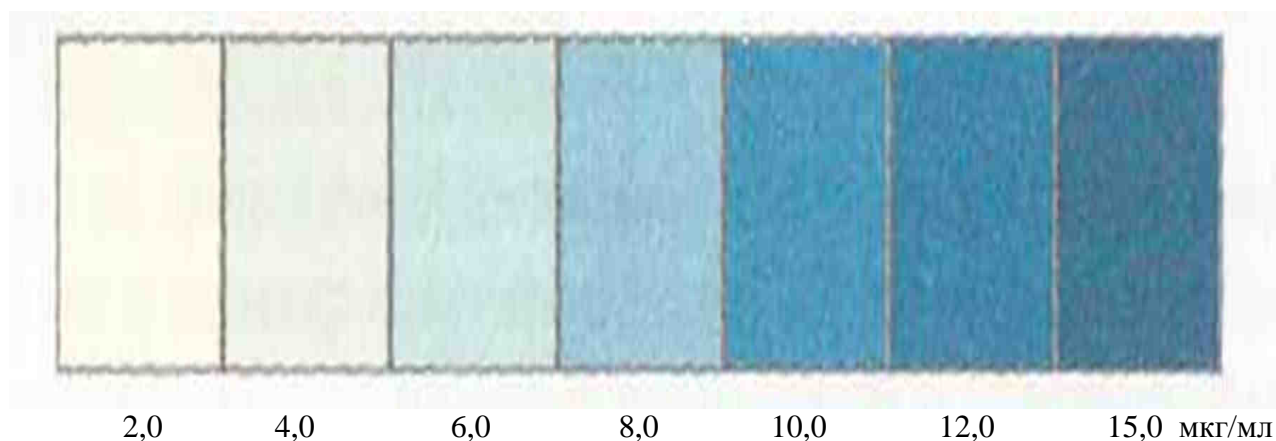


Рисунок 2.6 – Стандартна колірна шкала для визначення нітрат-іонів

Вміст нітрат-іонів у зразках фруктів розраховують за формулою:

$$g = \frac{C \cdot V_c \cdot V_k}{V_a \cdot m}, \quad (2.2)$$

де g – вміст нітрат-іонів, мг/кг; C – концентрація нітрат-іонів, знайдена по стандартній колірній шкалі, мкг/мл; V_c – загальний об'єм соку, мл; V_k – об'єм колби (з урахуванням розведення), мл; V_a – об'єм розчину, узятий для аналізу, мл; m – маса фрукту, узятого для аналізу, кг. Час аналізу становить 3...5 хв.

Визначення хромат-іонів

Пропонується тестовий метод, що дозволяє визначати сполуки хрому(VI) на рівні 0,02 мг/л. Суть методу полягає в тому, що індикаторний папір просочують насиченим спиртовим розчином дифенілкарбазиду (ДФК), висушують і нарізають квадратними зразками розміром 7×7 мм. Відбирають пробу водного розчину об'ємом 1 мл, додають 4 краплі 2M розчину хлоридної кислоти і поміщають на вирізаний квадратик індикаторного паперу. За присутності хромат-іонів з'являється бузково-фіолетове забарвлення рідини. Інтенсивність забарвлення порівнюють з стандартною колірною шкалою, що складається з 7 еталонних зразків. Зразки відповідають таким концентраціям хромат-іонів в розчині, мг/л: 0,02; 0,05; 0,10; 0,50; 1,0; 3,0; 5,0. У кислому середовищі визначенню не заважають 1000-кратні кількості лужних і лужноземельних металів, алюмінію, цинку, кадмію, заліза, 100-кратні кількості молібдену, ртуті, ванадію, кобальту, нікелю. Не заважають проведенню аналізу наявність в досліджуваному розчині хлоридів, сульфатів, фосфатів, фторидів, ацетатів і нітратів. За необхідності під час визначення здійснюють окиснення сполук хрому(III) до хромат-іонів за допомоги амоній пероксид-сульфату. Метод призначений для визначення хромат-іонів в природній і питній воді.

Індикаторні тканинні диски

На цей час розроблені тест-системи на основі волокнистих матеріалів для визначення мінімальних кількостей катіонів металів. Порошкоподібні іонообмінні сорбенти з діаметром часточок 5...10 мкм вводять у структуру поліакрилонітрильних волокон діаметром 30...40 мкм безпосередньо під час їх формування. З волокна виготовляють диски, на яких методом іонообмінної адсорбції закріплені реагенти, призначені для якісного визначення певних елементів. Під час аналізів диск закріплюють у фільтруючу лійку і пропускають через нього аналізований розчин. Вимір аналітичного сигналу, тобто фіксацію зміни кольору диску, здійснюють методом спектроскопії дифузійного відбиття або візуально. У табл. 2.6 представлені характеристики тканинних дисків під час визначення катіонів металів.

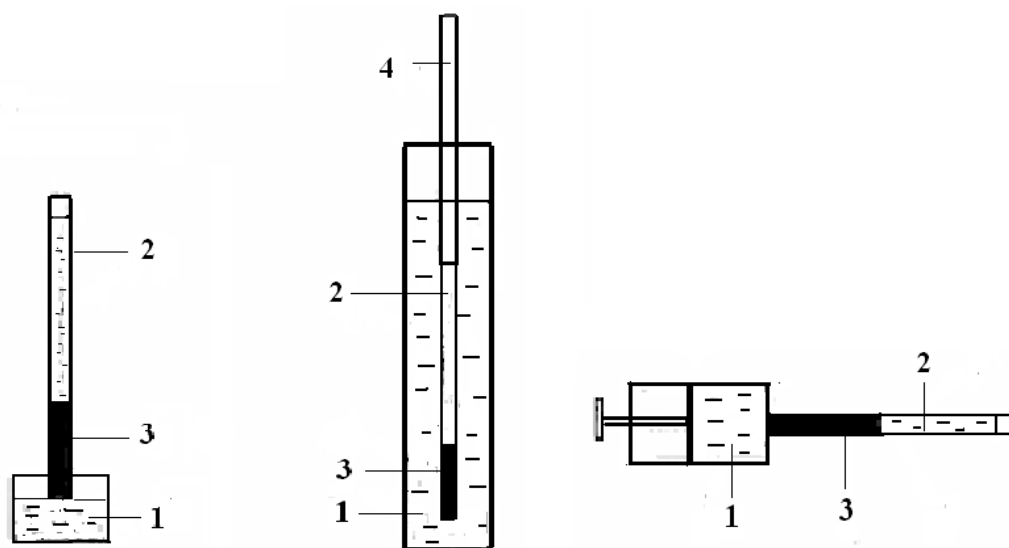
Змінюючи умови реакції й природу сорбентів та реагентів вибирають найбільш ефективну систему аналізу іонів. Тривалість аналізу становить 10 хвилин, погрішність – 20...30%.

Таблиця 2.6 – Характеристики тканинних дисків для визначення катіонів металів при візуальному спостереженні зміни кольору

Іон, що визначають	Реагент	Зміна кольору диска	Діапазон концентрацій мг/л
Cr(VI)	Дифенілкарбазид	Білий / бузковий	0,01...0,25
Zn ²⁺	Дитизон	Оранжевий/кремовий	0,10...0,50
Cu ²⁺	Диетилдітіокарбамінат	Білий / жовтий	0,05...1,00
Ni ²⁺	Диметилглюксим	Білий / червоний	0,10...1,00
Fe ⁺³	Калій тіоціанат	Білий / червоний	0,10...1,00
U(VI)	Арсеназо III	Бузковий/блакитний	0,10...0,50

2.2.5. Індикаторні трубки

Скляні індикаторні трубки насамперед використовують для експрес-аналізу газів і рідких розчинів. Індикаторні трубки заповнюють твердим сорбентом із закріпленим на ньому реагентом, що змінює забарвлення при пропусканні газів або розчинів певних об'ємів. Заповнення трубок рідиною можна здійснювати за допомоги шприца (рис. 2.7в), за рахунок гідростатичного тиску (рис. 2.7б) або капілярних сил, опускаючи трубку в досліджувану рідину й чекаючи, доки вона підніметься до кінця шару сорбенту (рис. 2.7а).



а

б

в

Рисунок 2.7 – Заповнення індикаторних трубок: *а* – методом підняття рідини під дією капілярних сил; *б* – методом занурення з використанням гідростатичного тиску; *в* – примусовим пропусканням аналізованої рідини за допомогою шприца: 1 – аналізована рідина; 2 – індикаторна трубка; 3 – пофарбована зона сорбенту; 4 – тримач трубки

У результаті взаємодії між закріпленим на сорбенті реагентом і досліджуваним компонентом утворюється сполука, що має забарвлення, відмінне від кольору шару сорбенту. Довжина забарвленої зони пропорційна концентрації компонента. На довжину забарвленої зони впливають режим введення розчину в індикаторну трубку, її довжина та внутрішній діаметр.

Аналітичні реагенти, що використовують в індикаторних трубках, повинні давати контрастні реакції, швидко реагувати з досліджуваним компонентом, міцно втримуватися на поверхні порошків, бути чутливими й специфічними. Так, у трубках фірми «Дрегер» для визначення наявності токсичних речовин застосовують такі реагенти, як фурфурол для визначення аніліну; формальдегід – бензолу; індиго – озону; 2,4-динитрофенилгідразин – ацетону; толуїдин – хлороформу і хлору; дифенілбензидин – нітроген(IV) оксиду.

Найбільш поширений сорбент, що застосовують в індикаторних тест-трубках – це порошкоподібний силікагель, поверхня якого модифікована хромогенними реагентами.

На цей час дуже поширеними на Україні стали індикаторні трубки GASTEC (Японія), вигляд яких наведено на рис. 2.8. Вони являють собою герметично запаєні скляні трубки, заповнені хемосорбентом-індикатором, одержаним з використанням золь-гель-технології.



Рисунок 2.8 – Аналіз питної води індикаторними трубками GASTEC

Трубки GASTEC призначені для експрес-аналізів води і водних розчинів на вміст таких елементів, як сірка, хлор, ртуть, нікель, залізо, мідь, озон та ін. Вказані трубки дозволяють визначати концентрації цих речовин на рівні 0,5 мг/л. Трубки GASTEC входять до складу мобільних аналітичних комплексів служб екологічного й санітарного контролю, підрозділів МНС. Вони ідеально підходять для польових досліджень. При проведенні аналізу не потрібні підготовка проб і застосування допоміжних реагентів.

У табл. 2.7 наведені характеристики високочутливих індикаторних трубок, в яких забарвлені сполуки

досліджуваних речовин утворюються безпосередньо в трубках.

Визначення сумарного вмісту важких металів

В умовах забруднення навколишнього середовища зростає можливість попадання низки важких металів у харчові продукти, що становить небезпеку для здоров'я людей. Оскільки 70% токсичних металів попадає в організм людини з їжею, то за їх вмістом у харчових продуктах необхідний строгий законодавчий контроль. На цей час контролюється вісім найнебезпечніших токсичних елементів: Hg, Pb, Sn, Cd, Cu, Zn, Fe, As. Вони небезпечні навіть у малих дозах. Так, кадмій смертельний вже при дозах вище 30 мг. Більша частина важких металів всмоктується в тонкому кишечнику людини, і, досягаючи певної концентрації, викликає отруєння й мутації. Крім того, вони засмічують ниркові канали, канали печінки, знижуючи їх фільтраційну.

Запропонований метод дозволяє за допомогою індикаторних трубок визначати сумарний вміст іонів Cu(II), Co, Ni, Cd, Zn, Pb, Mn(II) у питних, стічних і природних водах. В основу визначення покладено кольорову реакцію іонів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, нанесеним на гідрофобізовану поверхню силікагелю. Тест-засіб являє собою скляну трубку довжиною 50 мм і діаметром 2 мм, заповнену індикаторним порошком. Під час аналізу вимірюють довжину забарвленої у фіолетовий колір зони і визначають вміст металів за допомогою шкали довжин зон або користуючись калібрувальним графіком. Метод дозволяє визначати концентрації в діапазоні $10^{-5} \dots 10^{-3}$ моль/л. Відтворюваність та правильність методики перевірена способом «введено-знайдено» та аналізом стандартних розчинів, що містили суміші вищевказаних металів.

Таблиця 2.7 – Зміна забарвлення в індикаторних трубках під час аналізу

Речовина, що визначається	Індикаторний порошок	pH	Зміна кольору зона/фон
Сполуки Fe(II)	1,10-Фенантролін / силікагель	4-9	Червоний/білий
Сполуки Fe(III)	1-Нитрозо-2-нафтол / силікагель	6-9	Зелений / жовтий
Сполуки Co(II)	1-Нитрозо-2-нафтол / ксерогель	6-9	Червоний/жовтий
Сполуки Cd(II)	Бромбензотіазон / ксерогель	9	Синій/оранжевий
Сполуки Cl(I)	Дифенілкарбазон, Hg(II)/ксерогель	3-4	Рожевий / синій
Гідразин	Молибдофосфатна гетеро-полікислота / ксерогель	0,1-0,5	Синій/жовтий
Сполуки Cu(II)	Диетилдітіокарбамінат/силікагель	3-9	Коричневий/білий

Визначення іонів купрум(II)

Купрум є необхідним мікроелементом для життєдіяльності людини. Комітетом експертів ФАО/ВОЗ рекомендовано щоденне надходження міді до організму людини у $0,033 \dots 0,050$ мг/кг маси тіла. При цьому вміст іонів Cu^{2+} в питній воді не повинен перевищувати 1 мг/л. Нестача іонів купрум(II) в питній

воді також небажана. ВОЗ і визначила, що ризики для здоров'я людини від нестачі міді в організмі багаторазово вищі, ніж ризики від її надлишку.

Однак деякі солі міді, а саме сульфат, хлорид і карбонат відрізняються дуже високою токсичністю. Основними джерелами забруднення продуктів токсичними сполуками купрум є устаткування і пристрої, що застосовуються в харчовій промисловості. Токсичні дози солей міді при попаданні в організм людини знаходяться в межах 0,2...0,5 г (3,3...8,3 мг/кг маси тіла). Отруєння супроводжується нудотою, болями в животі, діареєю, головним болем, запамороченням. У дозах 1...2 г (17...34 мг/кг маси тіла) вони спричиняють важкі отруєння, часто з смертельним результатом.

Даний експрес-метод призначений для визначення іонів купрум(II) у питній воді, а також у природних і стічних водах, технологічних розчинах, озолятах харчових продуктів, біологічних рідинах тощо. Тест-засіб являє собою скляну трубку довжиною 50 мм і діаметром 1 мм, заповнену індикаторним порошком. Визначення ґрунтується на кольоровій реакції між купрум(II) іонами та 1-(2-піриділазо)-2-нафтолом, що входить до складу порошку. При пропусканні проби через трубку за допомогою медичного шприца в ній виникає забарвлена зона, довжина якої пропорційна концентрації купрум(II) іонів. Вміст міді визначають за допомогою шкали довжин або калібрувального графіка.

Висока специфічність визначення досягається за рахунок проведення реакції у кислому середовищі. Діапазон застосування методики визначення концентрації іонів Cu^{2+} становить 0,06...0,3 мг/л для трубок з внутрішнім діаметром 1,0 мм і 0,12...0,4 мг/л для трубок з внутрішнім діаметром 2,0 мм. Визначенню не заважають кількості іонів K^+ або Na^+ , узяті у співвідношенні 100:1 з іонами Cu^{2+} , з іонами Ca^{2+} – 300:1, Mg^{2+} – 75:1, Pb^{2+} – 50:1, Ni^{2+} – 40:1, Zn^{2+} – 30:1, Al^{3+} – 25:1, Mn^{2+} і Co^{2+} – 5:1. Специфічність методики перевіряли граничним співвідношенням «сторонні сполуки/іони купруму», при якому погрішність визначення не перевищує 15%. Відтворюваність і правильність методики перевірена аналізом стандартного зразка, що містив суміш металів, та методом «введено-знайдено».

Визначення іонів плумбуму(II)

Особливість токсичної дії свинцю на живий організм полягає в його здатності утворювати колоїдні розчини у крові та шлунковому соку. Тобто 75...80% іонів Pb^{2+} , потрапляючи до організму людини, залишаються в ньому. Основними цілями токсичної дії свинцю в організмі людини є кровотворна, нервова та травна системи, а також нирки. Ознаками свинцевого отруєння є поява металевого присмаку в роті і підвищене виділення слини, зниження тиску, дрібне тремтіння пальців рук, яскраво-червоний дермографізм, м'язова гіпотонія. Максимальне добове надходження плумбуму в організм людини з їжею не повинно перевищувати 0,1...0,5 мг, а з водою – 0,02 мг. Треба мати на увазі, що неповноцінне харчування, тобто дефіцит у раціоні кальцію, фосфору, феруму і пектинів збільшує засвоєння організмом свинцю. ГДК катіонів Pb^{2+} у харчових продуктах складає 0,007 мг/кг, у питній воді у 0,05 мг/л.

Визначення катіонів плюмбуму ґрунтується на перебігу дуже чутливої кольорової реакції, що відбувається у розчині між іонами Pb^{2+} та натрій родизонатом, та наступній сорбції забарвленої сполуки в індикаторній трубці. Тест-засіб являє собою скляну трубку довжиною 50 мм і діаметром 1 мм, заповнену індикаторним порошком. Після додавання комплексоутворювача до аналізованої проби і пропускання за допомогою медичного шприца отриманого забарвленого розчину через індикаторну трубку в ній виникає забарвлена зона з характерним синім кольором. За присутності буферного розчину, що містить натрій гідрогентартрат – 19 мг/мл і винну кислоту – 15 мг/мл, синій колір перетворюється на червоний. Довжина забарвленої зони прямо пропорційна концентрації Pb^{2+} в досліджуваному розчині. Вміст свинцю визначають за допомогою калібрувального графіка. Діапазон застосування даної методики визначення – 10...80 мг/л. Відтворюваність та правильність методики перевірена способом «введено-знайдено» та порівнянням результатів аналізу з результатами визначення, здійсненого інструментальними методами.

Визначення іонів кадмію(II)

Даний експрес-метод призначений для визначення іонів кадмію у технологічних розчинах і біологічних рідинах. Тест-засіб являє собою скляну трубку довжиною 50 мм і діаметром 1 мм, заповнену індикаторним порошком. Визначення ґрунтується на кольоровій реакції між іонами кадмію та 1,10-фенантроліном і бромпірогалоловим червоним в розчині з наступною сорбцією забарвленої сполуки в індикаторній трубці.

Техніка визначення. До 1 мл досліджуваного розчину додають 0,3 мл $2,5 \cdot 10^{-5}$ М розчину бромпірогалолового червоного, 0,3 мл $9 \cdot 10^{-5}$ М розчину 1,10-фенантроліну і 0,4 мл боратного буферного розчину. Розчин перемішують і пропускають через індикаторну трубку за допомогою медичного шприца. Вимірюють довжину зони, забарвленої у фіолетово-рожевий колір, яка пропорційна концентрації іонів кадмію. Вміст кадмію визначають за допомогою шкали довжин або рівняння калібрувального графіку.

Діапазон застосування методики визначення іонів кадмію – 1...10 мг/л. Відносне стандартне відхилення 0,06...0,08. Визначенню не заважають кратні кількості Al(50), Ni(25), Zn,Co,Mn(10), Pb(2).

Визначення токсичних речовин хімічними тест-системами

У сучасній термінології поняття «хімічний аналіз» відносять до виявлення й кількісного визначення хімічних часток – іонів, атомів, молекул, безвідносно до типу методів, які при цьому використовуються. Речовини в харчових продуктах умовно ділять на дві групи: макрокомпоненти і мікроелементи. Методи визначення макрокомпонентів досить надійні, але часто займають багато часу й вимагають застосування спеціальної апаратури.

Значна частина мікроелементів за певних концентрацій може виявляти токсичні властивості. Тому вимоги до методик аналізів мікроелементів, що містяться у складі харчових продуктів, суттєво жорсткіше. Крім правильності

та відтворюваності аналізу, необхідно забезпечити надійне і точне визначення компонентів на рівні ГДК, що часто супроводжується істотним подорожчанням аналізу за рахунок використання необхідного для цього устаткування. У табл. 2.8 наведені дані про ГДК елементів у харчових продуктах і нижні границі концентрацій деяких елементів, визначених за допомогою тест-систем, внесених до Реєстру типів тест-систем Держстандарту України.

Таблиця 2.8 – ГДК токсичних речовин та нижня межа визначення їх концентрацій за допомогою тест-систем

Компонент, що визначається	ГДК, мг/л	Тип застосовної тест-системи	Нижня межа визначення концентрацій, мг/л
Нітрат-іон	45	Тест-смужка	10
		Індикаторна трубка	10
		Індикаторний порошок	5
Нітрит-іон	3	Тест-смужка	1
		Індикаторна трубка	0,5
Кадмій	0,001	Фотометричний тест	0,025
		Індикаторний порошок	0,001
		Індикаторна трубка	0,3
Мідь	1,0	Тест-смужка	10
		Фотометричний тест	0,05
		Індикаторна трубка	0,1
Залізо	0,3	Тест-смужка	3
		Таблетки з пінополіуретану	0,02
		Індикаторна трубка	0,05
Ртуть	0,0005	Таблетки з пінополіуретану	0,000001
Свинець	0,03	Таблетки з пінополіуретану	0,00001
Фенол	0,25	Таблетки з пінополіуретану	0,01
Вільний хлор	0,3	Індикаторний порошок	0,05
		Індикаторна трубка	0,5
		Таблетки з пінополіуретану	0,5

Визначення токсичних речовин у продуктах має такі особливості:

- при оцінці наявності токсичного компонента у харчовому продукті переважніше одержати помилкове «так», ніж помилкове «ні»;
- число операцій і тривалість тестування повинні бути мінімальними;

– при візуальній оцінці межа поділу по-різному пофарбованих зон повинна бути чіткою, а зміна забарвлення – контрастною, тобто слід зводити до мінімуму можливість неоднозначного тлумачення результату.

Що стосується меж виявлення сучасних тест-методів, то при загальному прагненні до створення більш чутливих методів завжди потрібно орієнтуватися на реальну потребу. При аналізі об'єктів насамперед потрібні засоби, що дозволяють визначати компоненти на рівні більш низькому, ніж ГДК цього компонента в даному об'єкті, наприклад у природній воді або продовольчій сировині. Чутливість залежить від типу тест-засобів, обраних реагентів, способів здійснення аналізу. Є приклади дуже чутливих тестів. Наприклад, за допомогою індикаторних паперів максимально можна виявляти у розчинах до 0,005 мг/л іонів купрум(II). З погляду зниження межі виявлення становлять інтерес молекулярно-біологічні методи, в яких для посилення слабких сигналів до рівня, необхідного для ідентифікації, використовують ферменти. Так, при визначенні концентрації іонів ртуті по їх дії як інгібіторів пероксидази хрину, було досягнуто рекордну нижню границю виявлених концентрацій $1 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Тест-методи особливо гарні для оцінки узагальнених показників безпеки об'єкту, наприклад, загальної твердості води або сумарної кількості важких металів. Їх дуже зручно використовувати при аналізі рідких харчових продуктів. У першу чергу це стосується аналізів мінеральної води, фруктових і овочевих соків, винної і горілчаної продукції, забарвлених газованих напоїв та ін. Тест-системи дозволяють контролювати вказані продукти як за показниками безпеки (визначення суми важких металів, нітратів, нітритів, вільного хлору, етанолу й метанолу в їх суміші, ацетальдегіду, сивушних масел у лікорогорілчаній продукції й ін.), так і оцінювати їх якісні показники (визначення аскорбінової кислоти, сульфат-іонів, поліфенольних сполук та ін.).

2.3. Засоби вимірювання та аксесуари хімічних тест систем

Під час контролю якості питної води, продовольчої сировини й харчових продуктів величезну роль відіграє достовірність одержаних результатів. Тільки використання точних аналізів і застосування при цьому перевірених методів буде сприяти підтримці й поліпшенню якості нашого життя. Насамперед це стосується аналізів, які здійснюють за допомогою хімічних тестів і тест-систем.

Хімічні тест-методи аналізу звичайно складаються з дуже простих у використанні титриметричних та колориметричних визначень. У титриметричних тестах зразок титрується доти, поки не зміниться його колір, при цьому кількість реагенту, витраченого на титрування, буде відповідати концентрації досліджуваного компонента. У випадку колориметричних тестів зміна кольору спостерігається при додаванні реагентів у досліджуваний зразок. В обох випадках концентрацію досліджуваного компонента визначають шляхом порівняння отриманого забарвлення розчину з відповідним кольором шкали порівняння. Головний недолік більшості тест-систем полягає в тому, що

візуальне порівняння кольору досліджуваних і стандартних зразків часто здійснюють неозброєним оком, що робить аналіз недостатньо чутливим. Для підвищення точності тестових методів аналізу при зчитуванні їх результатів рекомендують застосовувати компаратори або рефлектометри світла.

2.3.1. Хімічні тест-системи на основі компараторів кольорів

Компаратор – це прилад, який забезпечує можливість спостереження двох близько розташованих зорових полів, одне з яких обов'язково освітлене світлом стандартного випромінювання.

Компаратор Вальполя – найпростіший з компараторів, в якому використовується звичайне сонячне світло. Компаратор, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 2.9, являє собою ящик у формі прямокутного паралелепіпеда з шістьма гніздами для пробірок або ампул. У передній і задній стінках є круглі отвори. Отвори задньої стінки прикриті матовим склом для одержання однорідного фону. У середнє гніздо другого ряду ставлять пробірку з досліджуваним розчином, у два крайні – пробірки (ампули) з відповідними стандартними розчинами; міняючи середню пробірку, знаходять стандартний розчин, по забарвленню співпадаючий (або найбільш близький) з досліджуваним розчином. Іноді досліджуваний розчин, якщо він забарвлений

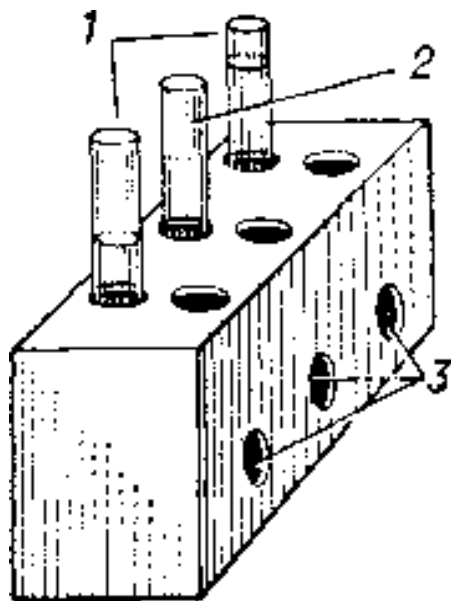


Рисунок 2.9 – Компаратор Вальполя: 1 – пробірки зі стандартними розчинами; 2 – пробірка з досліджуваним розчином; 3 – отвори для візуального порівняння забарвлення досліджуваного розчину з забарвленнями стандартних розчинів у променях прямого освітлення

більш інтенсивно, розбавляють водою або іншим розчинником доти, поки його забарвлення не зрівняється з забарвленням еталонного зразка. Для вимірювання об'єму розчинів зручно вживати пробірки з поділками однакового діаметра.

Визначення pH розчинів. Для виконання аналізу застосовують шкалу pH ГМ-57, в якій наведено діапазони буферних розчинів і індикаторів, об'єми проб й кількість індикаторів, що додаються до проби. До комплексу шкали входять такі аксесуари: набір стандартних буферних розчинів, запаяних в ампули; мікропіпетки для індикаторів; розчини індикаторів; набір пробірок для буферних розчинів; піпетки, термометр, пластинка молочного скла для фону, компаратор Вальполя для роботи в темний час доби, пробірки для відбору й обробки проб, рівні по діаметру ампулам буферних розчинів. Пробірки повинні бути пронумеровані, мати добре підігнані пробки й кільцеву риску, відповідну об'єму проби, що відбирається.

У середню пробірку компаратора наливають досліджуваний розчин, а в крайні

пробірки – стандартні розчини зі значеннями pH , близькими до pH досліджуваного розчину. Після чого у всі пробірки додають індикатор, перемішують вміст пробірок і спостерігають забарвлення розчинів.

При застосуванні методу розведення більш інтенсивно забарвлений досліджуваний розчин поступово розводять до забарвлення стандартного розчину, концентрація якого відома. Забарвлення розчинів порівнюють візуально в компараторі Вальполя.

При визначенні pH забарвленої і каламутної природної води у компараторі позаду пробірок з досліджуваною водою звичайно розташовують пробірки з дистильованою водою, щоб поглинання світла було однаковим.

Концентрацію досліджуваних розчинів розраховують за формулою:

$$C_{\text{досл}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{досл}}}{V_{\text{ст}}}, \quad (2.3)$$

де $C_{\text{досл}}$ і $V_{\text{досл}}$ – концентрація і об'єм досліджуваного розчину; $C_{\text{ст}}$ – концентрація стандартного розчину; $V_{\text{ст}}$ – об'єм стандартного розчину.

Диск-компаратор Microquant. У тест-системах Microquant і Aquaquant кольорова реакція оцінюється шляхом вимірювання світла, що проходить через зразок. Це дає можливість аналізувати навіть каламутні й слабкозабарвлені розчини без попередньої підготовки проб. Перевага даних тест-системи полягає в можливості визначати склад розчинів при низьких концентраціях. Тести Aquaquant дозволяють проводити аналіз при концентраціях на рівні $\mu\text{g/l}$. Такий високий рівень чутливості став можливий, завдяки використанню гранично тонкого шару досліджуваного розчину й конструкції диску-компаратору Microquant (рис. 2.10). Диск має десять рівнів



порівняння кольорів зроблений зі світлостійкої й міцної пластмаси. У даному методі реакційне забарвлення зразка порівнюється з кольором холостої проби, поміщеної на колірну шкалу, що має чітке колірне градуювання. Таке рішення дозволяє досягти надійних результатів навіть при дуже низьких концентраціях досліджуваних компонентів в розчинах.

Рисунок 2.10 – Тест-система Microquant

Завдяки зручному й надійному диску-компаратору стало можливим проведення аналізів безпосередньо на промислових ділянках і у вологих умовах. Для безпечного проведення аналізів в польових умовах до кожного тест-набору входить протиударна посудина.

Компаратор Lovibond серії 2000 являє собою гнучку модульну систему для візуального визначення кольоровості рідких зразків. За допомогою компаратора колір зразка візуально порівнюється з кольором відкаліброваних скляних стандартів, розташованих на дисках. Компаратор Lovibond 2000 є приладом з невеликою довжиною шляху (до 40 мм) і служить для визначення кольоровості насамперед темнозбарвлених зразків.



Рисунок 2.11 – Компаратор Lovibond 2000

Звичайно комплектація компаратора «Lovibond 2000», зовнішній вигляд якого наведено на рис. 2.11, складається з базової системи з призмою, в якій відбувається порівняння кольору зразка з еталонними стеклами; джерела світла для стабільних вимірювань, незалежно від навколишніх умов освітленості дисків, низки пофарбованих скляних еталонів; набору кювет або циліндра для зразків з необхідною довжиною шляху.

Таблиця 2.9 – Технічні характеристики компаратору «Lovibond 2000»

Шкали кольоровості	Діапазон	Показники і об'єкти застосування
ЕВС, ASBC	2...27 у.о.	Кольоровість пива, сула, карамелі, оцту
Шкала Гарднера	1...18 у.о.	Кольоровість масел і хімічних продуктів, що мають колір від блідо-жовтого до червоного
Шкала кольоровості меду	–	Кольоровість меду від жовтого до темно-червоного
Йодна шкала	1...500 у.о.	Масла і хімічні продукти, що мають колір від блідо-жовтого до коричневого
Платиново-кобальтова шкала Хазена/АРНА	0...500 мг	Прозорі рідини: органічні розчинники, гліцерин, спирти
Серія 52	–	Кольоровість пива, віскі, цукрових розчинів

Під час дослідження розчинів, що мають значення кольоровості менше одиниці за йодною шкалою, застосовують платиново-кобальтова шкалу.

2.3.2. Хімічні тест-системи на основі рефлектометрів

Рефлектометри – це прилади для вимірювання коефіцієнтів відбиття світла. Коефіцієнт відбиття, R – безрозмірна фізична величина, що характеризує здатність тіла відбивати падаюче на нього випромінювання. Кількісно коефіцієнт відбиття дорівнює відношенню потоку випромінювання, відбитого тілом, до потоку, що впав на тіло. Із закону збереження енергії випливає, що сума коефіцієнта відбиття й коефіцієнтів поглинання, пропускання і розсіювання дорівнює одиниці. У загальному випадку значення коефіцієнта відбиття поверхні залежить від властивостей цієї поверхні й кута падіння, спектра й поляризації випромінювання. Внаслідок залежності коефіцієнта відбиття поверхні тіла від довжини хвилі падаючого на нього світла візуально вона сприймається як пофарбована в той або інший цвіт.

Тест-система на базі рефлектометра «Екотест-2040»

Часто візуальне порівняння інтенсивності одержаного забарвлення тест-смужок зі стандартною кольоровою шкалою не дає можливості отримати необхідну точність результатів аналізу, унаслідок певної суб'єктивності такого визначення. Виникають певні труднощі і під час створення рівномірно контрастної колірної шкали, яка б добре розрізнялася оком людини. Людське око відчуває зміну забарвлення при колірному розходженні більш ніж 1,6%, тому ряд стандартів треба готувати в геометричній прогресії значень їх концентрації.

Враховуючи вищесказане для оцінки результатів тест-аналізів, здійснених за допомогою тест-смужок використовують тест-систему «ЕКОТЕСТ-2040», робота якої ґрунтується на застосуванні однойменного рефлектометра.

Портативний рефлектометр «ЕКОТЕСТ-2040», зовнішній вигляд якого наведено на рис. 2.12, призначений для вимірювання коефіцієнтів відбиття індикаторних паперів і визначення концентрації розчинів. Як видно на рис. 2.12, на верхній частині лицьової панелі рефлектометра є дисплей, а під нею – клавіатура з шістьма кнопками; під клавіатурою розташовано відсік для кювет. Рефлектометр являє собою переносний аналізатор на мікропроцесорі з автономним живленням та індикацією результатів вимірювання на рідкокристалічному дисплеї. Він має 4 джерела випромінювання, які дозволяють здійснювати вимірювання у видимій області спектру на будь-якій з вказаних нижче довжин хвиль, нм: 400 ± 5 ; 430 ± 5 ; 470 ± 5 ; 502 ± 5 ; 525 ± 5 ; 565 ± 5 ; 595 ± 5 ; 620 ± 5 ; 660 ± 5 .

Тест-система «ЕКОТЕСТ-2040» застосовується в агрохімічних, екологічних, санітарно-харчових лабораторіях, на підприємствах харчової промисловості, в аналітичних лабораторіях навчальних та науково-дослідницьких закладів, в органах інспекції та нагляду Держконтролю для аналізу природних і стічних вод, технологічних розчинів, поживних середовищ, екстрактів з рослинної і харчової продукції. Рефлектометр може працювати як в лабораторних, так і в польових умовах.

Тест-система «ЕКОТЕСТ-2040-12» дозволяє визначати вміст у водних розчинах іонів, макро- і мікроелементів в діапазоні концентрацій, мг/л: амоній – 10...400, кальцій – 0...100, калій – 200...1500, купрум – 10...300, молібден – 5...250, нітрат-іони – 10...500, нітрит-іони – 1...80, сульфат-іони – 200...1600, ферум – 2...100, фосфат-іони – 3...100, хлорид-іони – 500...3000, цинк – 2...100. У комплект тест-системи входить набір з 100 тест-смужок. Аналіз може виконувати оператор будь-якого рівня кваліфікації.

Вміст компонентів в розчині визначається за інтенсивністю забарвлення тест-смужки, величина якої відображається на дисплеї рефлектометра в мг/л. Абсолютна погрішність приладу під час вимірювання коефіцієнтів зонального відбиття не перевищує 2%, у той же час погрішність тест-смужок при візуальному спостереженні інтенсивності забарвлення становить 10...30%. Діапазон вимірювань коефіцієнта зонального відбиття становить 1...100. Час установлення робочого режиму до 30 с.

Габаритні розміри рефлектометра 230×120×50 мм; маса – 0,6 кг.

Принцип роботи рефлектометра ґрунтується на вимірюванні коефіцієнтів зонального відбиття реакційної зони індикаторних паперів (або інших засобів індикації) на певних значеннях довжин хвиль. Світловий потік, що падає на індикаторний папір під кутом 45° , відбивається від його реакційної

зони і попадає на фотодіод, де трансформується в електричний сигнал. Сигнал через підсилювач поступає на аналогово-цифровий перетворювач і далі на мікропроцесор, де провадиться розрахунок концентрації залежно від інтенсивності забарвлення реакційної зони індикаторного паперу. Отримані дані виводяться на дисплей у вигляді коефіцієнта зонального відбиття або масової частки речовини.

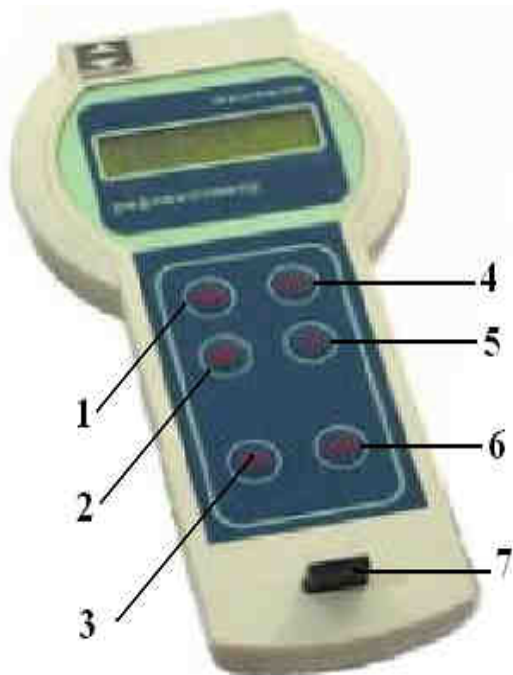


Рисунок 2.12 – Органи керування рефлектометра «ЕКОТЕСТ-2040»: 1 – кнопка «ВИМ»; 2 – кнопка «МЕТ»; 3 – кнопка «ВКЛ»; 4 – кнопка «ФОН»; 5 – кнопка «Підсвічування»; 6 – кнопка «ВИКЛ»; 7 – відділення для кювет

Процес вимірювання коефіцієнтів зонального відбиття в рідких пробах здійснюють у такій послідовності. Включають прилад кнопкою «ВКЛ». Натисканням кнопки «МЕТ» вибирають режим «Джерело ХХХ нм», де ХХХ – довжина хвилі джерела випромінювання і послідовним натисканням кнопки «МЕТ» вибирають потрібну довжину. Засіб індикації, наприклад індикаторний папір, обробляють фоновим розчином відповідно до методики аналізу, поміщають у кювету, яку встановлюють в відділення для кювет. Натискають кнопку «ФОН» й після

зворотного відліку протягом 5 секунд на дисплеї з'являється напис «ФОН обміряно». Аналогічно обробляють засіб індикації досліджуваним розчином, поміщають його у кювету, яку вставляють у відділення для кювет і натискають кнопку «ВИМ». На дисплеї з'явиться значення коефіцієнта зонального відбиття зразка у відсотках «R=XXX.XX %».

При визначенні концентрації речовин в рідких пробах попередньо проводять вимірювання коефіцієнта зонального відбиття в стандартних розчинах з відомою концентрацією досліджуваного компонента і будують калібрувальний графік залежності коефіцієнта зонального відбиття реакційної зони індикаторного паперу від концентрації в розчині цього компонента. За одержаним калібрувальним графіком визначають концентрацію компонента.

Тест система «Reflectoquant» на базі рефлектометра RQflex

Система «Reflectoquant» створена базі рефлектометра RQflex поєднує в собі переваги простих тестових засобів з точністю інструментального аналізу. Комплектація тест-системи звичайно складається з таких аксесуарів: рефлектометрів RQflex 10 і RQflex 10 plus для роботи з тест-смужками Reflectoquant і тест-наборами Reflectoquant plus; адаптер для тест-смужок і набір для перекалібровки. Прилади мають подвійну оптичну систему, що дає можливість ідентифікації зразу двох реакційних зон.

Для аналізу молочних продуктів існує 19 готових процедур аналізу з використанням тест-системи Reflectoquant.

За допомогою тест-систем «Reflectoquant» можна визначити показники якості і безпечності молочних продуктів, а саме вміст:

- фосфатази у сухому молоці, вершках, сировині для виробництва сиру;
- аскорбінової кислоти в сухому молоці;
- кальцію й магнію в молоці й сирі;
- ліпази в сухому молоці, маслі, вершках, твердому сирі, сироватці;
- нітратів у сироватці;
- сечовини в молоці;
- пероксидази в натуральному й сухому молоці.

Тест-система Reflectoquant дозволяє здійснити усі вищевказані аналізи з найменшими витратами молока і молочних продуктів.

Стандартизований метод визначення пероксидази в молочних продуктах ґрунтується на появі синьо-блакитного забарвлення суміші реагентів в результаті окиснення кисню парафенілендіаміном або калій йодидом в розчині крохмалю.

Визначення пероксидази в молоці після реакції конверсії специфічного субстрату. Для даного аналізу необхідні такі аксесуари: тест «Reflectoquant» на пероксидазу в молоці, блочний нагрівач, термометр.

Підготовка зразків з активністю пероксидази менше 200 Е/л. Одиниця активності ферментів [Е/л] дорівнює кількості ферменту в 1 л, яка каталізує процес перетворення 1 мкмоль субстрату у 1 хв за стандартних умов: 1 Е/л = 1 мкмоль/хв·л. Попередньо зразок розбавляють високопастеризованим молоком,

яке не містить пероксидази. Далі зразок молока розбавляють дистильованою водою в співвідношенні 1:5, як це показано в табл. 2.10.

Таблиця 2.10– Підготовка зразків молока для визначення пероксидази

Діапазон вимірювання [Е/л]	Розведення молоком УВТ	Розведення дистильованою водою	Фактор розведення
5...200	не потрібне	1 : 5	1
50...2000	1 : 10	1 : 5	10
125...5000	1 : 25	1 : 5	25
250...10000	1 : 50	1 : 5	50

Виконання аналізу. До 5 мл розведеного молока додають 5 крапель реагенту пероксидази «POD-1» й розмішують. Температура зразка повинна знаходитися в інтервалі 21...25° С. Натисніть кнопку «Старт» на рефлектометрі й одночасно опустіть аналітичну тест-смужку у досліджуваний зразок на 2 секунди. Переконайтеся, що обидві реакційні зони тест-смужки занурені в зразок. Після видалення індикаторної тест-смужки з молока надлишок рідини видалити за допомогою фільтрувального паперу. Після того як на дисплеї системи Reflectoquant буде відлічено 180 секунд, вставте смужку в рефлектометр і проведіть вимірювання. Результат в [Е/л] буде відображений на дисплеї автоматично. При розрахунках активності пероксидази в [Е/л] отриманий результат множать на фактор розведення.

Контрольні питання

1. Що являють собою тест-методи аналізу? Дайте формулювання поняттям «тестування», «тест-засоби», «тест-методика», «тест-форма» і «тест-система».
2. Що являє собою скрінінг? Які задачі дозволяє розв'язувати цей метод?
3. Вкажіть головні переваги й основні недоліки тестових методів аналізу.
4. Наведіть метрологічні характеристики експресних методів аналізу.
5. Які типи реакції застосовують у тест-системах? Яким вимогам повинні відповідати якісні хімічні реакції, що застосовують в тест-методах?
6. Наведіть приклади експрес-методів виявлення фактів фальсифікації меду, молока і горілчаних виробів, що ґрунтуються на якісних реакціях.
7. Вкажіть основні типи хімічних тест-систем. Дайте характеристику тест-засобам, що являють собою фасовані розчини в ампулах та крапельницях.
8. Що являє собою краплинний аналіз? Як здійснюється краплинний аналіз на фільтрувальному папері?
9. Що являють за своєю природою індикаторні порошки? Наведіть коротку характеристику найпоширеніших неорганічних носіїв реагентів.
10. Наведіть приклади застосування індикаторних порошків під час визначення вмісту в розчинах нітрат-іонів.

11. Що являють за своєю природою пінополіуретани? У чому полягають переваги ППУ як твердих матриць-носіїв для органічних реагентів?
12. Наведіть коротку характеристику тест-методик визначення іонів кадмію(II), кобальту(II) і нікелю(II) за допомогою таблеток ППУ.
13. Наведіть коротку характеристику тест-методик визначення хромат- та нітрит-іонів за допомогою таблеток ППУ.
14. Що являють за своєю природою індикаторні папери? Наведіть коротку характеристику паперових тест-смужок, що застосовують для визначення іонів.
15. Наведіть характеристику тест-методик визначення твердості води та вмісту соди в молоці, що здійснюють за допомогою індикаторних паперів.
16. Наведіть характеристику тест-аналізів нітрит-іонів у м'ясних виробках та нітрат-іонів у фруктах, що здійснюють за допомогою індикаторних паперів.
17. Наведіть коротку характеристику індикаторних тканинних дисків.
18. Як здійснюється експрес-аналіз за допомогою скляних індикаторних трубок? Які Ви знаєте типи індикаторних трубок? Яку вони мають будову?
19. Наведіть характеристику експрес-аналізів із визначення сумарного вмісту важких металів, що здійснюють за допомогою індикаторних трубок.
20. Як визначають вміст токсичних речовин хімічними тест-системами? Які особливості має методика визначення цих речовин у харчових продуктах?
21. Дайте характеристику хімічної тест-системи на основі компаратора Вальполя. Як здійснюють визначення рН розчинів за її допомогою?
22. Дайте характеристику тест-систем на основі компараторів Lovibond і Microquant. Які показники якості продуктів вони дозволяють визначати?
23. Що являють собою рефлектометри? На якому принципі працює тест система, створена на базі рефлектометра «Екотест-2040»?
24. Дайте характеристику тест-системи «Reflectoquant». Як визначають активність пероксидази в молоці за допомогою рефлектометру RQflex?

Інструментальні фізико-хімічні методи аналізу

Широке застосування інструментальних фізико-хімічних методів аналізу (ФХМА) в аналітичній хімії пов'язано з тим, що ці методи мають значно більшу чутливість порівняно з хімічними методами. Висока чутливість інструментальних методів аналізу робить їх незамінними під час виявлення та визначення токсичних ксенобіотиків, що можуть міститися у харчових продуктах у дуже незначній кількості. Якщо звичайними хімічними методами можна визначити вміст таких речовин у розчинах в кількості $\sim 10^{-5}$ моль/л, то ФХМА можуть забезпечити надійне визначення токсичних домішок або корисних мікроелементів в кількості $\sim 10^{-9}$ моль/л ($10^{-10} \dots 10^{-8}$ мас. %).

При аналізі об'єктів навколишнього середовища і екологічному та санітарно-гігієнічному контролі діючих харчових виробництв необхідно проведення аналізу великої кількості проб повітря, природної, питної і стічної води, сільськогосподарської продукції, продовольчої сировини та харчових продуктів. Це вимагає розробки швидкісних автоматизованих методів аналізу. Тут також допомагають інструментальні ФХМА, дуже важливою перевагою

яких є їх швидкість, з якою проводиться визначення: у багатьох випадках – це декілька секунд, за якими можна оцінити положення стрілки на шкалі пристрою або значення цифр на дисплеї приладу.

Серед методів дослідження харчових продуктів широко застосовують оптичні фізико-хімічні методи аналізу, з яких найбільш значимими є рефрактометричний, спектрофотометричний і люмінесцентний методи.

Раніше інструментальні методи аналізу не працювали в режимі реального часу. Для їхньої реалізації були потрібні спеціальні лабораторії з висококваліфікованим персоналом. Зараз розроблені спеціальні портативні польові лабораторії, які дозволили доповнити існуючі тестові методи аналізу оперативними інструментальними експрес-методами. Коротка характеристика і комплектація таких лабораторій наведена у розділі X даного посібника.

Як відомо, аналіз харчових продуктів зводиться до відпрацювання трьох основних етапів. Першим етапом є відбір вихідного зразка, типового для об'єкта дослідження. Другий етап – підготовка зразка до аналізу з мінімальними втратами компонентів, які піддаються аналізу. Для того щоб уникнути взаємодій, які заважають обробці складної матриці харчового продукту, спеціаліст мусить мати вичерпні знання щодо характеристик і властивостей усіх його компонентів. Після чого виконується безпосередній інструментальний аналіз зразків – найважливіший засіб хіміків, що працюють з харчовими продуктами. Для його впровадження необхідно знати і класичні аналітичні методи. При цьому бажано мати попередню інформацію про передбачуваний кількісний вміст досліджуваних компонентів, бо кожне завдання має бути розв'язане за допомогою найбільш підходящого методу.

На цей час існує низка різних стандартизованих методів визначення вмісту компонентів у харчових продуктах. Це пов'язано з тим, що різні типи харчової продукції суттєво розрізняються за своїм складом, структурою та фізико-хімічними властивостями. Більша частина стандартизованих методів застаріли, а найбільш відомі сучасні методи недостатньо поширені в аналізах широкого кола харчових продуктів і теж не позбавлені деяких недоліків.

У результаті під час впровадження сучасних експрес-методів аналізу виникають певні труднощі. Специфіка визначення компонентів у харчовій продукції зумовлена тим, що для кожного типу виробів бажано підібрати свій найбільш придатний метод аналізу. Існуючі методи виділення та визначення вмісту поживних компонентів, харчових добавок, небажаних домішок, ксенобіотиків та мікроорганізмів суттєво відрізняються для різних типів харчових продуктів, і одержати при цьому порівняльні дані, отримані різними методами достатньо скрутно.

Тому перш ніж рекомендувати той чи інший метод для експрес-контролю якості і безпеки харчової продукції необхідно проаналізувати існуючі інструментальні ФХМА з метою їх упорядкування і застосування до конкретного типу харчових виробів.

Нижче розглядаються найбільш поширені інструментальні ФХМА, які можна повною мірою віднести до експрес-методів аналізу.

3. Рефрактометричний метод аналізу

3.1. Явище заломлення світла. Показник заломлення

Рефрактометричний метод аналізу ґрунтується на дослідженні явища заломлення світла під час проходження променів через межу поділу прозорих гомогенних середовищ. Основними перевагами рефрактометричного методу є швидкість вимірювання, дуже мала витрата речовин (0,01...0,1 г) і висока точність – 0,1%. У комбінації з вимірюванням інших фізичних величин (густини, в'язкості), хімічними визначеннями компонентів рефрактометрія дозволяє аналізувати потрібні та навіть більш складні суміші, у тому числі харчові продукти.

При падінні променя світла на межу поділу двох середовищ має місце часткове відбиття світла від поверхні розділу і часткове розповсюдження його у другому середовищі. Напрямок руху променів у другому середовищі змінюється відповідно закону заломлення Снеліуса:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}, \quad (3.1)$$

де n – показник заломлення; i – кут падіння; r – кут заломлення.

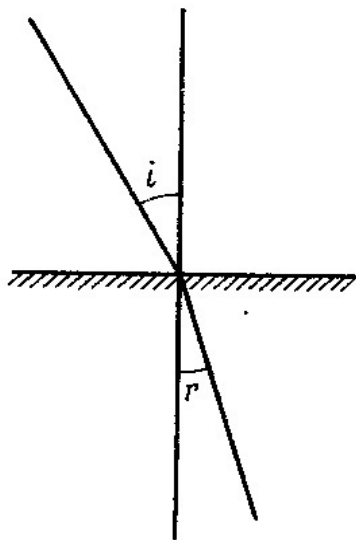


Рисунок 3.1 – Заломлення світла на межі поділу двох середовищ: i – кут падіння; r – кут заломлення

Зміна напрямку руху променів світла на межі поділу фаз пов'язана з різною швидкістю їх руху у різних середовищах. Фактично показник заломлення показує у скільки разів швидкість поширення світла у вакуумі більше швидкості його розповсюдження у даному середовищі. На практиці показник заломлення речовин вимірюють по відношенню не до вакууму, а до атмосферного повітря (помилка при цьому незначна). На рис. 3.1 показано схему заломлення променя світла при його переході із середовища з меншою оптичною густиною у середовище з більшою густиною, наприклад з повітря – у рідину, або з рідини – у скло.

Показник заломлення є індивідуальною константою для кожної речовини. Його значення залежать від природи речовини, довжини хвилі падаючого світла і температури. З підвищенням температури значення показників заломлення зменшуються, тому їх вимірюють за сталої температури. У рефрактометрах – приладах для вимірювання показників заломлення часто здійснюють термостатування призм і досліджуваної рідини. Сучасні рефрактометри мають автоматичний температурний компенсатор.

Із збільшенням довжини хвилі світла показник заломлення зменшується.

Залежність показник заломлення від довжини хвилі називається дисперсією світла. Це явище заважає вимірюванням показників заломлення, тому його необхідно усувати. Вимірюють показники заломлення у монохроматичному світлі. У довідниках, де приводяться значення показників заломлення, завжди вказують умови, за яких їх вимірювали: найчастіше приводять значення n_D^{20} – показник заломлення, виміряний за температури 20°C для D -лінії спектра атомів Натрію (589,3 нм).

Найбільш поширеними на Україні є рефрактометри моделі Аббе, на основі яких розроблені традиційні конструкції рефрактометрів типу РЛУ, РПЛ, ИРФ тощо.

Існуючі рефрактометри сконструйовані для застосування денного світла, але калібрують значення показників заломлення на довжині хвилі 589,3 нм.

Показники заломлення вимірюють за допомогою спеціальних призм. Кут падіння, за якого не відбувається заломлення світла, називається граничним кутом. Якщо граничний кут падіння перевищує 40° , то спостерігається явище повного внутрішнього відбиття. На цьому фізичному явищі ґрунтується робота рефрактометрів – приладів для вимірювання показників заломлення.

3.2 Технічні характеристики і принцип роботи рефрактометрів

3.2.1. Рефрактометри серії РПЛ

Основною частиною рефрактометра РПЛ-3 є призмений блок, що складається з двох прямокутних призм і зорової труби для визначення граничного кута падіння (рис. 3.2). Напроти призм є світлова щілина, через яку світло від джерела – 1 попадає на верхню освітлювальну призму – 2. Призми складені так, що між ними залишається щілина, куди наносять краплину рідини. Після проходження верхньої призми промінь світла попадає у досліджуваній розчин, розташований між призмами.

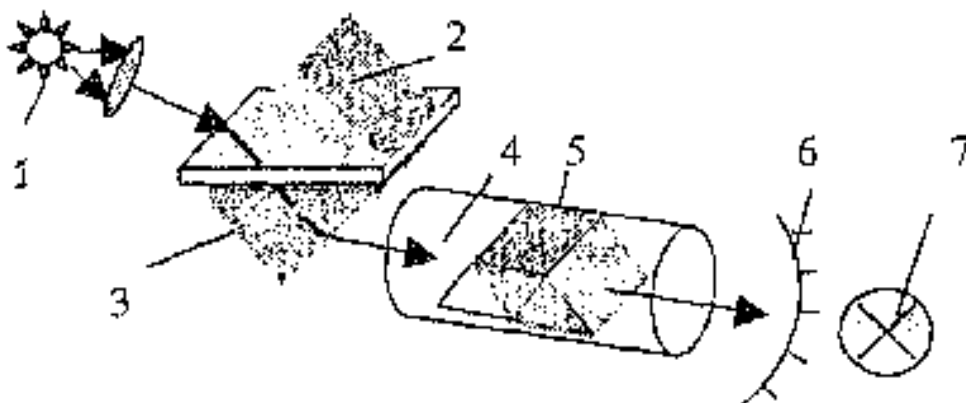


Рисунок 3.2 – Оптична схема рефрактометра: 1 – джерело світла; 2 – освітлювальна призма; 3 – вимірювальна призма; 4 – зорова труба; 5 – призма Амичі; 6 – шкала; 7 – окуляр

На межі між розчином і гранню нижньої вимірювальної призми – 3 світло заломлюється. Заломлений промінь спрямовується у зорову трубу – 4, де

розташована система лінз і компенсатор дисперсії (призма Амічі – 5). Призма Амічі складається з трьох призм різних сортів скла і призначена для усунення дисперсії світла – появи у полі зору спектру. На лінзу окуляру – 7 нанесена візирна лінія у вигляді трьох штрихів, яка відповідає вісі зорової труби. Поворотом зорової труби призми суміщають оптичну вісь з граничним променем. Зорове поле при цьому розділяється на світлу (висвітлену) і темну (невисвітлену) частини. З рухомим блоком зв'язана шкала – 6. Візирну лінію суміщають з границею світла і тіні і по шкалі вимірюють показник заломлення.

Прилад обладнаний двома шкалами: лівою шкалою показника заломлення в межах 1,300-1,540 з ціною ділення $1 \cdot 10^{-4}$ і правою шкалою масових часток сухих речовин (звичайно по сахарозі) в межах 0...95%.

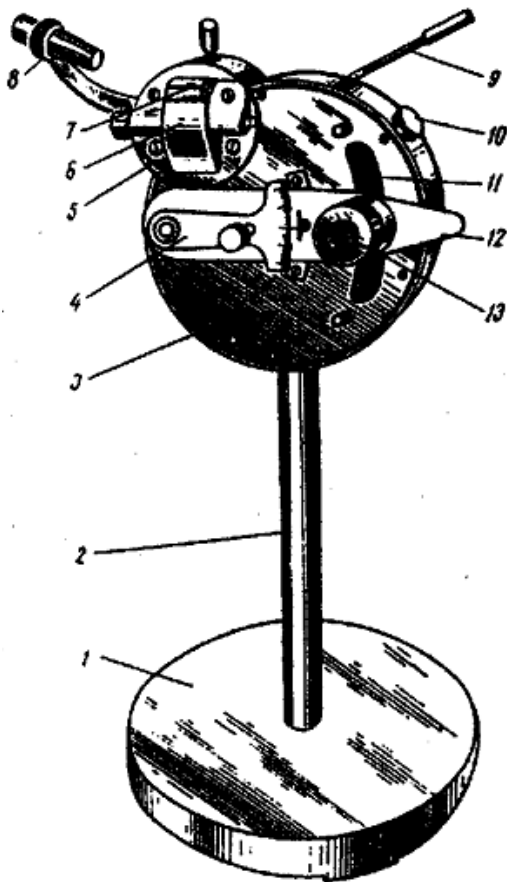


Рисунок 3.3 – Рефрактометр РПЛ-3: 1 – основа; 2 – штатив; 3 – корпус; 4 – дисперсійний лімб з ручкою; 5 – нижня камера з вимірювальною призмою; 6 – шарнір сполучення камер; 7 – верхня камера з освітлювальною призмою; 8 – освітлювач; 9 – термометр; 10 – пробка для встановлення нуля; 11 – шкала; 12 – важіль; 13 – окуляр

Правила роботи на рефрактометрі РПЛ-3. Зовнішній вигляд рефрактометра РПЛ-3 наведено на рис. 3.3. Перед початком роботи на рефрактометрі перевіряють нульову точку приладу. С цією метою на поверхню вимірювальної призми наносять декілька крапель дистильованої води. Опускають освітлювальну призму і прижимають її до вимірювальної призми. Направляють промінь світла через світлову щілину у систему призм. Обертанням головки окуляру встановлюють на фокус, устанавлюючи необхідну різкість зображення. Переміщують важіль окуляра – 12, змінюючи положення зорової труби, і одночасно спостерігають в окулярі межу поділу світлої і темної частин зорового поля. Обережно пересуваючи важіль окуляра, переміщують межу світлотіні до збігання її з

візирною лінією сітки.

Перевіряють правильність налаштування рефрактометра за показником заломлення дистильованої води, значення якого на лівій шкалі зорового поля повинно дорівнювати 1,333. На правій шкалі, що показує масову частку сухих речовин (у мас. %), межа поділу повинна встати на відмітці «нуль», як це показано на рис. 3.4. Якщо цього немає, необхідно відкрити пробку для встановлення нуля – 10 і

підтягнути гвинт у необхідне положення за допомогою штифта. Якщо під час

перевірки межа світлотіні нечітка й на ній спостерігається райдужна смуга спектра, то дисперсію світла усувають переміщенням ручки дисперсійного лімба – 4.



Рисунок 3.4 – Зорове поле рефрактометра під час настройки приладу по дистильованій воді

Вимірювання проводять за температури 20⁰С, яку контролюють термометром – 9. Для термостатування призми на кожній з них є штуцера, за допомогою яких їх підключають до термостата. Воду з заданою температурою пропускають протягом 10 хвилин, після чого здійснюють вимірювання.

Вимірювання на рефрактометрі показників заломлення рідин або вмісту в них сухих речовин здійснюють за аналогічною методикою. Після вимірювання досліджуваній розчин змивають з поверхні призми дистильованою водою і витирають фільтрувальним папірцем. Треба мати на увазі, що не можна торкатися кінчиком піпетки або скляної палички поверхні призми, оскільки це може її пошкодити.

3.2.2. Портативні рефрактометри

Рефрактометри можна класифікувати залежно від галузі їх застосування (об'єктів дослідження); методів вимірювання (пряме вимірювання кутів заломлення, метод повного внутрішнього відбиття, інтерференційні методи); призначення (промислові, лабораторні, портативні); принципу роботи (електронні, ручні). Останнім часом особливо популярними стають ручні рефрактометри, які характеризуються достатньо високою точністю вимірювань, компактною конструкцією і невеликими розмірами. Вони прості по конструкції, легкозрозумілі у застосуванні, не містять ніяких електронних елементів і не потребують джерел живлення. Все це суттєво подовжує строк їх експлуатації.

Портативні рефрактометри, які застосовують для аналізів «on-site», влаштовані дуже просто. У робочій частині приладу є призма й два скла, між якими міститься проба рідини, що освітлюється природнім світлом. Промінь світла відхиляється на границі проби на певний кут відповідно до природи рідини або кількості розчиненої в ній речовини. Портативні рефрактометри звичайно поставляються в пластиковому футлярі, комплектуються піпетками для узяття проби і металевією викруткою для калібрування. Під час роботи на рефрактометрах унаслідок розширення рідин при нагріванні, що призводить до зменшення значень показників заломлення, необхідно вводити температурні поправки. Для води й водних розчинів вносити такі поправки просто необхідно. Формули щодо компенсації впливу температури існують тільки для незначного діапазону температур, а для відхилень понад 10⁰ С показники компенсації визначають емпірично. У більш сучасних моделях рефрактометрів передбачена автоматична температурна компенсація.

На цей час випускаються такі серії іноземних ручних рефрактометрів, як REF, PTR, VBR, VEM, VND, VHN, VWN, VSA, Goldberg, Rhino, RSG, RHBS та інші, а також вітчизняні рефрактометри серій ИПФ, РР, «Карат-МТ». Частина з них - це спеціалізовані рефрактометри для аналізу конкретних видів продукції (сільськогосподарської, фармацевтичної, харчової тощо), є серед них і універсальні рефрактометри.

Рефрактометри серії REF

Портативні рефрактометри серії REF призначені для вимірювання в розчинах вуглеводів, солей, білків, органічних розчинників, для аналізу мастильно-охолоджувальних рідин, електролітів, синтетичних миючих засобів тощо. Для дослідження харчових продуктів, застосовують рефрактометри REF 108, REF 503, REF 513, REF 701 та деякі інші. За їх допомогою головним чином вимірюють середню кількість цукру у плодово-ягідних соках, вміст алкоголю у вині та горілчаних напоях та деякі інші показники рідких харчових продуктів.

Рефрактометри серії REF незамінні при контролі якості сільськогосподарської продукції (овочів, фруктів, винограду, баштанних культур). За їх допомогою визначають сахаристість фруктів, концентрацію спирту у виноградних винах. Вони дозволяють контролювати ступінь зрілості плодів, визначати оптимальний період збору врожаю, а також контролювати склад харчових продуктів при їх обробці та упаковці.

У рефрактометрах серії REF використовуються такі одиниці вимірювання, як [Brix], [Vol], [Baume], [°Oe], [KMW] та ін.

На рис. 3.5 наведено схематичне зображення моделі портативного рефрактометра серії REF. Всі моделі рефрактометрів цієї серії мають просту і надійну конструкцію з гвинтом для настройки окуляра і калібрування.

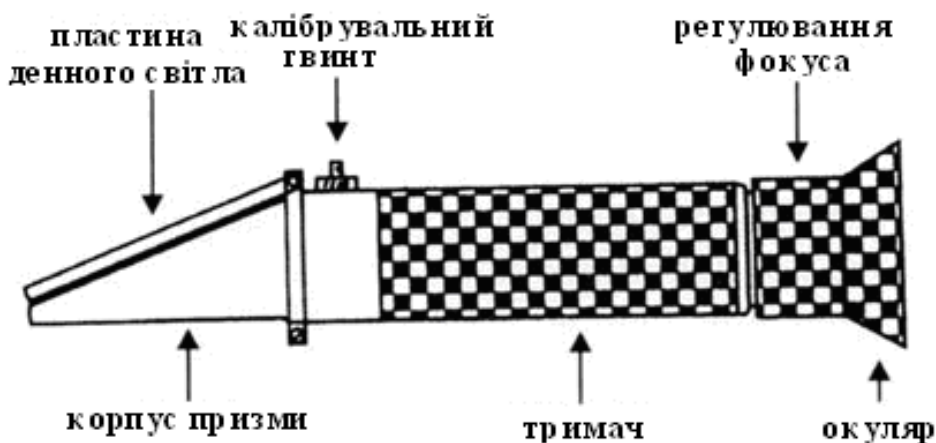


Рисунок 3.5 – Портативний рефрактометр серії REF

У харчовій промисловості звичайно використовують рефрактометри зі шкалою «Brix», яка характеризує концентрацію (у мас. %) розчину хімічно чистої сахарози у дистильованій воді. Тобто, градус «Brix» (°Bx) показує кількість грамів сахарози в 100 грамах розчину: «25 °Bx» означає, що у 100 г досліджуваної рідини міститься 25 г цукру (сахарози).

Шкала «Brix» використовується для контролю концентрації цукру в продовольчій сировині та харчовій продукції, для контролю вмісту алкоголю у вині та пиві, для аналізу сусла для виготовлення пива. На цей час розроблені моделі рефрактометрів призначені для аналізу конкретних видів харчової продукції: цукрової тростини, джемів, меду, пюре, сиропу і т.п. Вибирати модель приладу слід також відповідно діапазону концентрацій, в якому Ви збираєтеся працювати. Так, при дослідженнях рослинних олій, цукрових сиропів, меляси та інших густих рідин потрібен рефрактометр, калібрований у діапазоні від 30 до 90 «Brix».

Шкалу «Brix» часто застосовують для визначення масової частки концентрату сухих речовин (сахарози) у плодovих соках. При цьому треба мати на увазі, що при рефрактометричному визначенні складу плодovих соків по «Brix», у кінцевому результаті одержують сумарну масу сахарози, фруктози, кислот, солей, вітамінів, амінокислот та інших речовин, що містяться в 100 грамах соку, й еквівалентну відповідній кількості сахарози. Саме тому соки є менш солодкими на смак, ніж подібні їм за шкалою «Brix» розчини сахарози.

Під час аналізу фруктів виміряні значення «Brix» напряму пов'язані зі зрілістю їх плодів. Так, кислий виноград, вирощений на неродючому ґрунті має величину цукру по «Brix» не більш 8, і навпаки, якісний виноград, вирощений на родючому ґрунті, має значення «Brix» близько 24. Тобто під час аналізів потрібно враховувати, що деякі речовини, такі як оцет або спирт, можуть впливати на значення цукру по «Brix». Таким чином, цукор є тільки одним з компонентів значення «Brix».

Рефрактометр REF 701 розроблено для виноробної промисловості. Він призначений для вимірювання вмісту цукру і якості спирту у виноградному суслі, вині та аперитивах. Для цього прилад обладнано трьома шкалами:

- «Brix» у діапазоні 0...32% з точністю 0,2%;
- «Oechsle» у діапазоні 0...140° Oe з точністю 1° Oe;
- KMW (Babo) у діапазоні 0...27° з точністю 0,2° KMW.

Крім шкали «Brix» в рефрактометрі REF 701 застосовують гідрометричну шкалу «Oechsle» (Ексле), яка показує густину виноградного сусла і служить індикатором зрілості винограду та вмісту в ньому цукру. Шкала «Oechsle», показує різницю (в г) між масою 1 л сусла та 1 кг води при 20° С.

Шкала KMW застосовується для вимірювання цукристості виноградного сусла. Градус KMW чисельно дорівнює 1 г цукру у 100 г виноградного сусла. 1° KMW \approx 5° Oe. На рис. 3.6 наведені відповідні шкали, що спостерігаються у зоровому полі рефрактометра REF 701 та його зовнішній вигляд.

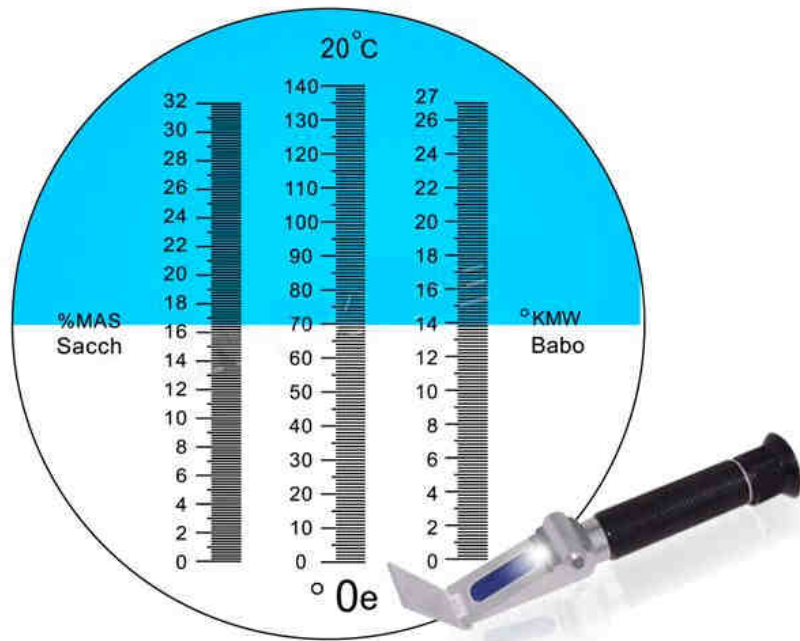


Рисунок 3.6 – Шкала рефрактометра REF 701 і його зовнішній вигляд

Рефрактометр REF 513 призначений для вимірювання концентрації цукру і етанолу в алкогольних напоях. Діапазони вимірювання рефрактометра становлять 0...25% «Vol» і 0...40% «Brix» з точністю – 0,2%. Концентрація алкоголю у досліджуваному напої вимірюється опосередковано. Шкала рефрактометра відградує в одиницях «Vol» (1% в об'ємних значеннях). Під час бродіння суслу цукор розкладається на етанол і вуглекислий газ: 1 Vol відповідає 16,83 г цукру у досліджуваному напої.

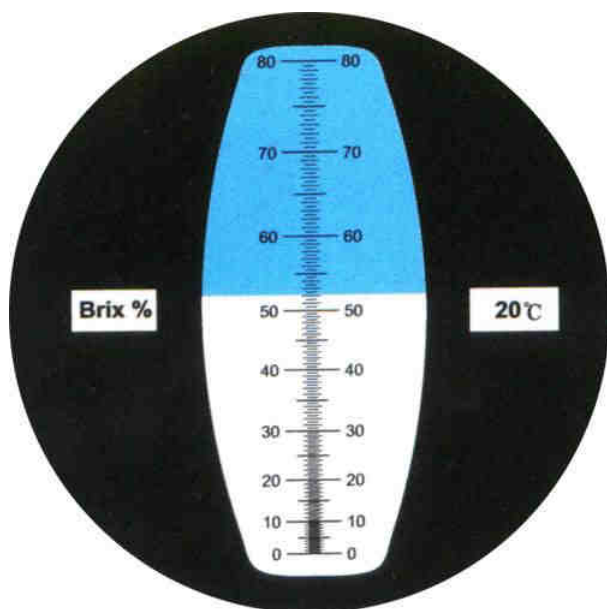


Рисунок 3.7 – Шкала рефрактометра в одиницях Brix

Рефрактометр REF 108 призначений для вимірювання показників заломлення світла в будь-яких рідких середовищах і оснащений шкалою «Brix» з діапазоном 0...80%. Рефрактометр може також вимірювати середній вміст цукру в овочах, фруктах, соках, лікєро-горілочаних виробках і безалкогольних напоях тощо. Точність вимірювання становить $\pm 0,5\%$.

На цей час розроблено широкий асортимент портативних рефрактометрів різноманітного призначення, серед яких є рефрактометри для визначення точки замерзання в рідинах, вмісту білків у сироватці, вмісту солі у розсолах та ін. Існують рефрактометри для конкретних

видів харчової продукції. Так, рефрактометр для контролю якості меду містить шкалу, розмічену в одиницях вмісту води, а не сухих речовин у воді, як звичайно.

Рефрактометри серії RHBS

Серія рефрактометрів RHBS була спеціально розроблена і закріплена міжнародними стандартами для роботи з продуктами, що містять речовини цукрової природи. В цих приладах використовують стандартний набір шкал: «Oechsle» (Oe°), «Brix» (% Sucrose) і KMW (Bawo). Так, вимірювання первинного виноградного соку або ваги виноградного сусла здійснюються в одиницях [Oe°] або [KMW].

Моделі рефрактометрів RHBS-32, RHBS-32а, RHBS-44 призначені для роботи з такими продуктами, як плодово-ягідні і фруктові соки, безалкогольні напої, мед і лікєро-горілчані вироби тощо і здатні контролювати в них вміст цукру. Вони дозволяють також перевіряти «зрілість» фруктів, їх якість після збору врожаю, керувати складом продуктів під час їх обробки та пакування.

Калібрування рефрактометрів серії RHBS здійснюють, використовуючи як зразок рідину з відомим показником заломлення (звичайно дистильовану воду). Для цього відкривають пластину денного світла і наносять 2-3 краплі калібрувальної рідини на головну призму. Закрити пластину денного світла так, щоб рідина поширилася по всій поверхні призми без повітряних бульбашок або сухих плям. Дати зразку побути на призмі протягом ~30 секунд. Під час калібрування приладу температура навколишнього середовища повинна бути $20^\circ C$. Рефрактометр при калібруванні тримають так, щоб пластина денного світла була направлена в бік джерела світла. При цьому в окулярі спостерігають поле зору, яке розділяється на дві частини: верхню – синю і нижню – білу. За необхідності регулюють фокус окуляру, щоб чітко бачити зображення. Далі повертають калібрувальний гвинт, доки межа між верхньою



синьою і нижньою білою областями не зійдеться точно на нульовій відмітці в нижній частині зорового поля (рис. 3.7).

Під час вимірювання поміщають краплину рідини, в якій визначають вміст цукру, на призму, як це здійснювали під час калібрування. Після чого зчитують показання шкали приладу. Границя синього і білого полів вказує на шкали значення Brix.

Рисунок 3.8 – Рефрактометр RHBS-32А

Під час проведення аналізу необхідно упевнитися, що температура навколишнього середовища відповідає температурі рідини, яка аналізується. Якщо температура навколишнього середовища відрізняється від температури зразка більше ніж на 5° С, необхідно повторно калібрувати прилад, щоб підтримати точність і відтворюваність результатів вимірювання.

Рефрактометр RHBS-32A, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 3.8, обладнаний автоматичною температурною системою компенсації (АТСК) і не потребує контролю температури досліджуваних рідин. Після калібрування рефрактометру за температури 20° С, будь-яка зміна навколишньої температури в межах 10...30° С не впливає на точність вимірювання.

Ручні рефрактометри серії РР

Рефрактометри серії РР – це оптико-механічні прилади вітчизняного виробництва, призначені для вимірювання вмісту сухих речовин в розчинах у мас. %. Шкала рефрактометрів проградуєвана у відсотках сухої сахарози. Випускають такі моделі рефрактометрів цієї серії: РР-1, РР-2, РР-3, РРМ, які відрізняються діапазонами вимірювань. Принцип дії, технічні характеристики, розміри і порядок обслуговування рефрактометрів серії РР практично не відрізняються від ручних рефрактометрів інших типів.

Застосовують рефрактометри серії РР на:

- цукрових заводах для аналізу продуктів цукрового виробництва;
- консервних заводах для контролю ступеня згущення продуктів і співвідношення компонентів у рідких сумішах продуктів;
- лікєро-горілочаних заводах для контролю якості спиртних напоїв; на сільськогосподарських переробних заводах для визначення ступеня зрілості цукрового буряка, помідорів, винограду та інших овочів і фруктів;
- підприємствах молочної промисловості для визначення вмісту цукру у підсолоджених молочних продуктах;
- підприємствах громадського харчування для контролю спиртних і безалкогольних напоїв, відварів кави тощо;
- виробництві крохмалю, текстилю, паперу, пластмаси і там, де потрібно швидко визначення вмісту сухих речовин.

Рефрактометр РРМ – малогабаритний прилад, призначений для аналізу молочних продуктів. Принцип дії рефрактометра РРМ ґрунтується на вимірюванні граничного заломлення світла, яке змінюється залежно від



Рисунок 3.9 – Рефрактометр РРМ

процентного вмісту білка або сухого знежиреного молочного залишку (СЗМЗ). Прилад призначений для експрес-аналізу якості молока і дозволяє визначати масову частку білків та СЗМЗ у натуральному сирому, пастеризованому та консервованому молоці з кислотністю не вище

28 градусів Тернера. Зовнішній вигляд рефрактометра РРМ наведено на рис. 3.9.

Рефрактометр РРМ має такі технічні характеристики:

- діапазон вимірювань за шкалою «БІЛОК» від 0 до 20%;
- діапазон вимірювань за шкалою «СЗМЗ» від 0 до 23%;
- верхня межа погрішності, $\pm 0,1\%$;
- діапазон робочих температур від 10 до 35° С;
- розміри 203×38 мм, маса 400 г.

Рефрактометр Milwaukee MA871 – автоматичний ручний цифровий прилад для проведення мобільних вимірювань. Рефрактометр Milwaukee MA871, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 3.10, використовують для експрес-визначення вмісту цукру у водних розчинах і



Рисунок 3.10 – Цифровий рефрактометр Milwaukee MA871

фруктових соках за шкалою «Brix». Діапазон вимірювання рефрактометра –0...85% «Brix» з погрішністю $\pm 0,2\%$. Калібрування приладу здійснюється по дистильованій воді. Через декілька секунд після розміщення зразка (розчину) у комірці приладу вимірюється його показник заломлення, а результат аналізу видається в одиницях концентрації. Рефрактометр оснащено АТСК, яка працює в інтервалі 10...40° С. Рефрактометр Milwaukee MA871

здатен вимірювати температуру об'єктів і відображати її значення одночасно з концентрацією або показником заломлення на дворядковому дисплеї разом з графічними віконцями. Мінімальний об'єм проби – 0,1 мл.

3.3. Контроль якості харчових продуктів рефрактометричними експрес-методами

Кожна речовина у суміші з іншими компонентами зберігає свою здатність заломлювати світло, тому показник заломлення є величиною адитивною. Вимірний показник заломлення звичайно переводять в одиниці концентрацій за допомогою спеціальних таблиць або формул, отриманих емпіричним шляхом. В результаті одержують значення шкал концентрацій, найбільш важливі з яких, наприклад, для визначення вмісту цукру, солі, алкоголю, затверджуються міжнародними угодами і широко використовуються під час досліджень харчової продукції. Рефрактометричний метод відрізняється простотою і швидкістю виконання, забезпечує при цьому точність до $10^{-3}\%$.

Рефрактометричний метод придатний для аналізу розчинів, що містять один або два інгредієнта. Обов'язковою умовою виконання рефрактометричних

визначень є дотримання температурного режиму. Звичайно визначення виконують за температури 293 К (20° С). Якщо рефрактометр не обладнано АТСК, то при незначних відхиленнях температури (до 7 градусів) вводять поправки за допомогою нескладних розрахунків.

На цей час рефрактометричний метод застосовують для кількісного визначення жирів, вуглеводів (глюкози, сахарози, лактози та ін.), харчових кислот (оцтової, нікотинової та ін.), солей неорганічних та органічних кислот (бромідів, хлоридів, йодидів, глюконатів, ацетатів, гідрокарбонатів, цитратів, бензоатів, саліцилатів та ін.). Найбільш точні результати досягаються, якщо вміст досліджуваної речовини перевищує 5%. При аналізі багатокомпонентних сумішей і деяких харчових продуктів рефрактометричний метод поєднують з титриметричним.

Нижче наведені приклади визначення показників якості деяких видів харчової продукції із застосуванням універсальних рефрактометрів.

3.3.1. Визначення складу кондитерських виробів

Визначення масової частки жирів

Рефрактометричний метод визначення вмісту жирів у харчових продуктах за швидкістю значно перевищує будь-які екстракційно-вагові методи. Даний метод ґрунтується на вилученні жиру з наважки кондитерського виробу розчинниками з відомими показниками заломлення. Показник заломлення визначається після висушування витяжки (екстракту) безводним натрій карбонатом.

Виконання аналізу. Зважену на аналітичних вагах наважку подрібненого продукту масою ~1,5 г переносять у порцелянову чашку, додають до неї 1 мл води, 1 г сухого піску і 1 мл 80%-го водного розчину оцтової кислоти. За необхідності чашку нагрівають на водяній бані для прискорення розчинення наважки. Суміш розтирають до однорідного стану протягом 2 хв і додають 2 мл α -бромнафталіну. Після повторного розтирання протягом 3 хв у чашку додають 2 г безводного натрій карбонату. Суміш перемішують і фільтрують через паперовий фільтр у сухий стакан. Відбирають 2 краплі фільтрату, наносять їх на нижню призму рефрактометра і визначають показник заломлення. За результат приймають середнє арифметичне трьох вимірювань. Вміст жиру у виробі розраховують за різницею показників заломлення чистого α -бромнафталіну і розчину жиру у бромнафталіні:

$$X = \frac{V \cdot \rho}{10 \cdot m} \cdot \frac{n_0 - n_p}{n_p - n_{ж}}, \quad (3.2)$$

де X – масова частка жиру у наважці, %; V – об'єм бромнафталіну, узятий для екстракції, мл; ρ – густина жиру при 20° С, г/мл; n_0 – показник заломлення бромнафталіну; n_p – показник заломлення розчину жиру в бромнафталіні; $n_{ж}$ – показник заломлення чистого жиру; m – маса наважки продукту, г.

Густина і показники заломлення жирів та олій, а також значення необхідних поправок наведено у табл. 3.1-3.3. Для суміші жирів або для жирів невідомого походження їх густину приймають рівною 0,920 г/см.

Таблиця 3.1 – Показники заломлення і густина жирів та олій за температури 20° С

№	Найменування жиру	Густина, г/мл	Показник заломлення
1	Какао масло	0,937	1,4647
2	Кондитерський жир	0,928	1,4674
3	Маргарин	0,928	1,4690
4	Оливкова олія	0,922	1,4756
5	Вершкове (коров'яче) масло	0,930	1,4637
6	Кокосове масло	0,928	1,4567
7	Соняшникова олія	0,919	1,4748
8	Арахісова олія	0,917	1,4696
9	Свинячий топлений жир	0,917	1,4712
10	Кукурудзяна олія	0,920	1,4745

Таблиця 3.2 – Температурні поправки при визначенні показників заломлення розчинів жиру у бромнафталіні

Температура, °С	Поправка	Температура, °С	Поправка
Відняти від визначеного показника заломлення			
15,0	0,0022	17,5	0,0011
15,5	0,0019	18,0	0,0009
16,0	0,0017	18,5	0,0007
16,5	0,0015	19,0	0,0004
17,0	0,0013	19,5	0,0002
Додати до визначеного показника заломлення			
20,5	0,0002	23,0	0,0013
21,0	0,0004	23,5	0,0015
21,5	0,0006	24,0	0,0017
22,0	0,0009	24,5	0,0019
22,5	0,0011	25,0	0,0022

Таблиця 3.3 – Температурні поправки при визначенні показників заломлення жирів

Температура, °С	Поправка	Температура, °С	Поправка
Відняти від визначеного показника заломлення			
15,0	0,0017	17,5	0,0008
15,5	0,0015	18,0	0,0007
16,0	0,0014	18,5	0,0005
16,5	0,0012	19,0	0,0003
17,0	0,0010	19,5	0,0002
Додати до визначеного показника заломлення			
20,5	0,0002	23,0	0,0011
21,0	0,0004	23,5	0,0012
21,5	0,0005	24,0	0,0014
22,0	0,0007	24,5	0,0016
22,5	0,0009	25,0	0,0018

Визначення масової частки вуглеводів (сухих речовин)

Кондитерські вироби містять багато речовин з різними показниками заломлення. Шкалу більшості рефрактометрів звичайно градуують по вмісту сахарози в дистильованій воді. Декстрини, мальтоза і глюкоза завищують результати вимірювань виробів, до складу яких входить патока. Тому при аналізі продуктів кондитерського виробництва рефрактометричним методом в одержані значення показників заломлення вводять поправочні коефіцієнти.

Виконання аналізу. Перед аналізом перевіряють точність рефрактометру по значенням показників дистильованої води. Проби рідких продуктів перед вимірюванням перемішують. Відбирають склянню паличкою дві краплі і наносять їх на нижню призму рефрактометра. Якщо продукт драглистий, то його невеликий зразок поміщають у складений удвічі шматок марлі і видавлюють рідину. При цьому перші краплі відкидають, а декілька наступних наносять на нижню призму. Верхню призму щільно притискають до нижньої і, користуючись шкалою «вмісту сахарози», вимірюють масову частку сухих речовин. Проводять три паралельних вимірювання; за остаточний результат аналізу приймають їх середнє арифметичне значення. Розбіжність між паралельними дослідями не повинна перевищувати 0,2%.

Значення вмісту цукру в патоці, одержані по шкалі сухих речовин рефрактометру, необхідно множити на коефіцієнт рівний 0,95...0,97 залежно від ступеня її оцукрювання. У кондитерському виробництві звичайно застосовують карамельну патоку, тому для розрахунків беруть поправочний коефіцієнт – 0,97. Для формового мармеладу цей коефіцієнт дорівнює 0,7, для пластового – 0,9, для желейного – 0,3.

3.3.2. Визначення ступеня окиснення жиру (фритюру)

Показник заломлення поряд з іншими фізико-хімічними показниками слугує критерієм ступеню окиснення жиру або олії, що дозволяє судити про їх якість. Встановлено, що у процесі нагромадження в олії продуктів окиснення (насамперед при збільшенні у зразках кількості оксигруп) її показник заломлення зростає. Метод ґрунтується на порівнянні показника заломлення фритюру і вихідної олії за температури 20° С. Метод придатний для аналізу рослинних олій, які використовують для смаження пиріжків, пончиків і т.п.

Виконання аналізу. На призму рефрактометра наносять 2 краплі свіжої олії й вимірюють її показник заломлення. Після вимірювання поверхню призми витирають марлею, змоченою сумішшю спирту і естеру (1:1), а потім сухою марлею. Далі на призму наносять 2 краплі фритюру, який застосовували для смаження. Пробу фритюру попередньо перемішують та фільтрують через складчастий фільтр з широкими порами. Визначення показника заломлення повторюють тричі, кожного разу на призму наносять інші краплі. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне значення вимірюваних показників заломлення.

Якщо показник заломлення визначали при температурі, відмінній від 20° С, то його значення перераховують по формулі:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0,00035(t - 20), \quad (3.3)$$

де n_D^{20} – показник заломлення при 20° С; n_D^t – показник заломлення при температурі вимірювання; t – температура, при якій проводили вимірювання, °С; 0,00035 – температурний коефіцієнт показника заломлення свіжого жиру, який показує зміну показника заломлення при зміні температури на 1° С.

Порівнюють показники заломлення свіжої олії і досліджуваного фритюру. Різниця між цими показниками і є критерієм окиснення жиру: для якісного фритюру вона не повинна перевищувати 0,001.

3.3.3. Визначення вологості меду

Вміст води в меді є одним з основних факторів, що впливає на величину його показника заломлення. Для визначення вологості меду використовують тільки рідкий мед. Якщо мед містить кристали, то 1 мл такого меду поміщають у пробірку, яку щільно закривають і нагрівають на водяній бані до повного розплавлення кристалів. Після охолодження мед перемішують скляною паличкою з краплями води, що сконденсувалися на внутрішній поверхні стінок пробірки. Краплю меду наносять на нижню призму рефрактометра й вимірюють показник заломлення. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне значення трьох паралельних вимірювань. Розбіжності між результатами паралельних вимірювань не повинні перевищувати 0,1%.

Якщо показник заломлення визначали при температурі, відмінній від 20° С, то його значення перераховують по формулі:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0,00023(t - 20), \quad (3.4)$$

де n_D^{20} – показник заломлення при 20°C ; n_D^t – показник заломлення при температурі вимірювання; t – температура, при якій проводили вимірювання, $^\circ\text{C}$; 0,00023 – температурний коефіцієнт показника заломлення меду.

Вміст у меді води (в мас. %) обчислюють за формулою:

$$\omega = 400 \cdot (1,538 - n_D^{20}), \quad (3.5)$$

де 400 и 1,538 – сталі коефіцієнти.

3.3.4. Визначення вмісту лактози в молоці

Визначення ґрунтується на вимірюванні показника заломлення прозорих розчинів, одержаних після осадження кальцій хлоридом білків та жирів, що містилися в молоці.

Виконання аналізу. Перед початком аналізу рефрактометр калібрують по дистильованій воді. Далі у скляний бюкс піпеткою відбирають 5 мл молока. Для осадження білків до проби молока додають 0,5 мл 8%-го розчину CaCl_2 . Бюкс закривають і тримають на киплячій водяній бані протягом 10 хв, після чого бюкс охолоджують під цівкою водопровідної води до $\sim 20^\circ \text{C}$. Піпеткою обережно відбирають декілька крапель прозорої сироватки, які швидко (запобігаючи її випаровуванню) помішають на нижню призму рефрактометру. Опускають верхню призму і вимірюють показник заломлення за температури 18°C . Сталість температури підтримують за допомоги ультратермостату. Здійснюють три паралельних вимірювань і розраховують середнє значення показника заломлення. Залежність показника заломлення (n_D^{18}) від масової частки лактози (ω , %) в молоці наведена в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Масова частка лактози (ω , %) в молоці

n_D^{18}	ω , %	n_D^{18}	ω , %	n_D^{18}	ω , %
1,3406	3,77	1,3415	4,23	1,3424	4,69
1,3407	3,82	1,3416	4,28	1,3425	4,74
1,3408	3,87	1,3417	4,33	1,3426	4,79
1,3409	3,93	1,3418	4,38	1,3427	4,84
1,3410	3,98	1,3419	4,44	1,3428	4,89
1,3411	4,03	1,3420	4,49	1,3429	4,95
1,3412	4,08	1,3421	4,54	1,3430	5,00
1,3413	4,13	1,3422	4,59	1,3431	5,05
1,3414	4,18	1,3423	4,64	1,3432	5,10

3.3.5. Визначення вмісту етанолу в пиві

Рефрактометричний метод дозволяє достатньо точно визначати вміст алкоголю в пиві. Визначення ґрунтується на встановленому факті, що в пиві, у

відносно вузькому діапазоні значень масової частки спирту – ω , густина пива – ρ і показник заломлення – n_D^{20} є величинами адитивними. Аналіз полягає в одночасному вимірюванні густини і показника заломлення пива.

Пробу досліджуваного пива наливають у хімічний стакан і нагрівають на водяній бані протягом 10...15 хвилин, інтенсивно перемішуючи її скляною паличкою для видалення вуглекислого газу. Пробу пива охолоджують у кристалізаторі до температури 20° С, переливають у мірний циліндр і ареометром вимірюють його густину в г/мл. Декілька крапель пива поміщають на нижню призму рефрактометра, опускають верхню призму і термостатують призмений блок протягом 15 хв при температурі 20° С. Після цього вимірюють показник заломлення. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне значення 3 паралельних вимірювань n_D^{20} .

Масову частку спирту в пиві розраховують по емпіричному рівнянню Берглунда-Емлінгтона-Рамуссена:

$$\omega = 0,2691(n_D^{20} - 14,5) - 2,774(\rho - 1) \times 100 + 0,323. \quad (3.6)$$

3.3.6. Визначення автолітичної здатності борошна

Автолітична активність – це здатність борошна виділяти під час нагрівання водно-борошняної суспензії водорозчинні речовини. Виражають автолітичну активність як відношення кількості водорозчинних речовин до маси сухих речовин, виражене у мас. %. Фактично ця величина характеризує доброякісність борошна.

Виконання аналізу. У попередньо зважений порцелянову посудину насипають 1,00±0,05 г борошна і градуйованою піпеткою додають 10,0±0,02 мл дистильованої води. Посудину поміщають на 10 хв у киплячу водяну баню, помішуючи при цьому вміст посудини для рівномірної клейстеризації крохмалю. Далі у суспензію вводять ще 20,0±0,02 мл дистильованої води і охолоджують посудину до кімнатної температури. Маса охолодженого автолізату повинна сягати 30,00±0,05 г (за необхідності до нього додають необхідну кількість дистильованої води). Автолізат ретельно перемішують і фільтрують у скляний стакан. Перші краплі фільтрату відкидають.

Декілька крапель фільтрату поміщають у рефрактометр і по шкалі масової частки вмісту сухих речовин знімають показання. Якщо рефрактометр не обладнано АТСК, то в одержані дані вводять необхідні температурні поправки. Для цього до приладу додається відповідна таблиця.

Кількість водорозчинних речовин у борошні розраховують за формулою:

$$X = \frac{A}{100 - \omega} \cdot 100, \quad (3.7)$$

де X – кількість водорозчинних речовин у борошні; A – вміст сухих речовин, визначених на рефрактометрі; ω – масова частка вологи в борошні, яку визначають будь-яким з експрес-методів, %.

Контрольні питання

1. У чому полягає суть явища заломлення світла? Наведіть схему руху променів світла при їх переході у середовище з більшою оптичною густиною.
2. Що таке показник заломлення? Як його величина залежить від концентрації розчинів?
3. Що являють собою сучасні рефрактометри? Наведіть технічні характеристики рефрактометрів серії РПЛ.
4. Поясніть принцип роботи рефрактометра РПЛ-3 і наведіть правила користування цим приладом.
5. Наведіть класифікацію основних типів рефрактометрів. У чому полягають переваги портативних і ручних рефрактометрів?
6. Дайте коротку характеристику рефрактометрів серії REF. Які задачі вони дозволяють розв'язувати?
7. Дайте характеристику одиниць вимірювання, які наведені на шкалах сучасних портативних рефрактометрів.
8. Які параметри реєструють на шкалі «Brix» під час контролю якості сільськогосподарської продукції, продовольчої сировини і харчових продуктів?
9. Дайте коротку характеристику рефрактометрів серії RHBS.
10. Які задачі можуть розв'язувати ручні рефрактометри серії PP. Які характеристики молока і молочних продуктів визначають рефрактометром PPM під час контролю їх якості.
11. Дайте характеристику цифрового рефрактометра Milwaukee MA871.
12. Які задачі дозволяє розв'язувати рефрактометричний метод аналізу? Які переваги він має перед іншими методами контролю якості харчової продукції?
13. Наведіть методику визначення вмісту жирів у продуктах кондитерського виробництва рефрактометричним методом.
14. Наведіть методику визначення рефрактометричним методом масової частки сухих речовин (вуглеводів) у кондитерських виробках.
15. Наведіть методику визначення вмісту сухих речовин у продуктах кондитерського виробництва рефрактометричним методом.
16. Наведіть методику визначення ступеня окиснення жиру (фритюру) рефрактометричним методом.
17. Наведіть методику визначення вологості меду рефрактометричним методом.
18. Наведіть методику визначення вмісту лактози в молоці рефрактометричним методом.
19. Наведіть методику визначення вмісту етанолу в пиві рефрактометричним методом.
20. Наведіть методику аналізу при визначенні автолітичної здатності (доброякісності) борошна рефрактометричним методом.

4. Фотоколориметричний метод аналізу

Методи дослідження, що ґрунтуються на явищі поглинання речовинами електромагнітного випромінювання, складають велику групу абсорбційних оптичних методів. Під час поглинання світла атоми і молекули переходять у збуджений стан. Залежно від виду часточок, що поглинають промені, та способу трансформації поглиненої енергії розрізняють такі методи:

- атомно-абсорбційний аналіз, що ґрунтується на поглинанні світлової енергії атомами досліджуваних речовин;

- молекулярно-абсорбційний аналіз, що ґрунтується на дослідженні процесів поглинання світла молекулами речовин в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектра (спектрофотометрія, фотоколориметрія, ІК-спектроскопія);

- аналіз процесів розсіювання світлової енергії часточками досліджуваних речовин (турбідиметричний та нефелометричний методи);

- люмінесцентний (флюорометричний) аналіз, що базується на вимірюванні інтенсивності випромінювання, яке виникає під час виділення енергії збудженими атомами або молекулами досліджуваних речовин.

Усі вказані вище методи поєднують в одну групу спектроскопічних методів, хоча вони й мають істотні розходження в методиках аналізу. При цьому фотоколориметричні і спектрофотометричні методи ґрунтуються на аналізі взаємодії випромінювання з однорідними системами, тому їх звичайно поєднують в одну групу фотометричних методів аналізу.

4.1. Основні закономірності поглинання світла розчинами

Фотоколориметричний аналіз (молекулярна абсорбційна спектроскопія) відноситься до оптичних методів дослідження і є одним з найпоширеніших фізико-хімічних методів аналізу. Він широко застосовується для контролю якості питної води, ліків, продовольчої сировини і харчової продукції. Фотоколориметричний метод є стандартизованим методом визначення загального вмісту білків та вуглеводів у більшості видів харчових продуктів.

Метод ґрунтується на здатності забарвлених розчинів поглинати електромагнітне випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру. У фотометричних методах використовують виборче поглинання світла молекулами аналізованої речовини. Світло, як відомо, являє собою потік часточок, які називають квантами або фотонами. Енергія кожного кванта визначається довжиною хвилі випромінювання. У результаті поглинання випромінювання молекула досліджуваної речовини переходить з основного стану з мінімальною енергією E_1 у більш високий енергетичний стан E_2 . Електронні переходи, які викликані поглинанням чітко визначених квантів світлової енергії, характеризуються наявністю відповідних смуг поглинання в електронних спектрах тих молекул, що поглинали світло. Поглинання світла відбувається тільки у випадках, коли енергія поглинутого кванта збігається з

різницею енергій ΔE між квантовими енергетичними рівнями в кінцевому і початковому станах молекули:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1, \quad (4.1)$$

де h – стала Планка, $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота поглинутого випромінювання, Гц.

Природа смуг поглинання в ультрафіолетовій ($\lambda = 10 \dots 400$ нм) і видимій ($\lambda = 400 \dots 760$ нм) областях спектра однакова і пов'язана головним чином з числом та розташуванням електронів у молекулах та іонах, які поглинали відповідне випромінювання. В інфрачервоній області, де довжина хвилі $\lambda = 0,8 \dots 1000$ мкм, природа смуг пов'язана насамперед з коливаннями атомів у молекулах.

Під час експрес-досліджень харчової продукції найбільше поширення знайшли фотометричні методи аналізу, які ґрунтуються на поглинанні сонячних променів у видимій області спектру. Випромінювання видимої області спектру здатні поглинати лише забарвлені сполуки.

Залежно від застосовної апаратури розрізняють спектрофотометричний метод – аналіз речовин по поглинанню монохроматичного світла і фотоколориметричний метод – аналіз речовин по їх поглинанню поліхроматичного світла у видимій області спектру. Обидва методи ґрунтуються на прямо пропорційній залежності між світлопоглинанням і концентрацією речовин, які поглинали світло.

Поглинання речовинами сонячних променів підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера, який має таке формулювання: «Здатність забарвлених розчинів поглинати світлову енергію прямо пропорційна концентрації в них речовин, які поглинають світло, і товщині шару цих розчинів». При цьому світловий потік з інтенсивністю I_0 , проходячи крізь шар розчину, частково поглинається і виходить з розчину з дещо меншою інтенсивністю I .

У логарифмічному вигляді закон можна виразити таким рівнянням:

$$D = \lg I_n = \lg I_0 - \lg I = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (4.2)$$

Величину, що дорівнює логарифму інтенсивності поглинутого розчином світла – $\lg I_n$, називають оптичною густиною і позначають літерою D :

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (4.3)$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання; C – молярна концентрація розчину; l – товщина шару розчину.

Якщо $C = 1$ моль/л і $l = 1$ см, то молярний коефіцієнт чисельно дорівнює оптичній густині розчину. За сталої температури і довжини хвилі світла величина ε визначається тільки природою розчинених речовин. Молярний коефіцієнт поглинання характеризує чутливість фотометричної реакції і є сталою величиною для кожної забарвленої сполуки.

Фактично оптична густина розчинів характеризує їх здатність поглинати світлові промені певної довжини, тобто довжина хвилі поглинутого

випромінювання індивідуальна для кожної речовини. Залежно від довжини поглинутих світлових хвиль розчини набувають різного кольору. На цьому явищі ґрунтується якісний фотоколориметричний аналіз.

Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується для дуже розбавлених розчинів, тому при застосуванні фотоколориметричного аналізу розчини доводиться розводити. Залежність оптичної густини від концентрації розчину зображують у вигляді калібрувального графіку. Ця залежність за сталих значень ε і l повинна характеризуватися прямою лінією.

Техніка фотоколориметричного методу визначення концентрації розчинів

Фотометричним аналізом звичайно користуються для визначення концентрації забарвлених розчинів: оскільки оптична густина безбарвних розчинів, виміряна у видимій області спектру, дорівнює нулю.

Фотометричні методи визначення концентрації розчинів засновані на порівнянні величин поглинання або пропускання світла стандартними та досліджуваними розчинами. Ступінь поглинання світла досліджуваними розчинами, тобто їх оптичну густина, вимірюють за допомогою фотоколориметрів або спектрофотометрів стосовно розчинів порівняння. Як розчин порівняння звичайно використовують аліквоту досліджуваного розчину, що містить усі додані компоненти, крім реагенту, який утворив з аналізованою речовиною забарвлену сполуку. Якщо всі компоненти розчину порівняння безбарвні, тобто не поглинають світлові промені у видимій області спектра, то як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

Фотоколориметричний метод широко застосовують для аналізу безбарвних речовин, якщо вони утворюють забарвлені сполуки з іншими реактивами або реагують з забарвленою речовиною, тобто вступають у так звані «кольорові реакції». Кольорові реакції обов'язково повинні супроводжуватися виникненням або послабленням світопоглинання в досліджуваних розчинах. Кольорова реакція, яку застосовують в кількісному аналізі, повинна перебігати швидко і повністю, бути вибірковою та відтворюваною. Колір розчину повинен бути стабільним до дії світла і практично не змінюватися з часом. Поглинання світла розчином повинно підкорятися закону Бугера-Ламберта-Бера.

Для визначення концентрації розчинів фотоколориметричним методом необхідно здійснити низку таких послідовних операцій:

- вибрати необхідні для аналізу світлофільтри і робочі кювети;
- побудувати калібрувальний графік, що характеризує залежність оптичної густини досліджуваного розчину від його концентрації;
- користуючись графіком визначити концентрацію розчину.

Для побудови калібрувального графіка готують серію з 5...8 стандартних розчинів різних концентрацій. При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються такими положеннями:

- інтервал повинний охоплювати усю область можливих змін концентрації досліджуваного розчину;

- оптична густина досліджуваного розчину повинна відповідати приблизно середині калібрувальної прямої;
- за обраної товщини кювети та довжини хвилі випромінювання повинен виконуватися закон Бугера-Ламберта-Бера, тобто графік залежності оптичної густини від концентрації має бути лінійним;
- інтервал робочих значень довжин хвиль повинний забезпечувати максимальну відтворюваність результатів вимірювань.

Тільки після виконання вказаних вище умов вимірюють оптичну густина стандартних розчинів і будують калібрувальний графік $D = f(C)$, який має форму прямої лінії, що повинна виходити з початку координат. При застосуванні метода калібрувального графіка визначають оптичну густина досліджуваного розчину D_x , знаходять її значення на осі ординат, а потім на осі абсцис – відповідне їй значення концентрації C_x . Проби досліджуваного розчину наливають в кювети тієї ж робочої довжини, в яких проводилося калібрування, а їх оптичну густина вимірюють на тих же довжинах хвилі, що й стандартні розчини.

Здійснювати екстраполяцію калібрувальної прямої до значень оптичних густин, що лежать вище останньої експериментально отриманої точки, не рекомендується. Періодично, не рідше, ніж двічі за місяць, калібрувальний графік перевіряють, використовуючи для цього 2 нових стандартних розчини. Калібрувальні графіки, побудовані з використанням реактивів різних партій, як правило, не збігаються. Тому при заміні реактивів графік необхідно будувати заново. Графік, побудований за результатами, одержаними на одному приладі, не можна використовувати для розрахунків результатів, отриманих на іншому фотоколориметрі.

Метод калібрувального графіка дозволяє визначити концентрацію забарвлених розчинів навіть у випадках, коли закон Бугера-Ламберта-Бера не виконується. Для побудови калібрувальної кривої в цих випадках готують значно більше число стандартних розчинів, концентрації яких відрізняються одна від іншої не більше, ніж на 10%. Калібрувальний графік, який має на положистій ділянці кут нахилу не менш 15° , дозволяє визначити концентрацію розчинів, хоча між концентраціями розчинів та їх оптичною густиною не спостерігається лінійної залежності. Зрозуміло, що відтворюваність результатів при цьому дещо нижча, ніж у випадках лінійної залежності $D = f(C)$.

Для визначення концентрації речовини методом порівняння оптичних густин стандартного і досліджуваного розчинів беруть аліквоту досліджуваного розчину, готують з неї забарвлений розчин для фотометричного аналізу і вимірюють його оптичну густина. Потім аналогічно готують 2–3 стандартних забарвлених розчинів досліджуваної речовини і вимірюють їхні оптичні густини у тих же кюветах. Порівнюючи оптичні густини розчинів відомої концентрації (стандартних розчинів) і оптичну густина досліджуваного розчину, визначають концентрацію останнього.

4.2. Технічні характеристики фотоелектроколориметрів

Прилади, що вимірюють оптичну густину розчинів, називають фотоелектроколориметрами. Принцип роботи фотоколориметрів полягає в порівнянні інтенсивності потоків світла, що пройшли через розчинник (I_0) і через досліджуваний розчин (I). Вимірювання на фотоколориметрах можна проводити у видимій області спектру (довжина хвиль $\lambda = 400\text{...}760$ нм), а також в ультрафіолетовій ($\lambda = 300\text{...}400$ нм) та інфрачервоній ($\lambda = 760\text{...}1000$ нм) областях. Монохроматизують випромінювання за допомогою світлофільтрів, які пропускають промені світла лише в певному інтервалі довжини хвилі.

4.2.1. Фотоелектроколориметри серії КФК

Найбільш поширеними фотоколориметрами вітчизняного виробництва є однопроменеві моделі КФК – колориметри фотоелектричні концентраційні. На цей час випускаються моделі КФК-2 МП, КФК-3-01, КФК-5М.

Фотоелектроколориметр КФК-2 та його модифікації на цей час є найбільш поширеними, хоча й трохи застарілими вітчизняними приладами для вимірювання оптичної густини розчинів. На рис. 4.1 наведено оптичну схему фотоелектроколориметру КФК-2М.

Спектральний діапазон роботи КФК-2М становить 315...980 нм. Джерело випромінювання – галогенні лампи, приймач випромінювання – фотодіоди типу ФД. Діапазон довжин хвиль, які фіксує фотоелектроколориметр, розбитий на спектральні інтервали по 20...45 нм за допомогою світлофільтрів. У табл. 4.1 вказані довжини хвиль, що відповідають максимальному пропусканню променів світлофільтрами фотоколориметру КФК.

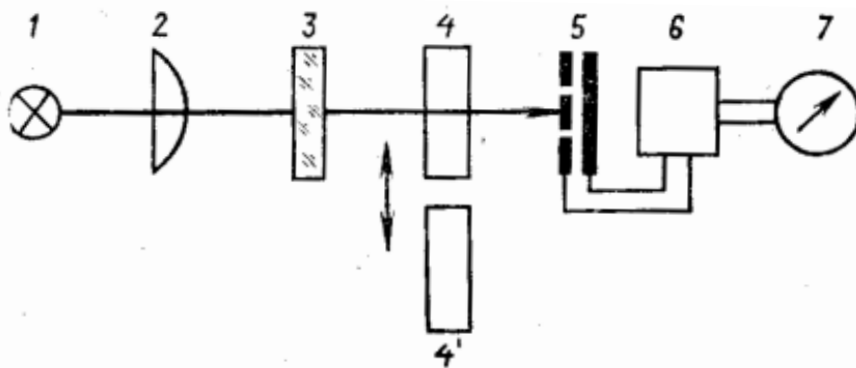


Рисунок 4.1 – Схема фотоелектроколориметра КФК-2: 1 – джерело світла; 2 – лінза; 3 – світлофільтр; 4 – кювети з досліджуваним розчином і розчином порівняння; 5 – фотоелемент; 6 – посилювач; 7 – мікроамперметр

Вибір світлофільтру. Для досягнення максимальної чутливості методу в фотометрії будують так звані «спектри поглинання», тобто графіки залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі світла при концентрації розчину 1 моль/л. Спектр поглинання кожної речовини графічно являє собою складну криву. Для побудови кривої поглинання в кювету товщиною 10 мм наливають

досліджуваний розчин і визначають його оптичну густина на всіх світлофільтрах. За отриманими даними будують графік, відкладаючи на горизонтальній вісі довжини хвиль, що відповідають максимуму коефіцієнтів пропускання світлофільтрів, а на вертикальній вісі – відповідні значення оптичної густини розчину. Далі відзначають ділянку кривої, на якій оптична густина має максимальну величину, а хід кривої стає приблизно паралельним горизонтальній вісі, тобто там де оптична густина незначної мірою залежить від довжини хвилі.

Таблиця 4.1 – Спектральні характеристики світофільтрів КФК-2

№ з/п світлофільтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Довжина хвилі, що відповідає мах пропускання, нм	315	364	400	440	490	540	590	670	750	870
Ширина полоси пропускання, нм	35±15	25±10	45±10	40±15	35±10	25±10	25±10	20±5	20±5	25±5

Для роботи вибирають світлофільтр, у якого довжина хвилі, що відповідає максимуму його коефіцієнту пропускання – T , припадає на відзначену вище ділянку спектральної кривої досліджуваного розчину. Спектральні характеристики світлофільтрів наведені на рис. 4.2.

Якщо спектральна характеристика досліджуваного розчину невідома, то світлофільтр вибирають за принципом доповнення: колір світлофільтру повинен доповнювати забарвлення досліджуваного розчину до білого. Тобто світофільтри вибирають так, щоб спектральні ділянки максимального поглинання променів розчином і максимального пропускання їх світофільтром співпадали. Так, розчини жовтого кольору вимірюють на синіх світлофільтрах – № 3 або № 4; червоні розчини – на зелених світлофільтрах і т.д. (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вибір світофільтра за принципом доповнення до кольору розчину

№ з/п	Колір розчину	Полоса максимального поглинання променів, нм	Колір світофільтра
1	Жовто-зелений	400...450	Фіолетовий
2	Жовтий	450...480	Синій
3	Помаранчевий	480...490	Зелено-синій
4	Червоний	590...500	Синьо-зелений
5	Пурпурний	500...560	Зелений
6	Фіолетовий	560...575	Жовто-зелений
7	Синій	575...590	Жовтий
8	Зелено-синій	590...625	Помаранчевий
9	Синьо-зелений	625...700	Червоний

Вибір кювет. Концентрація досліджуваного розчину повинна бути такою, щоб його оптична густина знаходилася в інтервалі 0,1...0,6. За вказаних значень D помилка визначення концентрації розчину буде мінімальною. Попадання в оптимальний інтервал значень оптичної густини досягається зміною товщини шару розчину, який наливають в спеціальні скляні прямокутні або циліндричні кювети, які мають різну ширину або діаметр. Існує низка кювет з робочою товщиною поглинаючого шару розчину від 1 до 100 мм.

Вибір кювети здійснюється відповідно інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений (темний), то слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною (1...3 мм). Якщо розчин слабо забарвлений то працювати необхідно з кюветами, що мають значну довжину (30...100 мм). Попередньо підбрану кювету заповнюють розчином середньої концентрації. Якщо отримане значення оптичної густини становить приблизно 0,3...0,5, дану кювету відбирають для роботи з цим розчином.. Якщо ж величина вимірної оптичної густини більше 0,5, беруть кювету меншої робочої довжини. У випадках, коли величина оптичної густини менше 0,3, для аналізу застосовують кювети з більшою робочою довжиною.

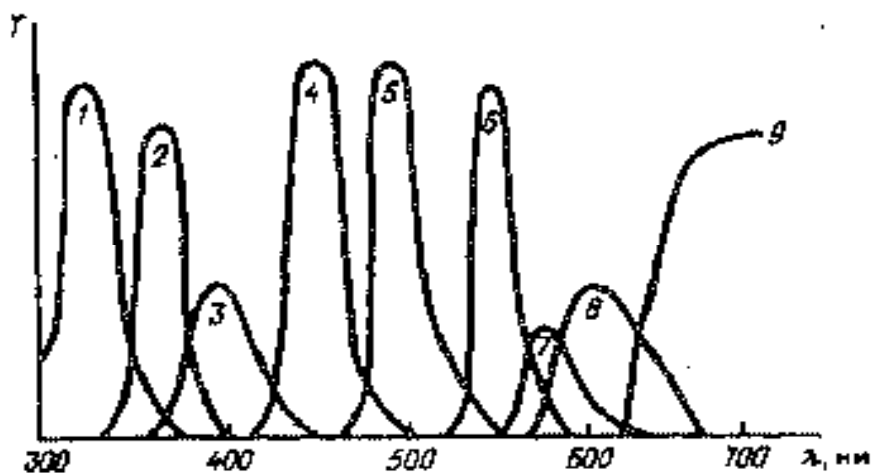


Рисунок 4.2 – Спектральні характеристики світлофільтрів (цифрами під кривими позначено номер світлофільтра)

Техніка вимірювання оптичної густини. Фотоколориметр КФК-2, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 4.3, включають в мережу за 15 хвилин до початку вимірювань і прогрівають з відкритою кришкою відділення для кювет. За допомогою ручки – 3 встановлюють необхідний світлофільтр. Далі встановлюють мінімальну чутливість приладу. Для цього ручку «Чутливість» ставлять у положення – «1», а ручку «Установка 100 грубо» – в крайне ліве положення. У світловий потік поміщають кювету з дистильованою водою або розчином порівняння, закривають кришку відділення для кювет і коректують установку стрілки мікроамперметра на нуль за шкалою пропускання (верхня шкала). Для цього ручками «Установка 100 грубо» і «Точно» стрілку на шкалі відліку переміщують на цифри «100/0». Ручка «Чутливість» при цьому може знаходитись в одному з 3-х вибраних положень «1», «2» або «3». Далі у

відділення для кювет ставлять кювету з досліджуваним розчином. Переміщенням ручки – 4 в положення «2» кювету з дистильованою водою або розчином порівняння замінюють в світловому потоці на кювету з досліджуваним розчином. Після чого знімають показники на нижній шкалі мікроамперметру, яка відповідає значенням оптичної густині досліджуваного розчину.

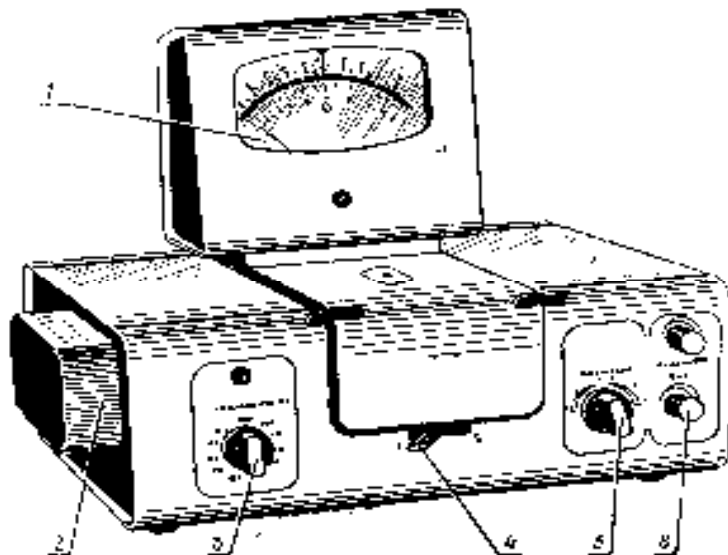


Рисунок 4.3 – Зовнішній вигляд фотоелектроколориметру КФК-2: 1 – мікроамперметр із шкалою в одиницях оптичної густини; 2 – блок освітлення; 3 – ручка переключання світлофільтрів; 4 – ручка переміщення каретки з кюветами; 5 – ручка «Чутливість», призначена для переключання фотоприймачів; 6 – ручка установки нуля

Під час роботи на фотоколориметрах серії КФК слід дотримуватися вказівок що до їх експлуатації, а саме:

- не починати роботу без ознайомлення з конструкцією приладу та призначенням органів його керування;
- вимірювання проводити за температури 10...35°C і вологості повітря 50...80%;
- при виборі робочих довжин хвиль необхідно підводку здійснювати з боку коротких хвиль до більш довгих;
- робочі поверхні кювет перед кожним вимірюванням необхідно ретельно протирати сумішшю спирту з естером (1:1).
- під час внесення кювети у фотоколориметр не торкатися поверхні її робочих ділянок;
- рідину в кювету необхідно наливати до мітки на її бічних стінках.

Крім того слід мати на увазі, що поблизу фотоколориметра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла та нагрівальні пристрої.

Фотоелектроколориметр КФК-5М. Портативний фотоколориметр КФК-5М є одним з найбільш сучасним приладів серії КФК. Він призначений для хімічних та клінічних аналізів води і водних розчинів. Він дозволяє швидко



Рисунок 4.4 – Зовнішній вигляд фотоелектроколориметра КФК-5М

визначати вміст гемоглобіну, тригліцеридів, холестерину, а також загальний вміст білків і окремо альбуміну, ліпопротеїнів, глюкози, креатину, іонів калію, кальцію, феруму, магнію, мангану, фосфат-іонів, нітрат-іонів. Загалом розроблено більше 30 методик аналізів води, які можна здійснювати за допомоги даного приладу. Наявність режиму вимірювання концентрації як по фактору, так і по стандарту дозволяє використовувати КФК-5М в

конкретних галузях харчопереробної промисловості. При роботі з КФК-5М застосовують 3 типи кювет: прямокутні кювети розміром 10×10 мм, циліндричні або проточні лійкоподібні пробірки діаметром 10 мм. КФК-5М здатен обмінюватися даними з комп'ютером через зовнішній вихід PS-232.

При роботі фотометру здійснюється безпосередній діалог з оператором і провадиться розшифрування помилок з відображенням їх на рідкокристалічному індикаторі.

Фотоколориметр КФК-5М має такі технічні характеристики:

- діапазон робочих довжин хвиль 400...980 нм.
- ширина спектральних інтервалів 20...50 нм;
- діапазон вимірювання коефіцієнта пропускання 1...100%;
- діапазон вимірювання оптичної густини 0...2;
- погрішність вимірювання коефіцієнта пропускання 1%;
- габаритні розміри 200×170×80 мм, маса – 1,5 кг.

4.2.2. Портативні фотометри і спектрофотометри

Принцип дії портативних спектрофотометрів ґрунтується на вимірюванні коефіцієнтів пропускання або оптичної густини досліджуваних розчинів і визначенні концентрації іонів і розчинених компонентів за допомогою калібрувальних характеристик. Кольорові реакції під час проведення аналізів здійснюються за допомогою реактивів у вигляді фіксаналів, що входять до комплекту спектрофотометрів, згідно методик виконання аналізу.

Фотометри серії Direct є портативними і легкими водонепроникними вимірювальними приладами для швидкого аналізу води і водних розчинів. Фотометри здатні працювати з рідкими реагентами, кювет-тестами, реагентами

в таблетках або порошках. За їх допомогою можна вимірювати вміст у розчинах алюмінію, аміаку, бору, бромю, ціаніду, цинку, фтору, заліза, фосфатів, гідразину, хлор(IV) оксиду, хлоридів, вільного хлору, йоду, калію, загального нітрогену, мангану, молібдатів, нітратів, нітритів, озону, силіцію, кисню, сульфатів, сульфідів, сульфітів, гідроген пероксиду, сечовини, міді та ін.

Фотометр MaxiDirectu – прилад, в якому вдалося поєднати мобільність портативного фотометру з характеристиками сучасного лабораторного фотоелектроколометру. MaxiDirect оснащений технологією подвійного променя, яка забезпечує максимальну точність вимірювань, гарантує швидкість і надійність аналізу води і водних розчинів, високу точність результатів. Фотометр обладнано 6 інтерференційними фільтрами, що дозволяє



охопити широкий спектр вимірювань параметрів на різних довжинах хвиль. До комплекту приладу входять усі необхідні для аналізів реактиви. Фотометр MaxiDirect має розміри 210×95×45 мм і поміщується у компактний захисний футляр. Маса приладу становить 450 г.

Рисунок 4.5 – Фотометр MaxiDirect

Фотометр MiniDirect – найбільш придатний прилад для аналізів питної води або зразків харчових продуктів у польових умовах – «on-site». Прилад адаптований до визначень у широкому діапазоні концентрацій без попереднього калібрування таких елементів (та їх сполук), як Алюміній, Хлор, Купрум, Флуор, Ферум, Манган, а також – іонів амонію, фосфат-іонів та деяких інших. Розміри фотометру 170×65×45 мм, маса – 200 г.

Фотометр CheckitDirect призначений для аналізу якості природної, господарсько-питної води, а також промислових розчинів і стічних вод. Прилад застосовується під час наукових досліджень, зокрема для експрес-аналізів екстрактів харчових продуктів і різноманітних напоїв. Особливістю фотометрів серії Direct є те, що вони оснащені автоматичною корекцією нуля і не потребують застосування розчинів порівняння. Прилади здатні працювати в інтервалі температур 0...40° С при вологості повітря 30...90% RH. Діапазон вимірювання становить 0,2...2000 NTU з дуже швидким циклом вимірювання – 3...9 с. Зовнішній вигляд приладу наведено на рис. 4.6.

Фотометр випускається також у багатоканальному варіанті – CheckitDirect Plus. На відміну від одноканальних фотометрів він запрограмований на визначення декількох параметрів одночасно.

Спектрофотометр SpectroDirect призначено для аналізу природних, і технічних вод, а також питної води, мінеральних напоїв і соків. Він дозволяє вимірювати такі параметри, як вміст алюмінію, миш'яку, свинцю, бромю, хлору, хлор диоксиду, хрому, ціанідів, феруму, фторид-іонів, формальдегіду, загального нітрогену, кадмію, міді, мангану, молібдену, нікелю, нітрат- і нітрит-іонів, амонію, озону, фенолу, цинку, фосфатів, сульфатів, сульфідів, хлоридів, силіцій диоксиду, гідроген пероксиду, ПАР, а також загальну твердість води, її каламутність і *pH* (у тому числі *m*- і *p*-лужність), CSB LR, CSB MR, CSB HR, DEHA, Hazen, коефіцієнти спектрального поглинання. Під час аналізів можна застосовувати як круглі, так і прямокутні кювети з товщиною від 1 до 50 мм без необхідності залучення спеціальних адаптерів.



Рисунок 4.6 – Фотометр CheckitDirect



Рисунок 4.7 – Спектрофотометр SpectroDirect

Спектрофотометр SpectroDirect, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 4.7, має такі робочі характеристики:

- діапазон робочих довжин хвиль 330...900 нм;
- фотометричний діапазон -0,3...2,5 Abs;
- ширина спектральних інтервалів 10 нм;
- точність і відтворюваність довжини хвилі ± 2 нм і ± 1 нм відповідно;
- розміри 275×340×165 мм, вага – 3,2 кг.

SpectroDirect – це однопроменевий спектрофотометр, оптичну схему якого наведено на рис. 4.8. Як джерело світла у приладі використовують вольфрамово-галогенову лампу – 1, що не потребує попереднього розігріву. Світло попадає на дифрактор – 2, де він розділяється на складові частини спектру. Рухоме дзеркало – 3 автоматично виокремлює світло потрібної довжини хвилі і спрямовує промінь на зразок в кюветі – 4. Випромінювання, що пройшло через зразок, попадає на кремнієвий фотодіод – 5. Після обробки мікропроцесором – 6 результат аналізу відображається на дисплеї.

Користуючись відображеним на дисплеї списком елементів/сполук, які прилад здатен аналізувати, вибирається необхідний для цього метод. Після чого на дисплеї з'являється інформація про довжину хвилі, діапазон вимірювання,

список необхідних реагентів і тип кювети потрібні для вимірювання. Під час аналізу всі операції виконуються поетапно з використанням відповідних реагентів. На дисплеї перед кожним кроком виводиться опис наступних дій.

Калібрування приладу здійснюють по дистильованій воді після

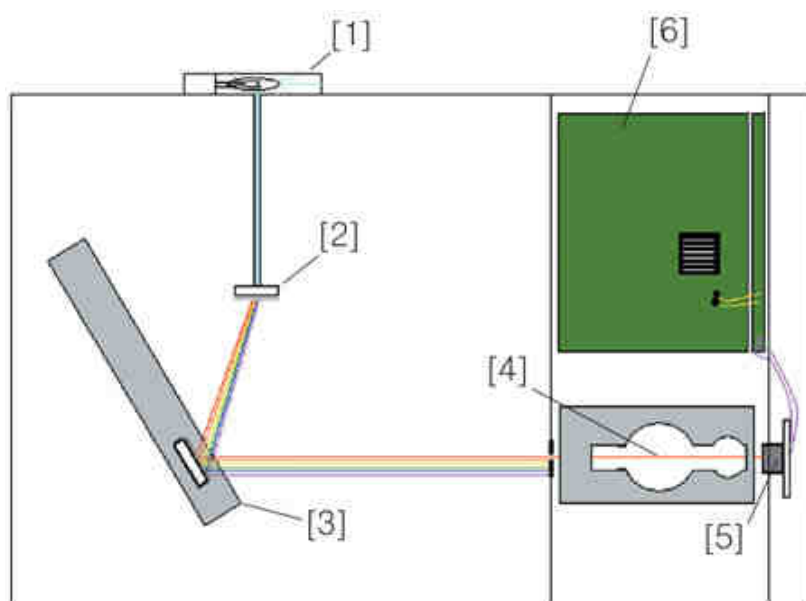


Рисунок 4.8 – Оптична схема спектрофотометра SpectroDirect

натискання клавіші «ZERO». Для початку аналізу необхідно натиснути клавішу «ENTER», при цьому, залежно від застосовного метода, вимірювання може відбутися відразу або через певний проміжок часу, необхідний для завершення реакції. Час, що залишився до кінця реакції, відображується на дисплеї. За 10 секунд до закінчення часу спрацьовує звуковий

сигнал, після чого автоматично починаються вимірювання і результат аналізу з'являється на екрані.

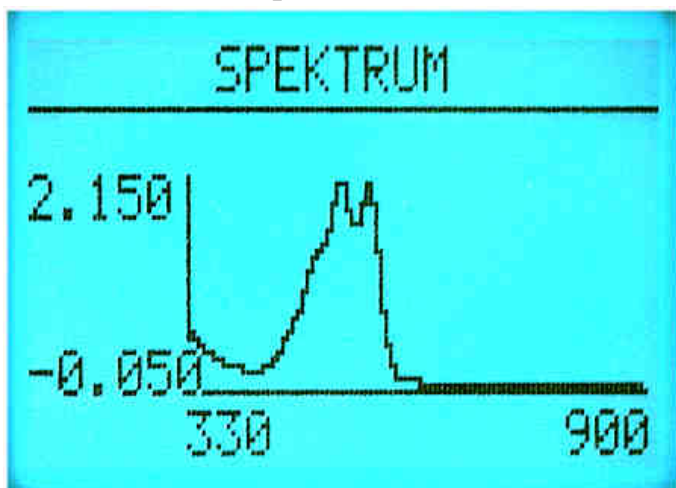


Рисунок 4.9 – Вигляд спектра на дисплеї SpectroDirect

На спектрофотометрі SpectroDirect сканування по довжинам хвиль може здійснюватися в інтервалі 330...900 нм. Результати сканування виводяться у вигляді графіку спектра на дисплей. При цьому на дисплей можна виводити дані як з максимальними, так і з мінімальними значеннями величини поглинання. На рис. 4.9 наведено приклад зображення такого графіку.

Спектрофотометри серії DR. На цей час серійно випускаються спектрофотометри DR2800, DR5000 та DR6000. Усі ці спектрофотометри являють собою настільні лабораторні прилади з мікропроцесорним керуванням та цифровим відображенням результатів аналізу на дисплеї. Більш компактний спектрофотометр DR 2800 має можливість працювати від акумулятора, що дозволяє застосовувати його у польових умовах. Маса повністю обладнаного приладу не перевищує 4 кг.

Спектрофотометр DR2800 здатен працювати у режимах поглинання або пропускання світла, вимірювання концентрації та спектрального кінетичного аналізу і має такі технічні характеристики:

- діапазон робочих довжин хвиль – 340...1100 нм;
- ширина спектральної лінії – 2 нм;
- роздільна здатність та відтворюваність – 0,1 нм;
- швидкість сканування – 900 нм/хв з кроком 1 нм;

Такий широкий діапазон застосовних довжин хвиль забезпечується застосуванням у приладах двох типів ламп – дейтерієвих (УФ-діапазон) і галогенових (видиме світло).

У конструкції спектрофотометрів DR5000 та DR6000 передбачені адаптери як для прямокутних кювет товщиною 10 мм, 20 мм, 50 мм, так і для циліндричних кювет діаметром 13 мм, а також карусель-тримачі на сім прямокутних кювет товщиною 10 мм і модуль автоматичної подачі проб. Робочий спектральний діапазон цих приладів становить 190...1100 нм. Спектрофотометри серії DR здатні зчитувати штрих-коди з кювет і визначати, чи потрібне оновлення вихідних даних та параметрів налаштування приладу



Рисунок 4.10 – Спектрофотометр DR2800

для проведення конкретного тесту. При вимірюванні 2D-кювета здійснює десять обертів, а модуль зчитування штрих-кодів IBR знімає при цьому необхідну інформацію. Автоматичне послідовне десятиразове вимірювання суттєво підвищує точність результатів без зайвих затрат. У двомірному штрих-коді крім результатів аналізу вказують номер партії реагентів і строк їх придатності. Якщо строк придатності реактивів минув, то видається автоматичне попередження, що дозволяє виключити випадкове використання прострочених

реагентів або реактивів, що не відповідають умовам аналізу.

Тест-система «ЕКОТЕСТ-2020-РС» сформована на базі сучасного мікропроцесорного фотоколориметру Екотест-2020, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 4.11. Тест-система призначена для експрес-аналізу природних і стічних вод, технологічних розчинів і екстрактів проб рослинної і харчової продукції, як в лабораторних, так і в польових умовах. Вона застосовується в хіміко-технологічних, агрохімічних, екологічних, санітарно-харчових і аналітичних лабораторіях промислових підприємств і науково-дослідницьких закладів, в органах інспекції та нагляду Держконтролю.



**Рисунок 4.11 –
Фотоколориметр
«Екотест»**

Принцип дії портативного фотоколориметру «Екотест-2020» ґрунтується на вимірюванні коефіцієнтів зонального пропускання водних і неводних розчинів з наступним визначенням концентрацій речовин по калібрувальним графікам із застосуванням тест-системи лінійки РС. Фотоколориметр легко підключається до комп'ютеру для автоматичного розрахунку концентрацій, проведення спектрального аналізу, кінетичних досліджень та складання звіту.

Тест-системи лінійки РС являють собою готові розчини в запаяних ампулах або попередньо розфасовані сухі суміші реагентів. Переваги тест-систем як наборів реактивів полягають у простоті виконання аналізів, суттєвому підвищенні швидкості спектрофотометричного аналізу завдяки відсутності стадії тривалої підготовки проб, зменшенні номенклатури використовуваних засобів (допоміжного обладнання, посуду, хімічних реактивів) порівняно із стандартизованими методиками аналізу.

Тест-система «ЕКОТЕСТ-2020-РС» дозволяє визначати вміст у водних розчинах цілої низки іонів, макро- і мікроелементів у широкому діапазоні концентрацій (див. табл.4.3). Під час визначення на фотоколориметрі можна встановлювати такі довжини хвиль, нм: 400; 430; 470; 502; 525; 565; 595; 620; 660; 850. Максимально на приладі можна встановити 8 світлофільтрів. Загалом фотоколориметр «Екотест-2020» має такі характеристики:

- діапазон вимірювань коефіцієнта пропускання 1...99%;
- діапазон вимірювань оптичної густини 0,0...2,0;
- погрішність вимірювань не більше 2%;
- довжина оптичного шляху не більше 10 мм;
- габаритні розміри 230×120×50 мм; маса – 0,6 кг.

Керування роботою фотоколориметра здійснюється за допомогою клавіатури, розташованої на лицьовій панелі приладу. Прилад включають натискаючи на кнопку «ВКЛ». Після того, як на екрані з'явиться напис «Джерело ХХХ нм» (де ХХХ – довжина хвилі першого з встановлених на

приладі джерел), вибирають необхідну довжину хвилі, натискаючи кнопки «←» або «→». Кювету з розчином порівняння (фоновим розчином) закривають, установлюють її в кюветний блок і натискають клавішу «ВВОД». На екрані приладу з'явиться напис «Изм. фон?». Натискають ще раз клавішу «ВВОД» для підтвердження. На екрані почнеться зворотний 5 секундний відлік часу, по закінченню якого на екрані з'явиться напис «Тло обмірюване». Кювету з розчином порівняння витягають з кюветного блоку й установлюють на її місце кювету з підготовленим досліджуваним розчином. Знову натискають клавішу «ВВОД». На екрані приладу з'явиться напис «Изм. образец?». Натискають ще раз клавішу «ВВОД» для підтвердження. На екрані почнеться зворотний 5-секундний відлік часу, по закінченню якого на екрані з'являться значення коефіцієнту пропускання й оптичної густини досліджуваного розчину в такому виді: «Т = ХХ.ХХ%; А = Х.ХХХ» (де ХХ.ХХ і Х.ХХХ – значення коефіцієнту пропускання й оптичної густини відповідно). Визначення масової частки речовини в аналізованому розчині проводять відповідно обраній методиці виконання аналізу по калібрувальному графіку.

Для повернення в меню вибору довжини хвилі натискають кнопку «ОТМ». Для включення підсвічування натискають й утримують кнопку «ВВОД» доки підсвічування не включиться. Виключають підсвічування повторним натисканням й утримуванням кнопки «ВВОД». Для вимикання приладу натискають й утримують кнопку «ОТКЛ» протягом 2 секунд.

Таблиця 4.3 – Визначення елементів та іонів за допомогою тест-системи «ЕКОТЕСТ-2020-РС»

Елементи та іони	Діапазон визначення, мг/л	Елементи та іони	Діапазон визначення, мг/л
Амоній	0,05...10	Нікель	0,02...6,0
Бор	0,1...1,0	Нітрат-іони	0,1...10,0
Ферум(II)	0,1...8,0	Нітрит-іони	0,05...1,2
Ферум(III)	0,1...1,5	Сульфат-іони	10,0...500
Ферум загальний	0,05...3,0	Фенол	0,05...4,0
Кобальт	0,02...3,0	Фосфат-іони	0,05...10,0
Марганець	0,05...3,0	Хром(VI)	0,005...2,0
Купрум (мідь)	0,02...6,0	Цинк	0,02...0,9

Калібрувальний графік будують за стандартною методикою. Проводять вимірювання коефіцієнтів пропускання у 5-7 стандартних розчинах. За отриманими даними будують графік залежності виміряного значення коефіцієнтів пропускання від концентрації досліджуваної речовини в цих розчинах.

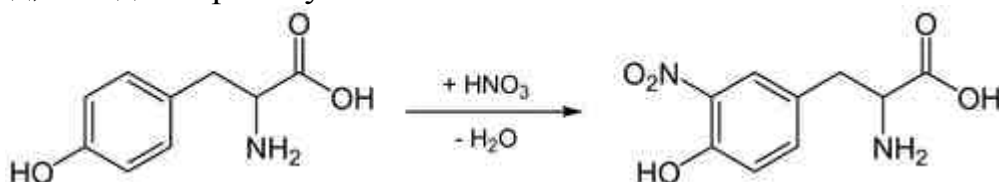
4.3. Контроль якості харчових продуктів фотоколориметричними експрес-методами

Фотоколориметричний метод аналізу є одним з найбільш поширених методів дослідження продовольчої сировини, напівфабрикатів і харчової продукції. Він є стандартизованим методом визначення в харчових продуктах білків, вуглеводів, вітамінів, харчових кислот, барвників та інших харчових добавок, а також небажаних домішок та токсичних речовин. Нижче наведено низку прикладів застосування фотоколориметричного методу при визначенні показників якості та безпеки деяких харчових продуктів.

4.3.1. Методи контролю якості молока і молочних виробів

Визначення вмісту білків

Визначення ґрунтується на ксантопротеїновій реакції – якісній реакції, суть якої полягає в обробці білків концентрованою HNO_3 , в результаті чого утворюються ароматичні похідні амінокислот жовтогарячого кольору, наприклад, похідні тирозину:



Виконання аналізу. У мірну пробірку ємністю 20 мл піпеткою відбирають 1 мл перемішаної проби молока, додають 9 мл 2%-го розчину NaOH, струшують і витримують 10 хв. В іншу пробірку ємністю 20 мл відбирають 1 мл отриманого розчину, додають 1 мл концентрованої нітратної кислоти густиною 1,43 г/мл, інтенсивно перемішують. Пробірку поміщують на 5 хв у киплячу водяну баню, після чого охолоджують на повітрі. Розчин набуває лимонно-жовтого забарвлення. Далі по стінці пробірки дуже акуратно додають 3 мл 15%-го розчину NH_4OH і 5 мл дистильованої води. Одночасно виконують два паралельних визначення.

Забарвлений у жовтогарячий колір розчин ретельно перемішують, фільтрують через папір «синя стрічка». Після чого вимірюють його оптичну густина відносно дистильованої води, користуючись синім світлофільтром (область світопоглинання розчину знаходиться в діапазоні 420...440 нм). Оптимальну товщину поглинаючого шару вибирають так, щоб оптична густина становила $\sim 0,45$. За результатами паралельних вимірювань розраховують середню оптичну густина.

Масову частку білка в молоці (w , %) знаходять по формулі:

$$w = K \cdot D, \quad (4.4)$$

де D – оптична густина розчину; K – емпіричний коефіцієнт, який одержують при попередніх порівняльних визначеннях вмісту білка за методом К'ельдаля та за ксантопротеїною реакцією, звичайно він дорівнює $\sim 7,4\%$.

Визначення вмісту іонів феруму(III)

Методика аналізу розроблена в ДВНЗ «Ужгородський національний університет» та апробована під час аналізів рідкої харчової продукції. Метод ґрунтується на реакції взаємодії катіонів Fe(III) з нафтоїлгідрозоном бензоїлацетону (НГБА) у розчині диметилформаміду (ДМФА). Реакція утворення іонних асоціатів з НГБА і ДМФА відрізняється високою вибірковістю: визначенню іонів феруму не заважають інші катіони металів. Аналізу заважає лише наявність фторидів, оксоаніонів та сильних відновників.

Виконання аналізу. Наважку молочного продукту мінералізують сухим способом. Для цього до наважки продукту (молока, рідких кисломолочних продуктів або консервів) додають водний розчин (1:1) нітратної кислоти з розрахунку 1 мл на 50 г продукту, перемішують, поміщають на плитку і обережно проводять обвуглювання до припинення виділення диму. Після чого тигель поміщають в електропіч, де протягом 2 годин проводять мінералізацію поступово підвищуючи температуру від 250 до 450° С до одержання сірої золи. Для продуктів з високим вмістом жиру перед мінералізацією проводять кислотну витяжку. Розчин мінералізату готують відповідно ГОСТ 26929-94.

У градуйовані пробірки ємністю 5 мл переносять 1 мл розчину мінералізату або проби, яка не потребує мінералізації, додають 0,2 мл розчину НГБА у 0,01М розчині ДМФА, 0,3 мл 0,001М водного розчину астрафлосину FF, 0,25 мл 0,1%-го водного розчину препарату ОП-10 (алкілфенолові етери поліетиленгліколю). Ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 8,0...8,5 суміш доводять до мітки. Через 5 хвилин вимірюють оптичну густину розчину при довжині хвилі 575 нм на фотоколориметрі або спектрофотометрі у кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Вміст катіонів феруму(III) визначають за калібрувальним графіком, що будують за тих же умов. Розчин порівняння готують за аналогічною методикою без додавання мінералізатору.

4.3.2. Методи контролю якості кондитерських виробів

Визначення вмісту крохмалю

Визначення ґрунтується на перетворенні амілози крохмалю при її взаємодії з йодом в оптично активну комплексну сполуку і визначення оптичної густини забарвленого у синій колір розчину. Відтінок забарвлення сполуки залежить від походження крохмалю (картопляний, пшеничний, рисовий, кукурудзяний тощо). Метод призначений для визначення вмісту крохмалю в борошні та кондитерських виробках (пастилі, зефірі, молочній помадці тощо).

Побудова калібрувального графіку. Відтінок забарвлених сполук крохмалю залежить від його походження, тому попередньо підбирають необхідний для вимірювання світлофільтр. Для цього у хімічний стакан поміщають 4 мл стандартного розчину крохмалю, додають 6 мл дистильованої води й 10 мл розчину йоду. Одночасно готують розчин порівняння, що містить 10 мл дистильованої води й 10 мл розчину йоду. Вимірюють оптичну густину забарвленого в синій колір розчину при різних світлофільтрах, вибираючи той,

при застосуванні якого поглинання буде максимальним. У хімічних стаканах ємністю 50 мл готують стандартні розчини крохмалю відповідно до табл. 4.4 і вимірюють їх оптичну густину. Оптимальну кювету вибирають такою, щоб оптична густина розчину № 1 була вищою за 0,1, а оптична густина розчину № 5 була меншою 0,7. За результатами вимірювань будують калібрувальний графік у координатах « $D - C$ », де C – вміст крохмалю в розчині. Об'єм вихідного розчину становить 20 мл а вміст в ньому крохмалю – 0,25 мг/мл. Зовнішній вигляд графіку наведено на рис. 4.12.

Таблиця 4.4 – Стандартні розчини для визначення вмісту крохмалю

Склад стандартного розчину	Номер стандартного розчину				
	1	2	3	4	5
Розчин крохмалю, мл	2	4	6	8	10
Дистильована вода, мл	8	6	4	2	0
Розчин йоду, мл	10	10	10	10	10

Виконання аналізу. Здрібнену пробу кондитерського виробу масою 3...5 г зважують на аналітичних вагах з точністю до ± 1 мг і розтирають у порцеляновій ступці з 20 мл дистильованої води. При аналізі борошна наважку

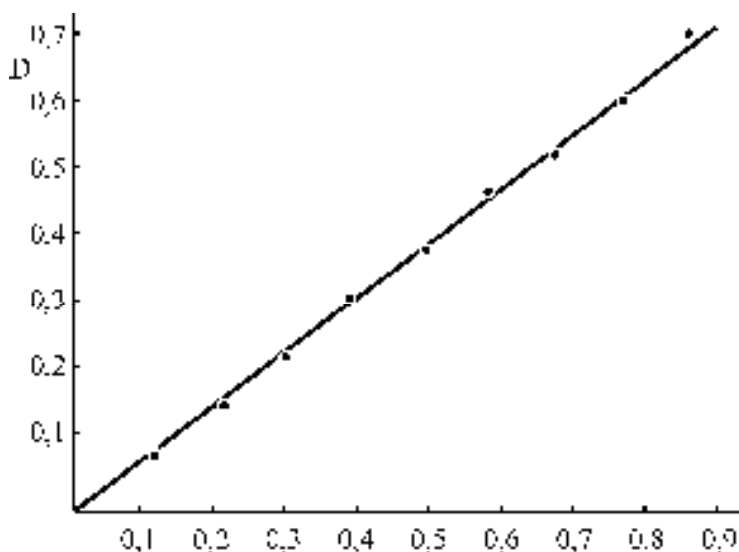


Рисунок 4.12 – Калібрувальний графік для визначення вмісту крохмалю

масою 0,5...1,0 г розтирають у порцеляновій ступці з 20 мл води і 10 г піску. Одержаний розчин кількісно переносять у конічну колбу ємністю 500 мл, яку нагрівають протягом 5 хв на водяній бані за температури 90...95° С. Колбу охолоджують під струменем водопровідної води. Після чого одержаний розчин кількісно переносять у мірну колбу ємністю 1000 мл і доводять водою до мітки.

Одержаний розчин фільтрують через мембранний фільтр, піпеткою відбирають 10 мл фільтрату, поміщають його у хімічний стакан, додають 10 мл

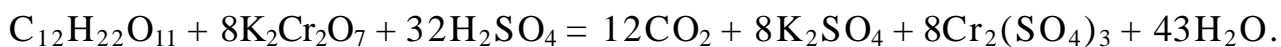
розчину йоду й вимірюють оптичну густину за тих же умов, що й при побудові калібрувального графіку. По графіку знаходять вміст крохмалю у досліджуваному розчині. Вміст крохмалю у продукті розраховують по формулі:

$$w = \frac{C_x \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (4.5)$$

де C_x – концентрація крохмалю, знайдена по калібрувальному графіку, мг/мл; V – ємність колби, л; m – маса наважки досліджуваного продукту, г.

Визначення вмісту цукрів

Даний прискорений метод ґрунтується на реакції окиснення цукрів до вуглекислого газу розчином калій дихромату в сульфатній кислоті. Окиснення сахарози перебігає за такою реакцією:



Під час реакції дихромат-іони відновлюються до іонів Cr^{3+} , і в розчині з'являється характерне для цих іонів синьо-зелене забарвлення. Кількість іонів хрому(III), що утворюється під час реакції, еквівалентна кількості цукрів, що вступили в реакцію. Для вимірювання оптичної густини розчинів використовують світлофільтр, який найкраще пропускає хвилі довжиною 630...670 нм (на фотоколориметрах це відповідає червоному кольору).

За хімічним складом цукор, що використовують у кондитерському виробництві, являє собою практично чисту сахарозу. Методика дозволяє визначити в кондитерських виробах вміст загального цукру.

Дихромат-іони у кислому середовищі будуть окиснювати й інші органічні сполуки, що містяться у продуктах кондитерського виробництва (декстрини, крохмаль, білкові речовини). Тому перед проведенням реакції окиснення цукрів водну витяжку обробляють лужним розчином цинк сульфату.

Виконання аналізу. Наважку подрібненого кондитерського виробу масою 3...5 г (печиво, вафлі, пастила, зефір і т.п.) або 0,5...1,0 г (ірис, помадка і т.п.) або 0,1...0,5 г (цукровий сироп, драже, льодяникова карамель і т.п.) зважують у хімічному стакані на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,001$ г. Наважку розчиняють в теплій дистильованій воді і кількісно переносять у мірну колбу ємністю 200 мл: розчин повинен займати половину об'єму колби. Для одержання водної витяжки цукрів вміст колби нагрівають на водяній бані при температурі 60°C протягом 15 хв, періодично помішуючи розчин.

Для осадження речовин, що заважають аналізу, у колбу додають 10 мл 0,5 М розчину цинк сульфату й 10 мл 1 М розчину NaOH. Вміст колби ретельно перемішують після введення кожного розчину. Далі колбу охолоджують під струменем водопровідної води до 20°C , доводять до мітки дистильованою водою й ретельно перемішують. Вміст колби фільтрують через складчастий фільтр у конічну колбу, обмиваючи першими порціями фільтрату стінки колби. У мірну колбу ємністю 100 мл піпеткою відбирають 25 мл 0,5 М розчину калій дихромату в сульфатній кислоті (1:1). Іншою піпеткою відбирають 10 мл фільтрату водної витяжки. Колбу поміщають на 10 хв у киплячу водяну баню, після чого охолоджують у кристалізаторі до 20°C , доводять розчин до мітки дистильованою водою й ретельно перемішують. На фотоколориметрі вимірюють оптичну густину забарвленого розчину щодо розчину порівняння при довжині хвилі 670 нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару – 3 см. Розчином порівняння слугує фільтрат, що не містить у собі цукрів.

Визначення вмісту цукрів здійснюють за допомогою калібрувального графіку, який показує залежність оптичної густини стандартного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ від кількості сахарози, доданої до нього (див. рис. 4.13).

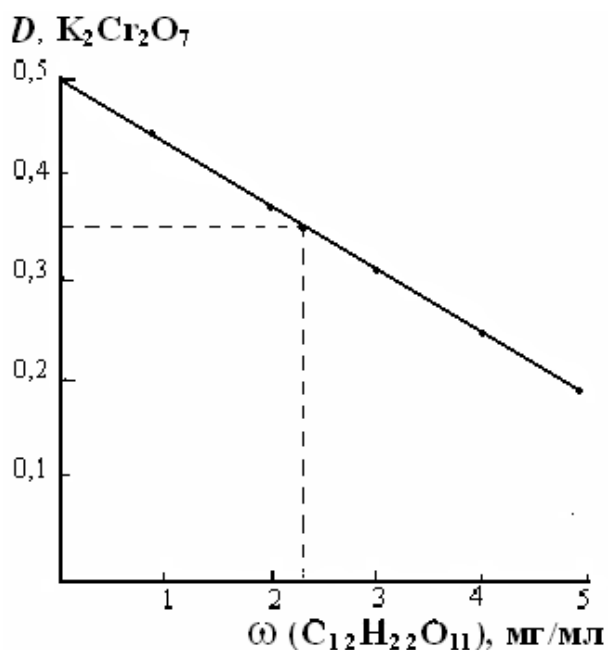


Рисунок 4.13 – Залежність оптичної густини розчину $K_2Cr_2O_7$ від кількості доданої глюкози

Із стандартного розчину сахарози, що містив 5,0 мг/мл $C_{12}H_{22}O_{11}$, шляхом розбавлення готують серію з 5 розчинів з відомим вмістом сахарози. Мірні колби ємністю 50 мл з приготованими розчинами сахарози поміщають у киплячу водяну баню на 10 хв. Після охолодження колби доводять до мітки дистильованою водою, перемішують і вимірюють оптичну густина забарвлених розчинів за тих же умов, що й досліджуваній розчин. За розчин порівняння беруть розчин, що не містить сахарози. Вміст сахарози у досліджуваному розчині визначають за калібрувальним графіком.

Масову частку загального цукру (в мас. %) у харчовому продукті в перерахунку на чисту сахарозу

розраховують за формулою:

$$w_1 = \frac{10 \cdot C_x \cdot V_k}{m \cdot V_a}, \quad (4.6)$$

де C_x – концентрація сахарози у водній витяжці, знайдена по калібрувальному графіку, мг/мл; V_k – ємність мірної колби, мл; V_a – об'єм аліквоти фільтрату водної витяжки, мл; m – маса наважки аналізованого продукту, г.

4.3.3. Методи контролю якості лікєро-горілочаних виробів

Найбільш поширеними способами фальсифікації горілочаних виробів є: розведення їх водою; заміна питного спирту на більш дешевий – технічний; використання на виробництві води, що не відповідає вимогам технології; відсутність компонентів, передбачених їх рецептурою (цукру, меду та ін.). У лікєро-наливкових виробках також можливо використання синтетичних барвників і ароматизаторів та заміна натуральних компонентів на сурогати.

Виявити фальсифікацію лікєро-наливкових виробів органолептичними методами можуть тільки професіонали. За допомогою фізико-хімічних методів дослідження (рідинної хроматографії, мас-спектрометрії й ін.) можна з високою точністю виявити, яким саме чином фальсифікований продукт. Однак такі методи застосовують у виняткових випадках: по розпорядженню органів Державного нагляду при надзвичайних подіях, наприклад під час масових отруень, або при судових позовах до виробників.

Вважається, що технологія горілки проста, але для якісної горілки потрібні вода високої очистки та якісний спирт. Так, недостатня прозорість

горілки пов'язана із застосуванням непом'якшеної або погано відфільтрованої води, попаданням сторонніх включень, застосуванням при обробці горілки модифікованого крохмалю або знежиреного молока. Як правило, наявність суспензій і «кілець твердості» на внутрішній поверхні пляшки свідчить про фальсифікацію горілки й застосування водопровідної води при приготуванні горілки поза заводськими умовами.

Горілка, приготовлена на технічному гідролізному спирті, здобуває смак пекучих «горілих» тонів з різким неприємним запахом. У технічному етанолі або синтетичному спирті, виготовленому хімічними способами з нехарчової сировини навіть за низького вмісту регламентованих домішок можуть бути присутні сторонні речовини, у тому числі отруйні. До них відносяться, наприклад кротоновий альдегід, ацетон та ін.

Нижче наведені деякі експрес-методи аналізу вищевказаних речовин.

Визначення вмісту альдегідів

В основі експрес-методу покладено вимірювання оптичної густини забарвленого розчину, що утворюється під час реакції між альдегідами присутніми в горілці, та пірогалолом *A* за присутності сульфатної кислоти.

Виконання аналізу. У пробірку з притертим корком піпеткою вносять 2 мл концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84$ г/мл). Потім обережно по стінці нахиленої пробірки приливають 5 мл відгону* горілки і 1,5 мл водного 0,1%-го розчину пірогалолу *A*. Пробірку закривають, ретельно перемішують і витримують на киплячій водяній бані 5 хв. Пробірку охолоджують під цівкою холодної води до кімнатної температури. У результаті утворюється комплексна сполука світло-жовтого кольору. Вимірювання оптичної густини одержаного розчину здійснюють при довжині хвилі 440 нм в кюветах з довжиною поглинаючого шару 10 мм проти дистильованої води.

Розрахунок результату аналізу. Якщо вдається повністю дотриматися вищевказаних умов аналізу значення масової частки альдегідів у горілці можна розрахувати за таким емпіричним рівнянням:

$$m_a = 21,21 \cdot D_a - 1,30, \quad (4.7)$$

де m_a – вміст альдегідів у горілці у мг на 1 л безводного спирту; коефіцієнти 21,21 і 1,30 залишаються сталими, якщо вимірювання оптичної густини здійснювалося в інтервалі температур 18...25° С.

Для перевірки показників якості досліджуваних зразків горілки на вміст в них альдегідів одержані значення оптичної густини порівнюють з величинами оптичної густини, приведеними в табл. 4.6. Перевищення вказаних в таблиці величини оптичної густини вказує на наявність кількості альдегідів вище допустимих нормативів.

Якщо виміряне значення D_x відрізняється від табличних менше, ніж тобто важко зробити однозначний висновок про якість досліджуваної горілки, то, як і в арбітражних методах, масову частку альдегідів розраховують,

використовуюючи стандартні розчини, що готуються Українським науково-дослідним інститутом спирту та біотехнології харчових продуктів.

Значення оптичної густини – D_a порівнюють з величиною оптичної густини стандартного розчину – $D_{ст}$ з відомим вмістом альдегідів і розраховують вміст альдегідів за такою формулою:

$$\omega_a = \frac{\omega_{cm} \cdot D_a}{D_{cm}}, \quad (4.8)$$

де ω_a – масова частка альдегідів у горілці, %; ω_{cm} – масова частка альдегідів у стандартному розчині горілки, %.

Визначення вмісту сивушних масел

В основу метода покладено вимірювання оптичної густини забарвленого розчину сполуки, що утворюється під час реакції між вищими спиртами присутніми в горілці, які називають сивушними маслами, та саліциловим альдегідом за присутності сульфатної кислоти. Цей аналіз виконують після визначення вмісту альдегідів у досліджуваних пробах горілки.

Виконання аналізу. У пробірку з притертим корком піпеткою вносять 10 мл концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84$ г/мл). Потім обережно по стінці приливають 5 мл відгону* досліджуваної горілки так, щоб утворилося два незмішаних шари і додають 0,7 мл 1%-го розчину саліцилового альдегіду в етанолі, що не містить сивушних масел. Пробірку закривають, інтенсивно струшують і витримують на киплячій водяній бані 10 хв. Після охолодження пробірки до кімнатної температури, але не пізніше ніж через 5 хвилин вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 540 нм в кюветах з довжиною поглинаючого шару 20 мм проти дистильованої води.

Розрахунок результату. Присутні в горілці альдегіди теж реагують із саліциловим альдегідом. Оскільки оптична густина є величиною адитивною, виміряне значення D_{cm} є сумою, від якої необхідно відняти поправку, а саме значення оптичної густини D_a , що відповідає внеску від кількості альдегідів, що виявлені у досліджуваній пробі. Відповідні значення D_a наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Значення оптичної густини горілчаних виробів, що відповідають вмісту в них альдегідів у перерахунку на етаналь

Масова частка альдегідів у горілці, мг/л	Оптична густина	Масова частка альдегідів у горілці, мг/л	Оптична густина	Масова частка альдегідів у горілці, мг/л	Оптична густина
2,0	0,015	5,0	0,050	8,0	0,085
2,5	0,020	6,0	0,060	8,5	0,090
3,0	0,025	7,0	0,075	9,0	0,095
4,0	0,040	7,5	0,080	10,0	0,120

Якщо вдається повністю дотриматися вказаних умов аналізу вміст альдегідів у горілці можна розрахувати також за таким емпіричним рівнянням:

$$m_{cm} = 40,0 \cdot (D_{cm} - D_a) - 8,0, \quad (4.9)$$

де m_{cm} – вміст сивушних масел у горілці в мг на 1 л безводного спирту; коефіцієнти 40 і 8 залишаються сталими, якщо вимірювання оптичної густини здійснювалося в інтервалі температур 18...25° С.

За кінцевий результат приймають середнє арифметичне значення двох паралельних вимірювань, якщо розбіжність між ними не перевищує 5%.

Для перевірки показників якості досліджуваних зразків горілки на вміст в них сивушних масел достатньо порівняти значення $(D_{cm} - D_a)$ з максимально допустимим значенням оптичної густини, наведеним у 5-му стовпці табл. 4.6. Величина $(D_{cm} - D_a)$ не повинна перевищувати табличне значення.

В експертних і арбітражних методах перевірок якості горілчаних виробів значення $(D_{cm} - D_a)$ порівнюють із значеннями оптичної густини стандартних розчинів сивушних масел, виміряної за тих же умов, що й досліджуваної проби горілки, використовуючи при цьому типові стандартні розчини, що готуються Українським науково-дослідним інститутом спирту та біотехнології харчових продуктів.

Таблиця 4.6 – Максимально допустимі показники вмісту альдегідів і сивушних масел у горілках та відповідні їм значення оптичної густини

Тип горілки	Граничний вміст альдегідів (у перерахунку на етаналь), мг/л	Мах. значення оптичної густини	Граничний вміст сивушних масел (у перерахунку на 100%-й спирт), мг/л	Мах. значення оптичної густини
Горілка, виготовлена із спирту «Люкс»	2,0	0,160	2,0	0,250
Горілка, виготовлена із спирту «Екстра»	3,0	0,210	3,0	0,275
Горілка, виготовлена із спирту «Вищої очистки»	8,0	0,450	4,0	0,310
Горілка «Посольська»	6,0	0,230	3,0	0,270

*Для усунення можливого впливу на величину оптичної густини натрій гідрогенкарбонату, цукру та інших інгредієнтів, які можуть міститися у горілці і заважати визначенню, її попередньо піддають перегонці. Для чого у перегінну колбу ємністю 100...150 мл поміщають 50 мл досліджуваної горілки і переганяють на водно-сольовій бані за температури ~104° С майже досуха. Відгін збирають у приймальну колбу і піддають аналізу.

Визначення вмісту синтетичних барвників

Якісне визначення наявності барвників в лікєро-горілчаних виробах можна здійснювати простими фізичними і хімічними експрес-методами.

Існує метод виявлення синтетичних барвників, що ґрунтується на зміні рН середовища при доданні лужного розчину аміаку або соди в об'ємі, що перевищує об'єм досліджуваного напою. При зміні рН середовища натуральні барвники червоного, синього та фіолетового кольору, наприклад антоціани, змінюють забарвлення: червоний – на грязно-синій, синій і фіолетовий – на червоний та бурий. Колір синтетичних барвників при цьому не змінюється.

Для лікєро-наливкових виробів найбільш часті випадки технологічної фальсифікації напоїв шляхом заміни натуральної сировини (плодів, трав, коріння, цукру й т.п.) синтетичними барвниками. Багато із цих замінників відносяться до харчових добавок і не становлять потенційної небезпеки, якщо не перевищені їх ГДК. Однак відсутність потрібної інформації змушує віднести такі напої до фальсифікованих. Лікєро-наливкові вироби з жовтим, жовтогарячим або зеленим кольором після додавання луґу треба прокип'ятити. Натуральні барвники руйнуються. При цьому жовтий і жовтогарячий кольору зникають, зелений переходить у буро-зелений або темно-зелений. Забарвлення синтетичних барвників при зміні pH середовища не міняється

Значно більші труднощі викликає проблема визначення кількісного вмісту барвників в алкогольній продукції синтетичних барвників і деяких сумішей, до складу яких входять індивідуальні барвники, спектри яких не перекриваються. Метод цього аналізу ґрунтується на сорбції барвників з аналізованої продукції твердими сорбентами, десорбції їх аміаком, видаленні аміаку випарюванням і визначенні масової частки барвників по інтенсивності забарвлення отриманого розчину при характерній довжині хвилі.

Вилучення синтетичних барвників із досліджуваної алкогольної продукції здійснюється за методикою, наведеною в розділі 8.4.

Для аналізу застосовують спектрофотометр з діапазоном вимірювання довжин хвиль 210...700 нм і шириною спектральної лінії не більше 1 нм. Досліджуваний барвник розчиняють в 1 мл розчинника, розчин переносять кількісно в мірну колбу ємністю 25 мл. Доводять об'єм розчину в колбі до мітки розчинником, закривають колбу пробкою і ретельно перемішують. У всіх барвників розчинником є дистильована вода, за винятком хінолінового жовтого, який розчиняли у розчині оцтової кислоти з $pH = 5$, та зеленого міцного FCF, який розчиняли у 50 %-му розчині етанолу.

Кювету товщиною 1 см заповнюють розчином барвника і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі, що відповідає максимумам світопоглинання, наведеним у табл. 4.7 відносно оптичної густини розчинника.

Масову частку синтетичного барвника в аналізованій алкогольній продукції (в г/кг) розраховують за формулою:

$$w = \frac{10D \cdot V}{E \cdot l \cdot m}, \quad (4.10)$$

де D – оптична густина досліджуваного розчину, виміряна при довжині хвилі, указаній в табл. 4.6; V – об'єм розведення (звичайно 25 мл); E – питомий коефіцієнт світопоглинання; l – товщина шару розчину в кюветі, см; m – маса проби алкогольної продукції, узятої на аналіз, звичайно дорівнює 25 г.

Визначення вмісту цукру

Масову частку цукру у лікерах і винах визначають після інверсії сахарози, що міститься в них. Пробу продукту розбавляють дистильованою водою так, щоб вміст цукру не перевищував 0,8 г/л. У колбу ємністю 25 мл вносять 6 мл 0,5%-го розчину NaOH, 2,5 мл досліджуваного розчину і 1 мл 0,5%-го розчину пікринової кислоти. Колбу закривають й поміщають у киплячу водяну баню на 5 хв. Розчин набуває коричневого забарвлення. Одночасно готують контрольний розчин, додаючи замість досліджуваного розчину 2,5 мл дистильованої води. Колби охолоджують, після чого розчин поміщають у кювети товщиною 5 мм і вимірюють оптичну густину розчину при довжині світлової хвилі 440 нм у порівнянні з контрольним розчином. Вміст цукру в розчині в г/мл розраховують по формулі:

$$C = \frac{0,95 \cdot D \cdot K \cdot v}{1000} \quad (4.11)$$

де: D – оптична густина досліджуваного розчину; v – ступінь його розведення; K – коефіцієнт пропорційності, встановлений для даного фотоколориметру; 0,95 – коефіцієнт переведення інверсного цукру в сахарозу.

Таблиця 4.7 – Спектрофотометричні характеристики синтетичних харчових барвників

Барвник	Індекс	Довжина хвилі мах поглинання, нм	Питомий коеф. поглинання, E
Тартразин	E102	426	530
Хіноліновий жовтий	E104	412	865
Жовтий «Сонячний захід»	E110	485	555
Азорубін Кармуазин	E122	516	510
Амарант	E123	520	440
Понсо 4R	E124	505	430
Еритрозин	E127	526	1100
Червоний 2G	E128	532	620
Червоний чарівний AC	E129	504	540
Синій патентований V	E131	638	2000
Індигокармін	E132	610	480
Синій блискучий FCF	E133	630	1630
Зелений S	E142	632	1720
Зелений міцний FCF	E143	625	1560
Чорний блискучий PN	E151	570	530
Коричневий NT	E155	460	403

4.3.4. Методи контролю якості м'ясних виробів

Визначення вмісту нітрит-іонів у ковбасних виробках

Метод розповсюджується на м'ясні продукти усіх видів, при виготовленні яких застосовують нітрити, а також на відповідні розсоли. Проби ковбасних виробів, а також продуктів з свинини, яловичини, баранини, м'яса готують таким способом. З ковбасних виробів знімають оболонку; з фаршированих ковбас і язиків у шпикові – поверхневий шар шпику і оболонки; з окостів, лопаток, рулетів, корейки і грудинки – лише поверхневий шар шпику. Проби двічі подрібнюють на м'ясорубці з отворами решітки діаметром 3...4 мм. Проби сирих продуктів аналізують відразу після здрібнювання.

Побудова калібрувального графіку. Готують стандартні розчини з концентраціями NO_2^- – 1,0; 2,5; 5,0 і 7,5 мг/л. Стандартні розчини нітрит-іонів не стійкі, тому їх готують безпосередньо перед побудовою графіку. Готують розчин *A*: 2 г сульфаніламід розчиняють у 400 мл хлоридної кислоти (1:1) і доводять цим же розчином до об'єму 1 л. Готують розчин *B*: 0,25 г N-(1-нафтил)-етилендіамін дигідридхлориду розчиняють у воді і доводять об'єм до 250 мл. Розчин зберігають у склянці з темного скла не більш місяця.

У кожен колбу додають по 50 мл води і 10 мл розчину *A*. Розчини в перемішують і витримують в темному місці 5 хв. Додають 2 мл розчину *B*, перемішують і витримують в темному місці 3 хв за температури $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Розчини в колбах доводять водою до мітки й перемішують. Вимірюють інтенсивність червоного забарвлення при довжині хвилі 540 нм у кюветі товщиною 1 см відносно розчину порівняння. За одержаними даними будують калібрувальний графік: «оптична густина – концентрація нітрит-іонів в мкг/мл».

Виконання аналізу. У мірну колбу ємністю 200 мл поміщають 10 г проби, зваженої з точністю до 0,001 г, додають 5 мл насиченого розчину бури (50 г/л) і 100 мл гарячої води ($75 \pm 2^\circ \text{C}$). Колбу нагрівають на киплячій водяній бані 15 хв., періодично струшуючи, потім охолоджують до $20 \pm 2^\circ \text{C}$, ретельно перемішуючи, послідовно додають 2 мл розчину калій гексаціаноферату(II) – 106 г/л і розчину, що містить 20 г цинк ацетату і 30 мл концентрованої оцтової кислоти в 1 л. Вміст колби доводять до мітки, витримують 30 хвилин при температурі $20 \pm 2^\circ \text{C}$ і фільтрують через складчастий фільтр «Чорна стрічка».

Одержаний фільтрат об'ємом 10 мл, з якого видалили білки, вносять піпеткою в мірну колбу ємністю 100 мл, проводять кольорову реакцію і вимірюють оптичну густину аналогічно методиці, що була застосована при побудові калібрувального графіку. Паралельно проводять контрольний дослід на реактиви, поміщаючи в мірну колбу ємністю 200 мл замість проби 10 мл води.

Масову частку нітрит-іонів (χ_1) у відсотках обчислюють за формулою:

$$\chi_1 = \frac{200 \cdot 100 \cdot 100 \cdot M_1}{m \cdot V \cdot 10^6} = \frac{2M_1}{m \cdot V}, \quad (4.12)$$

де M_1 – масова частка нітрит-іонів, знайдена по графіку, мкг/мл; m – наважка продукту, г; V – кількість фільтрату, узята для вимірювання, мл.

Відносна погрішність вимірювань – 2% при імовірності 0,95.

Визначення ступеня термічного окиснення жирів

Під час нагрівання жирів при температурах 170...190° С зростає інтенсивність полоси поглинання УФ-випромінювання з довжиною хвилі 232 нм, яка відповідає поглинанню спряжених дієнових хромофорів. При чому величина питомого поглинання – E гарно корелюється з показниками ступеню термічного окиснення жиру.

Виконання аналізу. Наважку жиру, підігрітого до 40° С, кількістю ~5 крапель зважують на аналітичних вагах у сухій мірній колбі ємністю 100 мл. У колбу додають ~50 мл оптично чистого розчинника (гексану або циклогексану), який пропускає УФ-промені з довжиною хвилі ~200 нм. Наважку жиру в колбі розчиняють і доводять розчинником до мітки. Розчин наливають в кювету довжиною 1 см і вимірюють на спектрофотометрі оптичну густину при довжині хвилі 232 нм, застосовуючи для порівняння чистий розчинник.

Величину питомого поглинання розраховують по формулі:

$$E_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{D}{m}, \quad (4.13)$$

де $E_{1\text{см}}^{1\%}$ – питомий коефіцієнт поглинання, який чисельно дорівнює оптичній густині 1%-го розчину при товщині його шару в 1 см; D – виміряна оптична густина розчину жиру; m – наважка жиру.

Якщо розраховане значення питомого коефіцієнту поглинання буде менше 15, то жир вважають доброякісним, якщо ж цей показник буде більший за 15, то жир не придатний для подальшого використання.

Значення $E_{1\text{см}}^{1\%} = 15$ відповідає вмісту у фритюрі 1% окиснених речовин – їх максимально припустимому вмісту.

Як арбітражний метод визначення ступеню термічного окиснення жирів використовують спектрофотометричний метод кількісного визначення вторинних продуктів термічного окиснення, нерозчинних у петролейному ефірі. Метод ґрунтується на утворенні темнозбарвлених хіноїдних похідних при дії спиртових розчинів лугів на дикарбонільні сполуки, що утворюються під час термічного окиснення жирів. Але цей метод не можна віднести до експрес-методів аналізу.

Визначення вмісту фенолів у копчених виробках

Метод призначений для визначення вмісту фенолів у ковбасах, окостах, карбонаті, шийці, беконі та інших копченостях.

Для одержання м'ясних копченостей вищої якості звичайно застосовують тривале холодне копчення коптільним димом. У деревині в значній кількості міститься лігнін, що розкладає під дією температури, у тому числі на гваякол і фенол. Ці речовини надають певних смакових і ароматичних властивостей копченим продуктам. Феноли добре абсорбуються жировими клітинами, тому при копченні відбувається поглинання фенолів і

нагромадження їх у м'ясних і рибних продуктах. Вміст фенольних сполук у м'ясних копченостях не нормується, проте вони є досить небезпечними. Нагромадження фенолів у копчених продуктах повинне бути зведене до мінімуму, тому що їх підвищений вміст небезпечний для здоров'я людини.

Визначення ґрунтується на одержанні нітрозосполук при взаємодії фенолу з натрій нітритом. Нітрозосполуки утворюють з надлишком аміаку забарвлені в жовтий колір продукти реакції, які легко визначаються фотокolorиметричним методом.

Побудова калібрувального графіка. У мірні колби ємністю 50 мл піпеткою відбирають 2,5; 5,0; 7,5 і 10,0 мл вихідного стандартного розчину, який містить 1 мг/мл фенолу й доводять його до мітки дистильованою водою. У пробірки ємністю 20 мл поміщають по 5 мл приготовлених розчинів фенолу, додають по 1 мл 0,1M розчину NaOH, 0,25 мл 25%-го розчину H_2SO_4 і 2,5 мл 0,05 %-ного розчину $NaNO_2$. Вміст пробірок перемішують скляною паличкою, нагрівають на киплячій водяній бані, охолоджують і додають у кожену пробірку по 5 мл 10%-ного розчину NH_4OH . Забарвлені в жовтий колір розчини ретельно перемішують і через 15 хв вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 400 нм у кюветах з товщиною поглинаючого шару 3 см. Розчин порівняння містить усі компоненти, крім фенолу. Значення оптичної щільності записують у таблицю й будують калібрувальний графік у координатах $D = f(C)$.

Концентрацію фенолу в одержаних стандартних розчинах (C_{cm} , мг/мл) розраховують по рівнянню:

$$C_{вих} \cdot V_{вих} = C_{cm} \cdot V_{cm}, \quad (4.14)$$

де $C_{вих}$ – вихідна концентрація розчину фенолу, 1 мг/мл; $V_{вих}$ – об'єм вихідного стандартного розчину фенолу, що міститься в кожній колбі; V_{cm} – ємність мірної колби, 50 мл.

Виконання аналізу. У конічну колбу поміщають $15 \pm 0,01$ г здрібненої копченої ковбаси. Додають 50 мл дистильованої води, закривають колбу пробкою й енергійно збовтують протягом 15 хв. Вміст колби фільтрують через фільтрувальний папір «синя стрічка», фільтрат поміщають у мірну колбу й доводять до мітки дистильованою водою. Для осадження білків 10 мл отриманого розчину переносять у пробірку, додають 4 мл 0,45%-го розчину сульфату цинку, 1 мл 0,1M розчину NaOH, витримують на водяній бані протягом 5 хв і фільтрують. У пробірку поміщають 5 мл фільтрату, додають 0,25 мл розчину H_2SO_4 і 2,5 мл 0,05%-й розчину $NaNO_2$. Вміст пробірки перемішують скляною паличкою, нагрівають на киплячій водяній бані, охолоджують й додають 5 мл розчину 10%-й NH_4OH . Оптичну густину забарвленого в жовтий колір розчину вимірюють за тих же умов, що й при побудові калібрувального графіка. Концентрацію фенолу в пробі знаходять по калібрувальному графіку.

Вміст фенолу (C , мг %) розраховують по формулі:

$$w = \frac{C_x \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (4.15)$$

де C_x – концентрація фенолу у водній витяжці, що знайдена по калібрувальному графіку, мг/мл; m – маса наважки продукту, г; V – ємність мірної колби, мл.

4.3.5. Методи контролю якості фруктових і овочевих соків

Визначення вмісту β -каротину

Бета-каротин – жовто-оранжевий пігмент провітаміну А є потужним антиоксидантом. Його середнє споживання становить 1,8...5,0 мг/добу. Для визначення вмісту бета-каротину застосовують спектрофотометричний метод після відділення його від каротиноїдів на порошок алюміній оксиду.

Метод визначення ґрунтується на фотометричному визначенні концентрації каротиноїдів в розчині етанолу. Пробу соку об'ємом 1 мл поміщають у мірну колбу ємністю 50 мл, доводять етиловим спиртом до мітки, ретельно перемішують і фільтрують через паперовий фільтр. Визначають оптичну густину фільтрату при довжині хвилі 450 нм в кюветі з товщиною шару 10 мм. Як контрольний розчин використовують етиловий спирт.

Вміст β -каротину (в мг/100 мл) розраховують за формулою:

$$m = 0,00208 \cdot D \cdot 50 \cdot 100, \quad (4.16)$$

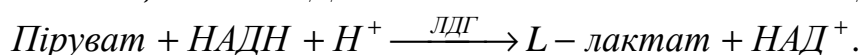
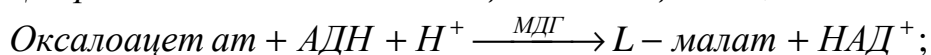
де D – оптична густина розчину; 0,00208 – кількість β -каротину в розчині, відповідному за забарвленням стандартному зразку, мг; 50 – розведення, мл.

Таку ж техніку визначення застосовують під час аналізу молока, м'яса, риби і блюд з них за умов, що вони приготовлені без додавання рослинних продуктів. При цьому можливо визначення вітаміну А і бета-каротину з одного екстракту після їх розділення на хроматографічній колонці з алюміній оксидом.

Визначення вмісту лимонної кислоти

Метод поширюється на фруктові та овочеві соки, напої, що містять соки, нектари й призначений для визначення лимонної кислоти у вигляді вільної кислоти або її солі. Він ґрунтується на ферментативному перетворенні іонів цитрату в оксалоацетат за допомогою цитратліази (ЦЛ), потім у піруват, і відновленні їх за допомогою окисненої форм нікотинамідаденіндинуклеотиду (НАДН) за присутності малатдегідрогенази (МДГ) і лактатдегідрогенази (ЛДГ), і наступному спектрофотометричному вимірюванні витраченого НАДН, еквівалентного кількості лимонної кислоти.

Під час аналізу при рН=7,8 перебігають такі ферментативні реакції:



Підготовка реактивів і зразків. При значному вмісті лимонної кислоти в пробі її розводять водою до вмісту 20...40 мг/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Каламутні соки перед розведенням ретельно розмішують.

Приготування буферного розчину. Наважку гліцилгліцину масою 7,13 г розчиняють в 70 мл води й доводять рН розчину до 7,8 додаючи ~13 мл 5М

розчину NaOH, доливають 10 мл розчину, що містить 0,8 г/л $ZnCl_2$, після чого об'єм доводять до 100 мл дистильованою водою. Розчин стабільний при температурі 4° С протягом 4 тижнів.

Приготування розчину НАДН. Наважки дінатрієвої солі НАДН масою 30 мг і натрій карбонату масою 60 мг розчиняють в 6 мл води. Розчин стабільний при температурі 4° С протягом 4 тижнів.

Суспензію МДГ/ЛДГ готують шляхом змішування 0,1 мл суспензії МДГ, яка містить 5 мг/мл ліофілізату МДГ (6000 Е/мл) і 0,5 мл суспензії ЛДГ, яка містить 5 мг/мл ліофілізату ЛДГ (2750 Е/мл) і 0,4 мл 3,2М розчину $(NH_4)_2SO_4$. [Е/мл] – одиниця активності ферменту, що дорівнює його кількості в 1 мл, яка піддає каталізу процес перетворення 1 мкмоль реагенту за 1 хв.

Приготування розчину ЦЛ. Наважку ліофілізату цитратліази масою 168 мг розчиняють в 1 мл крижаної води (1,25 Е/мл). Розчин стабільний при температурі 4° С протягом 1 тижня, у замороженому стані – 4 тижнів.

При експрес-визначеннях лимонної кислоти звичайно користуються вже готовими наборами реактивів, що є в наявності у продажі.

Виконання аналізу. Проведення ферментативного визначення лимонної кислоти проводять при температурі від 20...30° С. У кювету спектрофотометру з товщиною робочого шару 1 см вносять 1 мл буферного розчину, 0,1 мл розчину НАДН, 0,2 мл розчину досліджуваної проби, 1,8 мл води і 0,02 мл суспензії МДГ/ЛДГ. Розчини ферментів, коферментів і буферу вносять відповідними піпетками-дозаторами. Суміш перемішують, витримують протягом 5 хв і вимірюють її оптичну густину – $D_1^{проба}$ на спектрофотометрі при довжині хвиль 334, 340, або 365 нм.

При значеннях початкової оптичної густини більш 1,0 готують нову пробу, з менш концентрованим розчином НАДН. Якщо концентрація лимонної кислоти в розчині досліджуваної проби буде менше 20 мг/л, то внесений піпеткою об'єм можна збільшити до 2 мл. У цьому випадку слід зменшити об'єм води, що додається в кювету, для підтримки сталого значення загального об'єму в кюветі. При розрахунках результатів аналізу необхідно врахувати зміну об'єму розчину досліджуваної проби.

До підготовленого у кюветі розчину додають 0,02 мл розчину ЦЛ. Вміст кювети перемішують і через 10 хв вимірюють оптичну густину – $D_2^{проба}$ відносно повітря. Закінчення реакції перевіряють шляхом повторного вимірювання оптичної густини через 2 хв.

Контрольний дослід. У кювету вносять 1 мл буферного розчину, 0,1 мл розчину НАДН, 2 мл води и 0,02 мл суспензії МДГ/ЛДГ, після чого вміст кювети перемішують і через 5 хв вимірюють його оптичну густину – $D_1^{контр}$ відносно повітря. До підготовленого у кюветі розчину додають 0,02 мл розчину ЦЛ. Вміст кювети перемішують і через 10 хв вимірюють оптичну густину $D_2^{контр}$ відносно повітря.

Розрахунок результату аналізу. Метод ґрунтується на лінійній залежності між кількістю окисненого НАДН і кількістю лимонної кислоти. Різницю виміряних значень оптичних густих розраховують за формулою:

$$\Delta D = (D_1 - D_2)^{\text{проба}} - (D_1 - D_2)^{\text{контр}} \quad (4.17)$$

Вміст лимонної кислоти в пробі X в мг/л, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{M \cdot V_1 \cdot F}{\varepsilon \cdot l \cdot V_2} \cdot \Delta D, \quad (4.18)$$

де M – молярна маса лимонної кислоти, 192,1 г/моль; V_1 – сумарний об'єм розчину в кюветі, мл; F – показник розведення проби (відношення об'єму розведеної проби до об'єму соку, узятим для розведення); ε – молярний коефіцієнт поглинання НАДН; l – довжина робочого шару кювети, см; V_2 – використаний під час аналізу об'єм розчину досліджуваної проби, мл.

Молярний коефіцієнт поглинання НАДН ε залежить від довжини хвилі: при $\lambda = 340$ нм $\varepsilon = 6,3$; при $\lambda = 365$ нм $\varepsilon = 3,5$; при $\lambda = 334$ нм $\varepsilon = 6,18$.

Якщо нема відхилень від вказаних вище значень об'ємів розчинів, то вміст лимонної кислоти в пробі в мг/л обчислюють за формулою:

$$X = 3016 \cdot \frac{F \cdot \Delta D}{\varepsilon}. \quad (4.19)$$

Аналіз концентрованих соків. При аналізі концентратів соків, продуктів з високою в'язкістю й/або дуже великим вмістом м'якоті результати виражають, як масову частку лимонної кислоти в пробі X_1 по формулі:

$$X_1 = \frac{1000 \cdot X \cdot V}{m}, \quad (4.20)$$

де V – об'єм розведеного концентрату соку, продукту з високою в'язкістю або дуже великим вмістом м'якоті, мл; m – маса концентрату соку, продукту з високою в'язкістю або дуже великим вмістом м'якоті, узятим для розведення, г.

За остаточний результат аналізу приймають середньоарифметичне значення результатів 2 паралельних визначень, округлене до цілого значення.

Достовірність отриманих результатів перевіряють користуючись стандартним розчином лимонної кислоти з концентрацією 0,4 г/л $C_6H_8O_7$. Розчин аналізують за тих же умов, що й досліджувані соки. Визначена при цьому концентрація лимонної кислоти повинна складати не менш 95% від реальної концентрації стандартного розчину.

Контрольні питання

1. Які абсорбційні оптичні методи аналізу Ви знаєте? На якому явищі ґрунтується фотоколориметричний метод аналізу?
2. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера і наведіть його математичний вираз. Що являє собою оптична густина розчину? Від чого вона залежить?
3. Які операції необхідно здійснити під час визначення концентрації розчинів фотоколориметричним методом?
4. Як побудувати калібрувальний графік під час фотоколориметричного аналізу? Якими положеннями керуються при виборі стандартних розчинів?
5. Наведіть технічні характеристики фотоелектроколориметру КФК-2, схему його будови і правила користування.
6. Як здійснюють вибір кювет у фотоколориметричному аналізі?
7. Наведіть техніку вимірювання оптичної густини на фотоколориметрах серії КФК. Як здійснюють вибір необхідного для роботи світлофільтра?
8. Наведіть технічні характеристики фотоелектроколориметра КФК-5. Які аналізи можна здійснювати за його допомогою?
9. Наведіть технічні характеристики портативних фотометрів серії Direct.
10. Наведіть технічні характеристики спектрофотометра SpectroDirect. Які параметри води, напоїв та соків він дозволяє вимірювати?
11. Наведіть технічні характеристики спектрофотометрів серії DR. Які переваги вони мають порівняно з іншими типами спектрофотометрів?
12. Які елементи та іони можна визначати за допомогою тест-системи «ЕКОТЕСТ-2020-РС», сформованої на базі фотоколориметра «Екотест-2020»?
13. Наведіть методику визначення вмісту крохмалю у кондитерських виробках, що ґрунтується на перетворенні амілози в оптично активну сполуку.
14. Наведіть методику фотоколориметричного визначення вмісту білків у молоці, що ґрунтується на ксантопротеїновій реакції.
15. Наведіть методику визначення вмісту цукрів у харчових продуктах, що ґрунтується на реакції їх окиснення до CO_2 розчином калій дихромату.
16. Які Ви знаєте способи фальсифікації горілчаних виробів? Наведіть методику фотоколориметричного визначення у горілці вмісту альдегідів.
17. Наведіть методику визначення у горілці вмісту сивушних масел.
18. Наведіть методику визначення у горілці вмісту синтетичних барвників.
19. Як визначити фотоколориметричним методом ступінь термічного окиснення жиру? Наведіть відповідну методику аналізу.
20. Наведіть методику визначення вмісту фенолів у копчених виробках.
21. Які Ви знаєте фотоколориметричні методи контролю якості фруктових і овочевих соків. Наведіть приклади таких методів.

5. Люмінесцентний метод аналізу

5.1. Явища люмінесценції, флуоресценції, фосфоресценції

Люмінесценція є одним з широко розповсюджених в природі видів випромінювання. Дуже багато речовин здатні люмінесцювати. При цьому вони можуть перебувати в газоподібному, рідкому або твердому станах. Так, люмінесцентні властивості виявляють O_2 , I_2 , деякі солі, ароматичні сполуки (нафталін, бензол, антрацен та їх похідні), розчини багатьох барвників, а також багато інших речовин.

Люмінесцентний аналіз – це сукупність методів аналізу, що ґрунтуються на спостереженні явища люмінесценції. Люмінесценцією називають світіння атомів, іонів, молекул та інших більш складних часточок речовини, яке виникає під час переходу в них електронів при поверненні зі збудженого стану в нормальне. Щоб речовина почала люмінесцювати, до неї необхідно підвести ззовні певну кількість енергії. Частки речовини, поглинаючи енергію, переходять у збуджений стан, перебуваючи в ньому деякий час. Потім вони вертаються у стан спокою, віддаючи при цьому частину енергії збудження у вигляді квантів люмінесценції. Таке випромінювання називають «холодним світлом», оскільки воно не включає в себе теплову енергію.

Люмінесценція характеризується певною тривалістю збудженого стану, яка для різних речовин має різні середні величини. Середня тривалість збудженого стану – τ визначається властивостями збудженої частки й впливом на неї навколишнього середовища. Залежно від виду джерела збудження розрізняють термолюмінесценцію, радіолюмінесценцію, хемілюмінесценцію та ін. Найчастіше джерелом збудження люмінесценції є світлові промені оптичного діапазону ультрафіолетових і видимих частот, у такому випадку явище називають фотолюмінесценцією.

Як видно з рис 5.1, люмінесценція фактично містить у собі два явища – флуоресценцію й фосфоресценцію. Флуоресценція – це короткочасне світіння, ($\tau = 10^{-10} \div 10^{-7}$ с), що виникає в момент збудження об'єкту і триває тільки під час його опромінювання. Якщо джерело збудження усунути, то світіння припиниться миттєво або не довше, ніж через 10^{-3} с.

Фосфоресценція – більш тривале світіння ($\tau = 10^{-3} \div 10^{-2}$ с), яке триває після відключення джерела збудження. Об'єкт при цьому може акумулювати світлову енергію й витратити її протягом тривалого часу. Насправді флуоресценція й фосфоресценція відрізняються друг від друга не тільки тривалістю світіння. Більш глибока відмінність полягає в тому, що при цих процесах випуск квантів світла походить із різних енергетичних рівнів збудженої молекули.

У теорії люмінесцентного аналізу важливе місце приділяється таким поняттям, як спектри поглинання й люмінесценції досліджуваних речовин. Типовий вигляд цих спектрів, тобто залежностей інтенсивності світла, що

поглинається або випускається, від довжини світлової хвилі для складних органічних молекул показаний на рис. 5.1.

За звичайних умов всі молекули перебувають у незбудженому стані (рівень S_0). Після поглинання кванта світла молекула переходить у збуджений стан (на S_1^* або S_2^* – рівні). Стан молекули з двома неспареними електронами, спини яких антипаралельні, називають синглетним. Випромінювання світла, пов'язане з електронним переходом $S_1^* \rightarrow S_0$, – це флуоресценція. Якщо спини електронів, що належать збудженим молекулам, паралельні, то кажуть, що молекула перебуває в триплетному стані (Т-Рівень). Випромінювання за схемою $T \rightarrow S_0$ – це фосфоресценція. Як видно з рис. 5.1, спектри фосфоресценції знаходяться у більш довгохвильовій області, ніж спектри флуоресценції. Одна з основних закономірностей люмінесценції полягає в тому, що її спектр, тобто його форма і положення не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла. Згідно правила Стокса–Ломмеля, максимум спектру випромінювання речовини завжди зсунутий по відношенню до максимуму його спектру поглинання в область більших довжин хвиль.

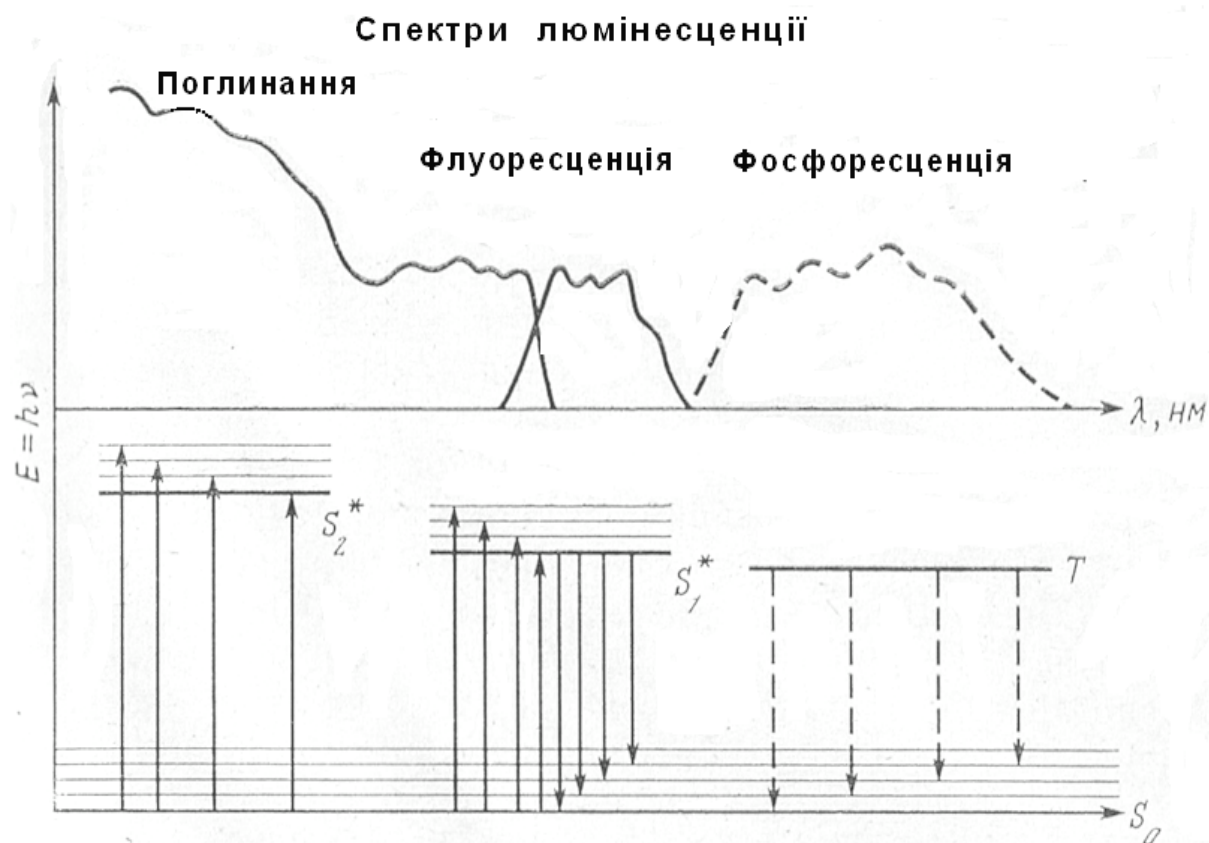


Рисунок 5.1 – Схема енергетичних рівнів (внизу) та вигляд спектрів поглинання, флуоресценції і фосфоресценції (зверху) органічних молекул

На основі цих явищ були розроблені люмінесцентний та флуоресцентний методи дослідження речовин.

Речовини, що світяться при збудженні, називаються люмінофорами. Проводити люмінесцентний аналіз тим легше, чим інтенсивніше світіння люмінофора. Іноді для люмінесцентного аналізу потрібні дуже яскраві

люмінофори, які додатково вводять у досліджуваний об'єкт. Крім інтенсивності світіння, до люмінофорів звичайно пред'являють і інші вимоги, необхідні для їхнього успішного застосування на практиці. Це може бути й певний колір світіння, розчинність у різних середовищах, світло- і термостійкість, хімічна активність або, навпаки, інертність і т.д.

Є люмінофори здатні поглинати УФ-випромінювання та випускати світлові промені з більш довгою хвилею, тобто світитися характерним для них світлом (зеленим, жовтим тощо). Для збудження люмінесценції тих речовин, що поглинають в ультрафіолетовій частині спектра, застосовують спеціальні газорозрядні лампи: ртутно-кварцові, водневі або дейтерієві, які випускають основну частину світлової потужності в цьому діапазоні спектра. Для збудження речовин, які поглинають видимі світлові хвилі, застосовують оптичні лампи накалювання з малогабаритними спіралями.

Якісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на виникненні світлових хвиль різних кольорів, залежно від хімічної природи опроміненої речовини-люмінофора, тобто застосовується сам факт люмінесценції досліджуваної речовини. Цей ефект можна спостерігати візуально або за допомогою простих портативних приладів – люміноскопів та люмінометрів. Виділення з повного світлового потоку випромінювання певної спектральної ділянки, яка добре поглинається досліджуваною сполукою, досягається застосуванням у люміноскопах оптичних фільтрів. Найбільш селективними є інтерференційні фільтри, які можуть пропускати смуги всього у 10 нм ширини.

Кількісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на вимірюванні інтенсивності люмінесценції речовин-люмінофорів за допомогою флуорометрів або шляхом реєстрації спектрів люмінесценції спеціальними спектрографами. Під час аналізу багатокомпонентних харчових продуктів визначенню звичайно передують операції по виділенню та очищенню досліджуваної речовини або маскуванню домішок спеціальними реагентами. При цьому встановлюється залежність між інтенсивністю люмінесцентного світіння й концентрацією речовини-люмінофора. При малих концентраціях речовини в розчині інтенсивність люмінесценції пропорційна його вмісту. При значних концентраціях речовини ця пропорційність порушується.

Тому попередньо встановлюють таку залежність для серії стандартних розчинів із заздалегідь відомою кількістю досліджуваної речовини. За даними, отриманим при вимірюванні серії стандартних розчинів, будують калібрувальний графік, що характеризує залежність інтенсивності люмінесцентного випромінювання аналізованого розчину від концентрації в ньому речовини-люмінофора. У більш точних методиках кількісного люмінесцентного аналізу користуються не заздалегідь складеним каліброваним графіком, а визначеною під час аналізу інтенсивністю люмінесценції стандартного (еталонного) розчину. Порівнюючи інтенсивність люмінесценції розчину невідомої концентрації з еталонними розчинами розраховують вміст речовини у досліджуваній пробі. Тому при здійсненні вимірювань

інтенсивності люмінесценції дуже важливо створити ідентичні умови для досліджуваного і стандартного розчинів.

Широке застосування в аналітичній хімії знайшли люмінесцентні індикатори, які змінюють під час титрування в точці еквівалентності колір або інтенсивність світіння розчину, що титрують.

Люмінесцентні методи підрозділяють на дві групи:

– методи, що ґрунтуються на спостереженні власної люмінесценції аналізованої речовини (сортовий аналіз);

– методи, що ґрунтуються на фіксації виникнення люмінесценції під час взаємодії аналізованої речовини з реактивами (флуоресцентний аналіз).

Між обома групами нема різкої межі, так як флуоресцентний аналіз при застосуванні його як експрес-методу здатен переходити у сортовий й навпаки.

Із різних типів люмінесценції дуже важливе значення має флуоресценція. Метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності флуоресценції, називається флуорометрією. Метод відрізняється дуже високою селективністю, оскільки флуоресціює незначне число речовин. Тому його застосовують при роботі у багатокомпонентних системах, де флуоресціює лише одна речовина або існує область спектра, де вона переважно флуоресціює. Люмінесцентний метод контролю якості продуктів харчування порівняно з іншими абсорбційними методами має низку переваг. Чутливість методу надзвичайно висока. Він дозволяє виявляти в розчинах 10^{-10} г люмінофора в 1 г досліджуваної речовини і набагато перевищує чутливість інших абсорбційних методів. Люмінесцентний аналіз дозволяє відрізнити чисту речовину від забрудненої при дуже незначній кількості домішок (до 1...2 %). Метод дозволяє виявляти псування продуктів харчування на ранніх стадіях, коли воно ще не вловима органолептичними методами.

Застосовність люмінесцентного аналізу дуже широка. Так, у продовольчій сировині, в плодах і овочах цим методом визначають низку пестицидів, які проявляють первинну флуоресценцію, наприклад варфалін, потозон, індолиноцтову кислоту, нафтилацетат та ін.

Люмінесцентний аналіз застосовують навіть тоді, коли досліджувана сполука не люмінесціює. Для цього необхідно лише підшукати реактив, який, взаємодіючи з цією сполукою, утворює продукти, здатні люмінесціювати. Прикладом може бути флуориметричний метод визначення вмісту вітаміну С у харчових продуктах, який базується на взаємодії дегідроаскорбінової кислоти з о-фенілендіаміном з утворенням флуоресціюючої сполуки, інтенсивність флуоресценції якої пропорційна концентрації вітаміну С в розчині. Значне число пестицидів, що не флуоресціюють, а саме ДДТ, метоксихлор, альдрін, хлордан, гептахлор та інші легко переводяться хімічним шляхом у флуоресцентні сполуки.

Таким чином люмінесцентні методи можуть застосовуватися для визначення практично будь-якого елемента, багатьох органічних, біологічно-активних та інших речовин. Крім того, люмінесцентний аналіз повністю відповідає вимогам експрес-методу.

5.2. Технічні характеристики приладів для люмінесцентного аналізу

Прилади, що призначені для спостереження кольору та відтінків люмінесценції та визначення її інтенсивності, називають люміноскопами, люменометрами та флуорометрами. Використання цих приладів для аналізу ґрунтується на властивості багатьох органічних сполук світитися в ультрафіолетових променях характерним випромінюванням, яке достатньо точно ідентифікує досліджувану речовину.

5.2.1. Люміноскопи

За допомогою люміноскопів можна ідентифікувати речовини-люмінофори, а також вимірювати їх концентрацію. Останнє звичайно здійснюють шляхом порівняння інтенсивності випромінювання досліджуваних об'єктів з випромінюванням зразків з відомою концентрацією люмінофору.

У найпростішому виконанні люміноскоп являє собою закриту від зовнішнього світла камеру, в якій розташовані:

- джерело УФ-випромінювання, наприклад, ртутно-кварцова лампа;
- лоток, кювета, пробірка або чашка Петрі для досліджуваних зразків;
- світлофільтр, який не повинен змінювати видимі кольори люмінесценції і пропускати відбиті від зразка УФ-промені, шкідливі для очей;
- окуляр для спостереження.

Люміноскопу може комплектуватися фото- або відеокамерою для документування зображення.

Найбільш поширеними на цей час марками люміноскопів є «Оріон», «Філін» і «Експерт». Вони мають приблизно однакові технічні характеристики і конструкцію. Для збудження люмінесценції використовують ультрафіолетові промені з робочою довжиною хвилі – 360...365 нм. Максимальна висота досліджуваних зразків становить – 80...85 мм. На рис. 5.2 наведено зовнішній вигляд вищеназваних люміноскопів.



а



б



в

Рисунок 5.2 – Зовнішній вигляд люміноскопів: *а* – «Філін»;
б – «Експерт»; *в* – «Оріон»

виділення необхідних ділянок спектра збуджуючого випромінювання. Для цього застосовують чорні стекла, що розрізняються за ділянками пропускання УФ-променів різної довжини. Під впливом збудливого випромінювання об'єкт флуоресцює, причому інтенсивність флуоресценції залежить від концентрації в ньому досліджуваної речовини. Потік флуоресценції проходить через

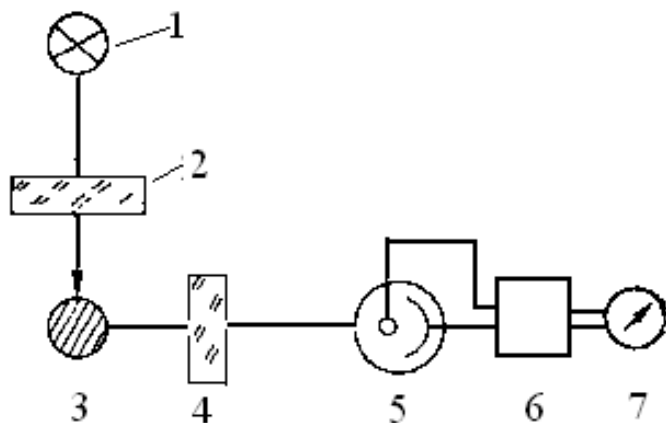


Рисунок 5.4 – Принципова схема флуорометра: 1 – джерело УФ-випромінювання; 2 – первинний світлофільтр; 3 – кювета з пробою; 4 – вторинний світлофільтр; 5 – фотоелемент; 6 – електронний підсилювач; 7 – мікроамперметр

діафрагму й вторинний світлофільтр – 4 і попадає на фотоелемент – 5. Вторинні світлофільтри встановлюють після об'єкту. Вони призначені для поглинання УФ-променів і пропускання світла флуоресценції. Світлофільтри вибирають залежно від оптичних характеристик досліджуваних речовин: спектрів їх збудження і флуоресценції. Реєстрацію інтенсивності випромінювання здійснюють фотоелектричним методом. Фотоелемент перетворює енергію флуоресценції в електричний сигнал, що надходить на вхід підсилювача – 6, після чого реєструється стрілочним або цифровим мікроамперметром – 7.

Флуорометр «ЕФМА», зовнішній вигляд якого надано на рис. 5.5, призначений для кількісного визначення речовин-люмінофорів в рідкому середовищі. Особливістю його конструкції є те, що сигнал з виходу



Рисунок 5.5 – Флуорометр «ЕФМА»

підсилювача подається на аналогово-цифровий перетворювач, що показує результат вимірювань у відсотках. Тобто одержаний результат являє собою процентне співвідношення інтенсивності флуоресценції аналізованого і стандартного розчинів і, відповідно, співвідношення концентрацій в них досліджуваної речовини-люмінофора.

Час встановлення робочого режиму флуорометру «ЕФМА» становить 10...15 хв. Час вимірювання становить не більше 3 секунд. Об'єм досліджуваної проби – 8...10 мл. Довжини застосованих хвиль випромінювання – 365 і 455 нм.

Фільтровий флуорометр «ФЛЮОРАТ-02-2М та лабораторний фільтровий мікропроцесорний флуорометр-абсорбціометр «КВАНТ-9» використовують при дослідженні об'єктів, для яких попередньо встановлені спектральні характеристики люмінесценції. Джерелом світла в них служить імпульсна ксенонова лампа, яка забезпечує достатні світлові потоки в усьому спектральному діапазоні оптичних методів: від жорсткого ультрафіолету до червоної границі видимого світла. Спектральний діапазон збудження становить 280...750 нм. Абсолютна погрішність вимірювань не перевищує 1,0%.

Флуорометри «ФЛЮОРАТ-02» і «КВАНТ-9», зовнішній вигляд яких надано на рис. 5.6, застосовуються для експрес-аналізу природної води водойм та водотоків на вміст полютантів (забруднювачів). Вони дозволяють визначати наявність в харчовій продукції токсичних поліциклических ароматичних вуглеводнів, таких як бензантрацен, бензапірен, нафталін та ін., які мають яскраво виражені канцерогенні, мутагенні і тератогенні властивості. Для вказаних флуорометрів розроблені методики аналізу вітамінів В₁, В₂, С. Наприклад, методика визначення вмісту вітаміну В₁ ґрунтується на його окисненні калій гексаціанофератом(III) в результаті чого утворюється тіохром – речовина, для якої характерною є специфічна світло-блакитна флуоресценція.



а



б

**Рисунок 5.6 – Фільтрові флуорометри: *а* – «ФЛЮОРАТ-02»;
б – флуорометр-абсорбціометр «КВАНТ-9»**

5.2.3. Люмінометри

Люмінометри, як правило, застосовують для визначення безпеки харчової продукції мікробіологічними методами аналізу. Одним з найбільш простих і доступних приладів є люмінометр «ЛЮМ-1», зовнішній вигляд якого наведено на рис. 5.7. Люмінометр «ЛЮМ-1» – високочутливий прилад для реєстрації біоломінесценції у видимій області спектра – слабкого оптичного світіння, що виникає у живих організмах під час перебігу біохімічних реакцій. Завдяки простоті реєстрації світіння та існуванню низки селективних біохімічних систем, за допомогою яких можна здійснювати контроль бактеріальної зараженості продовольчої сировини, харчових продуктів, води, технологічного

обладнання, біоломінесценція все ширше використовується в медицині, санітарії та промисловості. Мікробне забруднення об'єктів визначається за концентрацією аденозин-5-трифосфату (АТФ), який міститься в усіх живих клітинах мікроорганізмів. Концентрація АТФ у зразках пропорційна вмісту в життєздатних клітин, тобто мікробному забрудненню зразків.

Чутливість виявлення АТФ сягає $5,5 \cdot 10^{-13} M$, а межа виявлення – 0,005 пикомоль/мл. Люмінометр ЛЮМ-1 може бути застосовним для реєстрації інтенсивності люмінесценції у будь-яких хімічних або біохімічних процесах. Розрахунок концентрації досліджуваної речовини при цьому здійснюється по калібрувальному графіку.



Рисунок 5.7 – Люмінометр «ЛЮМ-1»

Конструктивно люмінометр складається із світлоізовованого кюветного відділення і системи реєстрації, розміщених у єдиному корпусі. У кюветному відділенні знаходиться фотоелектронний підсилювач (ФЕП), що працює в режимі рахунку фотонів, та механічний привід, який забезпечує фіксацію досліджуваного зразка перед вікном ФЕП та вільний доступ до зразка. Прилад може працювати у варіанті автономного живлення: його працездатність зберігається при зміні напруги ві 5 до 9 В.

На сьогоднішній день люмінометр «ЛЮМ-1» широко застосовують в таких галузях, як молокопереробна промисловість – для визначення чистоти молокопроводів, молочних цистерн, теплообмінного обладнання, резервуарів, а також для моніторингу гігієнічного стану технологічного устаткування (сирних ванн та ін.); пивобезалкогольна промисловість – для контролю чистоти технологічного устаткування (бродильних резервуарів, танків, купажних ємностей, фільтрів, сепараторів, теплообмінників, пастеризаторів, розливних автоматів, кегів тощо); м'ясопереробна промисловість – для контролю чистоти технологічного обладнання, обробних столів, тари, пакувального матеріалу, ліній фасування й ін.; сільське господарство – для оцінки якості води при випаюванні тварин і птахів та визначення чистоти устаткування в інкубаторіях.

Технічні характеристики люменометрів інших типів, зокрема люмінометрів SystemSURE Plus і приклади застосування люмінесцентного аналізу для експрес-визначень мікробного забруднення харчової продукції та технологічного обладнання наведені у IX розділі даного посібника.

5.3. Контроль якості харчових продуктів люмінесцентними експрес-методами

Люмінесцентний аналіз знаходить все більш широке застосування в практиці експертизи природної і питної води, продовольчої сировини та харчових продуктів. Білки, жири та вуглеводи дають люмінесцентне світіння певних характерних відтінків залежно від їх природи, складу, фізико-хімічних властивостей. Це дозволяє встановити природу і вміст поживних речовин у зразках харчових продуктів.

Але, головним чином люмінесцентні методи аналізу використовуються як тестові експрес-методи, оскільки вони не вимагають кількісних вимірювань і пов'язаних з ними ускладнень. До цієї групи методів відносять люмінесцентний видовий і сортовий аналіз, за допомогою якого по кольору та яскравості світіння встановлюють вид і сорт харчових продуктів, а також люмінесцентну діагностику, яка полягає у виявленні початкових ознак псування харчових продуктів, наявності таких домішок, як сліди хімічних консервантів, лікарських речовин, антиоксидантів, смакових й ароматичних добавок, пестицидів, харчових барвників, а також різноманітних забруднень тощо. Так, флуоресцентні методи незамінні для виявлення і кількісного визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Визначення бензапірену та інших канцерогенних поліциклічних вуглеводнів проводять аналізуючи тонку структуру спектра флуоресценції за низьких температур.

Широко застосовують люмінесцентні методи під час визначення вітамінів у харчових продуктах. Так, вітамін В₁ (тіамін або аневрин) не має власної (первинної) флуоресценції, однак у лужному середовищі він легко окиснюється з утворенням тіохрому, розчини якого в лужному середовищі флуоресціюють синім кольором з максимумом довжин хвиль 460...470 нм. Вітамін В₂ присутній у харчових продуктах у чотирьох формах: у вигляді вільного рибофлавіну, мононуклеотиду і флавінаду – ніндинуклеотиду рибофлавіну, а також міцно зв'язаного з білком нуклеотиду. Нейтральні водні або спиртові розчини вільного рибофлавіну і його мононуклеотиду флуоресціюють жовто-зеленим кольором, смуга флуоресценції перебуває в області довжин хвиль 513...613 нм із максимумом при 565 нм.

При дослідженні якості природної і питної води було встановлено, що люмінесцентне світіння природної води зумовлене органічними речовинами, що містяться в ній, а також мікроорганізмами, що живуть у воді, водоростями та залишками водяних рослин. Для питної води водопроводів і артезіанських свердловин характерна слабо-фіолетова люмінесценція, дистильована вода практично не світиться. Синюваті відтінки світіння характерні для зразків води з різним ступенем забруднення. Вода з високим рівнем забруднення світиться жовто-зеленим кольором.

Дуже часто люмінесцентний аналіз застосовують при дослідженнях зразків харчової продукції з метою встановлення фактів їх псування та фальсифікації. Люмінесцентний експрес-метод аналізу дозволяє дуже швидко зробити висновки про якість продуктів, попереджуючи можливі випадки

харчових отруєнь, оскільки колір і інтенсивність власної люмінесценції харчових продуктів змінюються у процесі їх зберігання й погіршення якості. При цьому слід приймати до уваги, що на характер світіння сильно впливають випадкові домішки та продукти життєдіяльності будь-яких мікроорганізмів. Незважаючи на деяку нестабільність результатів люмінесцентних методів аналізу, їх перспективність під час експрес-оцінки якості харчової продукції не викликає сумніву.

Таблиця 5.1 – Показники якості харчової продукції, що визначаються люмінесцентними методами

Харчові продукти	Існуючі методики люмінесцентного аналізу
М'ясо і м'ясні продукти	Визначення видової належності і свіжості, виявлення фактів фальсифікації рубленого м'яса субпродуктами
Олії та жири	Перевірка чистоти рослинних олій, виявлення фальсифікації вершкового масла маргарином та жирами
Риба	Визначення якості свіжої та соленої риби
Молоко та молочні продукти	Оцінка якості молока й сиру, їх бактеріальної забрудненості
Плоди та овочі	Визначення захворювань й ушкоджень, виявлення підморожених овочів, оцінка свіжості плодів
Соки і вина	Виявлення фактів фальсифікації червоних виноградних вин плодово-ягідними
Борошно і зерно	Оцінка якості й визначення видової належності борошна й зерна

При масштабному зростанні імпорту продовольства та збільшенні кількості дрібних вітчизняних виробників харчової та сільськогосподарської продукції такі прості й достатньо точні методи набувають особливої актуальності. У табл. 5.1 вказані задачі, які дозволяє розв'язувати люмінесцентний аналіз під час контролю якості харчової продукції і визначенні можливої небезпеки її зразків.

5.3.1. Аналіз м'яса і м'ясних виробів, жирів та олій

Аналіз м'яса і м'ясних виробів. Кожен вид м'яса має специфічну люмінесценцію. Для визначення видової належності шматочки м'яса з розмірами зрізів приблизно 6×6 см поміщають у чашку Петрі, встановлюють в освітлювальну камеру люміноскопу й спостерігають явище люмінесценції. Для визначення виду м'яса користуються табл. 5.2.

Люмінесценція м'ясних продуктів змінюється також залежно від ступеня свіжості м'яса. На початковій стадії псування м'яса на загальному фоні люмінесцентного світіння продуктів з'являються специфічні світні точки. Ще

більш характерні зміни у світінні м'яса різної свіжості спостерігають під час люмінесценції м'ясних екстрактів.

Таблиця 5.2 – Показники люмінесценції для визначення видової приналежності м'яса

Вид м'яса	Колір люмінесценції
Яловичина	Темно-червоний або червонувато-фіолетовий
Баранина	Темно-коричневий
Свинина	Рожевий з коричневим відтінком
Телятина	Світло-коричневий
Конина	Темно-коричневий з іржавим відтінком
Кістки, сухожилля, хрящі	Світло-блакитний
Жирові тканини	Світло-жовтий

Виготовляють екстракти за простою технологією. Зразок м'яса масою 10 г ретельно подрібнюють, поміщають у конічну колбу й заливають 50 мл дистильованої води. Вміст колби настоюють протягом 10 хвилин, періодично збовтуючи, після чого фільтрують через зволожений паперовий фільтр. Фільтрат в чашці Петрі переносять до освітлювальної камери люміноскопу і спостерігають його люмінесценцію. Для визначення свіжості м'яса користуються табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Показники люмінесценції яловичини та м'ясного екстракту залежно від ступеня свіжості

Ступінь свіжості	Колір люмінесценції	
	М'язова тканина	М'ясний екстракт
Свіже	Бархатистий, темно-червоний	Жовто-зелений
З початковими ознаками псування	Тьмянний фон світіння з одиничними світними крапками	Зелено-блакитний
Несвіже	Тьмянний, бордовий, нерівномірний, з безліччю світних крапок й зелених плям	Блакитний

Аналіз складу рубаного м'яса ґрунтується на властивості ліверу, доданого до фаршу, давати специфічне люмінесцентне світіння. Нижче у табл. 5.4 наведені порівняльні дані аналізів рубаного м'яса (котлет) без добавок субпродуктів та м'ясного фаршу, що містить 50% ліверу.

Аналізуючи наведені вище факти, можна зробити такі висновки.

Застосування люмінесценції для санітарної оцінки якості м'яса обмежене мінливістю характеру світіння. Як правило, м'язові тканини свіжого парного м'яса не люмінесціюють, а з'єднувальні тканини мають світло-блакитне

світіння. Під час зберігання зіпсовані ділянки поверхні м'яса, що раніше не люмінесцювали, здобувають світіння, яке пов'язане з діяльністю бактерій і окисно-ферментативними процесами. Об'єктивним показником непридатності м'яса до вживання служить поява червоної люмінесценції, характерної для порфіринів – продуктів розпаду гемоглобіну та інших аналогічних їм речовин. Виникнення під час зберігання на поверхні м'яса світних плям різного кольору пов'язане із присутністю мікроорганізмів, цвілій та грибів.

Таблиця 5.4 – Люмінесценція м'ясного фаршу з добавками субпродуктів

Вид виробу	Люмінесцентне світіння
Котлети без субпродуктів	Інтенсивно-сіре, однотонне
Котлети з додаванням печінки	Зелено-жовте, болотне, різнотонне
Котлети з додаванням вимені	Світло-сіре, різнотонне
Котлети з додаванням серця	Інтенсивно-червоне з коричневими включеннями

Аналіз жирів та олій. Традиційні методи дослідження якості олій та жирів ґрунтуються на визначенні їх фізико-хімічних показників (точки плавлення, питомої ваги, показників заломлення, числа омилення тощо). Більшість з них, як правило, трудомісткі й вимагають застосування різних реактивів. Крім того, для встановлення деяких показників якості необхідна наявність досить великої кількості жиру, яку іноді важко одержати, наприклад, при дослідженні гарнів або кремів. Здатність більшості видів олій та жирів до люмінесценції дає можливість здійснювати експрес-аналізи їх якості і складу. У табл. 5.5 наведені показники характерної люмінесценції деяких видів жирів.

Таблиця 5.5– Показники люмінесценції для визначення жирів

Вид жиру	Колір люмінесценції
Масло вершкове	Від блідо- до яскраво-жовтого
Маргарин вершковий	Світло-блакитний
Маргарин столовий	Блакитнувато-сірий
Кулінарний жир «Український»	Інтенсивно блакитний

Власна люмінесценція тваринних жирів не дає однозначної інформації про ступінь їх свіжості. Тим більше, що пряжені тваринні жири – яловичий, свинячий, баранячий взагалі не флуоресцюють.

У свій час німецький дослідник Шенберг розробив простий і вельми перспективний метод встановлення свіжості жиру. Пробу жиру обробляють ~0,1%-ним розчином люмінесцентного барвника – «Конго червоного», і залежно від ступеня свіжості жиру спостерігають зміни в характері світіння його зразка. На жаль, цей метод не одержав ще належного визнання у фахівців-практиків.

Люмінесцентний аналіз прекрасно зарекомендував себе під час виявлення домішок і забруднень у вершковому маслі і рослинних оліях. Так, за допомоги люмінесцентного аналізу можна легко установлювати ступінь окиснення харчових жирів. Даним методом вдається відрізнити чисте коров'яче масло від масла з домішками маргарину вище 5%, оскільки коров'яче масло має канарко-жовтий колір флуоресценції, а маргарин – блакитний. Ця ознака дозволяє визначити домішки маргарину і в тваринних жирах.

Люмінесцентний аналіз рослинних олій здійснюється за такою методикою. Пробу олії об'ємом 10 мл наливають у пробірку зі скла, яке не здатне до люмінесценції, і поміщають в освітлювальну камеру люміноскопу. Колір люмінесценції можна спостерігати у відбитому світлі або в світлі, що пройшло через зразок. Натуральні рослинні олії мають специфічну люмінесценцію: соняшникова олія дає слабку люмінесценцію блакитнувато-жовтого кольору з жовто-зеленим відтінком, льняна – блідо-блакитного кольору, маслинова і макова – ясного синього кольору.

Забруднення, що найчастіше зустрічаються у рослинних оліях – це мінеральні масла. Звичайно їх міститься в оліях не дуже багато – до 1...2 %, але це саме той випадок, коли ложка дьогтю здатна зіпсувати бочку меду. На щастя мінеральні масла легко виявляються навіть у малих концентраціях завдяки своєму характерному світінню. Мінеральні масла (вазелинове, трансформаторне, машинне, автол) дають яскраво-блакитну люмінесценцію, тому домішки таких масел до рослинних олій або тваринних жирів змінюють колір люмінесценції з жовто-зеленого на блакитний.

5.3.2. Аналіз риби і рибних продуктів

Найбільше число праць, в яких люмінесцентним методом вивчалася відповідність харчових продуктів вимогам санітарії, присвячене рибі й виробам з неї. Фахівці виявили, що люмінесцентний метод дозволяє виявляти факти псування риби на таких ранніх стадіях, коли вона ще не вловима органолептичними методами.

У свіжій парної риби зябра ніколи не люмінесціюють і в люміноскопі виглядають темними. Поверхня тіла також практично не люмінесціює: спостерігається дуже слабе сіре світіння з фіолетовим відтінком, при чому пігментовані ділянки шкіри мають темно-фіолетовий колір. М'язи на розрізі люмінесціюють тьмяним сіро-фіолетовим або зеленувато-синім кольором. Кров у судинах має темно-коричневе світіння.

У порченої риби спостерігається інтенсивна люмінесценція, появу якої вчені пов'язують з розвитком у рибі здатних до люмінесценції мікроорганізмів.

Лежана, але припустима в їжу риба, люмінесціює інтенсивним білим кольором із блакитнуватим відтінком. Світіння такої риби нагадує колір снігу в сонячних променях. У риби, що має ознаки початкового псування, на свіжому розрізі м'язів з'являється яскраве суцільне світіння канаркового кольору. У явно зіпсованої риби зябра люмінесціюють яскраво-червоним кольором, на м'язах з'являються яскраво-жовтогарячі плями. При подальшому псуванні у

кістках спостерігаються яскраво-червоні плями, що палають, як вогонь. Спиртова витяжка з м'язів свіжої риби люмінесціє блідо-голубим кольором з жовтуватим відтінком; у міру збільшення ступеню псування риби колір люмінесценції стає яскраво-жовтим.

Існує можливість для кількісного оцінювання ступеня свіжості риби шляхом фотоелектричних вимірювань інтенсивності люмінесценції за допомоги флуорометрів. Сила струму, що викає в ланцюгу фотоелемента, пропорційна світловому потоку люмінесценції, який падає на фотоелемент (рис. 5.4). Попереднє калібрування шкали приладу дозволяє вимірювати інтенсивність люмінесценції без використання еталонів. Люмінесцентні параметри свіжості риби досліджуються в області довжин хвиль 360...365 нм. Відповідно цим параметрам рибу поділяють на два типи. До I-го типу відносять види риб зі слабкими люмінесцентними властивостями, а саме короп, судак, щука, тріска, окунь; до II-го типу – види риб з яскраво вираженою люмінесценцією, наприклад палтус. Нижче наведені значення інтенсивності люмінесценції і критерії свіжості риби обох типів.

Ступінь свіжості риби, $I_{\text{фото}}$, мкА:

	1-й тип	2-й тип
Свіжа	15...50	50...70
Сумнівна свіжість	60...80	120...140
Несвіжа	100...180	160...200

Такий удосконалений люмінесцентний метод дозволяє здійснювати експрес-аналіз безпосередньо на поверхні тушок і може бути використаний під час сортування риби за її якістю.

Варена або смажена риба дає теж саме забарвлення, що й сира; лише зябра на відміну від сирової риби люмінесціують яскравим темно-червоним кольором з бархатистим відтінком.

Поверхневі покриви доброякісних солоних оселедців люмінесціують фіолетовим кольором, в оселедців сумнівної свіжості на поверхні тіла з'являються плями, які люмінесціують білим і жовтим кольором. Несвіжі оселедці люмінесціують блакитнуватозеленим кольором. Водні екстракти з доброякісних оселедців люмінесціують світло-блакитним кольором інтенсивність якого збільшується по мірі їх псування.

Аналізуючи наведені вище факти можна зробити такі висновки:

- свіжа риба практично не люмінесціє;
- на ранній стадії псування поверхня риби майорить блакитним світлом;
- поява жовтої й червоної люмінесценції вказує на значну ступінь розкладання риби;
- після кулінарної обробки вироби з риби зберігають характер світіння сирого продукту.

5.3.3. Аналіз молока і молочних продуктів

Люмінесцентний метод може бути успішно використаний при експертизі молока й молочних продуктів, а саме визначенні наявності домішок

у молоці (соди, води тощо), вмісту в ньому жиру і білків, а також бактеріальну обнаслідність молока й молочних продуктів. Так, білки молока мають власну флуоресценцією в УФ-області спектра. Інтенсивність люмінесценції на максимумі довжин хвиль у 340...350 нм прямо пропорційна концентрації білків у молоці.

При визначенні домішок води у молоці його пробу об'ємом 10 мл наливають у чашку Петрі, виготовлену з скла, що не здатне до люмінесценції, та поміщають в освітлювальну камеру. Свіже коров'яче й козяче молоко люмінесціює інтенсивним жовтим кольором, іноді з коричневим відтінком. Зміна кислотності молока призводить до послаблення люмінесценції. Натуральне свіже молоко люмінесціює темно-жовтим кольором кип'ячене – ясно-жовтим кольором. Молоко з 15%-м додаванням води має такий же відтінок світіння, що й кип'ячене, тобто ясно-жовтий. По відтінкам люмінесценції при порівнянні досліджуваної проби молока з натуральним молоком визначають домішки води до молока.

Домішки соди в молоці змінюють колір його люмінесценції. Звичайний для незбираного молока жовтий колір люмінесценції також стає світлим, причому послаблення інтенсивності кольору залежить від кількості доданої соди.

У сиру, приготовленого по традиційній технології, люмінесценція має жовтуватий колір. У сиру, приготовленого зі знятого молока в бляшаному посуді, під час аналізу спостерігається синьо-фіолетове мерехтіння. При бактеріальному забрудненні сирів у люміноскопії спостерігають світні цяточки та різнобарвні плями.

Люмінесцентний метод придатний також для контролю над дозріванням сирів. Недоспій сир люмінесціює матово-жовтим кольором. У міру дозрівання сиру світіння набуває синюватого відтінку, а в дозрілих сирів відтінок стає майже фіолетовим. Цвілеві грибки в сирі легко визначити по яскравій люмінесценції, яка може мати різні кольори й конфігурацію.

5.3.4. Аналіз овочів, плодів, фруктових соків і вин

Аналіз овочів. За допомогою люмінесцентного методу можна легко виявляти ознаки захворювання та ушкодження овочів (цибулі, часнику, моркви, буряка, брукви й ін.). Так, у здорової ріпчастої цибулі на поперечному зрізі тканина люмінесціює однорідним фіолетовим кольором, денце – однорідним блідо-синім кольором. Частина денця, ураженого сірою гнилизною, на поперечному зрізі люмінесціює жовтувато-білим кольором, іноді із синюватим або коричневим відтінком.

Удосконалені люмінесцентні методи дозволяють виявляти початок гниття огірків, бобів, білої і червоної капусти на такій ранній стадії, коли воно не вловиме іншими методами. Ці методи використовують при відбракуванні ушкоджених овочів у процесах виготовлення овочевих консервів, при цьому брак консервів знижується, як мінімум вдвічі.

Щоб визначити захворювання картоплі, необхідно чітко уявляти люмінесценцію здорової та неушкодженої бульби. Люмінесцентний аналіз картоплі здійснюють за такою методикою. З партії картоплі відбирають середню пробу згідно правилам, встановленим стандартом. Для визначення факту захворювання беруть 50 бульб. Кожну бульбу розрізають на 4 частини або злегка підрізують в 4 місцях, іноді зачищають шкірочку. Після чого бульби по черзі поміщають до камери люміноскопу і спостерігають люмінесценцію. У табл. 5.6 наведено колір люмінесценції деяких сортів картоплі.

Колір люмінесценції картоплі, яка незначною мірою уражена фітофторою, різко відрізняється від кольору здорової бульби: він яскраво-блакитний. Якщо інтенсивність поразки фітофторою середня, тобто на розрізі при ретельному огляді видно коричневі прошарки, люмінесценція стає більш інтенсивною. При сильній поразці бульби в потоці УФ-променів замість коричневих плям видні плями чорного кольору, а тканина, що прилягає до цих плям, люмінесціює яскраво-блакитним кольором. При денному світлі така тканина не відрізняється від здорової. Бульби картоплі, уражені фітофторою, що піддали варці, також люмінесціюють.

Підморожена картопля при зовнішньому огляді може не мати поверхневих розм'якшень. У той же час розрізана на частини або підтята у різних місцях бульба має характерну люмінесценцію, яка різко виділяється на тлі її здорової частини. Колір люмінесценції на зрізаних частинах мороженої бульби однорідний – білястий. Чим сильніше підморожена картопля, тем яскравіша її люмінесценція. Біляста люмінесценція, що не доходить до судинної частини бульби картоплі, – це найбільш типовий випадок її слабого підморожування.

Таблиця 5.6 – Показники люмінесценції деяких сортів картоплі

Сорт картоплі	Колір люмінесценції
Камераз	Яскраво-жовтий
Вольтман і Калев	Жовтий
Епрон	Мутно-жовтий
Лорх	Сіруватий
Рання Троянда	Ясно-коричневий
Кобблер і Берліхінген	Сірувато-коричневий
Кессельбренері	Жовто-коричневий з червоним відтінком
Білоруський 5780	Жовтий, краї бульби коричневі
Крохмалистий	Сіро-коричневий з жовтизною по краю

Аналіз цитрусових плодів. Розповсюдженим грибковим захворюванням цитрусових є блакитна або італійська цвіль. За допомогою люмінесцентного методу визначають початкову стадію захворювання. Здорові лимони й

апелсини люмінесціюють жовтим кольором з невеликим блакитнуватим відтінком. Початкові ступені ураження блакитною цвіллю, майже непомітні за звичайного освітлення, у потоці ультрафіолетових променів виявляються у вигляді темно-синіх або блакитних крапок. Мандарини здорові мають темно-помаранчеву з фіолетовим відтінком люмінесценцію. Поверхня мандаринів, уражених блакитною цвіллю, люмінесціює темно-синім кольором із блакитним ободком і досить широкою окантовкою яскраво-жовтого кольору. Підморожені мандарини мають блідо-блакитні світні плями на темно-помаранчевому фоні.

Аналіз фруктових соків та вин. Натуральний фруктовий сік в УФ-променях не люмінесціює. Сік люмінесціює різним за інтенсивністю кольором, якщо до нього домішують інші продукти. Так, напій, приготовлений на розаніліні, дає люмінесценцію брудно-блакитного кольору.

Білі виноградні вина дають білу люмінесценцію, червоні виноградні вина – темну, плодово-ягідні – коричнювато-каламутну. Характерною є люмінесценція сумішей плодово-ягідних і натуральних виноградних вин. Це дозволяє виявляти факти фальсифікації виноградних вин шляхом додання до них плодово-ягідних. Чим більше в суміші плодово-ягідного вина, тем інтенсивнішим при опроміненні буде фіолетове забарвлення.

Для визначення якості вина можна користуватися капілярним методом, який полягає в зануренні смужки фільтрувального паперу в рідину. При зануренні у виноградне вино нижня частина смужки до границі занурення в УФ-променях набуває рожево-жовтого кольору, який поступово переходить у матове синє забарвлення; верхня частина смужки – стає болотного, тобто жовто-сіро-зеленого, кольору. Смужка паперу, занурена в плодово-ягідне вино, має фіолетовий колір.

5.3.5. Аналіз борошна, яєць і грибів

Аналіз борошна. Явище люмінесценції використовують для оцінки якості і сортності борошна, визначення його походження (зернової культури). Пшеничне й житнє борошно дають синювату люмінесценцію, але житнє – більш світлий тон і сіруватий відтінок. Ячмінне борошно дає матово-білу люмінесценцію, картопляне – сіро-коричневу, горохове – рожеву, гречане – синювату, бобове – синювато-зелену, соєве – сяючу жовто-зелену.

Домішки ячмінного борошна до житнього або пшеничного можна розпізнати при його вмісті в борошні до 10%. За допомогою люмінесцентного методу можна визначити домішки млинцевого борошна до пшеничного. Для цього в порцелянову чашку насипають 5...10 г досліджуваного борошна, додають 3...5 мл дистильованої води і ретельно перемішують. Тісто тонким шаром розподіляють по стінках чашки, підсушують і поміщають у потік УФ-променів. У випадку наявності млинцевого борошна шар тіста люмінесціює яскравим блакитнувато-зеленим кольором.

Чим дрібніше борошно, тем інтенсивніше воно люмінесціює. Присутність у борошні ріжків визначають по появі фіолетового мерехтливого світіння. Часточки ріжків люмінесціюють темно-помаранчевим кольором. Люмінесценція багатого висівками борошна більш яскравіша порівняно з люмінесценцією борошна без висівків.

Аналіз яєць. Люмінесцентний метод дає можливість оцінювати якість яєць без розкриття їх шкарлупи. Справа в тому, що люмінесценція вмісту яєць поступово змінюється з червоної на блакитну залежно від терміну їх зберігання. Особливо корисний люмінесцентний аналіз при виявленні яєць, заражених бактеріями *Pseudomonas fluorescens*, які здатні світитися. Пігмент «піовердин», який виробляється під час розмноження даними бактеріями, люмінесцює настільки яскраво, що яєчна шкарлупа не перешкоджає спостереженню його світіння. Докладне дослідження поведінки цих бактерій показало, що їх колонії вже через 1...3 доби після зараження проникають у білок, який починає люмінесцювати. Люмінесценція білка починається, коли кількість бактерій збільшується до $10^7 \dots 10^9$ одиниць в одному грамі білку.

Аналіз грибів. Люмінесцентний аналіз застосовують для визначення отруйних, неїстівних та їстівних, грибів, а також якості маринадів останніх.

Дослідження сушених грибів. Верх капелюшка білого гриба люмінесцює сірувато-коричневим кольором, низ капелюшка – сіруватим, ніжка – коричнювато-сірим; капелюшок гриба-жовтяка – темно-коричневим. Верх капелюшка сушеного чорного гриба люмінесцює коричневим, низ – чорним кольором. У табл. 5.7 наведені показники люмінесценції деяких отруйних і неїстівних сушених грибів.

Таблиця 5.7 – Колір люмінесценції отруйних і неїстівних сушених грибів

Вид грибів	Колір люмінесценції
Бліда поганка	Бруднувато-жовтий
Червоний мухомор	Жовтуватий
Хибний опеньок	Яскраво-жовтий
Несправжній опеньок	Ясно-жовтий
Огнівка	Ясно-жовтий з лимонним відтінком, ніжки і пластинки білясті

Дослідження маринуваних грибів. Маринад, що являє собою водний розчин оцтової кислоти з кислотністю 0,7...1% й пряності, має люмінесценцію жовтувато-білого кольору.

Верх капелюшка білого гриба люмінесцює коричнювато-помаранчевим кольором, низ – білувато-помаранчевим, розріз – білим. Верх капелюшка красноголовця – неоднорідний, коричнюватий, низ – бежевий, ніжка – темно-коричнева. Капелюшок підберезника – коричнюватий. Верх капелюшка маслака – білувато-жовтий, низ – білувато-сірий. Моховик люмінесцює жовто-помаранчевим кольором, капелюшок опенька – коричневим, ніжка – жовтувато-білим. Капелюшок лисички – жовтувато-помаранчевим, розріз – коричнювато-сірий. Верх капелюшка солоного груздя – білувато-сірий, низ – білий з фіолетовим відтінком. У суміші маринуваних грибів грузді легко відрізнити за люмінесценцією білого кольору, лисички – помаранчевого кольору, опеньки – по коричневому кольору капелюшків.

Контрольні питання

1. Що являє собою люмінесценція, флуоресценція і фосфоресценція? Які речовини називаються люмінофорами?
2. На яких явищах ґрунтується люмінесцентний аналіз. Які переваги має люмінесцентний аналіз порівняно з іншими експрес-методами?
3. Як здійснюються люмінесцентний якісний і кількісний аналіз? Коротко наведіть техніку виконання таких аналізів.
4. Наведіть технічні характеристики відомих Вам марок люміноскопів. Які задачі вони дозволяють розв'язувати?
5. З яких основних вузлів складаються портативні флуориметри? Наведіть їх принципову оптичну схему.
6. Наведіть технічні характеристики флуориметрів «ЕФМА», «ФЛЮОРАТ-02» і «КВАНТ-9». Наявність яких токсичних компонентів вони дозволяють виявляти в харчовій продукції?
7. Наведіть загальні технічні характеристики люмінометру «ЛЮМ-1». В яких галузях харчової промисловості він застосовується і які задачі при цьому здатен виконувати?
8. Які задачі дозволяє розв'язувати люмінесцентні методи аналізу під час контролю якості і безпеки природної і питної води та харчових продуктів?
9. Які показники якості можна визначити люмінесцентними методами під час експертизи питної води, продовольчої сировини та харчових продуктів. Наведіть відповідні приклади.
10. Як здійснюється аналіз м'яса і м'ясних виробів люмінесцентними методами? Які показники якості та безпеки при цьому визначаються?
11. Як здійснюється аналіз жирів та олій люмінесцентними методами? Які показники якості та безпеки при цьому визначаються?
12. Як здійснюється аналіз риби і рибних продуктів люмінесцентними методами? Які показники якості та безпеки при цьому визначаються?
13. Як здійснюється аналіз молока і молочних продуктів люмінесцентними методами? Які показники якості та безпеки при цьому визначаються?
14. Як здійснюють люмінесцентний аналіз цитрусових плодів? Які показники якості при цьому визначаються?
15. Як здійснюють люмінесцентний аналіз фруктових соків і вин? Які показники якості при цьому визначаються?
16. Як здійснюють люмінесцентний аналіз овочів? Як можна визначити при цьому факти захворювання коренеплодів?
17. Як здійснюється аналіз борошна люмінесцентним методом? Які показники якості і безпеки при цьому визначаються?
18. Як здійснюється аналіз яєць люмінесцентним методом? Які показники якості та безпеки при цьому визначаються?
19. Як здійснюється аналіз сушених та маринованих грибів люмінесцентним методом? Як за кольором люмінесценції визначають отруйні та неїстівні гриби?

6. Потенціометричний метод аналізу

6.1. Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічними називаються процеси, що протікають в розчині під впливом електричного струму, або процеси, перебіг яких супроводжується виникненням електричного струму в зовнішньому ланцюгу.

Електрохімічні методи аналізу базуються на:

- електродних реакціях;
- на перенесення електрики через розчини електролітів.

В електрохімічних методах використовують залежність вимірюваних параметрів електрохімічних процесів від складу речовини, що визначається в досліджуваному розчині. Для визначення компонентів у пробах прямими або непрямими електрохімічними методами користуються вимірювальною схемою, що складається з електрохімічної комірки (електроди, які містяться у досліджуваному середовищі) і зовнішнього ланцюга (металеві провідники та вимірювальний пристрій).

Існує декілька систем класифікації електрохімічних методів аналізу за різними ознаками. За природою джерела електричної енергії в системі розрізняють дві групи методів:

- потенціометричні методи, в яких джерелом електричної енергії є сама електрохімічна система, що являє собою гальванічний елемент;
- методи із застосуванням зовнішнього джерела струму.

До останніх методів відносяться:

- кондуктометричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні електричної провідності розчинів;
- вольтамперометричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні величини струму, як функції концентрації розчину і прикладеної відомої різниці потенціалів;
- кулонометричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, яка пройшла через розчин, як функції його концентрації;
- електрогравіметричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні маси продукту електрохімічної реакції.

За способом застосування електрохімічні методи поділяють на прямі і непрямі. При здійсненні прямих методів вимірюється електрохімічний параметр, по величині якого знаходять вміст речовини в розчині. До непрямих методів відносяться титриметричні методи аналізу. При виконанні таких аналізів у процесі титрування вимірюють певний електрохімічний параметр. На підставі його вимірювання визначають кінець титрування – досягнення або визначення точки еквівалентності. Відповідно до цієї класифікації розрізняють, наприклад, пряму кондуктометрію і кондуктометричне титрування або пряму потенціометрію і потенціометричне титрування.

З наведених вище електрохімічних методів найбільше поширення, як експрес-методи, знайшли потенціометричний і кондуктометричний методи.

6.2. Електродні процеси і класифікація електродів

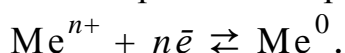
Потенціометрія – метод визначення концентрації речовин у розчинах, який ґрунтується на вимірюванні значень електродних потенціалів, величини яких визначаються концентрацією в розчинах відповідних іонів.

Електродом називають сукупність двох контактуючих фаз, одна з яких є провідником II-го роду, наприклад розчином електроліту, а інша (матеріал електроду) – провідником I-го роду, наприклад, металом. У таких системах має місце некомпенсований обмін катіонами між металом і розчином електроліту, внаслідок чого метал набуває заряду. Активні метали, як правило, заряджаються негативно, малоактивні – позитивно. Після придбання металом заряду до його поверхні з електроліту наближаються іони протилежного знаку, утворюючи на поверхні розділу «метал/електроліт» подвійний електричний шар іонів (ПЕШ). У межах ПЕШ між електродом та електролітом виникає різниця потенціалів – ε , яку називають електродним потенціалом. Величина електродного потенціалу залежить від природи металу і концентрації іонів в електроліті. Розраховують її за допомогою рівняння Нернста і вимірюють у Вольтах [В].

У потенціометричних дослідженнях застосовують два класи електродів:
– електроннообмінні електроди, на міжфазних межах яких перебігають реакції за участю електронів (електроди I-го і II-го роду та окисно-відновні);
– іонообмінні електроди, на міжфазних межах яких перебігають іонообмінні реакції, ці електроди звичайно застосовують як іонселективні.

Електроди I-го роду за будовою являють собою метали, занурені в електроліт, що містить катіони цього металу. Електроди I-го роду зображують у вигляді таких схем: $Me|Me^{n+}$.

На поверхні металу перебігає оборотна електродна реакція:



Залежність електродного потенціалу від активності іонів, що приймають участь в електродній реакції носить назву рівняння Нернста. Для електродів I-го роду воно має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}, \quad (6.1)$$

де ε – потенціал електроду, В; ε^0 – стандартний потенціал електроду, В; R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К; n – число електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічної реакції; F – число Фарадея, 96450 К/г-екв; a – активність катіону металу у розчині.

Стандартний електродний потенціал – це значення потенціалу електроду, що перебуває за стандартних умов, тобто коли активності усіх іонів, що визначають величину потенціалу, дорівнюють одиниці. Активність речовини або іону – це фізична величина, підстановка якої замість їх концентрацій у будь-які рівняння робить їх придатними для розчинів електролітів.

Якщо перевести натуральний логарифм у десятковий і підставити чисельні значення R і F , то за $T = 298$ К рівняння Нернста для електродів I-го роду має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}, \quad (6.2)$$

де $a_{Me^{n+}}$ – активність катіонів металу.

Прикладом електроду I-го роду може бути мідний дротик, занурений у водний розчин купрум(II) сульфату. Схема зображення такого електроду має вигляд: $Cu|CuSO_4$ або $Cu|Cu^{2+}$. Електроди I-го роду можуть бути застосовні для вимірювання концентрації катіонів у розчинах.

Електроди II роду за будовою являють собою метали, вкриті малорозчинною сполукою цих металів і занурені в електроліт, що містить аніони цієї сполуки. Величина потенціалів електродів II-го роду залежить від активності аніонів, котрі беруть участь в електродній реакції:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{A^{n-}}, \quad (6.3)$$

де $a_{A^{n-}}$ – активність аніонів.

Електроди II-го роду можуть бути застосовні для вимірювання концентрації відповідних аніонів у розчинах. Найбільше поширення з електродів II-го роду знайшов хлорсрібний електрод (ХСЕ).

Хлорсрібний електрод за будовою являє собою скляний корпус з електролітичним ключем. Контактний півелемент являє собою срібний дротик, покритий $AgCl$ і зв'язаний з розчином KCl за допомогою ключа у вигляді скляного капіляру, який містить в собі азбестову нитку, просочену розчином калій хлориду. Зовнішній вигляд ХСЕ наведено на рис. 6.1. Схематично хлорсрібний електрод зображують так: $Ag, AgCl|KCl$.

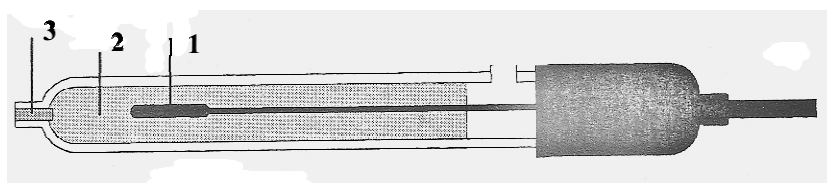
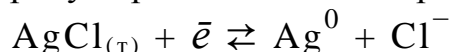


Рисунок 6.1 – Хлорсрібний електрод: 1 – срібний дріт, вкритий аргентум хлоридом; 2 – 3,8М водний розчин KCl ; 3 – ключ, заповнений азбестом

На поверхні електроду перебігає така електрохімічна реакція:



Рівняння Нернста при цьому має вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Cl^-}. \quad (6.4)$$

Стандартний електродний потенціал насиченого ХСЕ дорівнює +0,222 В. Хлорсрібний електрод дуже чутливий до аніонів Cl^- , тобто його потенціал визначається насамперед концентрацією в розчинах хлорид-іонів.

Оскільки електроди II-го роду відзначаються доступністю, високою стабільністю та відтворюваністю значень електродних потенціалів, низькими температурними коефіцієнтами, їх широко застосовують, як електроди порівняння, у потенціометричному аналізі.

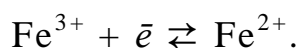
Окисно-відновні електроди, або *Red-Ox*-електроди являють собою пластину або дротик інертного металу, як правило платини, занурену в електроліт, що містить в собі окисник і відновник. Потенціал такого електроду, який називають окисно-відновним потенціалом (ОВП), визначається рівнянням:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ok}}{a_e}, \quad (6.5)$$

де a_{ok} – активність речовини-окисника; a_e – активність речовини-відновника.

Процеси одержання й віддачі електронів атомами або іонами відбуваються не на поверхні *Red-Ox* електродів, а тільки в розчині електроліту. Сама платина в електродному процесі не бере участі, виконуючи роль переносника електронів.

Прикладом окисно-відновного електроду може бути платиновий дротик, занурений у воду, що містить іони Fe^{3+} і Fe^{2+} . Схематичне зображення такого електроду має вигляд: $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$. Ферум – один з розповсюджених елементів в природних водах. Окиснена форма Fe(III) легко піддається гідролізу і при значеннях pH , що характерні для природних вод, вміст іонів Fe^{3+} у воді незначний і не перевищує 0,1...0,5 мг/л, тоді як концентрація іонів Fe^{2+} може сягати декількох грамів на літр. Тобто рівновага в оборотній електродній реакції при цьому зміщена праворуч:



Іонселективні електроди (ІСЕ) - електроди, потенціал яких лінійно залежить від логарифму активності певних іонів у розчині і практично не залежить від концентрації інших іонів. Найбільш поширеними з них є мембранні електроди, складовою частиною яких є напівпроникна мембрана, що здатна пропускати лише ті іони, які визначають. Мембрани виготовляють зі спеціальних сортів скла, монокристалів, органічних полімерів, плівок ферментів, рідких іонообмінників. Мембрана розділяє два електроліти: зовнішній досліджуваний розчин та внутрішній стандартний розчин. Внутрішній розчин має точно відому концентрацію іона, вміст якого необхідно визначити у зовнішньому досліджуваному розчині. Між розчинами виникає різниця потенціалів, яка дорівнює сумі міжфазних потенціалів та внутрішнього дифузійного потенціалу. Для вимірювання цієї різниці у зовнішній та внутрішній розчині поміщають два ідентичних електроди і приєднують їх до

вимірювального приладу – високоомного мілівольтметра. Виміряна при цьому величина i є електродним потенціалом ІСЕ.

Іонселективні електроди мають низку достоїнств: вони портативні, чутливі, не впливають на досліджуваний розчин, придатні як для прямих визначень, так і в якості індикаторів у титриметричному аналізі.

Іонселективні мембранні електроди поділяються на 4 основних групи.

ІСЕ з твердофазною мембраною. Мембрани таких електродів можуть бути гомогенними, виготовленими з кристалів малорозчинних солей, або гетерогенними, виготовленими з тих же солей, але у комбінації з інертною матрицею. Матрицю звичайно виробляють з полімерних матеріалів або порошку аргентум(I) оксиду. Твердофазні мембрани виготовляють також з пресованих сумішей халькогенідів двовалентних металів (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} та ін.). На основі твердофазних мембран розроблені ІСЕ для визначення таких іонів, як: Cl^- , Br^- , J^- , F^- , CNS^- , S^{2-} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} та ін.

ІСЕ з рідинною мембраною. Мембрана таких електродів являє собою рідку фазу, яка складається з органічного неполярного розчинника, в якому розчинені рідинні катіоніти, аніоніти, або нейтральні хелатні сполуки (комплексони чи іонофори). Така мембрана може безпосередньо або через пористу діафрагму стикатися з досліджуваним розчином. На основі рідинних мембран розроблено десятки ІСЕ на іони неорганічної і органічної природи. Основними недоліками ІСЕ з рідинними мембранами є незначний робочий ресурс та низька швидкість встановлення рівноважного потенціалу.

ІСЕ з плівковими мембранами. Мембрани таких електродів – це тонкі полімерні плівки, які містять гідрофобний полімер (звичайно полівінілхлорид), пластифікатор та активну речовину, таку ж, як у рідинних мембранах. Аналітичні характеристики ІСЕ з плівковими мембранами значно перевищують характеристики аналогічних електродів з рідинними мембранами. На основі плівкових мембран розроблені і випускаються промисловістю десятки типів ІСЕ на катіони лужних та лужноземельних металів, аніони галогенідів, нітрат-іони тощо.

ІСЕ зі скляною мембраною (скляні електроди). Мембрани таких електродів – це тонкостінні пористі кульки або тонкі пластинки, виготовлені зі спеціального електродного скла. До складу такого скла входять SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O , BaO , CaO та ін. На основі скляних мембран промисловість випускає скляні електроди для вимірювання pH в інтервалі 2...14 одиниць, pNa , pNH_4 і pAg – в інтервалі від -0,5 до +4 одиниці та деякі інші.

Скляний електрод. Серед іонселективних електродів найбільше застосування отримав скляний електрод, призначений для вимірювання pH . Скляний електрод, схема будови та зовнішній вигляд якого наведені відповідно на рис. 6.2 і 6.3, – це умовна назва нескладної системи, що включає в себе скляну трубку, до нижньої частини якої припаяна кулька діаметром 15...20 мм, виготовлена з електродного скла. Електрод забезпечений струмовідводом, що

являє собою срібний дріт, покритий хлоридом аргентуму. Як внутрішній стандартний розчин в скляному електроді використовують 0,1М розчин хлоридної кислоти з незначною добавкою калій хлориду. До струмовідводу припаяний екранований провід.

До недавнього часу скляний електрод зазвичай використовували в парі з хлорсрібним електродом порівняння. Схематичний запис електрохімічного ланцюгу при цьому має такий вигляд:



Останнім часом широкого застосування набули комбіновані скляні електроди, вже суміщені з хлорсрібним електродом в одному корпусі.

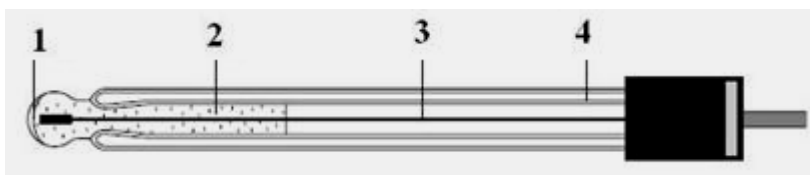


Рисунок 6.2 – Схема скляного електроду: 1 – скляна мембрана; 2 – внутрішній розчин; 3 – контактний електрод; 4 – корпус

Значення потенціалу скляного електроду обумовлено обміном іонів лужних металів, що знаходяться в електродному склі, з іонами гідрогену досліджуваного розчину. Енергетичний стан іонів у склі та розчині різний, тому мембранна скляна стінка поводить себе як електрод, що є оборотним до іонів H^+ у зовнішньому розчині. При цьому іони гідрогену розподіляються між склом і розчином таким чином, що поверхні цих фаз набувають протилежних зарядів. Між фазами виникає різниця потенціалів, значення якої залежить від активності іонів H^+ у зовнішньому досліджуваному розчині, тобто від pH цього розчину.

Величину потенціалу скляного електроду обчислюють за рівнянням Нернста, яке за стандартних умов після чисельних підстановок значень R і F має такий вигляд:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - 0,059pH, \quad (6.6)$$

де \mathcal{E}° – стандартний потенціал скляного електроду, який залежить від сорту вибраного електродного скла, В.

Скляні електроди перед використанням калібрують по буферних розчинах з певною концентрацією іонів гідрогену. Для калібрування в якості pH -стандартів рекомендовані такі буферні системи:

- насичений розчин калій гідрогенартрату – $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $pH = 3,56$;
- 0,05М розчин калій гідрогенфталату – $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $pH = 4,01$;
- суміш 0,05М розчину калій дигідрогенфосфату – KH_2PO_4 та 0,025М розчину натрій гідрогенфосфату – Na_2HPO_4 , $pH = 6,87$;
- суміш 0,008695М розчину калій дигідрогенфосфату – KH_2PO_3 і 0,03043М розчину натрій гідрогенфосфату – Na_2HPO_4 , $pH = 7,41$;
- 0,01М розчину натрій тетраборату – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $pH = 9,18$.

Значення pH за температури 25°C повинні мати вказані вище величини

незалежно від того, який з *pH*-стандартів був узято при калібруванні електроду.



Рисунок 6.3 – Склояний *pH*-електрод фірми Езодо

Склояний електрод має високий електричний опір – $10^7 \dots 10^8$ Ом, тому для вимірювання його потенціалу застосовують спеціальні прилади – *pH*-метри, які являють собою електронні вольтметри с високим вхідним опором або потенціометри з електронним підсилювачем. Склояні електроди дозволяють визначати *pH* в інтервалі від 0 до 13. Перед початком роботи склояні електроди слід витримати деякий час в 0,1М розчині HCl.

На результати вимірювань не впливає присутність у розчині окисників чи відновників, оскільки склояні електроди не чутливі до окисно-відновних процесів. Ці електроди не адсорбують білки, індиферентні до ПАР, тому їх широко застосовують для контролю величини *pH* в аналітичній хімії.

Нітрат-селективний електрод. Конструктивно нітратний ІСЕ складається з корпусу, виготовленого з полівінілхлориду, та контактного півелементу, у торці якого розміщено мембрану (див. рис. 6.4). Матеріали, з яких виготовляють мембрани, розрізняються у різних виробників електродів.

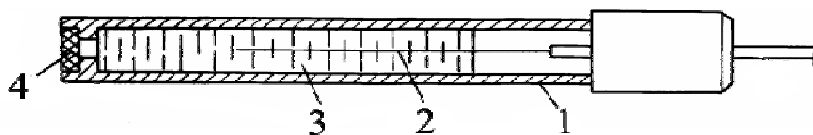


Рисунок 6.4 – Схема нітратного електроду: 1 – корпус з ПВХ; 2 – контактний електрод; 3 – внутрішній розчин; 4 – мембрана

Принцип роботи електрода ґрунтується на тому, що при його зануренні в розчин відбувається обмін іонами між поверхнею мембрани і розчином, внаслідок чого виникає різниця потенціалів, величина якої пропорційна значенню pNO_3 у досліджуваному розчині.

Найбільш відомий нітрат-селективний електрод з рідкої мембраною, що являє собою розчин іонних або нейтральних сполук в органічному розчиннику. Носієм є інертний полімер, зокрема ПВХ. Електродно-активними речовинами служать нітратаи четвертинних амонієвих солей та ферум стеарати.

Існують також плівкові нітратні ІСЕ, в яких роль розчинника виконують пластифікатори, найчастіше естери фталієвої кислоти. Мембрана електроду – це пластифікована плівка, виготовлена з ПВХ, яка містить солі тетрадециламмонію. Корпус електроду заповнюють розчином, що містить 0,1 моль KNO_3 та 0,1 моль/л KCl. На рис. 6.5 наведено зовнішній вигляд такого електроду марки ЭМ-NO3-07СР. Електрод здатен працювати в інтервалі

температур 5...50° С і визначати величину pNO_3 в інтервалі 0,35...4,7. Діаметр заглибної частини електрода – 12,5 мм, довжина – 135 мм.

Нітрат-селективні електроди знаходять застосування головним чином для контролю стану об'єктів навколишнього середовища, якості сільськогосподарської та продовольчої сировини, готових харчових продуктів. Нітратні електроди можна застосовувати для визначення оксидів нітрогену після окиснення їх до нітратів. При аналізі рослинної сировини визначенню нітратів в продовольчій сировині заважає присутність значної кількості хлоридів, вилучити які можна, пропусканням досліджуваного розчину через іонообмінну смолу Dowex 50-X8. Нітратні ІСЕ чутливі також до нітрит-іонів, вплив яких можна усунути за допомоги сульфамінової кислоти.

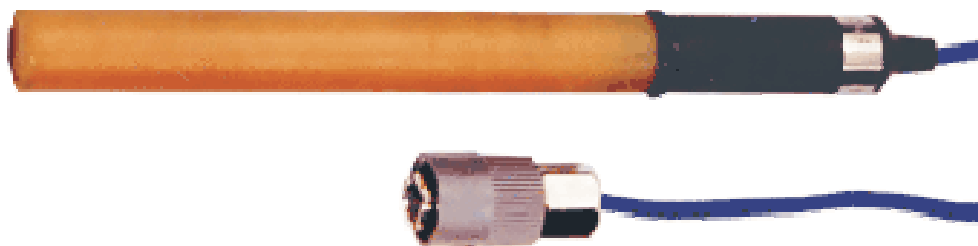


Рисунок 6.5 – Нітрат-селективний електрод

Треба мати на увазі, що потенціометричний метод визначення концентрації нітратів у водних розчинах з використанням ІСЕ поступається за точністю спектрофотометричному методу.

У табл. 6.1 наведені характеристики іонселективних електродів, що знайшли своє застосування у потенціометричних методах аналізу. Вказані в таблиці ІСЕ випускають у вигляді двох моделей: модель «1501» – моноелектрод та модель «1502» – комбінований скляний електрод, в якому індикаторний і електрод порівняння конструктивно сполучені в одному корпусі. Всі електроди здатні працювати у діапазоні температур 0...50° С, час відклику електродів, тобто термін встановлення рівноважного потенціалу становить – 20...30 с. Застосування таких електродів у неводних середовищах обмежене через нестійкість їх корпусу й мембрани до дії органічних розчинників.

Крім електродів, наведених у табл.6.1, промисловістю випускаються також ІСЕ серії «ЭЛИС», а саме ЭЛИС-112 (Na^+), ЭЛИС-121(NH_4^+ , K^+ , NO_3^- , Ca^{2+}), ЭЛИС-131 (Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{+2} , Cd^{2+} , F^- , Br^- , Cl^- , I^-), ЭЛИС-142 (Li^+ , Na^+).

Останнім часом були розроблені і знайшли широке застосування спеціалізовані ІСЕ, а саме газочутливі електроди для визначення газів (NH_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S); ферментні – для визначення неіоногенних органічних сполук (сечовини, глюкози тощо); електроди на основі біологічних тканин, а також бактеріальні електроди, імуноелектроди та багато інших видів.

Таблиця 6.1 – Технічні характеристики іонселективних електродів

Іон, що визначається	Діапазон вимірювань		Робоча область рН	Іони, що заважають визначенню (0,01М)
	моль/л	ppm		
Амоній (NH ₄ ⁺)	5·10 ⁻⁸ ...1,0	0,1...18	4...10	K ⁺
Бромід (Br ⁻)	5·10 ⁻⁷ ...1,0	0,4...80	2...14	J ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻ , Cl ⁻ , NH ₃
Кадмій (Cd ²⁺)	1·10 ⁻⁷ ...0,1	0,01...11	2...12	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺
Кальцій (Ca ²⁺)	5·10 ⁻⁸ ...1,0	0,2...40	3...10	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺
Карбонат (CO ₃ ²⁻)	1·10 ⁻⁴ ...0,01	4,4...440	4,8...5,2	Летучі кислоти
Хлорид (Cl ⁻)	5·10 ⁻⁸ ...1,0	1,8...35,5	2...12	J ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , Cl ⁻
Купрум (Cu ²⁺)	1·10 ⁻⁸ ...0,1	6,4...640	0...12	Fe ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Br ⁻ , Cl ⁻
Ціанід (CN ⁻)	5·10 ⁻⁸ ...0,01	0,13...260	11...13	J ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , Cl ⁻
Фторид (F ⁻)	1·10 ⁻⁸ ...насих.	0,2...насих.	5...8	ОН ⁻
Йодид (J ⁻)	5·10 ⁻⁸ ...1,0	6·10 ⁻³ ...127	0...14	S ₂ O ₃ ²⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , Cl ⁻ , CN ⁻
Плюмбум (Pb ²⁺)	1·10 ⁻⁸ ...0,1	0,2...20,7	3...8	Fe ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺
Літій (Li ⁺)	1·10 ⁻⁵ ...1,0	0,7...6,9	5...10	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺
Нітрат (NO ₃ ⁻)	7·10 ⁻⁸ ...1,0	0,2...220	2,5...11	ClO ₄ ⁻ , CN ⁻ , J ⁻ , BF ₄ ⁻
Перхлорат (ClO ₄ ⁻)	7·10 ⁻⁸ ...1,0	0,7...98	2,5...11	–
Калій (K ⁺)	1·10 ⁻⁸ ...1,0	0,04...39	2...12	NH ₄ ⁺ , Cs ⁺
Натрій (Na ⁺)	1·10 ⁻⁵ ...1,0	0,2...23	5...12	K ⁺ , H ⁺ , Ag ⁺ , Cs ⁺ , Li ⁺
Аргентум/Сульфід (Ag ⁺ /S ²⁻)	1·10 ⁻⁷ ...1	Ag 0,01...108 S 0,003...32	2...12	Hg ²⁺ , Hg ⁺ ,
Твердість води (сума Ca ²⁺ і Mg ²⁺)	1·10 ⁻⁵ ...1,0	0,4...40(Ca)	5...10	Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺
Вміст іоногенних ПАР	1·10 ⁻⁵ ...0,05	1,0...12,0	2...12	Подібні ПАР

Менш розповсюджені ІСЕ спеціалізовані для харчової промисловості. Як приклад можна привести електроди компанії НПП «Еконікс»: електрод «ЕКОМ-Cl», призначений для вимірювання масової частки іонів хлору в молоці та молочних продуктах з метою виявлення аномального молока; електрод «ЕКОМ-Na», призначений для вимірювання масової частки іонів натрію в молоці і молочних продуктах з метою виявлення фальсифікації молока содою.

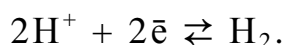
6.3. Техніка проведення потенціометричних досліджень

Особливість потенціометричних методів аналізу – це швидкість і простота вимірювання величини електродних потенціалів. Час встановлення рівноважного потенціалу індикаторних електродів мінімальний, що зручно для автоматичного контролю технологічних процесів, а при використанні мікроелектродів, можна працювати з пробами об'ємом менше 1 мл. Потенціометричний метод дає можливість проводити дослідження в каламутних та забарвлених розчинах, в'язких пастах, і навіть твердих продуктах без застосування операцій екстракції, фільтрації або фракційної перегонки. Потенціометрію відносять до групи неруйнівних способів контролю, і досліджувана система може бути використана для подальших аналізів.

Потенціометричний метод головним чином застосовують для визначення концентрації іонів в розчинах та вимірювання їх електрохімічних показників. У потенціометрії застосовують електрохімічні системи, які звичайно містять два електроди, занурені в один і той же розчин (система без переносу іонів) або в два різних за складом розчини, що мають між собою рідинний контакт (система з переносом іонів). Величину електрорушійної сили (ЕРС) у таких системах розраховують за різницею потенціалів електродів: $E = \mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-$, де \mathcal{E}_+ і \mathcal{E}_- – електродні потенціали позитивного та негативного електродів відповідно.

Електрод, потенціал якого залежить від активності (концентрації) досліджуваних іонів, називають індикаторним. Як індикаторні електроди у потенціометричних дослідженнях звичайно застосовують ІСЕ. Для вимірювань значень потенціалів індикаторного електроду у розчин занурюють другий електрод, потенціал якого є величиною сталою і не залежить від концентрації досліджуваного іону. Такий електрод називається електродом порівняння. Визначення потенціалів ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним електродом та електродом порівняння за відсутності струму у зовнішньому ланцюгу. Як електроди порівняння застосовують водневий електрод або електроди II-го роду.

Водневий електрод являє собою платиновий дротик, занурений у розчин кислоти, через який пропускають водень. Схема електроду має такий вигляд – $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$. На поверхні електроду перебігає оборотна реакція:



Рівняння Нернста для водневого електроду має вигляд:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{H}^+}. \quad (6.7)$$

Потенціал водневого електроду, що працює за стандартних умов, прийнято вважати рівним нулю. Рівняння Нернста для стандартного водневого електроду має вигляд:

$$\varepsilon = 0,059 \cdot \lg a_{H^+} = -0,059 \text{ pH} . \quad (6.8)$$

Користуючись водневою шкалою стандартних електродних потенціалів визначають напрямок перебігу електрохімічних процесів. Відповідно цій шкалі потенціал електроду дорівнює ЕРС елементу, в якого один з електродів – стандартний водневий, а інший – електрод, потенціал якого визначають.

Розрізняють два види потенціометричних досліджень:

- пряма потенціометрія (іонометрія) - визначення концентрацій іонів за величиною електродного потенціалу та їх розрахунки по рівнянню Нернста;
- потенціометричне титрування, що ґрунтується на вимірюванні ЕРС для знаходження точки еквівалентності під час перебігу електродних реакцій.

Прилади та обладнання, що застосовують в обох методах аналогічні. У схему потенціометричних вимірювань повинні входити індикаторний електрод, електрод порівняння та прилад, призначений для вимірювання електродних потенціалів – потенціометр, *pH*-метр або іонометр.

При проведенні потенціометричного титрування часто застосовують блоки автоматичного титрування. Для профілактики або безпосередньо перед вимірюванням проводять калібрування цих приладів по буферним розчинам.

6.3.1. Метод прямої потенціометрії

Методи прямої потенціометрії ґрунтуються на безпосередньому вимірюванні потенціалів електродів і визначенні активності (концентрації) іонів за величиною виміряних потенціалів індикаторних електродів. Перші методи прямої потенціометрії головним чином були призначені для визначення водневого показника *pH*. Поява мембранних іонселективних електродів призвела до виникнення іонометрії (*pX*-метрії), де $pX = -\lg a_x$. Величина a_x – це активність компонента *X*, що приймає участь в електродній реакції і обумовлює значення потенціалу іонселективного електроду. Іноді *pH*-метрію розглядають, як окремий випадок іонометрії.

Калібрування іон-селективних електродів. При роботі з ІСЕ необхідно проводити їх попереднє калібрування, суть якого полягає у встановленні залежності між потенціалом електроду та концентрацією потенціалвизначаючих іонів. Графічно цю залежність показують у вигляді калібрувального графіку в координатах $E-pX_i$. Для побудови калібрувального графіка використовують стандартні розчини. Найбільше часто використовують прийом послідовного розведення вихідного розчину дистильованою водою. При цьому вважається, що коефіцієнт активності досліджуваного іона відомий або може бути легко встановлений.

Поширений також універсальний метод сталої іонної сили, в якому для калібрування застосовують розчини потенціалвизначаючого компонента, що містять надлишок індиферентного електроліту. Такі розчини підтримують сталість іонної сили як у стандартних, так і в аналізованих розчинах. У цьому випадку також використовують графічну залежність $E-pX_i$. Більш докладно техніку побудови калібрувальних графіків наведено нижче.

За результатами калібрування визначають електрохімічні характеристики іонселективних електродів, вибраних для потенціометричних досліджень.

По-перше встановлюють нернстовську область електродної функції, тобто інтервал прямолінійної залежності величини потенціалу електроду від активності потенціалвизначаючих іонів (див. рис. 6.6). Нернстовська область електродної функції фактично встановлює діапазон визначення вимірювального ІСЕ. У діапазоні визначення відхилення від лінійності графіку ($E-pX$) не повинно перевищувати певної заданої величини. В ідеальному випадку діапазон вимірювання електроду повинен охоплювати увесь інтервал можливих концентрацій досліджуваних розчинів.

Концентрація іонів, за якої значення потенціалу індикаторного електроду не залежить від температури, називається ізопотенціальною точкою. Значення концентрації розчину й потенціалу електроду в цій точці називають координатами ізопотенціальної точки (pX_i і E_i). Якщо під час аналізу температура розчину суттєво відрізняється від температури, за якої проводили калібрування електроду, то при обчисленні pX виникають помилки, які будуть тим більші, чим далі від ізопотенціальної точки Ви працюєте. Зазвичай pX_i повинна розташовуватися на середині робочої області: так для величини pH робоча область значень змінюється від 2 до 12, відповідно pX_i електродів при цьому повинно знаходитися в інтервалі 4...7.

По-друге знаходять кутовий коефіцієнт нахилу калібрувального графіка ($E-pX_i$) або, як кажуть, крутизну електродної функції – S . Це одна з основних характеристик ІСЕ, яка відповідає за його чутливість. Крутизна електродної функції, а точніше її відхилення від теоретичного значення, яке чисельно дорівнює $2,3 \cdot RT/nF$, є показником якості електроду при його випуску з виробництва та мірою виробітку ресурсу під час експлуатації. ІСЕ зі скляною мембраною загального призначення звичайно мають крутизну дуже близьку до теоретичної. Свіжовироблений електрод має крутизну, що становить 99...100% від теоретичного значення, а експлуатацію електроду припиняють при її зниженні до 96...97%.

Крім того, під час калібрування ІСЕ встановлюють межу виявлення даним електродом потенціалвизначаючого іона – C_{\min} . Для цього застосовують два прийоми:

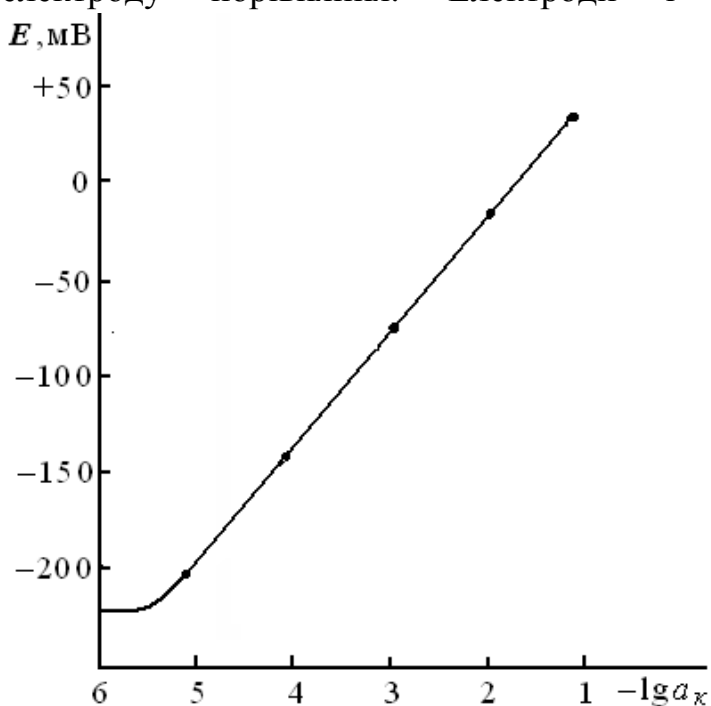
- екстраполюють прямолінійні ділянки залежності $E-pX_i$ до їх перетину з віссю абсцис (точка перетинання відповідає величині C_{\min});
- на екстрапольованій лінійній ділянці електродної функції знаходять точку, що відстоїть від експериментальної кривої на $18/z$ мВ, де z – заряд потенціалвизначаючого іона. В іонометрії C_{\min} відповідає концентрації, для якої відхилення від нернстовської залежності становить $18/z$ мВ.

У випадку більш значного відхилення крутизни електродної функції від теоретичної величини для визначення C_{\min} використовують значення, експериментально знайдені на калібрувальному графіку.

Нарешті, встановлюють час відклику ІСЕ, тобто час досягнення стаціонарного потенціалу, і селективність електроду щодо досліджуваного іона за присутності в розчині сторонніх іонів.

Калібрування шкал потенціометрів по значенням pX ускладнено через відсутність відповідних стандартів. Тому при використанні іонселективних електродів величину активності, тобто вміст іонів в розчинах, визначають методами калібрувального графіку або стандартних добавок.

Метод калібрувального графіка. Суть методу полягає в тому, що готують серію з 5 стандартних розчинів з відомим вмістом досліджуваного іону. Концентрація іону та іонна сила стандартних розчинів не повинні значно відрізнятися від концентрації та іонної сили досліджуваного розчину. За таких умов погрішності вимірювання мінімізуються. Сталість значень іонної сили розчинів підтримують додаванням індиферентного електроліту – буферу. Стандартні розчини послідовно вносять в електрохімічну комірку, де вимірюють ЕРС (E) ланцюгу, що складається з індикаторного електроду та електроду порівняння. Електроди і комірку ретельно промивають



дистильованою водою перед заповненням комірки кожним розчином. За отриманими даними будують калібрувальний графік у координатах « $E-\lg C_c$ », де C_c - концентрація досліджуваного іону в стандартних розчинах. Такий графік являє собою пряму лінію. Далі в електрохімічну комірку вносять досліджуваний розчин і знову вимірюють ЕРС елемента. За калібрувальним графіком знаходять значення $\lg C_x$ де C_x - концентрація речовини в досліджуваному розчині.

Рисунок 6.6 – Електродна функція для калій-селективного електроду

Метод стандартних добавок. У багатокомпонентних розчинах або рідких харчових продуктах за відсутності методики вимірювання, а також там, де потрібна підвищена точність визначення концентрації, застосовують метод стандартних добавок або, як іноді кажуть, метод відомої добавки. Цей метод дозволяє аналізувати достатньо розбавлені розчини, що помітно розширює застосовність прямої потенціометрії. Суть методу полягає в тому, що в електрохімічну комірку вносять розчин з концентрацією досліджуваного іону –

C_x , яку необхідно визначити, і вимірюють значення потенціалу відповідного іонселективного електроду – ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^o - \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_x. \quad (6.9)$$

Потім до точно визначеного об'єму цього розчину – V_x додають точно визначений об'єм стандартного розчину V_c з відомою, достатньо великою концентрацією іону, що визначають – C_c . Після чого знову вимірюють потенціал іонселективного електроду – ε_2 :

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^o - \frac{0,059}{n} \cdot \lg(C_x + C_c). \quad (6.10)$$

Далі розраховують різницю електродних потенціалів ΔE :

$$\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_x + C_c}{C_x}. \quad (6.11)$$

Далі одержують такий вираз:

$$\frac{\Delta E \cdot n}{0,059} = \lg \frac{C_x + C_c}{C_x}. \quad (6.12)$$

Звідкіля після нескладних математичних перебудов розраховують концентрацію C_x іону в досліджуваному розчині за формулою:

$$C_x = \frac{C_c}{10^{\frac{\Delta E \cdot n}{0,059}} - 1}. \quad (6.13)$$

До методу прямої потенціометрії відносять також редоксиметрію – вимірювання стандартних та рівноважних окисно-відновних потенціалів (ОВП) і констант рівноваги ОВР. Оскільки значення ОВП залежить від активності як окисненої, так і відновленої форм речовини, то редоксиметрію застосовують також для визначення вмісту окисників та відновників в розчинах.

Метод прямої потенціометрія має низку важливих достоїнств. По-перше, під час вимірювань склад і об'єм розчину не змінюється. По-друге, у більшості випадків не потрібно попереднє виділення компоненту з системи. Процес вимірювання дуже легко автоматизувати, що дозволяє використовувати потенціометричні методи для безперервного контролю технологічних процесів.

Від інших фізико-хімічних методів потенціометрія відрізняється простотою методик аналізу та дешевиною вимірювальних приладів. Сучасні портативні іонметри дозволяють визначати вміст різноманітних іонів та розчинені у водних розчинах газу безпосередньо в польових умовах.

6.3.2. Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування – це об'ємно-аналітичний метод, точку еквівалентності в якому фіксують за різким стрибком потенціалу індикаторного електроду. Результати визначень, що здійснюють методом потенціометричного титрування, більш точні, ніж дані, одержані при використанні прямої

потенціометрії, оскільки поблизу точки еквівалентності навіть незначна зміна концентрації досліджуваних іонів призводить до стрімкої зміни потенціалу індикаторного електрода.

Суть методу потенціометричного титрування полягає у вимірюванні ЕРС електрохімічної системи «індикаторний електрод/електрод порівняння» у процесі додання до досліджуваного розчину певних порцій титранту. На початку титрант додають досить великими порціями, а при наближенні до кінцевої точки (точки еквівалентності) об'єми порцій суттєво зменшують, звичайно до величини поділку бюретки. Для встановлення кінцевої точки потенціометричного титрування використовують різні способи. Найбільш простий спосіб полягає в побудові кривої титрування в координатах « $E-V$ », де E – це ЕРС системи «індикаторний електрод/електрод порівняння», а V – об'єм титранту, що пішов на титрування. Це так звана інтегральна крива титрування.

Іноді будують диференціальну криву титрування в координатах « $\frac{dE}{dV}-V$ », яка забезпечує більш точні результати аналізу. На рис. 6.7 наведені зразки кривих титрування, побудовані на припущенні, що крива титрування симетрична щодо точки еквівалентності, а перегин кривої відповідає цій точці.

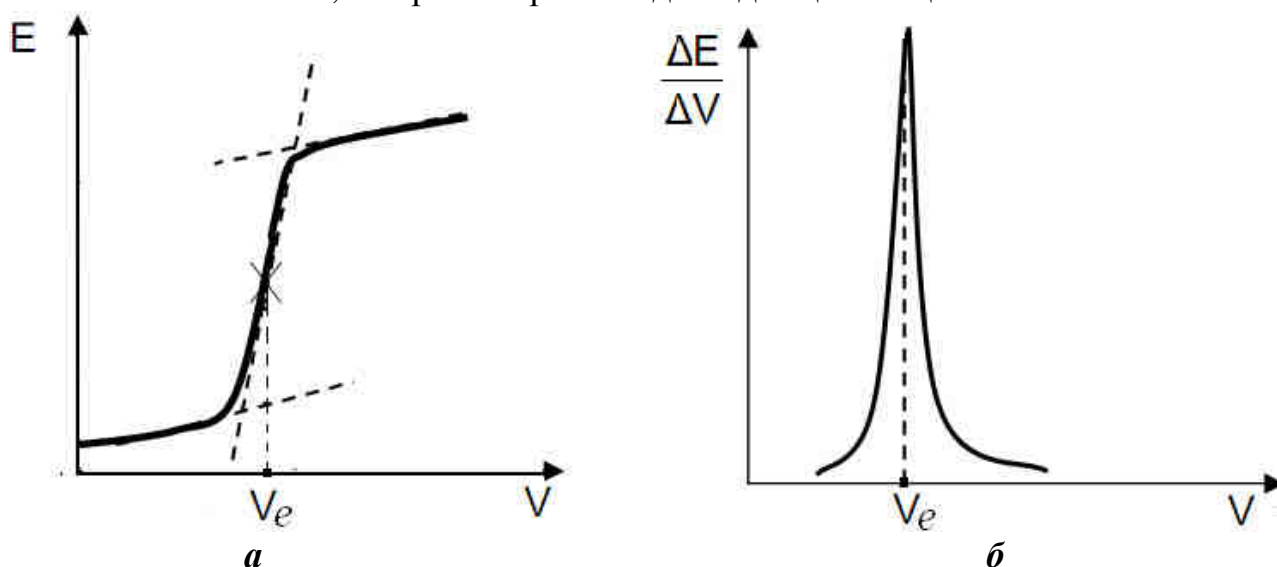


Рисунок 6.7 – Криві потенціометричного титрування: *a* – інтегральна; *б* – диференціальна; V_e – еквівалентний об'єм титранту

Таке припущення є справедливим за умов, що речовини взаємодіють у еквімолекулярних співвідношеннях, а електродний процес повністю оборотний.

Найважливішим елементом у потенціометричному титруванні є індикаторний електрод, вибір якого визначається типом застосовної реакції, природою іону, концентрацію якого визначають, та умовами титрування. При потенціометричному титруванні використовують хімічні реакції нейтралізації, окисно-відновні реакції, реакції комплексоутворення та осадження.

Кислотно-основне потенціометричне титрування використовують для визначення концентрацій сильних кислот та основ, слабких кислот та їх солей у випадках, коли застосування кольорових індикаторів неможливо.

Потенціометричне визначення розчинів кислот і лугів ґрунтується на загальновідомій реакції кислотно-основної взаємодії:



При цьому використовують скляний електрод та стандартний ХСЕ, які звичайно входять до комплектів серійних *pH*-метрів (див. табл.6.2).

Комплексонометричне титрування катіонів звичайно здійснюють за участю комплексону III з використанням як індикаторного електроду – відповідного металу: титрування сполук купруму – мідним електродом I-го роду, сполук цинку – цинковим електродом I-го роду і т.д. Однак більшість металевих індикаторних електродів необоротні, тому застосовують відповідні іонселективні електроди. На жаль їх кількість незначна.

Таблиця 6.2– Електроди для потенціометричного титрування

Метод титрування	Електроди	
	Індикаторний	Порівняння
Кислотно-основний	Скляний	Хлорсрібний
Осаджувальний	Іонселективний (Ag/AgCl, Ag/Ag ₂ S)	Хлорсрібний (за сталих значень <i>pH</i> – скляний)
Окисно-відновний	Інертний <i>Red-Ox</i> (Pt, Au)	Хлорсрібний
Комплексонометричний	Іонселективний або I роду	Хлорсрібний

Індикаторними електродами при потенціометричному титруванні, що ґрунтується на реакціях осадження, слугують металеві або мембранні електроди, чутливі до досліджуваного іона або до іону-осаднику. Звичайно за методом осадження визначають катіони аргентуму, меркурію, цинку та плюмбуму; аніони хлору, бромю, йоду та деякі інші.

Окисно-відновне титрування проводять із застосуванням індикаторного електроду з інертного металу, частіше за все платини. Криві окисно-відновного титрування будують в координатах «*E – V*», де *V* – об'єм доданого титранту.

Розглянемо процес потенціометричного титрування на прикладі визначення концентрації розчину HCl шляхом титрування його розчином NaOH. Схема установки для потенціометричного титрування наведена на рис. 6.8. При проведенні аналізу *pH*-метр – 6 готують до роботи відповідно інструкції по його експлуатації. Піпеткою відбирають 10 мл розчину HCl, переносять його у хімічний стакан – 2 і розбавляють дистильованою водою до об'єму 20 мл. У розчин занурюють хлорсрібний – 4 і скляний – 3 електроди так, щоб капіляр першого електроду і скляна кулька другого були повністю занурені в розчин. Бюретку – 5 заповнюють 0,1 М розчином NaOH.

Далі включають магнітну мішалку – 1 і починають титрувати досліджуваний розчин HCl розчином NaOH, додаючи його у стакан порціями

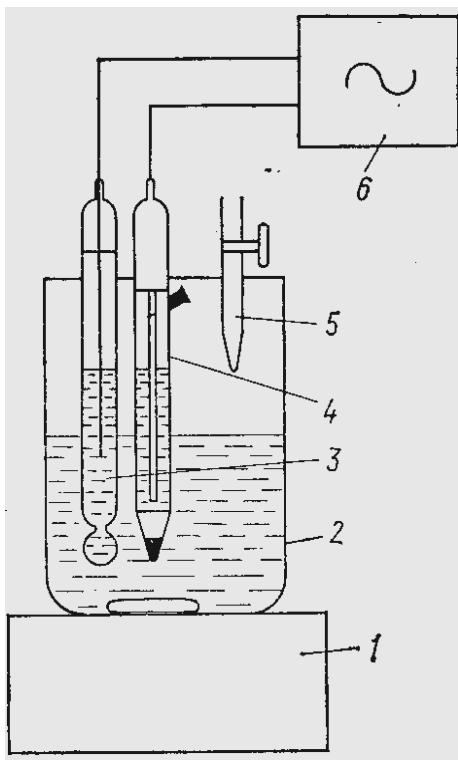


Рисунок 6.8 –
Установка для
потенціометричного
титрування:
1 – магнітна мішалка;
2 – хімічний стакан;
3 – скляний електрод;
4 – хлорсрібний
електрод;
5 – бюретка;
6 – *pH*-метр

по 0,5 мл. Після кожного чергового додавання титранту вимірюють *pH* середовища у хімічному стакані, але значення *pH* фіксують через декілька секунд, після того як показання приладу стабілізуються. При наближенні до точки еквівалентності, коли величина *pH* починає зростати, титрант слід додавати порціями по 0,1 мл. Після проходження стрибка значень *pH* розчин NaOH знову додають по 0,5 мл, доки значення *pH* не стабілізуються. Для знаходження точки еквівалентності звичайно користуються графічним методом, будуючи відповідні криві титрування, як це вже показано на рис. 6.7.

Потенціометричне титрування має низку переваг порівняно з титриметричним, в якому застосовують хімічні індикатори. Це насамперед:

- абсолютна об'єктивність і точність в установленні кінцевої точки титрування;
- низька межа виявлення досліджуваних іонів та визначення їх вмісту;
- можливість титрування каламутних та забарвлених розчинів;
- можливість роздільного визначення компонентів суміші, якщо значення відповідних стандартних потенціалів достатньо різняться.

Потенціометричне титрування можна проводити автоматично до заданого значення потенціалу. Під час проведення масових аналізів таке потенціометричне титрування

здійснюють за допомогою автоматичних титраторів, технічні характеристики яких наведені нижче в розділі 6.4.2.

6.4. Прилади та обладнання для потенціометричних досліджень

6.4.1. Лабораторні, портативні та кишенькові іонометри

На цей час вітчизняний ринок заповнений численними моделями промислових, лабораторних, портативних та ручних (кишенькових) *pH*-метрів та іонометрів. Промислові *pH*-метри та іонометри відносяться до приладів вихідного рівня функціональності й забезпечують безперервне вимірювання водневого показника у технологічних процесах. Для аналізів харчової продукції їх практично не застосовують.

У лабораторіях науково-дослідних інститутів та підприємств багатьох галузей промисловості, у тому числі харчової, для проведення наукових

досліджень широко застосовують лабораторні pH -метри або іонометри, призначені для вимірювання pH та активності іонів у будь-якому середовищі. Для визначення вмісту іонів у розчинах застосовують ІСЕ, що входять до комплектації іонометрів. Більшість аналізів природної, технічної або питної води, продовольчої сировини, напівфабрикатів та готової харчової продукції проводять саме за допомогою лабораторних pH -метрів або іонометрів.

Перелік лабораторних pH -метрів, що застосовують для аналізів харчової продукції, включає безліч моделей, це насамперед: «МАРК-901» і «МАРК-902»; « pH -011», « pH -150» і « pH -305»; «АНИОН-4100» та «АНИОН-7000»; «И-160» та «И-510»; «ЭВ-74», «Експерт-001», «SX 711», «KL-03», «Ezodo 6011AF», «Testo 205» і «Testo 206»; великі серії приладів «Hanna HI», «SevenGo», «Meter», «Мультитест» та багато інших. Більшість вказаних вище моделей випускається у багатьох варіантах, у тому числі у вигляді портативних моделей конкретного призначення. Унаслідок мініатюризації, що охопила виробництво вимірювальної техніки, сучасні лабораторні іонометри теж можна вважати портативними приладами. Портативні pH -метри – це прилади невеликих розмірів, які забезпечують високу точність і надійність одержаних результатів. Прості, зрозумілі інструкції та простота у користуванні приладів не вимагають спеціальної підготовки операторів, оскільки експлуатація приладів може здійснюватися як професіоналами, так і аматорами.

Останнім часом набули особового поширення кишенькові pH -метри – прилади, які виконують тільки певні задачі, наприклад вимірюють кислотність молока або вміст нітратів в плодоовочевій продукції. Це дуже компактні моделі з незалежним джерелом живлення. Їх застосовують безпосередньо в місцях виробництва харчових продуктів або їх фасування, реалізації та споживання.

У рамках даного посібника немає можливості надати характеристику навіть найбільш поширеним типам іонометрів. Тому нижче розглядаються вітчизняні або іноземні іонометри, що поширені на ринках України та сертифіковані Державними центрами стандартизації, метрології та сертифікації.

Мікропроцесорний іонометр И-160



**Рисунок 6.9 –
Мікропроцесорний іонометр
И-160**

Мікропроцесорний іонометр «И-160.1МП», зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.9, випускається АТ «Гомельський завод вимірювальних приладів». Іонометри цієї серії призначені для визначення у водних розчинах величини pH , Eh та активності (концентрації) іонів. Їх також можна застосовувати у неводному середовищі для визначення кислотності жирів та олій, лужних чисел масел. Прилади цієї серії відрізняє дуже висока точність і надійність роботи та простота керування. Прилади сумісні з будь-якими імпортованими

або вітчизняними ІСЕ за умов, що вони оснащені відповідними гніздами.

Іонометр «И-160.1МП» обладнано функцією потенціометричного титрування, що дозволяє вимірювати концентрацію великої кількості іонів, а саме: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , NO_3^- , ClO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , $(\text{Ca}+\text{Mg})^{2+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , CO_3^{2-} , S^{2-} та інші. Іонометр здатен визначати активність вищевказаних іонів (pX) у діапазон від $-20,0$ до $+20,0$ одиниць при роздільній здатності рівній $0,001$. Межі абсолютної погрішності вимірювання становлять $\pm 0,02$ для одновалентних іонів і $\pm 0,04$ – для двовалентних іонів.

Іонометр здатен вимірювати окисно-відновний потенціал середовища – Eh у діапазоні від $-3,0$ до $+2,0$ В. При цьому роздільна здатність шкали дорівнює $0,1$ В. Межі абсолютної погрішності вимірювання становлять $\pm 1,0$ В. Габаритні розміри іонометра «И-160.1МП» сягають $230 \times 220 \times 85$ мм, маса – 2 кг.

Нітратометр лабораторний Н-405

Портативний вітчизняний нітратометр «Н-405» призначений для вимірювання показника молярної концентрації нітратів – $p\text{NO}_3$ і визначення вмісту нітратів у воді й рідких пробах, підготовлених згідно методик виконання аналізів. Прилад також здатен вимірювати вміст нітратів у рослинній продукції й продуктах її переробки, напівфабрикатах та харчових продуктах. Крім того, він може застосовуватися для індикації температури навколишнього повітря. Випускається нітратометр Н-405, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.10, ТОВ ВП «Діліс» (Україна).



Рисунок 6.10 Нітратометр портативний Н-405

Нітратометр «Н-405» здатен вимірювати показники у таких інтервалах:

- величину ЕРС у діапазоні $2 \dots 550$ мВ при роздільній здатності цифрового табло – $0,6$ мВ і допустимій абсолютній погрішності $\pm 1,5$ мВ;
- величину показника $p\text{NO}_3$ у діапазоні $0,2 \dots 4,7$ при роздільній здатності цифрового табло – $0,01$ і допустимій абсолютній погрішності $\pm 0,02$;
- масову частку нітратів у діапазоні $8 \dots 6500$ мг/кг при роздільній здатності цифрового табло – $0,1$ мг/кг і допустимій абсолютній погрішності $\pm 10\%$;
- масову частку нітратів у діапазоні $6500 \dots 65000$ мг/кг при роздільній здатності цифрового табло – 1 мг/кг і допустимій абсолютній погрішності $\pm 10\%$;

– молярну концентрацію нітрат-іонів у діапазоні $0,032 \dots 105$ ммоль/л при роздільній здатності цифрового табло – $0,001$ і абсолютній погрішності $\pm 10\%$;

– молярну концентрацію нітрат-іонів у діапазоні 105...629 ммоль/л при роздільній здатності цифрового табло – 0,01 і абсолютній погрішності $\pm 10\%$.

Калібрування приладу. Характерною особливістю нітратомеру Н-405 є те, що в ньому реалізовано принцип: «час вимірювання дорівнює часу калібрування». Реалізації цього принципу дозволяє усунути випадкову погрішність вимірювань. У процесі калібрування нітратомер визначає крутизну електродної характеристики нітратного ІСЕ. За одержаними значеннями крутизни визначається придатність електроду до роботи. У процесі калібрування нітратомер здатен сприймати показники концентрації 6-ти стандартних розчинів порівняння або відповідні показники активності нітрат-іонів. Нітратомер розраховує масову частку нітрат-іонів відповідно до стандартних методик вимірювання. Він зразу розраховує масову частку і молярну концентрацію нітрат-іонів при вимірюваннях окремо у воді, соках або меззі. Цю властивість Н-405 використовують під час експрес-визначень вмісту нітратів у багатьох харчових продуктах.

Час установлення робочого режиму приладу не перевищує 1 хв. Габаритні розміри «Н-405» становлять 210×110×60 мм, а його маса – 0,4 кг.

Іонометр професійний АІ-125

Вітчизняний іонометр АІ-125 призначений для вимірювання шляхом прямої потенціометрії показників активності іонів pX і концентрації 26 хімічних елементів та їх сполук у водних розчинах згідно атестованим методикам аналізу. Окреме калібрування дозволяє застосовувати іонометр, як чутливий нітратомер. На рис. 6.11 наведено зовнішній вигляд АІ-125.



**Рисунок 6.11 –
Іонометр
UKRAINE
AI-125**

Іонометр здатен вимірювати концентрацію іонів двома методами: як прямою потенціометрією, так і методом стандартної добавки. У першому випадку достатньо просто виміряти концентрацію іонів за допомогою відповідних ІСЕ. У складних за хімічним складом розчинах та за відсутності методики вимірювання, а також там де потрібна підвищена точність визначення вмісту іонів застосовується метод стандартної добавки. Іонометр працює з усіма типами ІСЕ та pH -електродів, які представлені на вітчизняному ринку. Час установлення робочого режиму АІ-125, розміри і маса такі ж, як у лабораторного нітратомеру Н-405.

Іонометр АІ-125 має такі технічні характеристики:

- діапазон вимірювань ЕРС становить $-2,45...+2,45$ В, роздільна здатність – 0,1 мВ, абсолютна погрішність $\pm 0,5$ мВ;
- діапазон вимірювань температури становить $5...80^{\circ}$ С, роздільна здатність – $0,1^{\circ}$ С, абсолютна погрішність $\pm 0,5^{\circ}$ С;

– діапазон вимірювань pH становить 0...14, роздільна здатність – 0,001, абсолютна погрішність за умов калібрування іонометра буферними розчинами 1-го розряду становить $\pm 0,02$, а 2-го розряду $\pm 0,05$;

– діапазон вимірювань pX становить 0,2...7, роздільна здатність – 0,001, абсолютна погрішність $\pm 0,05$;

– діапазон визначення вмісту нітратів становить 8,0...65500 мг/кг, роздільна здатність – 0,1 мг/кг при вмісті нітратів до 6500 мг/кг і 1 мг/кг при їх вмісті більше 6500 мг/кг.

Іонометр здатен працювати з усіма сучасними типами ІСЕ. Він має, як ручну компенсацію змін параметрів індикаторного електроду залежно від температури, так і АТСК.

pH -метри фірми «Hanna instruments»

На цей час фірма «Hanna instruments» (Німеччина) випускає усі відомі типи pH -метрів: промислові – серії BL (BL981411, BL 931700, BL 7916) і серії HI (HI991401); стаціонарні лабораторні – серію «pH» (pH -209, pH -210, pH -211, pH -212, pH -213); портативні – серію HI (HI8314, HI9024, HI9025, HI 99121, HI99161 та ін.); кишенькові – серії «pНер», «Checker» і «Piccolo».

Портативний pH -метр HI99161 – це простий у роботі прилад, який



Рисунок 6.12 –
Портативний
 pH -метр
HI99161

потребує мінімального обслуговування. Прилад являє собою вимірювач величин pH і температури, розроблений для молочної промисловості. Портативний pH -метр HI99161, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.12, випускається у міцному вологозахищеному корпусі з класом захисту IP67. Він оснащений електродом FC202D, пристосованим для аналізів молока і молочних продуктів. Зовнішній вигляд і технічні характеристики електроду наведені в розділі 6.4.2.

Прилад сам дозволяє уточнювати значення координат ізопотенціальної точки, що використовується його електродною системою, і вимірювати: значення pH в інтервалі від $-2,0$ до $+16,0$ з роздільною здатністю 0,01 і точністю $\pm 0,02$; температуру в інтервалі від -5 до $+105^{\circ}C$ з роздільною здатністю до $0,1^{\circ}C$ та точністю $\pm 0,1^{\circ}C$.

Як і всі прилади серії HI, портативний pH -метр HI99161 оснащено АТСК. Перед початком роботи здійснюється автоматичне калібрування pH -метра по одній або двом точкам. Габаритні розміри HI99161 становлять $152 \times 38 \times 30$ мм, маса приладу – 205 г.

Кишенькові pH -метри серії «pНер», такі як HI98107 «pНер», HI98108 «pНер+», HI98127 «pНер4», HI98128 «pНер5» користуються дуже широкою популярністю серед користувачів. Точні, прості, міцні,

високотехнологічні та дешеві вони являють собою ідеальний *pH*-метр для роботи у польових умовах. Моделі мають великий дисплей, обновлювану поверхню електрода порівняння й можливість швидкої заміни електродної пари. До інших достоїнств можна віднести: автоматичне калібрування по двом точкам, АТСК, автоматичне відключення. Ці моделі відносяться до нового покоління кишенькових приладів і мають функціональність, яку ще декілька років назад демонстрували лише дорогі стаціонарні *pH*-метри. Діапазон вимірювань *pH* приладами «*pH*ер» становить 0...14, роздільна здатність – 0,01 і точність $\pm 0,05$.

Кишенькові *pH*-метри серії «Piccolo». На цей час випускаються три моделі кишенькових *pH*-метрів серії «Piccolo»: «Piccolo», «Piccolo 2» і «Piccolo plus». Електродна система приладів поєднує в собі *pH*-електрод, електрод порівняння, термодатчик та вбудований підсилювач. Така система дозволяє звести до мінімуму вплив вологості, забруднень та інших перешкод на точність вимірювань *pH*. Правила користування *pH*-метрами елементарні. Треба включити прилад, занурити електрод у досліджуваний розчин і зняти показання, що висвітяться у віконці на корпусі *pH*-метра. Усі моделі *pH*-метрів серії «Piccolo» дозволяють вимірювати значення *pH* в інтервалі від 1 до 16 з роздільною здатністю – 0,01 і точністю $\pm 0,01$. Вони здатні також визначати температуру розчинів у діапазоні 0...70° С з точністю $\pm 1^\circ$ С. Прилади обладнані АТСК, яка працює на всьому робочому діапазоні температур. Калібрування *pH*-метрів здійснюють вручну по двом точкам з *pH* = 4,01 і *pH* = 7,01.



**Рисунок 6.13 –
Кишеньковий
pH-метр Piccolo**

Модель кишенькового *pH*-метра «Piccolo» (HI98111), зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.13, має розміри 194×29×15 мм і важить усього 70 г. Це найбільш мініатюрний прилад з існуючих *pH*-метрів, який здатен вимірювати значення *pH* розчинів з такою високою точністю. Модель «Piccolo» обладнана змінним електродом HI 1280, що має довжину 90 мм. Електрод повністю захищений міцним пластиковим корпусом.

На недорогих моделях *pH*-метрів серії Piccolo для калібрування передбачені два гвинти: один для настроювання ізопотенціальної точки, *pH* якої дорівнює 7, другий – для настроювання крутизни електродної функції в інтервалі *pH* = 4...10). Часто їх плутають, і виникає ситуація, коли взаємне положення гвинтів не дозволяє провести якісне калібрування приладу.

6.4.2. Електроди для вимірювання *pH* харчових продуктів

Потенціометричний метод найчастіше використовують для визначення *pH*, тому значний сегмент ринку зайнято спеціалізованими *pH*-електродами, призначеними для аналізу різного виду харчових продуктів. На цей час багато фірм випускають сучасні *pH*-електроди. Найбільш відомі з них серії HANNA, WTW, HAMILTON, AT, ЭС та ін. Електроди цих серій комбіновані, тобто в одному корпусі розміщуються як індикаторний *pH*-електрод, так і електрод порівняння. Крім зручності в роботі, це забезпечує більш швидкий відгук і знижує сумарну помилку. Ізопотенціальна опорна точка у цих електродів знаходиться на *pH*=7,0 (0 мВ).

Нижче розглянуті характеристики електродів фірм «Hamilton», «Hanna Instruments» і «WTW».

Електроди фірми HAMILTON

На рис. 6.14 наведено зовнішній вигляд комбінованого списоподібного *pH*-електроду Double Pore фірми «HAMILTON», який не потребує професійного обслуговування. Це електрод заглибного типу розроблений спеціально для вимірювань у твердих та напівтвердих зразках харчової



продукції. Він ідеально підходить для визначення *pH* в м'ясі та м'ясних продуктах, у твердих видах сиру. Наявність двох діафрагм SINGLE PORE робить засмічування електрода практично неможливим. Корпус електроду – скляний, електрод порівняння – хлорсрібний. Електрод заповнений поліелектролітом POLISOLVE, який не потребує заміни при переході до аналізу інших продуктів. Електрод Double Pore здатен вимірювати *pH* в інтервалі 0...14 при температурі від -10 до +60° С.

Рисунок 6.14 – Електрод Double Pore Hamilton

Для аналізу рідких, твердих та напівтвердих харчових продуктів фірмою «HAMILTON» створений ще один *pH*-електрод – TIPRODE. Він дозволяє аналізувати дуже широкий асортимент продуктів: жири, фрукти, овочі, варення, пиво, соки, сир, масло, м'ясо, хліб та ін. Корпус електроду TIPPORE – скляний, діафрагма – керамічна. Електрод здатен вимірювати *pH* в інтервалі 0...14 при температурі до +100° С.

Фірма випускає також комбінований електрод Hamilton Foodtrod для аналізу харчових продуктів, що містять протеїни. Електрод здатний вимірювати *pH* таких продуктів, як: молоко, вершки, йогурти, пиво, сироватка, деякі сольові розчини та ін. Електрод виготовляють в міцному пластиковому корпусі, який легко очищується від забруднень. Три керамічні діафрагми електроду гарантують швидкий відгук і точне вимірювання значень *pH*.

Електроди фірми «Hanna Instruments»

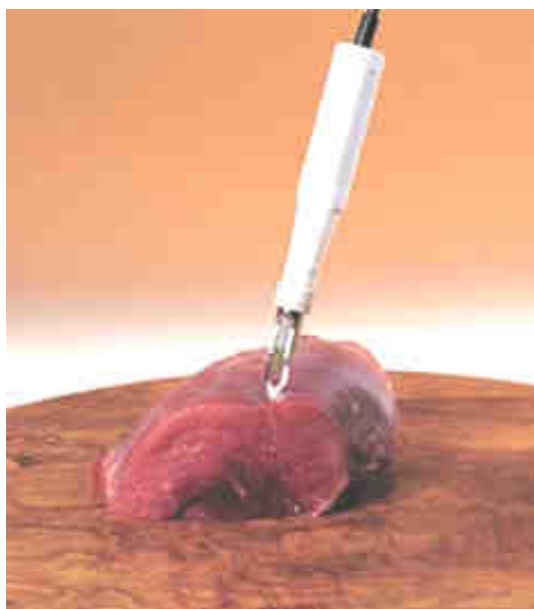
Для потреб харчової промисловості фірмою «Hanna Instruments» (Німеччина) створено пакет іонселективних електродів «Foodpacket». До складу пакету входять велика кількість *pH*-електродів серії FC, у тому числі:

- FC200, FC201, FC202 – *pH*-електроди загального призначення;
- FC210 – *pH*-електрод для молока, йогуртів, кремів;
- FC214D – *pH*-електрод для пива та напоїв, приготованих шляхом бродіння сумішей, що містять солод;
- FC215D – *pH*-електрод для водопровідної і мінеральної води;
- FC220 – *pH*-електрод для вина, соків, соусів;
- FC230, FC231, FC232D – *pH*-електроди для м'яса, сиру, фруктів;
- FC240 – *pH*-електрод для твердих сирів;
- FC250 – *pH*-електрод для молочних продуктів і напівдостиглого м'якого сиру;
- FC400 – *pH*-електрод для різних типів м'яса.

Вказані електроди мають низку особливостей і призначені для аналізу харчових продуктів різного хімічного складу та агрегатного стану. Більшість з вищенаведених електродів здатні працювати, як з *pH*-метрами серії HI (див. розділ 6.4.1)), так і з приладами інших фірм.

Нижче наведена коротка характеристика деяких електродів серії FC.

Комбіновані конічні електроди FC200, FC201, FC202 призначені для вимірювання *pH* в м'ясі, ковбасах, тісті, молоці, йогурті, кефірі, сирі, кремах,



олії, розплавленому шоколаді, джемах, повидлі та інших продуктах, а також у продовольчій сировині на різних стадіях її виробництва. Електроди виконуються в 4 варіантах. Вони можуть оснащатися кабелем з гніздом BNC, DIN або US Standart, а також поставлятися с гвинтовим гніздом «S». Електроди FC201 та FC202 додатково оснащені 7-контактним кабелем, вбудованим термодатчиком і підсилювачем. Електроди цього типу здатні вимірювати *pH* харчових продуктів в інтервалі 0...12 і зберігати свою працездатність при температурах до 80° С.

Рисунок 6.15 – Комбінований *pH*-електрод FC202D

Особливу увагу заслуговує електрод FC202D, зовнішній вигляд якого наведено на рис.6.15. В ньому застосований унікальний датчик, виготовлений з міцного полімерного матеріалу «Кунар», який дозволяє проводити вимірювання

безпосередньо в харчових продуктах та сировині для їх виробництва. Конічний електрод легко проникає у напівтверде середовище, наприклад у м'ясо. Списоподібний наконечник електроду легко витримує низькі температури, що дуже зручно, оскільки багато харчових продуктів зберігаються за температур нижче 0° С. Електрод має відкриту діафрагму, яка запобігає типовим проблемам засмічення електродів у в'язких системах, таких як молочні продукти та харчові добавки. Поверхня електроду дуже легко відмивається, а внутрішній електроліт «Viscolene» перешкоджає забрудненню діафрагми грузлими харчовими продуктами або порошками. Електроліт, яким заповнений електрод FC 202D, не містить аргентум хлориду, і таким чином зразки досліджуваних продуктів не забруднюються під час контакту з електродом. На жаль, електрод FC 202D може використовуватися тільки сумісно з певними моделями портативних *pH*-метрів серії «НІ».

Комбінований електрод FC210 призначений для вимірювання *pH* в молоці та молочних продуктах (вершках, йогурті, сметані тощо). Корпус електроду виконано зі скла, в який вмонтовано термодатчик з вологозахисним DIN-гніздом. Треба мати на увазі, що електроди серії FC можуть виготовлятися і без вбудованого термодатчика зі стандартним гніздом BNC. Фірмою «Hanna» випускається варіант такого електроду – комбінований конічний електрод – FC210B, який здатен працювати в інтервалі температур 0...50° С. За допомогою цього електроду можна визначати *pH* у фруктових соках, молочних продуктах, розчинах білків тощо. Діапазон вимірюваних значень *pH* становить 0...12. Калібрування електроду здійснюється за допомоги tris-буферу, який складається з: трис (гідроксиметил) амінометану, оцтової кислоти і ЕДТА і відрізняється дуже високою буферною ємністю в інтервалі *pH* від 7,0 до 9,2.



Рисунок 6.16 –
Комбінований
***pH*-електрод**
FC214D

Комбінований електрод FC214D призначений для вимірювання *pH* у пиві, квасі та інших напоях, що виготовляють шляхом бродіння та заварювання сумішей, які містять солод. Електрод, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.16, випускається в металевому корпусі. Він обладнаний тканинною діафрагмою і не потребує спеціального обслуговування. При застосуванні електроду разом *pH*-метром НІ99151 робочий діапазон значень *pH* становить 0...14. Електрод дозволяє вимірювати температуру в інтервалі 5,0...105° С з точністю $\pm 0,1^\circ$ С. Калібрування електроду здійснюють по одній або двом точкам: при цьому застосовують буферні розчини з *pH*: 4,01; 7,01; 10,01 або 4,01; 6,86; 9,18.

Комбінований електрод FC220 є спеціально розробленим електродом для виноробної промисловості. Він призначений для вимірювання *pH* у вині та фруктових соках. Модель електроду FC220 виконується

у 3 варіантах, в яких коаксіальний кабель оснащений гніздами BNC, DIN або US Standart. Діапазон вимірюваних значень pH становить 0...12, а робочий інтервал температур – 5...30° С. Розміри скляного корпусу електроду становлять 120×12 мм.

Комбіновані електроди FC230, FC230B, FC231 призначені для вимірювання pH у м'ясі, м'ясних продуктах, твердому сиру, фруктах. Оскільки



електроди використовують для роботи із замороженими продуктами їх оснащують посиленою рукояткою та змінним ножом з нержавіючої сталі. Конструкція електроду FC230, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.17, дозволяє без особливих зусиль розрізати волокна м'яса й занурювати електрод усередину надрізів. Моделі цього електроду виконуються в 3 варіантах, оснащених коаксіальним кабелем з гніздами BNC, DIN і US Standart відповідно. Діапазон вимірюваних значень pH становить 0...12. Робочий інтервал температур – 20...40° С.

Рисунок 6.17 – Комбінований pH -електрод FC230

Електрод FC230 став настільки популярним, що фірма «HANNA INSTRUMENTS» випустила окремий pH -метр – HI99163, укомплектований лише цим електродом.

Електроди Sentix фірми «WTW»

Електроди серії Sentix, виробником яких є фірма «WTW», застосовують для вимірювань значень pH у тих випадках, де звичайні електроди не можуть забезпечити достатньо точні та надійні результати. Це, насамперед, стосується вимірювань, які здійснюються у неіонізованій воді, грузлих кремах, каламутних суспензіях, емульсіях, жирах і маслах. На цей час випускаються 4 моделі електродів Sentix, які призначені для аналізу харчових продуктів.

SenTix HWD – комбінований pH -електрод з діафрагмою вільного витікання електроліту та термодатчиком. Електрод призначений для аналізу неводних середовищ з низькою іонною силою та емульсій типу В/М. Електрод заповнений 3М розчином калій хлориду вільним від іонів Ag^+ . Діапазон вимірюваних значень pH становить 2...14. Робочий інтервал температур становить 5...100° С. Електрод комплектується термодатчиком і кабелем з гніздом DIN. Корпус електроду SenTix HWD – скляний, а його габаритні розміри становлять 120×12 мм.

SenTix HW, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.18, призначений для вимірювань напівтвердих харчових продуктів: сиру, фруктів, овочів, свіжого м'яса. Електрод безкабельний заповнений гелевим електролітом і оснащений гніздом DIN.



Рисунок 6.18 –Електрод Sentix HW

SenTix 91 – *pH*-електрод призначений для аналізу пива, соків, мінеральної води. Електрод комплектується термодатчиком і кабелем довжиною 1 м з гніздами DIN або BNC. Електрод заправляється розчином KCl. Діапазон вимірюваних значень *pH* становить 0...14. Робочий інтервал температур – 0...100° С.

SenTix RJD – *pH*-електрод, призначений для вимірювання *pH* емульсій, розчинів синтетичних харчових барвників. Електрод комплектується термодатчиком, кільцевою діафрагмою і кабелем довжиною 1 м з гніздом DIN265. Діапазон вимірюваних значень *pH* становить 2...13. Робочий інтервал температур – 0...80° С.

6.4.3. Автоматичні потенціометричні титратори

Крім універсальних іонометрів під час проведення масових однотипних аналізів зручно і вигідно використовувати потенціометричні титратори – прилади, призначені для частково або повністю автоматизованого проведення процесів титрування та вимірювання значень ЕРС.

Напівавтоматичні титратори обслуговуються лаборантами, які певними порціями додають титрант у комірку. При цьому титратор сам реєструє величину ЕРС або значення *pH* і формує таблицю вимірювань у вигляді залежності « $V_T - E$ », де V_T – об'єм доданого титранта. Програмне забезпечення, що додається до титратора, дозволяє автоматично за отриманими даними побудувати криву титрування, визначити кінцеву точку титрування та розрахувати концентрацію досліджуваного розчину.

Автоматичні титратори працюють за заданою програмою без участі людини. Вони мають функції безперервної або дискретної подачі титранту, автоматичної зміни швидкості його подачі при наближенні до точки еквівалентності або до заданої точки. Сучасні моделі титраторів дозволяють змінюючи електроди і підсилювач, виконувати усі види потенціометричного титрування, а також здійснювати фотометричне і кондуктометричне титрування.

Існує два типи автоматичних потенціометричних титраторів. Перші записують криву титрування в координатах – «потенціал–об'єм титранту», а в деяких випадках – $\Delta E/\Delta V$ або $\Delta^2 E/\Delta^2 V$. Кінцеву точку знаходять графічним методом з одержаної кривої титрування. У приладах другого типа титрування припиняється після досягнення електродного потенціалу заданої величини; об'єм витраченого реагенту при цьому зчитується з дисплею титратора.

В автоматичних титраторах застосовують систему бюреток з електромагнітними клапанами для контролю потоки реагенту або шприц, плунжер якого працює від електродвигуна, сполученого з мікрометром. З метою запобігання перетитрування в обох випадках швидкість додання реагенту протягом усього часу титрування має бути незначною або при наближенні до кінцевої точки необхідно зменшити об'єм порцій реагенту. Останній метод більш ефективний, оскільки у цьому випадку для титрування потрібен більш короткий час. На цей час сконструйована серія приладів, які здатні передбачати наближення кінцевої точки, і починають додавати титрант меншими порціями, як це звичайно робить кваліфікований оператор.

Автоматичний потенціометричний титратор АТП-02

Автоматичний високоточний титратор АТП-02 дозволяє проводити будь-які види потенціометричного титрування. Титратор здійснює безперервну або дискретну подачу титранту в діапазоні 0,1...36 мл/хв – при об'ємі дозатору 20 мл та в діапазоні 0,25...90 мл/хв – при об'ємі дозатору 50 мл. Передбачена також автоматична зміна швидкості подачі при наближенні до точки еквівалентності або до заданої кінцевої точки. Крім масштабних аналізів водних розчинів прилад дозволяє також визначати вміст сульфуру, хлору і плумбуму у неполярних рідинах – оліях, жирах, а також кислотні числа останніх.



Зовнішній вигляд потенціометричного титратора АТП-02 наведено на рис. 6.19. Він складається з блоку титрування, бюретки, рН-електроду, термометру, магнітної мішалки, штативу, стакану з пробою і ємності з титрантом.

Рисунок 6.19
Автоматичний
потенціометричний
титратор АТП-02

–

Перед початком вимірювання титратор промивають розчином титранту. Для цього активують опцію «Промивання» у програмі «Titrate». Після того, як бюретка й

рідинний тракт промиті, звільнені від пухирців повітря й заповнені розчином титранту, прилад готовий до роботи. У опції «Дослідник» формується методика визначення, де докладно задаються всі параметри вимірювання: спосіб титрування (пряме або зворотне); режим подачі титранту (зі сталою швидкістю або із зменшенням швидкості по мірі наближення до точки еквівалентності, безперервна подача титранту або подача титранта порціями із затримкою в часі після подачі кожної порції і т.д.). Коли методика аналізу підготовлена користувач активує процес вимірювання. Результати аналізу титратор здатен видавати у вигляді графіків інтегральної або диференційної кривих титрування, значень еквівалентного об'єму титранту, величин ЕРС або концентрації

досліджуваної речовини. Знаходження кінцевої точки титрування здійснюється по точці екстремуму на графіку першої похідної кривої титрування або по моменту досягнення заданих значень pH чи величин потенціалу. Прилад здатен обробляти до 5 стрибків титрування і видавати формулу для розрахунку вмісту досліджуваної речовини.

Технічні характеристики титратора АТП-021:

- дискретність відліку об'єму титранту – 0,001мл;
- мінімальна порція титранту 0,02 мл, погрішність дозування – 0,15%;
- діапазон вимірювання потенціалу –2...+2В з погрішністю 1,0 мВ;
- діапазон вимірювання pX – від -20 до +20 з погрішністю 0,02;
- габаритні розміри приладу – 210×220×310 мм, маса – до 5 кг.

Автоматичні універсальні титратори серії АТ-710

Серія автоматичних титраторів АТ-710 складається з трьох моделей: бюджетна модель АТ-710В (рідкокристалічний екран, керування здійснюється мембранною клавіатурою); модель середнього класу АТ-710S (кольоровий сенсорний 1-каналний екран, 1 модуль титрування); топова модель АТ-710М



(кольоровий сенсорний 4-каналний екран, 4 модулі титрування). Зовнішній вигляд АТ-710S наведено на рис. 6.20. Всі титратори дозволяють визначати вміст компонентів в рідких та твёрдих системах. Вони прості в експлуатації і дозволяють швидко і з високою точністю одержати результати аналізів. Змінюючи електроди можна виконувати, крім потенціометричного титрування, фотометричне та кондуктометричне. Для цього достатньо замінити бюретку з титрантом та вивести з пам'яті приладу необхідну програму.

Рисунок 6.20 – Потенціометричний автоматичний титратор АТ-710S

При роботі приладу застосовують два критерії – максимальна різниця потенціалів для кінцевої (еквівалентної) точки (інтегральна характеристика – dE) та максимальна похідна потенціалу (диференційна характеристика – dE/dV). Це дозволяє надійно визначати точки перегину на кривих потенціометричного титрування у складних умовах, не приймаючи небажані шуми за кінцеві точки.

На титраторах АТ-710 можна визначати вміст десятків компонентів у полярному і неполярному середовищах, а також: кислотне і лужне число, бромне число і бромний індекс та інші показники якості компонентів харчової продукції. Наявність мікрокомірки для титрування малих об'ємів зразків (до 10 мл) дозволяє аналізувати зразки, які не можна розбавляти.

6.4.4. Портативні ОВП-метри

Як відомо, саме окисно-відновні реакції забезпечують життєдіяльність організмів. Енергія, що виділяється під час перебігу цих реакцій, витрачається на відновлення кліток організму та підтримку відносної сталості складу й властивостей його внутрішнього середовища. Зміна окисно-відновних потенціалів (ОВП) води під час її споживання здійснюється за рахунок витрати електричної енергії клітинних мембран, тобто тієї енергії, яка необхідна для біохімічної трансформації клітинами поживних речовин. Тому вимірювання ОВП питної води та рідких харчових продуктів є однією з надважливих процедур при контролі їх якості.

Окисно-відновний потенціал (ОВП)

Окисно-відновний потенціал визначають як електричний потенціал, що виникає під час занурення платиного електроду в розчин, який одночасно містить окиснену й відновлену форми речовини. Фактично ОВП є рівноважним потенціалом окисно-відновного електроду (див. розділ. 6.2). Значення ОВП залежить від температури, *pH* середовища, природи окисника і відновника та їх концентрації. Позначають ОВП символом *Eh* і виражають у мілівольтах (мВ).

Окисно-відновний або *Red-Ox* потенціал характеризує здатність розчину захоплювати або втрачати електрони. Він напряму пов'язаний з чистотою води і є одним з основних параметрів під час моніторингу її якості, оскільки дозволяє оцінити ефективність заходів щодо її знезаражування.

У природній воді значення ОВП може коливатися в дуже широкому інтервалі від -400 до +700 мВ. Його величина обумовлена сукупністю усіх відновних і окисних процесів, що перебігають у воді. Внесок окремих систем в окисно-відновний стан природної води неоднаковий. Речовини, вплив яких визначає величину ОВП середовища називають потенціаловизначаючими. Найбільш важливою речовиною у природній воді є розчинений в ній кисень – універсальний окисник. Навіть незначні його кількості помітно підвищують величину *Eh* води. Значення ОВП води зростає також за наявності в ній сполук Феруму і Сульфуру у вищих ступенях окиснення та деяких органічних речовин. Наявність у воді відновників, таких як сірководень, зменшує значення ОВП до величин нижче -100 мВ.

При позитивних значеннях ОВП вода захоплює й приєднує електрони тих речовин, з якими вступає в реакцію (окиснює), а при негативному – віддає електрони (відновлює). Значення ОВП питної води практично для всіх її типів завжди більше нуля й коливається в інтервалі +100...+400 мВ. У той же час ОВП внутрішнього середовища організму здорової людини завжди менше нуля і перебувають у межах від -200 до -100 мВ.

Різниця ОВП внутрішнього середовища організму людини й питної води означає, що активність електронів в організмі людини набагато вища, ніж їх активність у питній воді. Якщо рідина, що поступає в організм, має ОВП, близький до значення ОВП внутрішнього середовища організму, то електрична енергія клітинних мембран (життєва енергія організму) не витрачається на

корекцію активності електронів цієї рідини, і вона негайно ж засвоюється, оскільки має біологічну сумісність по даному параметру.

Якщо ОВП води має більш негативні значення, ніж ОВП водного середовища організму, то вона має надлишок електронів і набуває антиоксидантних властивостей, сприяючи захисту людини від шкідливого впливу зовнішнього середовища. Такі значення ОВП характерні для підземних гірських водних джерел, поталої води. Такі води можуть бути джерелом енергії для живих клітин. У результаті їх дії в організмі людини спостерігається низка, корисних оздоровчих процесів, а саме:

- нейтралізуються вільні радикали;
- поліпшується робота клітинних мембран;
- уповільнюються процеси старіння;
- підвищується імунітет, життєвий тонус і поліпшує обмін речовин;
- організм очищається від токсинів і біологічних шлаків.

Чим вище позитивний ОВП води, тим сильніше виражені її окисні властивості, і при досягненні $Eh = +800...+1000$ мВ вода набуває властивості антисептика. Так, кишкова паличка, сальмонели, лістерії та інші патогенні мікроорганізми гинуть протягом 30 с, якщо ОВП води перевищує +665 мВ, у той же час вони залишаються живими протягом 5 хв при $Eh = +485$ мВ.

Треба мати на увазі, що контакт живих кліток з такою водою призводить до пошкодження їх мембран, а тривала дія – до їх загибелі.

У табл. 6.3 наведені значення ОВП води і деяких рідких систем.

Таблиця 6.3 – Значення окисно-відновних потенціалів різних середовищ

Середовище	ОВП-потенціал, мВ
Вода водопровідна	+220...+380
Вода фасована в суліях	+200...+400
Вода колодезна, джерельна	+200...+320
Вода з глибинних свердловин	-50...+50
Овочевий сік із свіжих овочів (з грядки)	+30...+70
Овочевий сік після зберігання плодів протягом доби	+50...+100
Березовий сік (після двох діб зберігання)	-460...-440
Березовий сік після кип'ятіння	+250...+270
Натуральне молоко	-70...-65

Вимірювання ОВП плодово-ягідних та овочевих соків дозволяє слідкувати за зміною їх якості під час зберігання та здійснювати непрямий експрес-контроль свіжості.

Прилади, призначені для вимірювання ОВП в рідинах називають ОВП-метрами. Вони помітно дорожчі за *pH*- та *TDS*-метри. Однак заміни їм немає, тому що індикаторні папери та інші хімічні тест-системи для визначення цього важливого показника водних розчинів відсутні.

Портативні ОВП-метри серії ORP

Для оперативного визначення ОВП питної води та соків застосовують портативні або кишенькові ОВП-метри, які відрізняються компактними розмірами, простотою застосування, швидкістю вимірювань. На цей час фірмою «HM Digital» (США) для вимірювання ОВП-потенціалів рідких систем випускаються ОВП-метри серії ORP. Це, насамперед, портативні прилади ORP-200 і ORP-2069 та кишенькові моделі ORP-2091 і ORP-169. Розглянемо технічні характеристики деяких з цих приладів.

Портативний професійний ОВП-метр ORP-200. Цей прилад призначений для вимірювання *Red-Ox* потенціалу будь-якої рідини з вмістом алкоголю не більше 50% та питомою електропровідністю не менше 10 мСм. Прилад дозволяє з високою точністю вимірювати ОВП-потенціал й



температуру води в системах підготовки та очистки води, у сільському господарстві, фармацевтиці й медицині, а також визначати кількість антиоксидантів під час оцінки санітарно-гігієнічних показників водних розчинів в умовах харчових виробництв. ОВП-метр ORP-200 зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.21, випускається у водозахисному варіанті з підсвічуванням рідкокристалічного дисплею, що дозволяє працювати при поганому освітленні. Прилад оснащено АСТК. Електроди – скляний змінний та платиновий. Габаритні розміри – 185×34×34 мм, маса – 95 г.

Рисунок 6.21
Портативний
ОВП-метр ORP-200

– Для вимірювання *Red-Ox* потенціалів за допомоги ORP-200 необхідно здійснити таку послідовність операцій:

- зняти захисний ковпачок і увімкнути прилад;
- помістити прилад у досліджувану рідину;
- для рівномірного розподілу заряду і видалення бульбашок повітря легенько перемішати рідину приладом;
- зняти показання з дисплею після їх стабілізації (через ~30 секунд);
- після вимірювань прилад промити в дистильованій воді і залишити його на серветці для видалення надлишку води;
- вимкнути прилад і надіти захисний ковпачок на його нижній кінець.

Прилад дозволяє вимірювати ОВП в інтервалі ± 1000 мВ з роздільною здатністю 1 мВ і абсолютною погрешністю ± 2 мВ (0,5%).

При виготовленні приладу електродну систему калібрують на значення $E_h = +200$ мВ. Ніколи не торкайтеся скляного електроду руками після калібрування!

Кишеньковий ОВП-метр ORP-169. Фірмою «HM Digital» випускається також лінійка кишенькових ОВП-метрів моделі ORP-169: ORP-169A, ORP-169B, ORP-169C, ORP-169D, ORP-169E. Вони мають приблизно однакові технічні характеристики, але відрізняються габаритами та можливістю виконання додаткових функцій: вимірювання температури, застосування змінних електродів тощо.

Самий мініатюрний з них ORP-169B, розміри якого становлять 151×27×20 мм, а маса – 46 г. Цей прилад, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 6.22, виготовляється у вологостійкому корпусі. ОВП-метр ORP-169B здатен вимірювати рівень *Red-Ox* потенціалу в будь-якій рідині, але призначений він головним чином для контролю якості питної води, та моніторингу якості дезінфекції водних систем і ефективності дезінфікуючих засобів в системах підготовки води при виробництві харчових продуктів, косметичних засобів, лікарських препаратів і т.п.



Рисунок 6.22 –ОВП-метр ORP-169B

До комплекту ORP-169B входить лише один розчин об'ємом 2 мл для зберігання електроду та калібрування приладу. На відміну від *pH*-метрів, які калібрують по 2 або 3 точкам, для калібрування ОВП-метрів достатньо однієї точки. Погрішність при одноразовому калібруванні в одному розчині, зводиться до мінімуму зразу по всій вимірювальній шкалі приладу. ОВП-метр ORP-169B має діапазон вимірювань $Eh = \pm 1999$ мВ, при роздільній здатності 1 мВ і абсолютній погрішності $\pm 0,5$ мВ. Робочий інтервал температур – 0...50° С.

Електроди для вимірювання величини Eh

Для вимірювання ОВП-потенціалів часто застосовують електроди, виготовлені з інертних металів, як правило, з платиного дроту. Фактично це звичайні *Red-Ox* електроди, коротка характеристика яких наведена в розділі 6.2. Типовим представником такого електроду є модель ЭПЛ-02. Матеріал електроду – платина, а корпус виготовляють із скла. Електрод має і габаритні розміри: довжину – 130 мм, діаметр заглибної частини – 8,25 мм.

Випускається також платинові ОВП-електроди серії «ЭРП»:

- ЭРП-101 – промислово-лабораторний високотемпературний електрод для застосування сумісно з електродами порівняння ЭСр-10104 або ЭСр-10105;
- ЭРП-102 – лабораторний ОВП-електрод з гніздом на корпусі для з'єднання з приладом рН-150 та електродом порівняння ЭСр-10107;
- ЭРП-103 – лабораторний ОВП-електрод зменшених габаритів для застосування сумісно з електродом порівняння ЭСр-10108;
- ЭРП-104 – лабораторний ОВП-електрод, призначений для застосування в ХСК-комірках і визначення вмісту хімічних споживачів кисню;

– ЭРП-105 – лабораторний комбінований ОВП-електрод загального призначення з вбудованим одноключовим хлорсрібним електродом порівняння.

Більш точні результати вимірювання забезпечують платинові електроди зі значною поверхнею, тому електроди «наперсткового типу» (thimble type), як правило, слід віддавати перевагу електродам «гудзикового типу» (button type) або платиновим пластинам або дротам.

Широко розповсюджені для вимірювання ОВП-потенціалів скляні електроди з *Red-Ox* функцією. Величину Eh при цьому виражають відносно стандартного водневого електроду. До таких електродів відносяться моделі серії ID (ID 4411, 4421R, ID 4511), електроди яких виготовлені з матового скла, та електроди 6000 EO і 7000 EO з електродами з прозорого скла. Електроди порівняння у таких типів електродів – хлорсрібні.

Останнім часом з'явилися керамічні ОВП-електроди. На рис. 6.23 наведено зовнішній вигляд керамічних електродів серії Ezodo: PO50 з BNC-гніздом та ID 4521E з гніздом SpadeLug. Комбіновані електроди Ezodo працюють в інтервалі температур 0...80° С і дозволяють вимірювати ОВП у діапазоні ± 15000 мВ відносно хлорсрібного електроду порівняння.

Індикаторний керамічний електрод PO50 розміщено в міцному полікарбонатному корпусі. Габаритні розміри електроду – 160×12 мм.

Індикаторний електрод ID 4521E виготовлено з тефлону, а корпус електроду – термопластичний. Габаритні розміри електроду – 176×16 мм.



Рисунок 6.23 – ОВП-електроди Ezodo: а – PO50; б – ID 4521

Останнім часом фірмою «Yokogawa» в доповнення до стандартних високонадійних ОВП-електродів OR8EFG і OR8ERG (платинового і золотого) стали випускатися удосконалені моделі електродів, а саме: HA485 – електрод з твердим електролітом; DPA 485 – електрод для контролю хімічних реакцій, що не потребує спеціального обслуговування; DPAS – електрод для ємностей з мікрокультурами. Останній здатен працювати при температурах до 130° С і може використовуватися в парових стерилізаторах, а також для вимірювань під час перебігу в ферментаційних процесів.

Корпус вищевказаних електродів виконується з міцної пластмаси «Ryton», яка за корозійною стійкістю та термостійкістю не поступається тефлону. У цьому корпусі розміщується також і змінний електрод порівняння. ОВП-метри фірми «Yokogawa» дозволяють вимірювати значення Eh в інтервалі від $-1,5$ до $+1,5$ В.

6.5. Контроль якості харчових продуктів потенціометричними експрес-методами

Потенціометричний метод є стандартизованим методом визначення в харчових продуктах кислотності, вмісту нітратів і нітритів, деяких важких металів тощо. Метод також дозволяє визначати вміст білків в молоці, крохмалю в ковбасах, естерів у спирті, іонів кальцію і магнію в молочних і м'ясних продуктах, калію в зерні і здійснювати багато інших аналізів.

У табл. 6.4 наведені приклади застосування метода потенціометричного титрування для визначення показників якості деяких видів харчової продукції

Таблиця 6.4 – Показники якості харчових продуктів, що визначаються методом потенціометричного титрування (електрод порівняння – ХСЕ)

Показники	Вид титрування	Рівняння реакції	Індикаторний електрод
Кислотність більшості харчових продуктів	Кислотно-основне – до заданого значення pH	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст NaCl в молоці, молочних продуктах, маргарині, хлібо-булочних виробках та ін.	Осаджувальне	$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN \downarrow$ $Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgCl \downarrow$	Срібний I-го роду
	Кислотно-основне – до заданого значення pH	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст загального нітрогену і білків в молоці та молочних продуктах	Кислотно-основне – до заданого значення pH	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Розкислення молока	Кислотно-основні – до заданого значення pH	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст соди в молоці	Кислотно-основне – до заданого значення pH	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Кислотність молочних консервів і сухих молочних продуктів	Кислотно-основне – до заданого значення pH	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст цукрів у молочних консервах	Окисно-відновне	$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2J^- + S_4O_6^{2-}$	Платиновий
Кислотність і кислотне число жирів і олій	Кислотно-основне	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Йодне число олії	Окисно-відновне	$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2J^- + S_4O_6^{2-}$	Платиновий
Перекисне число тваринних жирів і олій	Окисно-відновне	$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2J^- + S_4O_6^{2-}$	Платиновий
Число омилення тваринних жирів і олій	Кислотно-основне	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст вільних жирних кислот в яєчних продуктах	Кислотно-основне	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний

6.5.1. Визначення кислотності харчових продуктів

Визначення активної і загальної кислотності борошна

Кислотність – один з основних показників якості, що характеризує свіжість борошна. Борошно, яке отримали з пророслого або морозобійного зерна, має більш високу кислотність і знижені хлібопекарські властивості, воно здатне до самочинного розігрівання, тому потребує ретельного контролю.

Кислотність борошна зумовлена присутністю білків з кислою реакцією, а також наявністю в ньому вільних жирних кислот і сполук фосфатної кислоти. Крім того, в борошні в незначній кількості містяться харчові кислоти, а саме яблучна, оцтова, молочна та ін. При зберіганні борошна його кислотність підвищується, що пов'язано з гідролітичними процесами: жири розщеплюються під дією ферменту ліпази на вільні жирні кислоти і гліцерин; починаються процеси гідролізу білків з утворенням амінокислот; нарешті при розпаді фосфатидів утворюються гідроген- та дигідрогенфосфати. Зберігання борошна за підвищених температур і вологості повітря призводить до прискорення вищевказаних процесів через зростання активності відповідних ферментів. Неприятливі умови зберігання борошна активізують життєдіяльність бактерій, за рахунок чого в ньому збільшується й кількість органічних харчових кислот.

Кислотність борошна характеризує загальну кількість в ньому вільних кислот і кислих солей. Її величину прийнято виражати в градусах. Під градусом кислотності борошна розуміють об'єм 1 М розчину NaOH, який потрібен для нейтралізації усіх кислот та кислих солей, що містяться в 100 г борошна.

Розрізняють титровану (загальну) і активну (істинну) кислотність. Питання про те, яка з них більш впливає на кислий смак хліба залишається невирішеним. Біохімічні процеси, які відіграють важливу роль у хлібопеченні, залежать насамперед від активної кислотності.

Визначення активної кислотності. У склянку ємністю 100 мл вносять наважку борошна масою $5 \pm 0,01$ г і 50 мл дистильованої води. Суміш перемішують протягом 5 хв до зникнення грудочок, після чого настоюють протягом 10 хв. Далі у склянку опускають скляний електрод, наприклад ЭСЛ-43-07, та електрод порівняння, наприклад ЭВЛ-1-М-1, і визначають *pH* суспензії відповідно інструкції, що прикладена до застосовного *pH*-метру.

Як правило, якісне борошно має активну кислотність в інтервалі 5,9...6,2. Такий вузький діапазон зміни *pH* борошна пов'язаний з великою буферною здатністю білкових речовин і фосфатів, що містяться в борошні.

Визначення загальної кислотності. Метод ґрунтується на потенціометричному титруванні розчином натрій гідроксиду вільних жирних кислот, органічних кислот, кінцевих груп білків, які містяться в борошні, здатних переходити у водну витяжку. Потенціометричне титрування проводять за допомогою автоматичних потенціометричних титраторів (АТП) у комплекті з універсальним *pH*-метром при встановлених параметрах приладу до точки титрування, якій відповідає значення *pH* = 8,75.

Аналіз здійснюють за такою методикою. Від ретельно перемішаного зразка борошна відбирають зважену на аналітичних вагах наважку масою 10,0 г рисового борошна або 2,5 г гречаного чи вівсяного борошна. Одночасно беруть наважку для визначення вологості борошна одним з експрес-методів.

Бюретку заповнюють 0,1М розчином натрій гідроксиду. Перед визначенням кислотності встановлюють швидкість витікання розчину NaOH з бюретки – приблизно 2 мл/хв. У склянку для титрування ємністю 150 мл за допомогою мірного циліндра наливають 100 мл теплої дистильованої води й висипають наважку борошна. Вміст склянки перемішують протягом 10 с до одержання однорідної суспензії. Потім у склянку поміщають стрижень магнітної мішалки, ставлять її на мішалку й продовжують перемішування ще протягом 50 с. У цей же час у суспензію на глибину 2 см опускають вказані вище електроди і вимірюють на рН-метрі вихідне значення рН. Далі включають АТП і починають процес титрування до значення рН = 8,75. Фіксують об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування. Після закінчення титрування виключають АТП, електроди витягають зі склянки, ретельно промивають дистильованою водою і обережно протирають фільтрувальним папером. Кислотність борошна – X розраховують за формулою:

$$X = \frac{100 \cdot 100 \cdot K \cdot V}{10 \cdot m \cdot (100 - W)} \cdot Z, \quad (6.19)$$

де V – об'єм 0,1М розчину натрій гідроксиду, що пішов на титрування, мл; m – маса наважки продукту, г; K – поправка до титру натрій гідроксиду; 10 – коефіцієнт перерахунку об'єму 0,1М розчину натрій гідроксиду на об'єм 1М розчину; W – вологість борошна, %; Z – поправочний коефіцієнт, що враховує систематичну погрішність вимірювань, який дорівнює 0,91 – для вівсяного та гречаного борошна і 0,94 – для інших сортів борошна.

За остаточний результат вимірювання кислотності приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних визначень, розбіжності між якими не повинні перевищувати 0,2 – для вівсяного та гречаного борошна, і 0,1 – для рисового борошна. Тривалість визначення залежно від величини кислотності становить 4...8 хв.

Визначення титрованої кислотності молока і молочних продуктів

Кислотність молока є одним з важливих показників його якості, що характеризує наявність в ньому кислих солей, у першу чергу натрій і калій дигідрогенфосфатів, вільних органічних кислот (молочної, лимонної тощо), білків (наприклад казеїну у формі аніону), продуктів розщеплення деяких сполук (наприклад – ліпідів) і розчиненої в молоці карбонатної кислоти.

Молоко внаслідок розмаїття свого хімічного складу є хорошим поживним середовищем для розвитку різноманітної мікрофлори, у тому числі бактерій, що викликають молочнокисле та маслянокисле бродіння, пліснявих грибів, дріжджів. У результаті життєдіяльності мікроорганізмів у молоці

підвищується титрована кислотність. Таким чином, титрована кислотність характеризує свіжість молока і певною мірою його чистоту.

Кислотність молока виражається в градусах Тернера. Під градусом Тернера розуміють об'єм (в мл) 0,1М розчину NaOH, що витрачається на нейтралізацію речовин кислотної природи, які містяться в 100 мл молочного продукту. Титрована кислотність свіжовидоєного молока становить 16...18° Т.

Метод розповсюджується на молоко та продукти, що містять молоко. Метод ґрунтується на нейтралізації кислот, що містяться в продуктах, розчином NaOH до заздальгідь заданого значення $pH = 8,9$ за допомогою АПТ та індикації точки еквівалентності.

Підготовка проб молочних продуктів. У склянку ємністю 50 мл відміряють 20 мл дистильованої води і 10 мл досліджуваного продукту (молока, вершків, ацидофільного молока, кефіру, кумису та інших кисломолочних продуктів). Суміш ретельно перемішують. При аналізі вершків та кисломолочних продуктів залишки продукту переносять з піпетки в склянку трикратним промиванням піпетки отриманою сумішшю. При аналізах морозива та сметани у склянку вносять наважку масою 5,0 г продукту. Наважку ретельно перемішують скляною паличкою, поступово додаючи до неї 30 мл води. При аналізах сиру і сирних виробів у порцелянову ступку вносять наважку продукту масою 5,0 г, яку ретельно розтирають маточкою. Після чого наважку кількісно переносять у склянку ємністю 100 мл, змиваючи її залишки невеликими порціями води, нагрітої до 35...40° С. Загальний об'єм води повинен дорівнювати 50 мл.

Виконання аналізу. Аналіз здійснюють за допомоги АПТ з діапазоном вимірювання $pH=4...10$ і розподільною здатністю до 0,05. Титратор повинен мати дозатор розчину (бюретку) ємністю не менше 10 мл с ціною поділки шкали не більше 0,05 мл. Склянку з підготовленою пробою продукту встановлюють на магнітну мішалку. У пробу занурюють стрижень мішалки і електроди АПТ (скляний та хлорсрібний). Бюретку блоку титрування заповнюють 0,1М розчином NaOH. Далі включають АПТ і починають процес титрування до значення $pH = 8,9$, що відповідає точці еквівалентності (ТЕ). Починаючи з $pH = 4,0$ титрант додають по краплях. Після досягнення ТЕ і закінченні часу витримки, який дорівнює 30 с, процес титрування автоматично припиняється і фіксується об'єм розчину NaOH, що пішов на нейтралізацію. Під час аналізу здійснюють три паралельних вимірювань і розраховують середнє арифметичне значення одержаних результатів.

Розрахунок і обробка результатів аналізу. Кислотність продукту у градусах Тернера знаходять множенням об'єму розчину NaOH (в мл), що пішов на нейтралізацію молочного продукту, на такі коефіцієнти: «10» – для молока, вершків, кисляку, ацидофільного молока, кефіру, кумису та інших кисломолочних продуктів; «20» – для морозива, сметани, сиру і сирних виробів.

За остаточний результат вимірювання приймають середньо-арифметичне значення результатів двох паралельних визначень, округляючи результат до другого десяткового знаку. Розбіжність між двома паралельними

вимірюваннями не повинна перевищувати, °Т: 1,2 – для молока, молока з наповнювачами, вершків, морозива; 1,7 – для кисляку, ацидофільного молока, кефіру, кумису та інших кисломолочних продуктів; 3,2 – для сметани; 4,3 – для сиру і сирних виробів.

При більш значному розходженні результатів аналіз повторюють, здійснюючи до 4 паралельних визначень. При цьому межа допустимої похибки результату вимірювань за прийнятої довірчої імовірності – 0,95 становить, °Т: $\pm 0,8$ – для молока, вершків, морозива; $\pm 1,2$ – для кисляку, ацидофільного молока, кефіру, кумису та інших кисломолочних продуктів; $\pm 2,3$ – для сметани; $\pm 3,2$ – для сиру і сирних виробів.

Визначення кислотності тваринних жирів та рослинних олій

Кислотність жирів – це умовне вираження масової частки вільних жирних кислот, що містяться в тваринних жирах та рослинних оліях. Кислотне число виражають масою калій гідроксиду (в мг), яка необхідна для нейтралізації вільних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру або олії.

Залежно від природи жиру або олії їх кислотність перераховують на вміст певних жирних кислот:

- кокосову олію – на лауринову кислоту ($M = 200$ г/моль);
- пальмову олію – на пальмітинову кислоту ($M = 256$ г/моль);
- рапсову олію – на ерукову кислоту ($M = 338$ г/моль);
- всі інші жири та олії – на олеїнову кислоту ($M = 282$ г/моль).

Якщо зразок жиру містить мінеральні кислоти, то вони, за домовленістю, розглядаються як жирні кислоти.

Суть методу визначення полягає в потенціометричному титруванні в безводному середовищі вільних жирних кислот, що містяться в наважці, розчином калій гідроксиду в ізопропіловому спирті.

Приготування реактивів та підготовка електродів. Метилізобутилкетон перед застосуванням нейтралізують шляхом додавання до нього розчину КОН в ізопропіловому спирті за присутності фенолфталеїну, доки колір індикатору не стане рожевим.

Стандартний титрований розчин КОН в ізопропіловому спирті, що містить 0,5 моль/л КОН готують за такою методикою. Наважку сухого КОН масою 35 г розчиняють в ізопропіловому спирті, розчин переносять до мірної колби ємністю 1 л і доводять спиртом до мітки.

Безпосередньо перед визначенням кислотності встановлюють точну концентрацію приготованого розчину КОН. Для цього на аналітичних вагах зважують 0,75 г бензойної кислоти марки «х.ч.» або «ч.д.а.» з точністю до 0,0002 г. Наважку кількісно переносять в хімічний стакан ємністю 150 мл і розчиняють в 50 мл метилізобутилкетону. У розчин бензойної кислоти опускають скляний і хлорсрібний електроди, приєднують їх до рН-метра і включають мішалку. Розчин титрують до точки еквівалентності приготованим розчином КОН, користуючись бюреткою ємністю 10 мл з ціною поділки 0,1 мл. Точка еквівалентності, як правило, близька до значення $pH = 10$, а

еквівалентний об'єм розчину КОН визначають графічним способом по одержаним кривим титрування (див. розділ 6.3).

Концентрацію розчину калій гідроксиду розраховують по формулі:

$$C = \frac{1000 \cdot m_0}{122,1 \cdot V_0}, \quad (6.15)$$

де C – точна концентрація приготованого $\sim 0,5M$ розчину КОН моль/л; m_0 – маса наважки бензойної кислоти, г; V_0 – об'єм розчину КОН, що пішов на титрування, мл; 122,1 – молярна маса бензойної кислоти, C_6H_5COOH , г/моль.

Скляний електрод перед титруванням необхідно зберігати в дистильованій воді або метилізобутилкетоні протягом 12 годин. Перед вимірюванням його обережно висушують фільтрувальним папером. Після вимірювання електрод послідовно промивають метилізобутилкетонем, ізопропіловим спиртом і дистильованою водою.

Якщо електрод працює незадовільно його можна відновити, витримуючи протягом доби в $1M$ розчині хлоридної кислоти в ізопропіловому спирті. Після чого його послідовно промивають дистильованою водою, ізопропіловим спиртом та метилізобутилкетонем.

Виконання аналізу. Наважку олії або жиру масою 5...10 г зважують на технічних вагах з точністю 0,01 г і переносять в стакан ємністю 150 мл, який у свою чергу встановлюють на магнітну мішалку. Наважку розчиняють в 50 мл метилізобутилкетону. В одержаний розчин опускають скляний і хлорсрібний електроди, приєднують їх до pH -метру і включають мішалку. Контакт між досліджуваним розчином і розчином калій хлориду, в якому розташований хлорсрібний електрод порівняння, здійснюють через скляний фільтр товщиною не менше 3 мм, або через спеціальний електролітичний ключ.

Досліджуваний розчин титрують до точки еквівалентності стандартним титрованим розчином калій гідроксиду, що містить 0,5 моль/л КОН. Точку еквівалентності визначають графічним методом, користуючись інтегральною або диференційною кривими титрування.

Кислотне число розраховують за формулою:

$$K.ч. = \frac{56,1 \cdot C \cdot V}{m}, \quad (6.16)$$

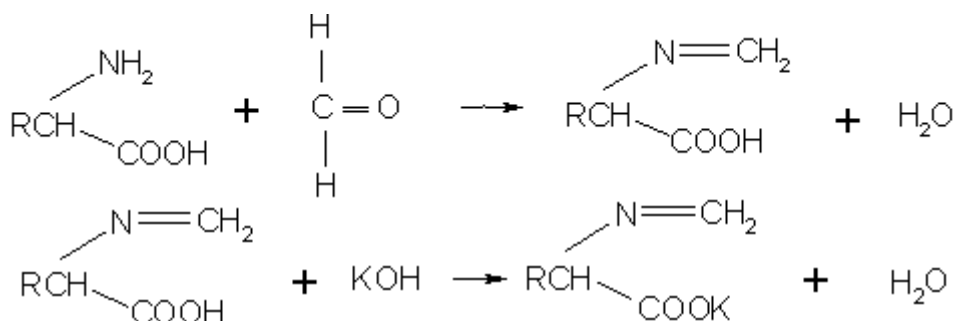
де $K.ч.$ – кислотне число досліджуваного жиру або олії; C – точно визначена концентрація стандартного титрованого розчину калій гідроксиду, моль/л; V – об'єм стандартного розчину калій гідроксиду, мл; m – маса наважки зразка, г; 56,1 – маса калій гідроксиду, що відповідає 1 мл $1M$ розчину КОН.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне двох паралельних визначень.

6.5.2. Визначення масової частки білків у молоці і молочних продуктах

Вміст білка в молоці і молочних продуктах є фактором, що значною мірою обумовлює їх харчову цінність. Від вмісту білка в молоці залежить вихід таких продуктів як кисломолочний і твердий сир. Тому вміст білка в молоці і молочних продуктах є важливим показником їх якості.

Одним з методів визначення білка в молоці є метод формольного титрування. Суть методу полягає в тому, що альдегідна група метаналю взаємодіє з аміногрупою білка, внаслідок чого посилюються кислотні властивості білка і, відповідно, підвищується кислотність молока. Під час аналізу пробу молока титрують розчином натрій гідроксиду. Кількість нейтралізованих при цьому карбоксильних груп буде еквівалентною кількості зв'язаних формальдегідом амінних груп. Схематично процес зв'язування аміногруп і титрування метиленамінової кислоти перебігає таким шляхом:



Метод застосовують для визначення сумарного вмісту білків в молоці.

Виконання аналізу. У склянку поміщають пробу молока об'ємом 20 мл і стрижень магнітної мішалки. Склянку встановлюють на магнітну мішалку. У молоко занурюють скляний і хлорсрібний електроди, приєднують їх до рН-метра і включають двигун мішалки. Вміст склянки титрують 0,1М розчином натрій гідроксиду до точки еквівалентності, рН якої дорівнює 9. У процесі титрування після досягнення величини рН = 4 титрант додають по краплях і після досягнення точки еквівалентності роблять витримку протягом 30 с. Після чого записують об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на нейтралізацію молока і вносять до склянки 5 мл 36...40%-ного розчину метаналю. Через 2...2,5 хв пробу знову титрують способом зазначеним вище. Паралельно проводять титрування холостої проби, що являє собою суміш 20 мл дистильованої води і 5 мл 36...40%-ного розчину метаналю.

Масову частку білка (w , мас. %) обчислюють за формулою:

$$w = 0,959 \cdot (V_2 - V_1 - V_0), \quad (6.17)$$

де V_2 - загальний об'єм розчину NaOH, витрачений на нейтралізацію проби молока, мл; V_1 - об'єм розчину NaOH, витрачений на нейтралізацію проби молока до внесення метаналю, мл; V_0 - об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування холостої проби, мл; 0,959 – емпіричний коефіцієнт, який дорівнює масі білків молока, еквівалентній 1 мл 0,1 М розчину NaOH.

6.5.3. Визначення вмісту солі в маргарині

Просолювання масла і маргарину надає їм помірно-солоного смаку і підвищує стійкість цих продуктів під час зберігання. У маргарині I-го сорту масова частка жиру складає 81...82%, вологи – 16...17%, а вміст кухонної солі коливається в інтервалі 0,35...1,2% залежно від марки маргарину. Запропонований метод прямої потенціометрії дозволяє за декілька хвилин визначити концентрацію натрій хлориду у маргарині.

Виконання аналізу. У склянку ємністю 100 мл поміщають наважку маргарину масою 1,6...2 г, зважену з точністю до 0,001 г, і наливають 5 мл етанолу. Суміш нагрівають до кипіння і додають до неї 45 мл 0,1 M водного розчину KNO_3 . Після чого склянку встановлюють на магнітну мішалку і поміщають в одержаний розчин стрижень мішалки. Включають мішалку та занурюють у розчин хлор-селективний електрод та двоключовий хлорсрібний електрод порівняння*. За відсутності двоключового ХСЕ застосовують одноходовий електрод порівняння, наприклад ЭСр-10105, який поміщують в окремих стакан, заповнений 0,1 M розчином KNO_3 і з'єднаний зі склянкою електролітичним містком, заповненим насиченим розчином KNO_3 . Через 20...30 с за допомоги іонометру вимірюють потенціал хлор-селективного електроду – \mathcal{E}_1 з точністю до 0,1 мВ. Температуру під час вимірювань необхідно підтримувати в інтервалі 35...40° С. Далі, не вимикаючи мішалку, до розчину вносять стандартну добавку – 0,5 мл 0,5 M водного розчину NaCl і через 20...30 с знову вимірюють потенціал хлор-селективного електроду – \mathcal{E}_2 .

Під час аналізу здійснюють три паралельних вимірювань і розраховують середнє арифметичне значення одержаних результатів.

Розрахунок результату аналізу. Масову частку NaCl в маргарині розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{1,462}{m \cdot 10 \frac{\Delta E}{S} - 1}, \quad (6.18)$$

де ω – масова частка солі в маргарині, %; $\Delta E = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ – різниця потенціалів хлор-селективного електроду, виміряних відповідно до і після введення в розчин стандартної добавки, мВ; m – маса наважки маргарину, г; S – крутизна електродної функції.

Крутизна електродної функції свіжоприготовлених електродів чисельно дорівнює $2,3 \cdot RT/nF$. Для прискорення розрахунків застосовують спеціальні таблиці, в яких, залежно від значень ΔE і S , наведені величини – $10 \frac{\Delta E}{S} - 1$.

*Двоключове виконання електроду порівняння дозволяє застосовувати для його заповнення не тільки розчини KCl, але й інші електроліти у тих випадках, коли небажане попадання іонів K^+ або Cl^- у досліджуваний розчин. Такий електрод є незамінний для

аналізу вмісту катіонів K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} та деяких інших. На цей час випускають такі марки двоключових електродів: ЭСр-10101, ЭСр-10104, ЭСр-10106, ЭСр-10108.

6.5.4. Визначення вмісту нітритів і нітратів у м'ясних продуктах

У м'ясній продукції завжди міститься незначна кількість нітратів. Крім того, під час засолювання або копчення м'яса до м'ясних виробів додають нітрити калію або натрію. Оскільки і нітрати і нітрити відносять до токсичних сполук, їх концентрація у харчових продуктах строго регламентується. У ковбасах, беконах, окостах вміст нітратів повинен складати 80...400 мг/кг, нітритів – 10...90 мг/кг.

Даний метод визначення ґрунтується на окисненні нітритів до нітратів, вміст яких, у свою чергу, визначають шляхом прямої потенціометрії.

Побудова калібрувального графіка. Наважку хімічно чистого калій нітрату масою 10,1 г зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,001 г, кількісно переносять у мірну колбу ємністю 1 л, розчиняють у дистильованій воді і доводять розчин дистильованою водою до мітки. При цьому одержують 0,1М розчин KNO_3 з $pNO_3 = 1$. З цього розчину шляхом послідовного розбавлення готують низку стандартних розчинів калій нітрату з концентрацією, моль/л: $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$. Значення pNO_3 в цих розчинах будуть дорівнювати 2, 3, 4 і 5 відповідно.

У п'ять хімічних стаканів піпеткою відбирають по 50 мл приготовлених стандартних розчинів, додаючи у кожний стакан по 1 мл 1М розчину калій сульфату. У розчини занурюють хлорсрібний електрод порівняння та нітратний ІСЕ. Електроди приєднують до іонометру і вимірюють ЕРС елемента (E , мВ). Перед початком вимірювання електроди ретельно промивають дистильованою водою. Вимірювання здійснюють, переходячи від розбавлених розчинів до більш концентрованих. За одержаними даними будують калібрувальний графік в координатах « $E - pNO_3$ ».

Виконання аналізу. У конічну колбу ємністю 250 мл вносять наважку здрібненого м'ясного продукту масою 10...20 г. У колбу додають 100 мл теплої дистильованої води і екстрагують нітрати протягом 30 хв, безперервно перемішуючи вміст колби. Після охолодження колби її вміст фільтрують в іншу конічну колбу через паперовий фільтр. В одержаному фільтраті осаджують білки, додаючи 2,5 мл 0,1М розчину натрій гідроксиду и 10 мл 0,45%-го розчину цинк сульфату. Колбу витримують на киплячій водяній бані протягом 5 хв, охолоджують під струменем водопровідної води до 20° С, після чого розчин знову фільтрують через паперовий фільтр. Фільтрат і промивну воду збирають у мірну колбу ємністю 100 мл і доводять до мітки 1М розчином калій сульфату. Отриманий розчин наливають у хімічний стакан і вимірюють ЕРС елемента, утвореного хлорсрібним електродом та нітратним ІСЕ. За одержаними значеннями ЕРС по калібрувальному графіку знаходять pNO_3 і вихідну концентрацію нітратів у екстракті.

Під час визначення нітритів їх окиснюють амоній персульфатом до нітратів. Для цього до 25 мл фільтрату додають 0,5 мл 8%-го розчину амоній

персульфату, енергійно перемішують і через 5 хв вимірюють ЕРС. Далі по калібрувальному графіку знаходять концентрацію нітратів після окиснення нітритів. Різниця між сумарним вмістом і вихідною концентрацією нітратів дорівнює концентрації нітритів у досліджуваному розчині.

Вміст нітратів (w_1 , мг %) у м'ясопродуктах розраховують за формулою:

$$w_1 = \frac{C_1 \cdot M_1 \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (6.19)$$

де M_1 – молярна маса нітрат-іонів, г/моль; C_1 – концентрація нітрат-іонів до окиснення, визначених за калібрувальним графіком, моль/л; V – об'єм фільтрату (ємність мірної колби), мл; m – маса наважки здрібненого продукту, г.

Вміст нітритів (w_2 , мг %) у м'ясопродуктах розраховують за формулою:

$$w_2 = \frac{(C_2 - C_1) \cdot M_2 \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (6.20)$$

де M_2 – молярна маса нітритів, г/моль; C_1 – концентрація нітратів до окиснення, визначена за калібрувальним графіком, моль/л; C_2 – концентрація нітратів після окиснення, визначена за калібрувальним графіком, моль/л; V – об'єм фільтрату (ємність мірної колби), мл; m – маса наважки здрібненого продукту, г.

6.5.5. Визначення вмісту нітратів у фруктово-овочевих консервах

Нітрати – це джерело Нітрогену, одного з основних елементів у харчуванні рослин. Нітрати широко використовують в сільському господарстві, як мінеральні азотні добрива, а в харчових продуктах, як добавки.

Різні рослини мають індивідуальні особливості накопичення нітратів. Існують так звані «накопичувачі» нітратів, що здатні накопичити нітрати вище рівня ГДК. До них належать насамперед зелені листові овочі: салат, ревінь, петрушка, шпинат, щавель, які можуть накопичувати до 2 г/кг нітратів. Буряк може накопичувати до 1,4 г/кг нітратів, капуста білоголова рання - до 0,9 г/кг, інші овочі – значно менше: картопля – до 250 мг/кг, морква – до 400 мг/кг, огірки – до 150 мг/кг. При неправильному застосуванні азотних добрив вміст нітратів у плодах і овочах може значно перевищити вказані вище ГДК.

Експрес-метод визначення нітратів ґрунтується на вилученні нітратів з плодів і овочів розчином алюмокалієвих галунів з подальшим вимірюванням концентрації нітрат-іонів в екстракті за допомогою іонселективного нітратного електрода. Метод застосовують для продуктів, в яких вміст хлоридів не перевищує вміст нітратів більш ніж у 50 разів.

Підготовка проб свіжих овочів і фруктів. Наважку масою 10 г подрібнюють за допомоги м'ясорубки або терки і поміщують у конічну колбу ємністю 100 або 250 мл. У колбу додають 50 мл екстрагенту – 1%-го водного розчину $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, після чого вміст колби ретельно струшують протягом 5 хв.

Підготовка проб сушених овочів і фруктів. Наважку масою 10 г подрібнюють за допомоги м'ясорубки або терки і поміщують у конічну колбу ємністю 100 або 250 мл. У колбу додають 100 мл того ж екстрагенту. Колбу

нагрівають на водяній бані протягом 5 хв (до пом'якшення сировини) і охолоджують до кімнатної температури, після чого вміст колби ретельно струшують протягом ще 5 хв.

Підготовка проб соків, напоїв, коктейлів. На 100 мл проби рідкого продукту додають 1 г алюмокалієвого галуна. Далі підготовку проб здійснюють за вищенаведеною методикою.

Підготовка проб овочів сімейства хрестоцвітих (капуста та ін.). Екстрагент для овочів сімейства хрестоцвітих, крім галуна, містить калій перманганат і сульфатну кислоту. Для приготування екстрагенту до 1 л 1%-го розчину $KAl(SO_4)_2$ додають 1 г $KMnO_4$ і 0,6 мл концентрованої сульфатної кислоти. Ці добавки сприяють окисненню небажаних органічних речовин, які здатні вивести нітратний електрод з ладу.

Побудова калібрувального графіка. Перед початком аналізу проводять калібрування іонселективного нітратного електрода по стандартним розчинам з концентраціями нітрат-іонів, моль/л: 0,0001; 0,001; 0,01 і 0,1. Розчини для калібрування готують на основі 1%-го розчину алюмокалієвого галуна, який виконує роль стабілізатора іонної сили. Вимірювання електродного потенціалу нітратного ІСЕ проводять, починаючи з більш низьких концентрацій розчинів, промиваючи електрод після кожного вимірювання розчином більш високої концентрації.

За отриманими даними будують калібрувальний графік. На осі абсцис відкладають значення pNO_3 , які у відповідних стандартних розчинах калій нітрату будуть дорівнювати 4; 3; 2 та 1. На осі ординат відкладають відповідне значення потенціалу нітратного електрода – \mathcal{E} , мВ. Крутизна електродної функції, тобто кутовий коефіцієнт нахилу калібрувального графіку повинен дорівнювати 56 ± 3 мВ.

Виконання аналізу. Рідку пробу перемішують і поміщають в скляний стакан. Нітратний ІСЕ і хлорсрібний електрод порівняння промивають декілька разів спочатку дистильованою водою, потім – піддослідним розчином, кожного разу осушуючи фільтрувальним папером. Далі електроди занурюють у пробу і вимірюють потенціал нітратного ІСЕ – \mathcal{E} . За калібрувальним графіком за одержаними значеннями \mathcal{E} знаходять величину pNO_3 . Для аналізів також можна застосовувати попередньо відкалібровані іонметри зі шкалою, яка виражена у величинах pNO_3 .

Розрахунок результатів аналізу. Вміст нітратів у продуктах в мг/кг знаходять за одержаними значенням pNO_3 користуючись табл. 6.5; 6.6 і 6.7.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустима розбіжність між якими по відношенню до середньоарифметичної величини при $P=0,95$ не повинна перевищувати 30% при вмісті нітратів до 200 мг/кг і 25% – при вмісті нітратів вище 200 мг/кг.

Таблиця 6.5 – Вміст нітратів, мг/кг, в продуктах з вмістом сухих речовин нижче 20% залежно від значення pNO_3 (при розведенні в 5 разів)

pNO_3	Соті частки pNO_3									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,6	9188	8979	8775	8575	8380	8189	8003	7843	7643	7459
1,7	7299	7133	6970	6812	6656	6505	6357	6212	6071	5933
1,8	5798	5666	5537	5411	5287	5167	5049	4935	4822	4712
1,9	4605	4500	4398	4298	4200	4104	4011	3920	3830	3743
2,0	3658	3575	3439	3414	3336	3260	3186	3113	3043	2973
2,1	2906	2840	2775	2712	2650	2590	2531	2473	2417	2362
2,2	2308	2256	2204	2154	2105	2057	2010	1964	1920	1876
2,3	1833	1792	1751	1711	1672	1634	1697	1560	1525	1490
2,4	1456	1428	1391	1359	1328	1298	1268	1239	1211	1184
2,5	1157	1180	1105	1080	1055	1031	1007	985	962	940
2,6	919	898	877	858	838	819	800	732	764	747
2,7	730	713	679	681	666	650	636	621	607	593
2,8	580	567	554	541	529	517	505	493	482	471
2,9	461	450	440	430	420	410	401	392	382	374
3,0	366	357	349	341	334	326	319	311	304	297
3,1	291	284	277	271	265	259	153	247	242	236
3,2	231	226	220	215	210	206	201	196	192	188
3,3	183	179	175	171	167	163	160	156	152	149
3,4	146	142	139	136	133	130	127	124	121	118
3,5	116	113	110	108	105	103	101	98	96	94
3,6	92	89	87	85	83	81	80	78	76	75
3,7	73	71	69	68	66	65	64	62	61	59
3,8	58	56	55	54	53	52	51	49	48	47
3,9	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37

Таблиця 6.6 – Вміст нітратів, мг/кг, в продуктах з вмістом сухих речовин нижче 20–35% залежно від значення pNO_3 (при розведенні в 5 разів)

pNO_3	Соті частки pNO_3									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,6	9033	8827	8626	8430	8238	8050	7867	7688	7513	7342
1,7	7175	7012	6852	6696	6544	6395	6249	6107	5968	5832
1,8	5699	5570	5443	5319	5198	5079	4964	4851	4740	4633
1,9	4527	4424	4323	4225	4129	4035	3943	3853	3765	3680
2,0	3596	3514	3434	3356	3280	3205	3132	3061	2991	2923
2,1	2856	2791	2728	2666	2605	2546	1488	2431	2376	2322
2,2	2269	2217	2161	2117	2069	2022	1976	1931	1887	1844
2,3	1802	1761	1721	1682	1644	1606	1570	1534	1499	1465

pNO_3	Соті частки pNO_3									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
2,4	1432	1399	1367	1336	1306	1276	1247	1218	1191	1164
2,5	1137	1111	1086	1061	1037	1013	990	968	946	924
2,6	903	883	863	843	824	805	787	769	751	734
2,7	717	701	685	670	654	639	625	611	597	583
2,8	570	557	544	532	520	508	496	485	474	463
2,9	453	442	432	422	413	403	394	385	377	363
3,0	360	351	343	336	328	320	313	309	299	292
3,1	286	279	273	267	261	255	249	243	238	232
3,2	227	222	217	212	207	202	198	193	189	184
3,3	180	176	172	168	164	161	157	153	150	146
3,4	143	140	137	134	131	128	125	121	119	116
3,5	114	111	109	106	104	101	99	97	95	92
3,6	90	88	86	84	82	80	78	77	75	73
3,7	72	70	68	67	65	64	62	61	60	58
3,8	57	56	54	53	52	50	49	48	47	46
3,9	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36

Таблиця 6.7 – Вміст нітратів, мг/л, в соках, напоях, коктейлях залежно від значення pNO_3

pNO_3	Соті частки pNO_3									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
1,0	6200	6058	5920	5786	5654	5525	5400	5277	5157	4050
1,1	4924	4812	4700	4598	4491	4389	4289	4191	4096	4003
1,2	3910	3823	3736	3651	3567	3486	3407	3329	3254	3179
1,3	3107	3036	2969	2900	2833	2769	2706	2644	2584	2527
1,4	2468	2412	2357	2304	2251	2200	2149	2101	2053	2006
1,5	1960	1915	1872	1829	1788	1747	1707	1668	1630	1594
1,6	1597	1521	1487	1453	1420	1388	1356	1325	1295	1265
1,7	1237	1219	1181	1154	1128	1102	1077	1052	1029	1005
1,8	983	960	938	917	896	875	856	836	817	798
1,9	780	762	745	728	711	695	680	664	649	634
2,0	620	605	690	580	565	552	540	527	515	504
2,1	402	481	470	460	450	440	430	420	410	400
2,2	390	380	370	365	360	350	340	330	325	320
2,3	310	300	295	290	280	275	270	260	255	250
2,4	245	240	235	230	225	220	215	210	205	200

pNO_3	Соті частки pNO_3									
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09
2,5	195	190	185	18	175	170	170	165	160	160
2,6	155	150	145	140	140	165	130	130	125	125
2,7	120	120	120	115	110	110	110	105	100	100
2,8	98	96	94	92	90	87	85	84	82	80
2,9	78	76	74	73	71	69	68	66	65	63
3,0	62	62	60	59	58	56	55	54	53	52
3,1	48	48	47	46	45	44	43	42	41	40
3,2	39	38	37	36	35	34	34	33	33	32

Контрольні питання

1. Дайте визначення електрохімічних методів аналізу. Наведіть класифікацію електрохімічних методів аналізу за різними ознаками.

2. Що таке електрод? Дайте характеристику електродів I-го та II-го роду. Яку роль вони виконують у потенціометричних методах аналізу?

3. Яку будову має хлорсрібний електрод? Наведіть електродну реакцію, що перебігає на його поверхні і відповідне рівняння Нерста.

4. Дайте характеристику окисно-відновних електродів. Що таке окисно-відновний потенціал? Як за його величиною контролюють якість води і соків?

5. Наведіть характеристику іонселективних електродів та їх класифікацію? Які типи ІСЕ випускає промисловість? Які іони можна визначати за їх допомогою?

6. У чому полягає суть потенціометричного методу аналізу? Як вимірюють електродні потенціали? Наведіть загальну характеристику водневого електроду.

7. Дайте характеристику методу прямої потенціометрії. Вкажіть його переваги та недоліки? Які методи визначення концентрації іонів при цьому застосовують?

8. У чому полягає суть методу потенціометричного титрування. Вкажіть його переваги та недоліки. Які типи електродів при цьому застосовують?

9. Наведіть техніку виконання потенціометричного титрування. Які способи використовують для визначення кінцевої точки титрування?

10. Які типи приладів застосовують для визначення активності іонів в розчинах? Які вимоги пред'являють до портативних іонометрів?

11. Наведіть технічні характеристики вітчизняного іонометра АІ-125.

12. Наведіть технічні характеристики портативних pH -метрів серії НІ.

13. Наведіть технічні характеристики кишенькових pH -метрів серії «Piccolo».

14. Яку будову мають електроди серії FC, що застосовують для визначення pH харчових продуктів? Для контролю яких продуктів вони призначені?

15. Наведіть характеристики pH -електродів фірми «HAMILTON» та фірми «WTW», що знайшли застосування для контролю якості харчової продукції.

16. Що являють собою автоматичні потенціометричні титратори АТП-02 і АТ-710? Вкажіть сферу їх використання в харчовій промисловості.

17. Що являють собою портативні ОВП-метри серії ORP? Які Ви знаєте електроди для визначення величини Eh ? Наведіть їх коротку характеристику.

18. Які показники якості харчової продукції визначають потенціометричним методом? Які електроди застосовують при цьому?

19. Дайте характеристику скляному електроду, призначеному для визначення pH . Як за його допомогою визначають активну і загальну кислотність борошна?

20. Наведіть методику потенціометричного визначення кислотності молока.

21. Наведіть техніку потенціометричного визначення вмісту солі у маргарині.

22. Яку будову має нітрат-селективний електрод? Які види цих електродів існують? Наведіть технічні характеристики портативного нітратометру «Н-405».

23. Наведіть методику визначення вмісту нітратів у фруктово-овочевих консервах за допомогою нітратного іон-селективного електроду.

24. Наведіть методику визначення вмісту нітратів і нітритів у м'ясних виробках за допомогою нітратного іон-селективного електроду.

7. Кондуктометричний метод аналізу

7.1. Електропровідність розчинів електролітів

Електричний струм – це напрямлений рух заряджених часточок. На відміну від металів, де провідниками струму є електрони, у розчинах електролітів електричний струм виникає внаслідок цілеспрямованого переміщення заряджених іонів в електричному полі, створеному між двома електродами. Електроліти ще називають провідниками II-го роду.

Електричний опір будь-якого провідника залежить від його природи, довжини – l і площі перерізу – S :

$$\Omega = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (7.1)$$

де ρ – питомий електричний опір, тобто опір провідника струму довжиною 1 м і площею перерізу 1 м².

Величина, обернена опору, називається електропровідністю. Кількісно здатність електролітів проводити електричний струм визначається величинами питомої або молярної електропровідності.

Питома електропровідність – це провідність розчину, що міститься між двома електродами площею 1 см², які знаходяться на відстані 1 см, тобто фактично це електропровідність 1 мл електроліту. Питома електропровідність – це величина, що обернена питомому опору:

$$W = \frac{1}{\rho}. \quad (7.2)$$

Вимірюють питому електропровідність в [См/м], де См (Сіменс) – одиниця вимірювання електропровідності, яка чисельно дорівнює Ом⁻¹.

Питома електропровідність електролітів залежить від природи іонів, що складають електроліт, їх концентрації, заряду і швидкості руху, а також від температури розчину. При збільшенні концентрації електроліту питома електропровідність збільшується пропорційно числу іонів у розчині, але після

досягнення певного максимуму починає зменшуватися внаслідок утворення в розчині асоціатів іонів. Найпростіші асоціати – це нейтральні часточки, що складаються з двох протилежно заряджених іонів. При підвищенні температури на кожен градус електропровідність розчинів збільшується на 2...2,5% внаслідок зменшення ступеня гідратації іонів та в'язкості середовища. Тому під час вимірювання електропровідності розчинів підтримують сталість їх температури або застосовують прилади, обладнані АСТК.

Молярна електропровідність – це провідність об'єму розчину, що містить 1 моль речовини і знаходиться між двома паралельними електродами, розташованими на відстані 1 м. На рис. 7.1 показано, як виміряти об'єм розчину електроліту – $V \text{ м}^3$, в якому повинно бути розчинено 1 моль речовини.

Рівняння, що зв'язує значення питомої і молярної електропровідності розчинів, має такий вигляд:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot W}{C}, \quad (7.3)$$

де λ і W – молярна і питома електропровідності, відповідно; C – молярна концентрація розчину, моль/л.

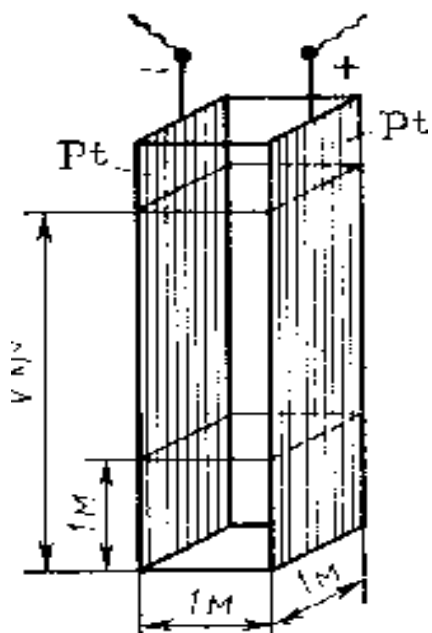


Рисунок 7.1 – До визначення поняття «молярна електропровідність розчину»

Молярну електропровідність вимірюють в $[\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}]$. Для слабких електролітів залежність молярної електропровідності від концентрації електроліту визначається ступенем їх дисоціації, а для сильних електролітів – інтенсивністю міжіонної взаємодії. Під час розбавлення розчинів молярна електропровідність зростає за рахунок збільшення швидкості руху іонів і ступеня дисоціації електроліту. За дуже значного розбавлення вона досягає свого максимального значення – λ_0 , яке називають «електропровідністю при нескінченному розведенні».

Молярна електропровідність при нескінченному розведенні залежить тільки від природи самих іонів, тобто від їх рухливості. Рухливості іонів дорівнюють добутку їх абсолютної швидкості руху (u м/с) на число Фарадея.

Згідно закону Кольрауша про незалежну міграцію іонів, молярна електропровідність бінарного електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі граничної рухливості катіонів і аніонів:

$$\lambda_0 = \lambda_a + \lambda_k, \quad (7.4)$$

де λ_a і λ_k – рухливості аніону і катіону, відповідно.

Зменшення молярної електропровідності сильних електролітів при збільшенні концентрації викликано взаємним електростатичним гальмуванням іонів під час їх переміщення в розчині. Співвідношення електропровідності слабого електроліту з концентрацією – C та при його нескінченному розведенні дорівнює ступеню його дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} \quad (7.5)$$

При переміщенні в електричному полі кожному іону доводиться долати опір з боку молекул розчинника та інших іонів, тому такі його показники, як розмір, заряд і ступінь гідратації, суттєво впливають на його швидкісні якості.

У табл. 7.1 наведені експериментально визначенні рухливості деяких іонів у гранично розбавлених розчинах.

Таблиця 7.1 – Рухливості іонів у гранично розбавлених розчинах

Іон	H^+	Li^+	Na^+	$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	Ag^+	K^+	NO_3^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-
$\lambda_0 \cdot 10^4$, См·м ² /моль	350	38,6	50,1	59,5	61,9	73,5	71,4	76,4	78,1	76,8	197,6

У водних розчинах завжди присутні іони OH^- і H^+ , рухливість яких, аномально висока порівняно з іншими іонами (див. табл. 7.1). У цьому немає нічого дивного, оскільки вони є продуктом іонізації молекул води і користуються тільки їм одним властивим «естафетним механізмом руху», який базується на передачі заряду через кластери молекул води. Тобто в електричному полі гідроген-іони та гідроксид-іони перескакують у напрямку поля від однієї молекули води до іншої, якби рухаючись по ланцюгу. Швидкість перескоку значно більша, ніж швидкість поступового руху іонів в розчині. Саме тому, навіть незначна зміна концентрації цих іонів у розчині суттєво впливає на його електропровідність. Це явище дозволяє користуватися в аналітичних цілях реакціями комплексоутворення та нейтралізації, які супроводжуються зв'язуванням або виділенням рухливих іонів гідрогену або гідроксид-іонів. Для кількісного визначення іонів у розчинах застосовують також реакції осадження, під час перебігу яких концентрація цих іонів стрімко зменшується і, відповідно, знижується й електропровідність розчинів.

7.2. Техніка проведення кондуктометричного аналізу

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів електролітів, для яких спостерігається лінійна залежність електропровідності від концентрації в них іонів. Прилади, що вимірюють електропровідність електролітів, називають кондуктометрами.

До переваг кондуктометричного методу відносять:

– високу чутливість, яка дозволяє аналізувати розчини з концентрацією електроліту до 10^{-5} моль/л;

- високу точність (відносна погрішність визначення під час аналізу звичайно не перевищує 1%);
- простоту визначення і доступність обладнання;
- можливість аналізувати забарвлені, каламутні і навіть непрозорі розчини в полярних і неполярних розчинниках;
- можливість здійснювати аналіз за присутності в розчині окисників та відновників;
- можливість працювати у будь-яких агресивних середовищах, оскільки аналіз можна здійснювати без контакту електродів з досліджуванним розчином;
- відсутність необхідності здійснювати підготовку проб;
- легкість визначення еквівалентної точки під час кондуктометричного титрування графічним методом по перетинанню двох прямих;
- можливість здійснювати аналіз в автоматичному або дистанційному варіантах.

Одним з основних недоліків кондуктометричного методу є те, що електропровідність – це величина адитивна, тобто на її величину впливають усі присутні в розчині іони. Безпосереднє вимірювання електропровідності, тобто застосування методу прямої кондуктометрії, дає інформацію лише про загальну концентрацію іонів в розчині. Достатньо близькі значення рухливості більшості іонів суттєво зменшують селективність цього методу, обмежуючи його застосування при дослідженні харчових продуктів, що являють собою багатокомпонентні системи, а їх рецептура містить декілька мінеральних речовин. Наявність же небажаних мінеральних домішок зовсім спотворює результати аналізу.

Цікавим прикладом помилок, що виникають при застосуванні кондуктометричного методу аналізу, може бути визначення вмісту нітратів, яке здійснюється за допомогою тестера «SOEKS». Як відомо, відповідно до норм ВООЗ, для людини ДДД нітратів становить 5 мг. Сьогодні споживачам пропонується велика кількість експресних портативних приладів для визначення вмісту нітратів в овочах та фруктах. На території України найбільш розрекламованими тестером на нітрат-іони є прилади фірми «SOEKS». На жаль, це лише красива реклама, за яку доводиться сплачувати чималі гроші. Результати експертизи показали, що вміст нітратів у фруктах кожний з тестерів «SOEKS» завищує у 5...40 разів. Пояснення цьому досить просте. Річ у тім, що принцип роботи тестерів «SOEKS» заснований на вимірюванні провідності середовища овочів та фруктів, на величину якої впливає не лише вміст нітрат-іонів, а всі присутні у плодах солі. Впевнитись в цьому дуже легко – достатньо взяти будь-який овоч чи фрукт, поміряти в ньому вміст нітрат-іонів, потім посолити його і провести повторне вимірювання. У результаті показники зростають у декілька разів, хоча вміст нітратів у зразку залишився тим же. Тобто даний метод визначає не окремо вміст нітрат-іонів, а загальний солевміст.

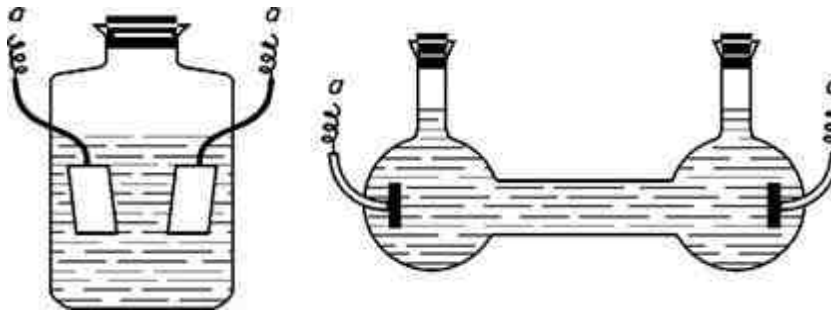
Існує декілька видів кондуктометричного аналізу, а саме: пряма кондуктометрія, кондуктометричне та високочастотне титрування та деякі інші.

7.2.1. Метод прямої кондуктометрії

Методи прямої кондуктометрії ґрунтуються на тому, що в області розбавлених розчинів, електропровідність розчинів прямо пропорційна їх концентрації. На практиці при визначенні концентрації розчинів методом прямої кондуктометрії будують графік залежності електропровідності розчину від концентрації в ньому електроліту. Користуючись цим калібрувальним графіком і результатами вимірювання електропровідності досліджуваного розчину знаходять концентрацію останнього.

Кондуктометричні вимірювання можна проводити за сталого або перемінного струму із застосуванням мостових схем. Вимірювання за сталого струму проводять дуже рідко, оскільки при цьому точно визначити значення електропровідності дуже важко унаслідок значної поляризації електродів. В основу роботи сучасних кондуктометрів покладено вимірювання сили електричного струму у ланцюгу дуже чутливого елемента. У комплект кондуктометра входить електролітична комірка, магнітна мішалка, прилад для вимірювання електропровідності (сили струму).

Традиційна кондуктометрична комірка являє собою скляну посудину з жорстко закріпленими в ній двома однаковими платиновими електродами. Конструкція комірки повинна відповідати інтервалу вимірюваних значень електропровідності. Відстань між електродами та їх розміри вибирають залежно від електропровідності розчинів: чим вона менша, тим більшою повинна бути площа поверхні електродів і меншою відстань між ними, як це показано на рис.7.2.



**Рисунок 7.2 – Схеми кондуктометричних комірок для вимірювання:
а – розчинів з низькою електропровідністю; б – розчинів з високою
електропровідністю**

Для визначення питомої електропровідності необхідно знати константу комірки. Її величина залежить від площі і матеріалу електродів, відстані між ними, форми та розмірів комірки, природи розчинника, об'єму розчину і температури. Константу комірки визначають експериментально, користуючись стандартними розчинами з відомим значенням питомої електропровідності. Константа комірки при вимірюваннях не повинна змінюватися, тому усі вказані вище параметри повинні бути незмінними. Як правило, для визначення константи комірки застосовують розчини калій хлориду.

Метод прямої кондуктометрії залучають для розв'язання таких задач:

- визначення вмісту електролітів у воді, наприклад вмісту солей в мінеральній, природній або питній воді;
- контроль якості дистильованої води (це найбільш ефективний стандартизований метод)
- аналіз рідких харчових продуктів (молока, напоїв, вина) та водних витяжок з харчових продуктів (сирів, овочів, фруктів);
- контроль якості технічної води у фармацевтичних, харчових, теплотехнічних виробництвах та технологіях водоочищення;
- оцінка чистоти органічних розчинників після екстракції з них домішок водою;
- визначення вологості технічної і продовольчої сировини.

Кондуктометричний метод дозволяє вирішувати і більш складні науково-дослідні задачі: визначати константи дисоціації слабких електролітів, добутки розчинності речовин, коефіцієнти дифузії, константи рівноваги; досліджувати кінетику хімічних реакцій; аналізувати суміші кислот, солей та інших електролітів, у тому числі багатоконпонентні харчові продукти.

7.2.2. Кондуктометричне титрування

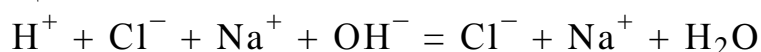
Суть методу кондуктометричного титрування полягає у вимірюванні електропровідності розчину електроліту після додання до нього певних незначних порцій титранту. Після чого будують криву титрування в координатах « $W - V$ », де V – об'єм титранту, що пішов на титрування. Точку еквівалентності визначають за різкою зміною ходу кривої, яка пов'язана з різною рухливістю іонів, які приймають участь у хімічній реакції. Характер кривої титрування залежить від природи електролітів, що взаємодіють та рухливості іонів в розчині, але на ній обов'язково повинна бути точка перегину.

Перевагою кондуктометричного титрування є те, що при цьому вимірюють відносні електропровідності розчинів, тобто константу комірки визначати не потрібно, оскільки під час аналізу вона не змінюється.

Кондуктометричне визначення точки еквівалентності використовують в:

- комплексонометричному титруванні, де утворення комплексів супроводжується виділенням в розчин вільних протонів;
- осаджувальному титруванні, під час проведення якого застосовують титранти, що утворюють осад з досліджуваними речовинами, тобто де має місце зв'язування більш рухливих іонів і перехід їх в осад;
- методі нейтралізації, що ґрунтується на зв'язуванні гідроксид-іонів та протонів у сполуки, що практично не дисоціюють;
- окисно-відновних реакціях.

Розглянемо як змінюється електропровідність розчину при титруванні сильної кислоти (HCl) лугом (NaOH). У розчині під час титрування перебігає така хімічна реакція:



Електропровідність вихідного розчину хлоридної кислоти дуже значна унаслідок наявності в ньому великої кількості дуже рухливих іонів H^+ . При доданні до розчину лугу іони OH^- взаємодіють з іонами H^+ утворюючи молекули води, які не дисоціюють. Замість іонів гідрогену в розчині з'являються менш рухомі катіони натрію. Електропровідність розчину при цьому буде поступово зменшуватися, доки усі іони H^+ , не будуть замінені на іони натрію. Мінімальне значення електропровідності буде мати в точці еквівалентності – моменту повної нейтралізації кислоти лугом. Після досягнення точки еквівалентності подальше додання лугу буде призводити до зростання провідності розчину внаслідок появи в ньому рухливих іонів OH^- .

Техніка виконання кондуктометричного титрування. Схема установки для кондуктометричного титрування наведена на рис. 7.3. Перед початком аналізу поверхню електродів необхідно очистити. Для цього у кондуктометричну комірку 4 наливають нітратну кислоту, розведену дистильованою водою у співвідношенні (1:1). Нітратну кислоту витримують у

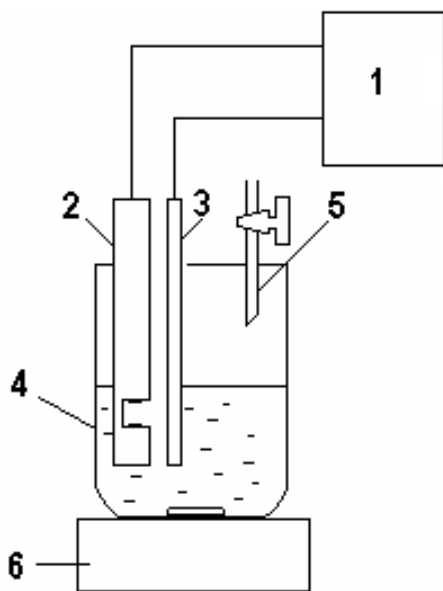


Рисунок 7.3 – Схема установки кондуктометричного титрування

комірці протягом 2 хв, після чого зливають, а комірку ретельно промивають водою. Кондуктометр 1 включають у мережу і прогрівають протягом 5 хв. Заповнюють мікrobюретку 5 титрантом: в даному випадку титрованим розчином лугу. Для титрування застосовують мікrobюретки, які дозволяють приливати титрант порціями по 0,1 мл. Далі у комірку піпеткою вносять 10 мл 0,01 М розчину хлоридної кислоти. Якщо розчин не покриває повністю електроди датчика 2, то в комірку додають дистильовану воду, доки отвори на електроді не будуть повністю покриті рідиною. Включають магнітну мішалку 6 і через 1...2 хв вимірюють вихідну електропровідність розчину. При безперервному перемішуванні з бюретки приливають певними порціями, наприклад по 0,1 мл, розчин лугу. Після кожної доданої порції лугу вичікують 1...2 хв, після чого реєструють електропровідність розчину, доки не буде виявлена точка еквівалентності даної реакції, якій відповідає мінімальне значення електропровідності. Після проходження точки перегику електропровідність визначають ще в 4–5 точках. Титрування повторюють до одержання трьох збіжних результатів, які розрізняються не більш, ніж на 0,1 мл.

Під час титрування електропровідність розчину змінюється не тільки унаслідок заміни іонів з однією рухливістю іонами з іншою рухливістю, а й в результаті розбавлення розчину. Для запобігання цього концентрація титранту повинна бути на порядок більша за концентрацію розчину, що титрують.

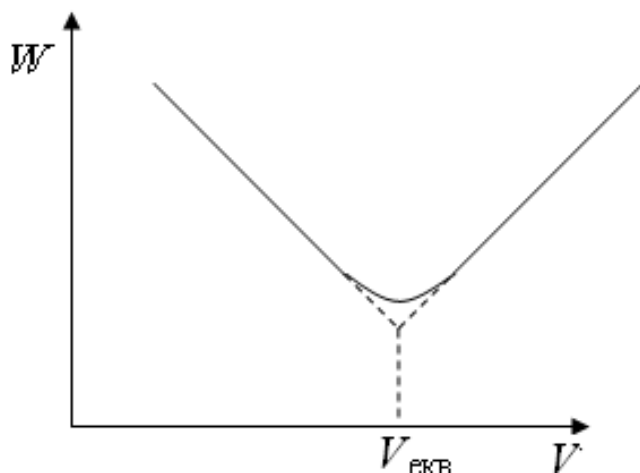


Рисунок 7.4 – Визначення еквівалентної точки під час кондуктометричного титрування кислоти розчином лугу

Для знаходження точки еквівалентності звичайно користуються графічним методом. Для цього будують графік, на осі абсцис якого відкладають об'єм розчину лугу відомої концентрації (титранту), а на вісі ординат – електропровідність досліджуваного розчину. На першій стадії титрування електропровідність лінійно знижується при доданні у розчин титранту, а після проходження точки еквівалентності – лінійно зростає. Еквівалентну точку знаходять методом екстраполяції – подовженням прямих до їх

перетинання. Техніка знаходження еквівалентної точки графічним методом наведена на рис. 7.10.

7.3. Технічні характеристики кондуктометрів

У технології харчових виробництв широко застосовують розчини різних солей, кислот та лугів. Так, для засолки м'яса використовують сольові розчини, для консервування продуктів – кислоти, у складі миючих засобів – луги. Усі ці середовища, як правило, є гарними електролітами, тобто розчинами з високою електропровідністю, величина якої залежить від їхньої концентрації. Для контролю останнього показника в промисловості широко застосовуються кондуктометри, які відрізняються високою чутливістю, простотою й надійністю. Кондуктометри, які призначені для визначення і контролю концентрації розчинів солей, кислот і лугів, зветься концентратомерами. Шкала таких приладів градується в одиницях масової концентрації.

Кондуктометри поділяються на промислові, лабораторні, портативні та їх різновид – кишенькові. Стаціонарні кондуктометри, а також кондуктометричні контактні перетворювачі і датчики використовують головним чином для контролю технологічних процесів у промисловості. Так, за допомогою кондуктометричних комірок датчиків електропровідності Ендрес-Хаузера – здійснюють розділення харчових середовищ у трубопроводах. Електропровідність молока, молочних продуктів або пива суттєво відрізняється від провідності чистої питної води, що зумовлює можливість їх надійного розділення. Завдяки цьому зменшуються втрати продукту і, відповідно, підвищується економічна ефективність процесу.

Для експрес-контролю якості питної води та харчової продукції застосовують лабораторні, портативні або кишенькові кондуктометри. Так, серії кондуктометрів РWT або АМІ призначені для контролю особливо чистої води, серії FАM – для контролю якості водних розчинів після обробки їх

іонітами, а також там, де електропровідність змінюється у широкому діапазоні; для останніх випадків найбільш придатним є наприклад FAM Powercon Specific.

Широке застосування під час аналізів продуктів знайшли мультифункціональні системи, призначені для контролю електропровідності, величини pH , температури, солемісту, окисно-відновного потенціалу, вмісту кисню та інших показників рідкого середовища. При цьому для проведення різних вимірювань, достатньо просто замінити електроди, а не купувати декілька приладів різного призначення. Фактично такі прилади являють собою комплексні вимірювальні лабораторії. На цей час відома номенклатура мультифункціональних приладів серій MP, AMT, Ezodo, SevenExcellence, Edge, ProLab, AL15, Hanna HI, Mettler Toledo SG, HM Digital, АТОН, Crison, Sartorius, Nach Lange, WTW та багато інших. Нижче наведені технічні характеристики деяких мультифункціональних кондуктометрів.

7.3.1. Лабораторні мультифункціональні прилади

Лабораторний мультипараметричний прилад MP-551

Універсальний прилад MP-551, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 7.5, – це компактна електрохімічна система для аналізу низки параметрів рідкого середовища. Прилад містить в собі такі аналітичні пристрої: pH -метр-іонометр, потенціометр, кондуктометр, оксиметр та електронний термометр. Завдяки цьому MP-551 може виконувати високоточні вимірювання таких параметрів водних розчинів, як pH , ОВП, концентрацію іонів і розчиненого



кисню (DO), електропровідність (електричний опір), загальний вміст розчинених речовин (TDS), солоність (Salt), температура. До комплектації приладу входять: набір скляних іонселективних електродів, датчик для вимірювань електропровідності, пластиковий комбінований pH -електрод, електрод для вимірювання вмісту розчиненого кисню та температурний зонд. Технічні характеристики MP-551 наведені у табл. 7.2.

Рисунок 7.5 – Мультифункціональний прилад MP-551

З метою підвищення точності результатів аналізу діапазон вимірювання електропровідності розбито на 6 інтервалів. Прилад обладнано нелінійною температурною системою компенсації (АТСК). АТСК працює в діапазоні температур 0...50° С – під час вимірювання електропровідності; 0...100° С –

при визначенні *pH*; 0...60° С – при аналізі вмісту іонів; 0...45° С – при фіксації у воді вмісту розчиненого кисню. Під час вимірювання вмісту розчиненого кисню у воді прилад має можливості для компенсації одержаних значень DO залежно від її солоності та тиску повітря.

Пластиковий *pH*-електрод моделі 2503, що входить до комплектації MP-551, дозволяє вимірювати *pH* води високого ступеню очистки, у тому числі й таку, що містить іони амонію, а також визначати малі значення іонної сили каламутних колоїдних розчинів.

До комплекту MP-551 входять іонселективні електроди, призначені для вимірювання концентрації іонів Ca²⁺, Na⁺, Br⁻, F⁻, J⁻, Cl⁻. Вміст іонів при цьому відображається на дисплеї в чотирьох одиницях вимірювання: *pX*, моль/л, мг/л та ppm. Діапазон вимірювання вмісту іонів становить 0,005...19999 мг/л, а точність визначення при цьому сягає ±0,5% для одновалентних іонів і ±1,0% – для двовалентних. Межі допустимої абсолютної погрішності не перевищують ±2 мг/л. Габаритні розміри приладу 160×190×70 мм, маса – 880 г.

Крім універсального приладу MP-551 випускають спрощені варіанти кондуктометрів серії MP, а саме кондуктометри MP-513 і MP-515, комбіновані *pH*-метри-кондуктометри MP-521 і MP-522, кондуктометр-оксиметр MP-526.

Лабораторні кондуктометри-солеміри MP-513 і MP-515 – це компактні прилади для вимірювання електропровідності рідких систем та загальної мінералізації (TDS) водних розчинах. Прилади оснащені пластиковим датчиком електропровідності з АТСК та інтерфейсом RS-232. Загальний інтервал вимірювання електропровідності становить 0...200 мСм/см. Інтервал розбито на 5 діапазонів, що забезпечує точність вимірювання ±1,5%. Робочий діапазон вимірювання солоності харчових продуктів становить 0...100 г/кг. Прилади здатні працювати в інтервалі температур 0...100° С. Усі прилади серії MP пройшли сертифікацію і внесені до Держреєстру засобів вимірювальної техніки України.

Крім офіційної назви, кондуктометри часто називають TDS-метрами, від англійського «total dissolved salts» (загальна кількість розчинених солей). Величина TDS характеризує ступінь мінералізації водного середовища, тобто загальну кількість розчинених у воді часток. Вимірюють TDS, як правило, у ppm: 1 ppm = 1 мг/кг, тобто дорівнює масі розчинених речовин (в мг), яка міститься в 1 кг води. Чим більше іонів розчинено у воді, тим більшою буде її електропровідність, тому TDS зазвичай вимірюють кондуктометричним методом. Електропровідність у таких випадках є синонімом терміна TDS. При застосуванні приладів серії MP для переведення значень TDS в одиниці електропровідності необхідно одержану величину TDS помножити на коефіцієнт 0,64. Для порівняння вкажемо, що електропровідність дистильованої води дорівнює 0 мкСм, а морської води ~5000 мкСм.

Лабораторні мультифункціональні прилади серії Ezodo

Компанією «GOnDO Electronic» випускаються лабораторні мультифункціональні прилади серії Ezodo: PL-700PC, PL-700ALS і PCT-407, які призначені для експрес-аналізів параметрів води. Вони поєднують в собі цілу низку вимірювальних пристроїв, а саме *pH*-метр-іонометр, *Eh*-метр, оксиметр,



кондуктометр-солемір і термометр. Прилади здатні одночасно вимірювати до 4-х параметрів розчинів: температуру, кислотність (*pH*); окисно-відновний потенціал (ОВП); електропровідність (Cond) та відповідні їй значення TDS і Salt. Зовнішній вигляд приладу Ezodo PL-700ALS наведено на рис. 7.6, а його технічні характеристики – в табл. 7.2. Для підвищення точності вимірювання приладів їх шкали «Cond», «TDS» і «Salt» розбиті на чотири діапазони. Ezodo PL-700ALS оснащено функціями ручної компенсації солоності води (MSC) і висоти над рівнем моря (MAC), він також обладнаний АТСК. Для калібрування і перевірки точності вимірювань до комплекту приладу входять стандартні електроліти з електропровідністю 1413 мкСм і 12,88 мСмS та буферні розчини з *pH* рівними 7 і 4.

Рисунок 7.6 – Лабораторний прилад EZODO PL-700ALS

До комплектації приладів серії EZODO входять: скляний *pH*-електрод; DO-електрод, ОВП-електрод, датчик кондуктометра, а також посудина з 4М розчином KCl, призначена для замочування та правильного зберігання електродів. Всі електроди мають кабелі довжиною 1 м.

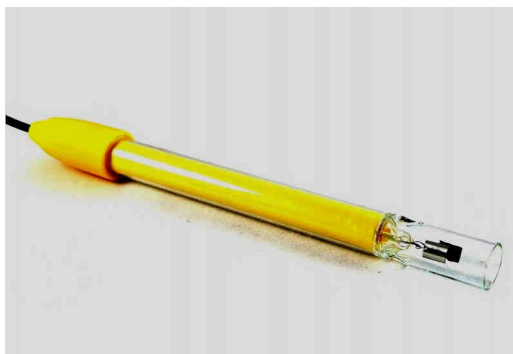
Кондуктометричний датчик EZODO CD60TD7, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 7.7а, призначено для вимірювання електропровідності розчинів в інтервалі 10...200 мСм при температурі 0...90° С. Корпус датчика – скляний, електроди – платинові, константа датчика дорівнює 1.

Електрод моделі EZODO DO-70D6, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 7.7б, призначений для вимірювання вмісту кисню, розчиненого в напоях. Корпус електроду виготовлено з пластику. Електрод EZODO DO-70D6 здатен вимірювати вміст кисню у водних розчинах в діапазоні 0...20 мг/л при температурі 0...50° С. Габаритні розміри електроду 160×12 мм.

Вміст кисню в пиві та напоях, приготованих шляхом заварювання та бродіння суміші борошна з солодом, є одним з основних показників їх якості. Підвищений вміст кисню призводить до швидкого зниження стабільності смакових параметрів напоїв і скороченню терміну їх зберігання, тому для

виробників газованих напоїв головна задача полягає в попередженні попадання кисню в продукт на усіх стадіях виробництва і розфасовки. При підвищенні температури концентрація вільного кисню у воді зменшується, тому при аналізі необхідно задіяти температурний зонд.

При аналізі рівень кисню оцінюють в інтервалі 0...200%, тобто як відсоток від його насиченості або вказують вміст кисню в діапазоні 0...20 мг/л. Насичення киснем води повинно становити 70...100%, а вміст до 8 мл/л.



a

б

Рисунок 7.7 – Змінні електроди для кондуктометрів EZODO: *a* – електрод CD60TD7 (функція – солемір); *б* – електрод DO70D6 (функція – оксиметр)

Крім мультипараметричних приладів фірмою «GOnDO Electronic» випускаються також портативні та кишенькові кондуктометри бренду Езодо моделей 5061, 5021, 5022 6021, 6022, 6061. Вони відрізняються діапазонами вимірювань гідротехнічних параметрів та об'єктами визначення.

Лабораторні мультифункціональні прилади серії АМТ



Лабораторний прилад АМТ03R здатен вимірювати значення *pH*, електропровідність, ОВП, температура, TDS і солоність розчинів і продуктів. Показники вимірюються за допомогою змінних електродів, що присутні в комплекті приладу. Комплект міститься в надійному пиловологостійкому кейсі, що робить його ідеальним інструментом для оцінки «on site» основних параметрів якості води у таких галузях, як водопостачання, сільське господарство, хімічна та харчова промисловість. Габаритні розміри приладу становлять 195×40×36 мм, вага – 135 г. Зовнішній вигляд і комплектація АМТ03R наведені на рис. 7.8, а його технічні

характеристики – у табл. 7.2.

Рисунок 7.8 – Комплектація приладу АМТ03R

Лабораторні багатоканальні прилади серії SevenExcellence

Багатоканальний лабораторний прилад «SevenExcellence» S975 здатен виконувати функції *pH*-метру, кондуктометру, іонометру, аналізатору кисню й термометру. Цей прилад дозволяє підключати три модулі у будь-якій комбінації



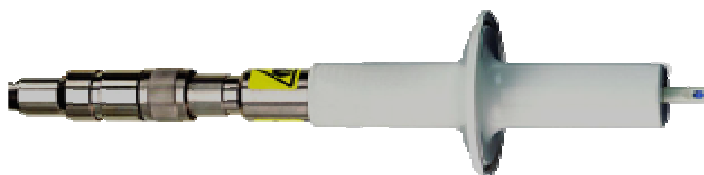
та послідовності і вимірювати від 1 до 3 параметрів одночасно у різних зразках. Результати аналізів відразу з'являються на сенсорному екрані. Фактично S975 являє собою модульну професійну систему для вимірювання значень температури, *pH*, ОВП, концентрації іонів, електричного опору та електропровідності, а також для розрахунку параметрів розчинів по їх електропровідності (солемісту, загальної мінералізації, залежності провідності від зольності). Зовнішній вигляд S975 наведено на рис. 7.9, а його основні технічні характеристики – в табл. 7.2.

Рисунок 7.9 – Багатоканальний прилад SevenExcellence S975

Користуючись цифровою або полярографічною технологією прилад дозволяє визначати вміст розчиненого у воді кисню та його біохімічне споживання (БСК), тобто виконувати функцію оксиметру. Показник БСК вказує на кількість кисню (в мг/л), який за встановлений період часу витрачено на окиснення забруднювачів, які містяться у досліджуваній воді. Встановлено, що чим більше у воді міститься органічних речовин, тим більше потрібно кисню для їх окиснення, тобто тим вище показник БСК.

Як іонометр «SevenExcellence» S975 здатен вимірювати активності іонів у водних розчинах з точністю $\pm 0,5\%$ і роздільною здатністю 1 мг/л. Для визначень звичайно застосовують електроди типу ISM, МТС/АТСК.

До комплекту приладу входить комбінований електрод ISFET, який забезпечує точне вимірювання величини *pH*. Конструкція електроду, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 7.10, розроблена на основі технології ISFET – іонселективних польових транзисторів. Відмітний признак цього сенсору – це міцна пластикова конструкція, створена без застосування скляної мембрани, і малий час відклику. Електроди ISFET не бояться пересихання. Вони



дозволяють визначати *pH* у діапазоні 0...14 з точністю $\pm 0,05$ і роздільною здатністю – 0,001.

Рисунок 7.10 – Електрод ISFET 201050/04

Останнім часом промислові електроди, створені на основі технології ISFET, знайшли широке застосування у фармацевтиці та харчовій промисловості, зокрема у виробництві напоїв, молока і сиру та інших процесах з підвищеними гігієнічними вимогами.

Крім мультифункціонального приладу S975 випускаються спрощені моделі кондуктометрів серії «SevenExcellence», а саме кондуктометр S470, *pH*-метр/кондуктометр S475 і *pH*-метр/кондуктометр/оксиметр S479. Оснащення та обслуговування усіх приладів серії «SevenExcellence» настільки прості, що до роботи на них можна приступити без попереднього навчання.

Таблиця 7.2 – Технічні характеристики мультифункціональних приладів

Прилад	Характеристика	Функції вимірювання					
		<i>pH</i>	ОВП, В	W, мСм/см	TDS, ppt	DO, мг/л	T, °C
MP-551	Діапазон	0...14	-2...+2	0...500	0...100	0...40	-10...110
	Точність	±0,03	±0,6 мВ	±0,75% повної шкали	±2%	±0,1	±0,4/0,8
	Роздільна здатність	0,1/0,01/0,001	0,1 мВ	0,01/0,1/1 мкСм	0,1/1ppm/0,01/0,1ppt	0.1/0.01	0,1
Ezodo PL-700ALS	Діапазон	-2...+16	-2...+2	0...200	0...132	0...20	0...110
	Точність	± 0,01 +1 поділлка	±2 +1 поділлка	± 2%	± 2%	±0,2 +1 поділлка	±0,2
	Роздільна здатність	0,01	1 мВ	0.1мкСм/ 0.1мСм	0,1/1ppm/ 0,01/0,1ppt	0,01	0,1
Seven Excellence S975	Діапазон	-2...20	-2...+2	0...20	0...13	0...99	-30...130
	Точність	±0,05	±0,1	± 0,5%	± 2%	±0,5	±0,1
	Роздільна здатність	0,001/ 0,01/0,1	0,1/1 мВ	1мкСм/ 0,01мСм	1ppm/ 0,01ppt	0,001/ 0,01/0.1	0,1
AMT03R	Діапазон	-2...16	-1...+1	0...20	0...13	–	0...90
	Точність	± 0,01 +1 поділлка	±2 +1 поділлка	±2%	±2%	–	±0,2 +1поділлка
	Роздільна здатність	0,01	1 мВ	1мкСм/ 0,01мСм	1ppm/ 0,01ppt	–	0,1

7.3.2. Портативні кондуктометри

Портативні кондуктометри – це малогабаритні, компактні, зручні у застосуванні прилади з високими метрологічними показниками. Більша частина цих приладів мають у своїй конструкції вбудовані мікропроцесори, що гарантує високу точність їх показань і значні діапазони вимірювань. Ці прилади обладнані цифровими електронними дисплеями, на які відразу виводяться результати вимірювання температури та електропровідності розчинів або відповідні їй значення концентрації електролітів. Сучасні портативні кондуктометри здатні працювати автономно протягом багатьох годин, що дає можливість застосувати їх у польових умовах. Вони знайшли своє застосування в сільському господарстві, системах водопостачання, рибному хазяйстві, науково-дослідних лабораторіях. У харчовій промисловості та кулінарії основною галуззю їх застосування є визначення вологості харчових продуктів та вмісту в них солей. Прилади, що призначені для контролю солоності розчинів, називають солемірами.

Особливо популярними є кишенькові (ручні) кондуктометри – прості однопараметричні прилади, призначені для експрес-аналізу. Вони забезпечують достатньо високу точність вимірювань і відрізняються, при цьому, надзвичайно компактною будовою і незначними розмірами. Кишенькові кондуктометри виготовляють у звичайному або водозахисному корпусі зі змінними або стаціонарними електродами.

Багатьма відомими фірмами, що спеціалізуються на виробництві приладів та обладнання для аналітичних досліджень, створено низку портативних кондуктометрів. На цей час вони випускаються цілими серіями, з яких найбільш відомими є: PAL, DIST, SSX, ProfiLine Cond, HANNA HI, Ezodo, Combo, Delta, PWT, АМТ, МАРК, ИПП, КПЦ, «Експерт» та інші.

Нижче наведені технічні характеристики деяких портативних кондуктометрів, що застосовуються при контролі якості харчової продукції.

Портативні кондуктометри серії PAL



Рисунок 7.11 – Солемір PAL-FM1

Цифровий кондуктометр-солемір PAL-FM1 фірми АТАГО призначений для визначення ступеня засолювання м'яса, риби, птиці, сирів та інших продуктів. На рис. 7.11 наведено його зовнішній вигляд. Кишеньковий солемір PAL-FM1 дуже зручний в експлуатації і не потребує попередньої підготовки зразків. Прилад оснащений функцією АТСК і здатен працювати у інтервалі температур – 10...40° С.

Калібрування солеміру PAL-FM1 здійснюють за допомоги стандартного розчину натрій хлориду. Діапазон вимірювання концентрації солі становлять 0...10%, а точність аналізу – 0,1%.

При роботі приладу, оснащеного виносним датчиком, спеціальний щуп прикладається до поверхні харчового продукту. Після чого визначається ступінь солоності продукту, тобто концентрацію присутньої в продукті кухонної солі.

Солеміри PAL-ES3 і PAL-ES421 розроблені для інспектування процесів приготування страв та технологій виготовлення харчових продуктів. Вони призначені для вимірювання масової частки солі в соусах, кетчупах, маринадах, супах, майонезі та різноманітних пастоподібних продуктах. Зовнішній вигляд солемірів PAL-ES3 і PAL-ES421 наведено на рис. 7.12. Вони оснащені функцією АТСК, що працює в інтервалі температур 10...40° С, і класом захисту IP65, який забезпечує захист від пилу і дає можливість мити прилади під цівкою води). Солеміри серії PAL-ES калібрують по порожній комірці, тобто калібрувальні рідини їм не потрібні.



Рисунок 7.12 – Зовнішній вигляд солемірів: а – PAL-ES3; б – PAL-ES-421

Солемір PAL-ES3 особливо ефективний при застосуванні в ресторанах, кафе і їдальнях, а також як навчальний пристрій в середніх загальноосвітніх школах, ліцеях, ВНЗ. Цей прилад здатен визначати вміст солей навіть у твердих харчових продуктах – м'ясі, рибі, сирі. При експлуатації солеміру PAL-ES3 на його дисплеї відображається вміст солі в грамах на 100 г продукту. Перед вимірюванням пробу необхідно розбавити дистильованою водою у 10 разів. При вимірюванні прилад автоматично помножить показання на 10 для відтворення істинного значення солоності зразка до його розбавлення.

Аналіз здійснюють за 3 секунди, а мінімальний об'єм зразка, необхідний для визначення становить 0,3 мл. Діапазон вимірювання вмісту солі в продуктах становить 0...33%; точність аналізу $\pm 0,5\%$; відносна погрішність – 6%. Габаритні розміри PAL-ES3 і PAL-FM1 становлять 55×31×109 мм, вага – 100 г.

У конструкції кондуктометру-солеміру PAL-ES421 використовується лійкоподібна сенсорна комірка з вмонтованими в неї електродами. Прилад призначений для вимірювання вмісту солі у розбавлених водою соусах, кетчупах, майонезі, розсолах для солінь і т.п.). Мінімальний об'єм зразка, необхідний для аналізу, становить 1 мл. Діапазон вимірювання концентрації солі в продуктах становить 0...10 % при точності визначення $\pm 0,5\%$ і відносній погрішності $\pm 5\%$. Габаритні розміри солеміру PAL-ES421 становлять 170×90×40 мм, маса – 300 г.

Портативні кондуктометри серії SSX

Соляміри SSX-56 і SSX-210 являють собою портативні кондуктометри, призначені для контролю вмісту солі у напівтвердих харчових продуктах, що містять незначну кількість води. За їх допомогою вимірюють концентрацію солі у таких продуктах, як м'ясо, ковбаса, шинка, сири, салати, що дозволяє забезпечити стабільний смак при приготуванні страв.

Кондуктометр SSX-210, призначений для контролю якості риби, дозволяє вимірювати вміст солі безпосередньо в риб'ячій ікрі та свіжій рибі без



будь-якого попереднього калібрування. Прилад використовують для контролю рівня соління таких сортів риби, як скумбрія, форель, оселедці, горбуша та ін. За допомогою даного солеміру можна визначити також відносний рівень солі у багатокомпонентних стравах, який залежить від комбінації сирих продуктів і вже приготованих компонентів, що входять до їх рецептур. Визначення вмісту солі у чистому жирі або оліях за допомогою даного приладу неможливо. Розміри солеміру SSX-210, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 7.13, становлять 100×46×25 мм, вага – 200 г.

Рисунок 7.13 – Кондуктометр SSX-210

Мультипараметричні кишенькові прилади фірми Hanna Instruments

Кишенькові прилади Combo HI 98129 і HI 98130 – це універсальні прилади, що поєднують у собі функції *pH*-метра, кондуктометра, солеміра і термометра. Тобто вони здатні одночасно визначати 4 параметри розчинів: *pH*, електропровідність, TDS і температуру. Все це робить прилади серії Combo ефективним засобом контролю за якістю води на харчових виробництвах, у закладах водопостачання, під час екологічного моніторингу природної води. У випадках застосування даних приладів для контролю якості харчової продукції вони потребують попередньої метрологічної атестації.

Прилади Combo випускаються у вологонепроникному корпусі з рідкокристалічним дисплеєм. Вони оснащені графітовою кондуктометричною коміркою і змінним рН-електродом марки HI 73127. Прилади оснащені АТСК з коефіцієнтом термокомпенсації до 2,4% на 1° С.

Калібрування приладів здійснюється в автоматичному режимі. Для калібрування достатньо занурити кінчик приладу у відповідний калібрувальний розчин (залежно від діапазону вимірювань), і він автоматично відрегулює значення на дисплеї до номіналу калібрувального розчину.

На рис. 7.14 наведено зовнішній вигляд приладу Combo HI 98129. Габаритні розміри приладу становлять 163×40×26 мм, маса – 100 г.

Гідрохімічні параметри, які можна вимірювати за допомогою кишенькових мультипараметричних приладів серії Combo, наведені в табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Технічні характеристики кишенькових приладів Combo

Прилад	Характеристика	Параметри вимірювання			
		pH	W, мСм/см	TDS, ppt	T, °C
Combo HI 98129	Діапазон	0,0...14,0	0...4	0...2000	0...60
	Точність	±0,02	±2%	±2%	±0,5
	Роздільна здатність	0,01	1мкСм/см	1,0	0,1
Combo HI 98130	Діапазон	0,0...14,0	0...20	0...10	0...60
	Точність	±0,02	±2%	±2 %	±0,5
	Роздільна здатність	0,01	0,01	0,01 ppt	0,1

Кишеньковий кондуктометр PWT (HI 98308) призначений для визначення ступеня чистоти води у тих галузях, де застосовується дистильована або неіонізована вода (приготування хімічних реактивів для аналітичної хімії та біологічних досліджень, у харчових виробництвах, фармацевтиці й медицині). Кондуктометр PWT – це перший кишеньковий аналізатор води, що здатен визначати електропровідність розчинів з роздільною здатністю 0,001 мкСм. Прилад виготовлений в міцному пластмасовому корпусі, який забезпечує надійний захист від механічних пошкоджень і впливу шкідливого середовища під час застосування його в польових умовах. Зовнішній вигляд кондуктометра PWT наведено на рис. 7.14.

Кондуктометр PWT дозволяє вимірювати електропровідність розчинів у діапазоні 0...99,9 мС/см з погрішністю 2% від повної шкали. У випадках застосування його, як засобу вимірювання вмісту солі під час контролю якості харчової продукції, кондуктометр потребує додаткової метрологічної атестації.

Нижче наведені приклади застосування кондуктометричних експрес-методів аналізу для визначення показників якості деяких видів харчової продукції.

7.4. Контроль якості харчової продукції кондуктометричними експрес-методами

У харчових виробництвах кондуктометричні методи застосовують при дослідженнях харчових біополімерів, барвників, дубильних речовин, у технологіях водоочищення, а також для контролю якості питної і мінеральної води, соків та інших напоїв, молочних продуктів, зерна, овочів, фруктів і т.д.

Експрес-методи вимірювання вологості сипучих продуктів ґрунтуються на прямо пропорційній залежності між їх вологістю та електричним опором. Розроблені для цього прилади – електричні вологоміри фактично є кондуктометрами, оснащеними мостами перемінного струму. Під час аналізу



необхідну кількість матеріалу вносять до комірки і вимірюють його електропровідність. Чим вологіший сипучий матеріал, тим більшу електропровідність він має. Шкала таких кондуктометрів градується безпосередньо в масових частках вологи. Це найбільш швидкий метод визначення вологості зерна, крохмалю, борошна, цукру-піску, кави та ін. Для кожного виду харчового продукту встановлюють залежність між його електропровідністю і вмістом вологи, будуючи відповідні калібрувальні графіки, за якими і визначають вміст вологи у зразках.

Рисунок 7.14 – Кишенькові кондуктометри Combo HI98129 і PWT HI98308

Метод прямої кондуктометрії застосовують у цукровому виробництві для автоматичного контролю концентрації цукрових розчинів. Концентрування цукрових сиропів здійснюється шляхом випаровування у вакуумних апаратах. При збільшенні вмісту в сиропах сухих речовин до 80%, внаслідок зростання в'язкості, їх електропровідність зменшується у 4 рази, що легко контролюється стаціонарними промисловими кондуктометрами.

Методом кондуктометричного титрування визначають титровану кислотність темнозабарвлених рідких продуктів (вин, плодово-ягідних соків) На момент повної нейтралізації харчових кислот, що містяться у соках, їх електропровідність стрімко знижується або практично відсутня, що дозволяє дуже легко визначити точку еквівалентності.

7.4.1. Визначення вмісту мінеральних речовин у цукрі і мелясі

Цукор і мелясу застосовують як сировину в кондитерському, хлібопекарному, лікєро-горілчаному та інших харчових виробництвах. Кондуктометричним методом контролюють якість білого цукру, меляси та інших продуктів цукрового виробництва за вмістом в них золи.

Основними критеріями якості цукру є вміст сахарози (відповідно ДСТУ він повинен становити не менше 99,55%) і наявність домішок нецукрової природи. Оскільки сахароза відноситься до неелектролітів, то провідність цукрових розчинів залежить тільки від наявності в них мінеральних домішок, основу яких складають розчинні у воді солі. При підвищенні концентрації домішок електропровідність цукрових розчинів суттєво зростає.

Перерахунок значення електропровідності цукрових розчинів на вміст мінеральних речовин (золи) ускладнений тим, що при підвищенні концентрації сахарози у розчині зростає в'язкість останнього і, відповідно, зменшується його електропровідність. Тому для кожного продукту цукрового виробництва існує свій індивідуальний коефіцієнт перерахунку електропровідності на вміст в ньому золи, який залежить від концентрації сахарози в цьому продукті.

Визначення константи кондуктометричної комірки. Для розрахунку питомої електропровідності необхідно знати константу кондуктометричної комірки. Кондуктометрами вимірюють електричний опір, який зв'язаний з величиною питомої електропровідності рівнянням:

$$\Omega = \frac{K}{W}, \quad (7.6)$$

де K – стала кондуктометричної комірки.

Константу комірки звичайно розраховують за значенням питомої електропровідності 0,1М розчину калій хлориду, яка за температури 293 К дорівнює 0,01167 См/см. Для вимірювання опору розчину КСІ комірку двічі обполіскують його розчином, після чого мірним циліндром відбирають у комірку 20 мл розчину КСІ, і вимірюють його електричний опір. Вимірювання здійснюють двічі, кожного разу з новою порцією розчину, після чого розраховують середнє арифметичне 2-х значень опору розчину і стали комірки.

Визначення вмісту золи у цукрі. Наважку цукру масою $25 \pm 0,01$ г зважують на технічних вагах і кількісно переносять до мірної колби ємністю 100 мл. Наважку розчиняють у дистильованій воді і розчин доводять водою до мітки. Піпеткою вносять 20 мл приготовленого розчину у кондуктометричну комірку і вимірюють його питому електропровідність.

Масову частку золи у цукрі (в мас. %) визначають за формулою:

$$\omega = 620 \cdot W, \quad (7.7)$$

де 620 – коефіцієнт перерахунку для визначення золи у цукрі.

Визначення вмісту золи у мелясі. У мелясі міститься багато речовин нецукрової природи, склад яких настільки розбіжний, що для зниження їх впливу на електропровідність розчину необхідно пробу меляси розбавляти водою значно більшою мірою.

Наважку меляси масою $1,35 \pm 0,01$ г зважують на технічних вагах і кількісно переносять у мірну колбу ємністю 100 мл. Наважку розчиняють у дистильованій воді і розчин доводять водою до мітки. Піпеткою вносять 20 мл приготовленого розчину у комірку і вимірюють електропровідність розчину.

Масову частку золи у мелясі визначають за формулою:

$$\omega = 6400 \cdot W, \quad (7.8)$$

де 6400 – коефіцієнт перерахунку для визначення золи у мелясі.

Визначення вмісту кальцію в мелясі. Методика аналізу ґрунтується на здатності трилону Б утворювати у лужному середовищі міцну внутрішньокомплексну сполуку з кальцієм. Визначення кальцію в мелясі можливе за присутності у розчині іонів магнію в кількості не більше 25 мг.

Пробу меляси масою 0,5...0,8 г зважують на аналітичних вагах. Наважку розчиняють у 50 мл дистильованої води і додають 5 мл 0,1 М розчину натрій гідроксиду. Одержаний розчин переносять у кондуктометричну комірку і титрують 0,05М розчином комплексону III. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах « $W - V_{\text{Комп.}}$ ». По перелому на графіку знаходять об'єм комплексону, що пішов на титрування.

Вміст кальцію в мелясі розраховують за формулою:

$$w = \frac{1,3992 \cdot V \cdot T \cdot 100}{1000 \cdot m}, \quad (7.9)$$

де w – вміст кальцію в мелясі у перерахунку на CaO, мас. %; V – об'єм розчину комплексону, що пішов на титрування, мл; m – маса наважки меляси, г; 1,3992 – коефіцієнт перерахунку вмісту кальцію на CaO; T – титр розчину комплексону III по кальцію, г/мл; 1000 – коефіцієнт перерахунку вмісту кальцію з мг у г.

7.4.2. Визначення кислотності харчових продуктів

Визначення кислотності яєчного порошку

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

Наважку яєчного порошку масою $5 \pm 0,0002$ г розтирають у ступці з незначним об'ємом дистильованої води протягом 3...5 хв. Після чого пробу кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 мл і доводять водою до мітки. Колбу закривають пробкою і екстрагують протягом 25...30 хв на вібросмішувачі. Піпеткою відбирають 20 мл прозорого екстракту, поміщають його в кондуктометричну комірку, додають 20 мл дистильованої води і при безперервному помішуванні титрують 0,01М розчином натрій гідроксиду. Після додання кожної порції титранту, об'єм якої повинен знаходитися в інтервалі 0,1...0,5 мл, реєструють показання кондуктометра. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах « $W - V_{\text{NaOH}}$ ». По перелому на графіку знаходять еквівалентний об'єм NaOH, що пішов на титрування.

Кислотність яєчного порошку розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{10 \cdot V_3 \cdot m}, \quad (7.10)$$

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

Визначення вмісту лимонної кислоти у цитрусовій сировині

Кислотність плодово-ягідної сировини визначається вмістом в ній харчових кислот, а саме винної, лимонної, щавлевої, яблучної. Що стосується цитрусової сировини, то у мандаринах, лимонах та апельсинах основною і практично єдиною харчовою кислотою є лимонна. Сумарний вміст всіх інших кислот не перевищує 1% від вмісту в цих плодах лимонної кислоти. Таким чином визначення загальної кислотності цитрусової сировини та відповідних соків на її основі фактично визначає визначення вмісту лимонної кислоти.

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

У порцеляновій чашці на аналітичних вагах зважують наважку подрібненої і відокремленої від кісточок досліджуваної сировини. Маса наважки має бути в інтервалі 50...100 г. Пробу кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 500 мл. Залишки соку і мезги у чашці ретельно змивають дистильованою водою в мірну колбу, яку поміщають на 2 години у термостат, нагрітий до температури $80 \pm 1^\circ \text{C}$. Після охолодження до кімнатної температури розчин доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і фільтрують. Піпеткою відбирають 50 мл прозорого фільтрату, поміщають його в кондуктометричну комірку і при безперервному помішуванні титрують 0,1 М розчином натрій гідроксиду. Після додання кожної порції титранту, об'єм якої повинен знаходитися в інтервалі 0,1...0,5 мл, реєструють показання кондуктометра. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах « $W - V_{\text{NaOH}}$ ». По перелому на графіку знаходять об'єм NaOH, що пішов на титрування лимонної кислоти.

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

$$w = \frac{0,007 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m}, \quad (7.11)$$

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

7.4.3. Визначення вмісту солі у сирах та сирних продуктах

Визначення вмісту солі у пастоподібних сирних продуктах

Метод призначений для оперативного виробничого контролю якості сирів і сирних продуктів і дозволяє визначати вміст в них солі (натрій хлориду) у діапазоні від 0,1 до 7%. У 2010 році даний метод став стандартизованим методом контролю якості сирних продуктів.

Виконання аналізу. Пастоподібний сирний продукт масою 35...40 г поміщають у порцелянову ступку й ретельно розтирають до однорідної консистенції. До подрібненої наважки масою 30 г додають дистильовану воду з температурою $45 \pm 5^\circ \text{C}$, після чого суміш ретельно перемішують протягом 20 хв. Одержану суспензію кількісно переносять у скляний стакан ємністю 200 мл. Ступку й товкачик декілька разів обмивають дистильованою водою, зливаючи її у той же стакан. Загальний об'єм використаної води повинен складати 120 мл. Суспензію фільтрують через 6...8 шарів марлі.

У стакан ємністю 100 мл наливають 50 мл отриманої водної витяжки сирного продукту з температурою $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$, поміщають датчик кондуктометру і вимірюють електропровідність. Датчик занурюють у витяжку повністю. Результат аналізу фіксують, коли показання кондуктометру залишаються сталими протягом 1 хв або змінюються за цей час не більше, ніж на 0,2 мСм/см.

Кондуктометр оснащують датчиками, які дозволяють вимірювати питому електропровідність в діапазоні 0...50 мСм/см з відносною погрішністю не вище $\pm 1\%$. При проведенні вимірювань температура навколишнього середовища повинна бути $25 \pm 5^\circ \text{C}$, а відносна вологість повітря – 50...80%. Під час визначення здійснюють 2 паралельних вимірювання. У комплекті кондуктометру необхідно мати стандартний розчин, питома електропровідність якого за температури $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ становить 12,88 мСм/см.

Обробка результатів вимірювань. Вміст солі у сирних пастоподібних продуктах, а також у твердих, напівтвердих, м'яких або розсільних сирах, розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{5 \cdot (W - 4,114)}{14,014}, \quad (7.12)$$

де ω – масова частка натрій хлориду, %; W – питома електропровідність водної витяжки сирного продукту, мСм/см; 5 – коефіцієнт розведення; 4,114 – фонові електропровідність водної витяжки несолоного сиру або сирного продукту після пресу, мСм/см; 14,014 – коефіцієнт перерахунку результатів вимірювання питомої електропровідності на процентну концентрацію солі, «мСм/см»-на «%».

Результати визначення масової частки солі у відсотках представляють у такому вигляді – « $\omega \pm \Delta$ », де ω – остаточний результат визначення вмісту солі в продукті, %; Δ – показник точності методу, тобто границь, в яких знаходиться абсолютна погрішність вимірювання, %.

Абсолютну погрішність вимірювання розраховують за формулою:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \omega, \quad (7.13)$$

де δ – межа відносної погрішності методу, при $P = 0,95$ вона дорівнює $\pm 4,0$.

Для оцінки достовірності результатів визначення в арбітражних методах аналізу здійснюють перевірку прийнятності результатів вимірювань, одержаних в умовах повторюваності. Результати вимірювань вважаються допустимими за умови, якщо:

$$|\omega_1 - \omega_2| \leq 0,01 \cdot r_{\text{від}} \cdot \omega, \quad (7.14)$$

де ω_1 і ω_2 – значення двох паралельних визначень масової частки солі в сирних продуктах, одержаних в умовах повторюваності; $r_{\text{від}}$ – межа повторюваності, яка при $P = 0,95$ дорівнює 4,5; ω – остаточний результат визначення вмісту солі в продукті, %.

Якщо умови, що приведені в рівнянні 7.14, не виконуються, то проводять повторні вимірювання та перевірку прийнятності результатів вимірювань, одержаних за нових умов повторюваності. При повторному перевищенні вказаного нормативу з'ясовують причини, що призводять до незадовільних результатів аналізу і знову проводять перевірку прийнятності результатів. Результати вимірювань, виконаних за умов відтворюваності, вважають допустимими, якщо виконуються умови:

$$|\omega_1^* - \omega_2^*| \leq 0,01 \cdot R_{\text{від}} \cdot \omega, \quad (7.15)$$

де ω_1^* і ω_2^* – значення результатів вимірювання масової частки солі в сирних продуктах, одержаних у двох різних лабораторіях в умовах відтворюваності; $R_{\text{від}}$ – межа відтворюваності, яка при $P = 0,95$ дорівнює 5,0.

Визначення масової частки солі в сичуговому сирі

Сіль відіграє роль смакового інгредієнта й регулятора мікробіологічних та ферментативних процесів, які перебігають у сирах під час їх дозрівання й зберігання. Від вмісту солі в сирі залежать його смак, колір, запах, консистенція. Тому визначення вмісту натрій хлориду в сирі – це відповідальна операція технологічного й лабораторного контролю його якості.

Визначення вмісту солі в твердих продуктах сирного виробництва часто здійснюють кондуктометричним методом за допомоги калібрувальних графіків. Прикладом може бути методика визначення масової частки кухонної солі в сичуговому сирі, в якій досліджуваним об'єктом є водна витяжка сиру.

Підготовка зразків сиру до аналізу та вимірювання електропровідності водної витяжки здійснюється за наведеною вище методикою, яку застосовують при аналізі пастоподібних сирних продуктів. Особливістю аналізу є те, що перед розтиранням тверді сичугові сири попередньо подрібнюють у блендері.

Залежність електропровідності водної витяжки сичугового сиру від вмісту в ній солі наведена на рис. 7.15. Концентрацію солі знаходять за

допомогою калібрувального графіка. Для кожного виду сиру будують свій графік залежності електропровідності водної витяжки від вмісту в ній солі.

Час вимірювання електропровідності досліджуваних зразків за даним методом становить 2 хв. Погрішність даного методу не поступається

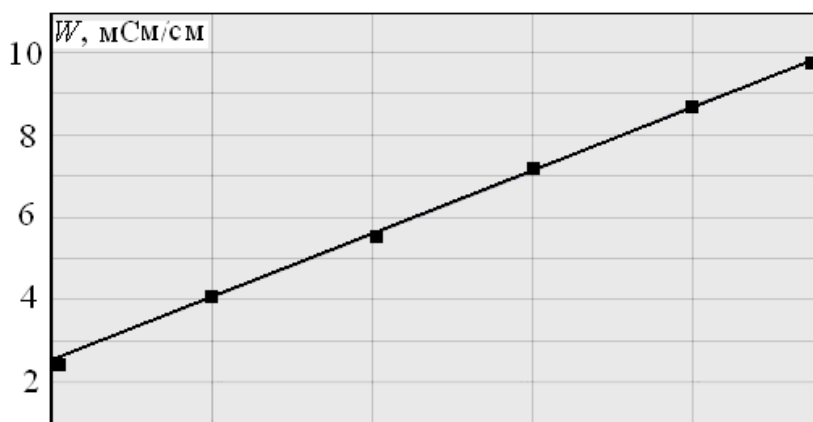


Рисунок 7.15 – Залежність електропровідності водної витяжки сичугового сиру від вмісту в ньому солі при температурі 18⁰ С

погрішності арбітражного методу, а його переваги полягають у значному скороченні часу на виконання одиничних аналізів та у відсутності необхідності використання дорогих реактивів, у першу чергу, аргентум нітрату.

Треба мати на увазі, що поряд з оперативністю контролю якості сичугових сирів, даний експрес-метод дозволяє визначати

концентрацію у розсолі саме натрій хлориду, а не загальний вміст сухих речовин, як це має місце при широко поширеному ареометричному методі, який не враховує дифузію у розсіл під час просоловання сиру інших компонентів – насамперед лактози й білкових сполук.

Аналіз підсирної сироватки

Кількісний вміст натрій хлориду в солоній підсирній сироватці значною мірою визначає напрямки її подальшого використання. Для визначення концентрації солі в сироватці користуються калібрувальним графіком, приклад якого наведено на рис. 7.16. Графік показує залежність питомої електропровідності підсирної сироватки від вмісту в ній солі, за його допомоги обробляють і обчислюють результати аналізу. Широкий діапазон приведених на графіку концентрацій натрій хлориду дозволяє здійснювати контроль по даному показникові всіх видів підсирної сироватки – починаючи від несолоної (так званої солодкої сироватки) до сироватки, одержаної при повному засолованню сиру «у зерні», а також у сумішах солоної й солодкої сироватки, одержаних за будь-якого їхнього співвідношення.

Необхідність експрес-контролю таких сумішей диктується повсякденною практикою. Техніка виконання аналізу під час визначення вмісту солі у підсирній сироватці аналогічна наведеній вище методиці визначення вмісту солі у водних витяжках з сирного продукту. Даний метод придатний також для експрес-контролю концентрації натрій хлориду в розсолах, що застосовують для просоловання сичугових сирів.

Розсіл, на відміну від водної витяжки сирних продуктів, перед аналізом

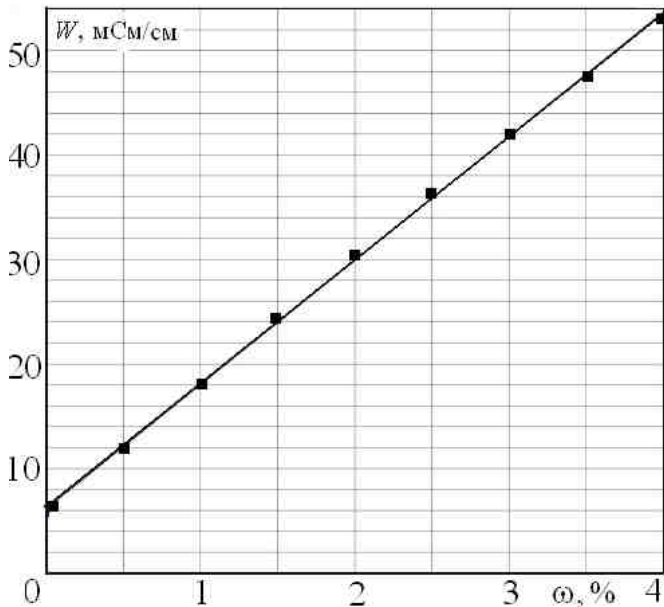


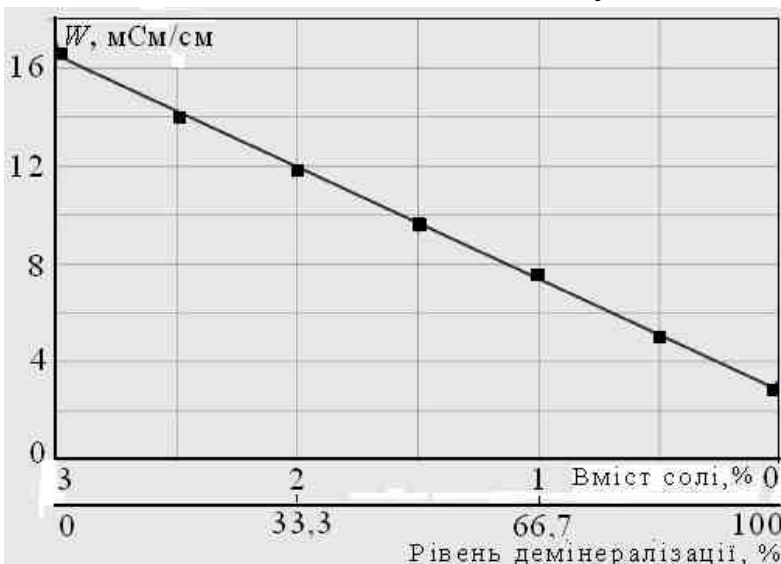
Рисунок 7.16 – Залежність питомої електропровідності підсирної сироватки від концентрації в ній солі при 18 °C

необхідно розбавити як мінімум вдвічі дистильованою водою. Було встановлено, що електропровідність розсолів після такого розбавлення прямо пропорційна концентрації в ньому кухонної солі. Значення питомої електропровідності зростають від 78,5 мСм/см при вмісті в розсолі 6% натрій хлориду до 140 мСм/см при концентрації натрій хлориду у 12%.

Демінералізації молочної сироватки. Кондуктометричним методом здійснюється оперативний контроль рівня демінералізації молочної сироватки в процесі її електродіалізу при виготовленні

згущеної сироватки, яка містить 30% сухих речовин, або сухої демінералізованої підсирної сироватки. Кондуктометричний метод включено до технологічної інструкції по виробництву демінералізованої сироватки як експрес-метод контролю основного параметра технологічного процесу – зольності сироватки.

Техніка виконання аналізу аналогічна наведеній вище методиці



визначення вмісту солі у водних витяжках з сирних продуктів. Під час обчислення одержаних результатів аналізу та їх математично-статистичної обробки користуються попередньо побудованим калібрувальним графіком, приклад якого наведено на рис. 7.17.

Рисунок 7.17 – Зміна електропровідності підсирної сироватки під час демінералізації

7.4.4. Методи контролю якості природної і питної води

Природна вода – це дуже складна система, яка містить в собі 5 груп хімічних речовин:

– катіони калію, натрію, кальцію, магнію, хлорид-іони, сульфат-іони, карбонат-іони і гідрогенкарбонат-іони.

– розчинені гази з атмосфери, такі як кисень, азот, карбон діоксид, сірководень, аміак, метан;

– біогенні речовини, що містять нітроген, фосфор, сульфур, силіцій, (нітрати, нітрити, іони амонію, фосфати, гідрофосфати, дігідрофосфати, кремінні кислоти).

– мікроелементи, такі як літій, плюмбум, барій, стронцій, цезій, купрум, аргентум, ферум, нікель, кобальт, хром, молібден, манган, а також броміди, йодиди, фториди, сліди радіоактивних елементів;

– органічні речовини природного й промислового походження.

У ході спеціальної водопідготовки (механічна фільтрація, відстоювання, фільтрація через шар піску, аерація, стерилізація) природна вода стає водопровідною. Водопровідна вода – це вода, що надходить для споживання із крана і доставляється у дома комунальними підприємствами по водопостачанню. Водопровідна вода завжди містить в собі розчинені солі кальцію, магнію, феруму й інших елементів – це так звана «тверда вода». Питна вода тобто «вода з-під крана», відрізняється за своїм складом від інших видів питної води, таких, як дощова вода, вода із сільських насосів, колодязів або води в струмках, криницях, ріках, озерах. Вона вимагає особливо ретельної уваги з погляду контролю її якості й безпеки.

Визначення вмісту сульфат-іонів

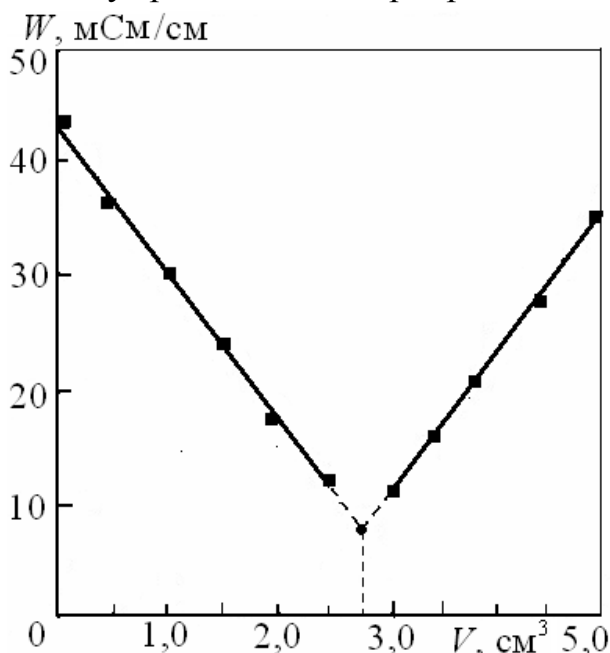
Визначення сульфат-іонів у питній воді та водних витяжках з харчових продуктів передбачається для доказу того, що їх вміст не перевищує ГДК, вказану в ДСТУ для конкретних видів харчової продукції. Сульфат-іони мають проносні властивості, тому їх вміст у питній воді строго регламентується нормативними актами. Відповідно ДСТУ ГДК іонів SO_4^{2-} у питній воді повинна становити 250 мг/л.

Вміст сульфат-іонів у природній і водопровідній питній воді визначається методом кондуктометричного титрування проби води 0,25М розчином барій ацетату. При цьому будують графік залежності між електропровідністю досліджуваного зразка води і об'ємом доданого титранту – $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Приклад такого графіку наведено на рис. 7.4.

Приготування титранту. Наважку барій ацетату масою 12,767 г розчиняють в дистильованій воді. Розчин кількісно переносять у мірну колбу ємністю 200 мл і доводять водою до мітки. Дистильовану воду попередньо кип'ятять протягом 1...2 годин для видалення карбонат-іонів, які заважають визначенню. Оскільки значення *pH* одержаного розчину барій ацетату повинно відповідати нейтральному середовищу (*pH* ≈ 7), то його регулюють доданням

1 M розчину оцтової кислоти. Титр розчину барій ацетату встановлюють кондуктометричним титруванням. Для цього готують 0,05M розчин натрій сульфат: наважку Na_2SO_4 масою 7,01 г розчиняють у дистильованій воді, кількісно переносять у мірну колбу ємністю 1 л і доводять водою до мітки. До 200 мл приготованого розчину Na_2SO_4 додають 2 мл 1 M розчину оцтової кислоти і переносять вказаний розчин у кондуктометричну комірку. Приготований таким чином розчин Na_2SO_4 титрують розчином барій ацетату.

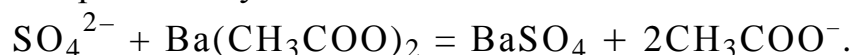
Виконання аналізу. У кондуктометричну комірку порціями по 0,5 мл додають титрант, фіксуючи кожного разу значення електропровідності. Титрування припиняють після того, як доллють не менше 5 порцій, після початку зростання електропровідності.



На графіку титрування одержують дві прямі лінії, місце перетинання яких є точкою еквівалентності (рис. 7.18). Абсциса цієї точки вказує на кількість барій ацетату, що пішов на титрування сульфат-іонів, тобто на його еквівалентний об'єм. У даному випадку він дорівнював 2,75 мл. Під час аналізу здійснюють 2 паралельних вимірювання і обчислюють середнє арифметичне значення еквівалентного об'єму барій ацетату. Визначенню крім карбонат-іонів заважають ще фосфат-іони. Наявність останніх у воді перевіряють відповідними якісними реакціями.

Рисунок 7.18 – Кондуктометричне титрування сульфат-іонів розчином барій ацетату

Як видно із стереометрії реакції, кількість моль сульфат-іонів дорівнює кількості моль барій ацетату:



Масу сульфат-іонів у пробі розраховують за формулою:

$$m = \frac{1000 \cdot M \cdot C \cdot V_e}{V_0} = \frac{1000 \cdot 96 \cdot 0,25 \cdot 2,75}{200} = 330 \text{ мг/л}, \quad (7.16)$$

де M – молярна маса сульфат-іонів, г/моль; C – молярна концентрація барій ацетату, моль/л; V_e – еквівалентний об'єм розчину барій ацетату, що пішов на титрування, мл; V_0 – об'єм проби води, мл.

Одержане значення вмісту сульфатів – 330 мг/л вказує, що їх концентрація у питній воді перевищує ГДК.

Визначення загальної твердості питної води методом прямої кондуктометрії

Кондуктометричний аналіз води з метою визначення її твердості ґрунтується на вимірюванні електропровідності, величина якої на пряму зв'язана з концентрацією розчинених у воді солей. Величина TDS, в одиницях якої часто градуюють шкали кондуктометрів, показує «загальну кількість розчинених часток», що слушно відображає те, що на величину електропровідності впливають усі розчинені у воді електроліти, а не тільки іони кальцію і магнію. Однак в прісній питній воді останні значною мірою переважають всі інші іони. Це дозволяє давати оцінку загальної твердості прісної, немінералізованої води.

Числовим вираженням твердості води є концентрація в ній катіонів кальцію і магнію в мг-екв/л. Один мг-екв/л відповідає вмісту в одному літрі води 20,04 мг Ca^{2+} або 12,16 мг Mg^{2+} . На практиці для вимірювання твердості води використовують позасистемні одиниці – градуси твердості. В Росії один градус твердості «1° Ж» відповідає концентрації лужноземельного елемента, яка дорівнює 1 мг-екв/л або 0,5 ммоль/л. За величиною загальної твердості розрізняють м'яку воду (до 2° Ж), воду середньої твердості (2...10° Ж) і тверду воду (більше 10° Ж). В Німеччині та деяких інших країнах Європи одиницею вимірювання твердості води є градус «° dGH» (degrees of general hardness). Чисельно 1° dGH відповідає вмісту 1 частини CaO або 0,719 частини MgO на 100 000 частин води, тобто 1° dGH = 0,1784 ммоль/л оксидів кальцію або магнію. У США твердість води вимірюють в ppm (parts per million): 1 ppm відповідає вмісту однієї частини CaCO_3 у 1000000 частин води. Для простоти співвідношення між одиницями вимірювання твердості води прийняті такими: 1 ppm = 1 мг/л = 0,01 ммоль/л CaCO_3 .

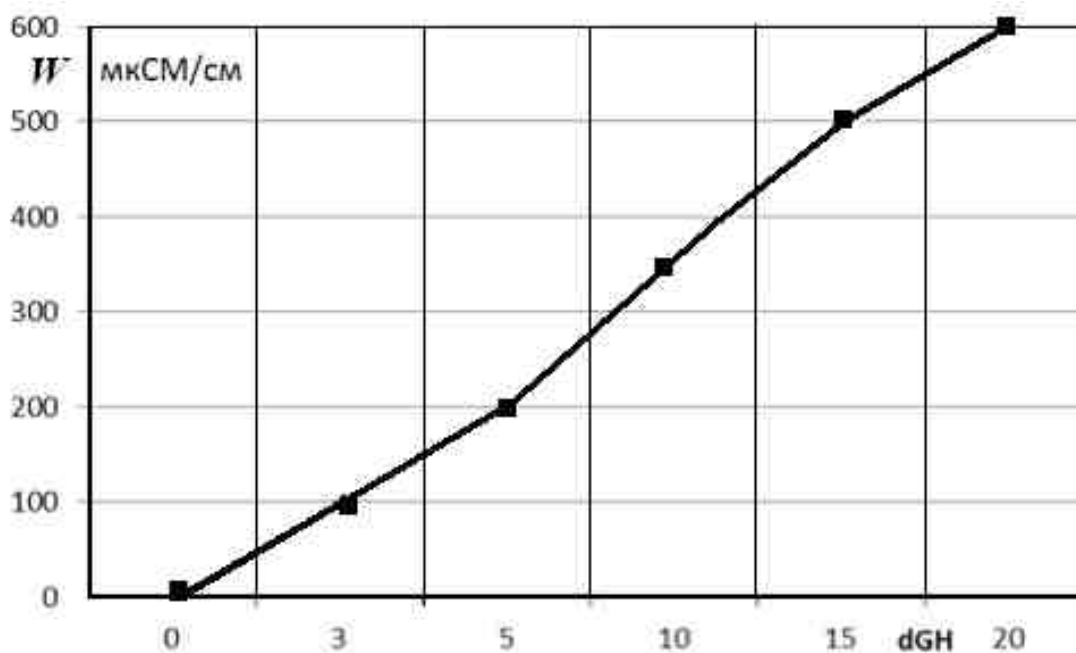


Рисунок 7.19 – Вплив твердості прісної води на її електропровідність

Вимірювання електропровідності під час визначення твердості води здійснюють методом прямої кондуктометрії в стандартній кондуктометричній комірці за допомоги кондуктометру з роздільною здатністю 1 мкСм/см і діапазоном вимірювання 1 мСм/см. Саме вимірювання займає практично декілька секунд. Метод не дає лабораторної точності, але як експрес-аналіз більш ніж достатній. При застосуванні кондуктометра, відкаліброваного в мкСм/см, користуються коефіцієнтом перерахунку значень електропровідності води у величини TDS, який дорівнює 0,75; тобто 1 TDS (в мг/л) дорівнює $0,75 \cdot W$ (в мкСм/см). На рис. 7.19 показано залежність електропровідності прісної питної води від вмісту в ній солей твердості.

Значна твердість води, чи її відсутність не тільки впливає на смакові якості харчових продуктів та напоїв, а може призводити до різного роду захворювань. Тому на підприємствах харчової промисловості для оцінки якості роботи фільтрів для води або встановлення необхідності заміни картриджа фільтру використовують кондуктометричні датчики, які здатні працювати в автоматичному режимі.

Визначення загальної твердості питної води методом кондуктометричного титрування

Методика ґрунтується на утворенні комплексонатів кальцію і магнію при взаємодії їх катіонів з комплексомом III (трилоном Б). Дана методика є прикладом кондуктометричного титрування з кондуктометричним визначенням точки еквівалентності. Титрування проводять у середовищі амонійного буферного розчину з $pH = 10$.

У мірну колбу ємністю 50 мл градуйованою піпеткою вводять пробу води об'ємом 2...10 мл залежно від очікуваної твердості води. Далі у колбу додають 0,5 мл 0,05М розчину амонійного буферного розчину і дистильовану воду до об'єму 50 мл. Буферний розчин приливають після додання води, інакше у воді з високим вмістом іонів магнію випаде осад магній гідроксиду. Одержаний розчин переносять у кондуктометричну комірку і титрують 0,05М розчином комплексону III. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах « $W - V_{\text{Комп. III}}$ ». По перелому на графіку знаходять об'єм комплексону, що пішов на титрування.

Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$T = \frac{0,05 \cdot V_1 \cdot K \cdot 1000}{V_2}, \quad (7.17)$$

де T – загальна твердість води, моль/л; V_1 – об'єм розчину комплексону III, що пішов на титрування, мл; V_2 – об'єм узятій для аналізу проби води, мл; K – поправочний коефіцієнт для 0,05М розчину комплексону III, г; 0,007 – титр розчину NaOH по лимонній кислоті, г/мл.

Визначенню не заважають іони Al^{3+} при концентраціях менше 20 мг/л і іони Fe^{3+} при концентраціях менше 100 мг/л.

Контрольні питання

1. Що являє собою електропровідність? Дайте характеристику питомої електропровідності розчинів. Які фактори впливають на її величину?
2. Що являє собою молярна електропровідність розчинів? В яких одиницях її вимірюють? Які фактори впливають на її величину?
3. Що таке рухливість іонів? Як вона зв'язана з молярною електропровідністю електролітів та їх ступенем дисоціації?
4. На чому ґрунтується кондуктометричний метод аналізу? Вкажіть переваги та недоліки кондуктометричного методу.
5. Дайте характеристику методу прямої кондуктометрії. Для розв'язання яких задач придатний цей метод? Що являє собою кондуктометрична комірка?
6. У чому полягає суть методу кондуктометричного титрування? У яких випадках його застосовують? Які переваги має цей метод?
7. Коротко наведіть техніку виконання кондуктометричного титрування. Як знаходять при цьому точку еквівалентності? Наведіть відповідні графіки.
8. Які види кондуктометрів Ви знаєте? Які задачі вони здатні виконувати?
9. Вкажіть основні технічні характеристики кондуктометрів серії MP.
10. Вкажіть основні технічні характеристики кондуктометрів серії EZODO. Дайте коротку характеристику електродів, що входять до їх комплектації.
11. Дайте коротку характеристику багатоканальним лабораторним приладам серії «SevenExcellence». Які задачі вони можуть виконувати?
12. Які Ви знаєте портативні кондуктометри? Які переваги мають сучасні портативні кондуктометри порівняно с приладами інших типів?
13. Дайте загальну характеристику солемірам серії PAL. Які конкретні задачі вони можуть виконувати під час контролю якості харчової продукції?
14. Які Ви знаєте кишенькові кондуктометри? Дайте характеристику приладам серії Combo.
15. Які показники харчової продукції можна визначати кондуктометричними методами? Наведіть методику визначення вмісту золи у цукрі і мелясі.
16. Як можна оцінити кислотність харчових продуктів кондуктометричними методами? Наведіть методику визначення кислотності яєчного порошку.
17. Наведіть методику визначення вмісту лимонної кислоти у цитрусовій сировині кондуктометричним методом.
18. Наведіть методику визначення вмісту солі у сирах та сирних продуктах.
19. Як здійснюють контроль солоності підсирної сироватки і рівень демінералізації молочної сироватки кондуктометричним методом?
20. Які види домішок містяться у природній воді? Наведіть методику визначення вмісту сульфат-іонів у питній воді.
21. Які одиниці вимірювання твердості води Ви знаєте? На чому ґрунтується визначення твердості питної води методами прямої кондуктометрії та кондуктометричного титрування?

8. Хроматографічні експрес-методи аналізу

8.1. Класифікація хроматографічних методів аналізу

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення та ідентифікації речовин, який базується на розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою та рухомою. Нерухомою звичайно служить твердий сорбент чи плівка рідини, яка нанесена на його поверхню. Рухома фаза – це рідина чи інертний газ, який протікає через нерухому фазу. Хроматографічний метод дозволяє розділяти багатоконпонентні суміші, ідентифікувати компоненти та визначати її кількісний і якісний склад.

Хроматографічний метод дослідження являє собою:

- найбільш розповсюджений і досконалий метод розділення сумішей атомів, молекул, ізомерів, ВМС, який ґрунтується на мінімальній різниці в їх фізико-хімічних властивостях;
- унікальний метод якісного і кількісного аналізу складних багатоконпонентних сумішей;
- препаративний і промисловий метод виділення речовин у чистому вигляді.

Хроматографії – це новий вельми ефективний метод розділення речовин і визначення їх вмісту в складних дисперсних системах. Застосовуючи хроматографічні методи, можна визначати кількість токсинів у навколишньому середовищі і харчовій продукції вже при їх концентраціях $\sim 10^{-10}\%$. Інші аналітичні методи не можуть конкурувати з хроматографією за універсальністю застосування і ефективністю під час аналізу таких складних багатоконпонентних сумішей, як харчові продукти.

За механізмом розділу компонентів розрізняють такі види методи хроматографічного аналізу: адсорбційна, розподільна, іонообмінна і осадова хроматографія.

Адсорбційна хроматографія заснована на виборчій адсорбції (поглинанні) окремих компонентів аналізованої суміші відповідними адсорбентами. При роботі цим методом аналізований розчин пропускають через стовпчик, заповнений дрібними зернами адсорбенту.

На характері одержуваних хроматограм сильно позначаються природа й структура адсорбенту, властивості розчинника, сполука й будова аналізованої речовини, швидкість руху розчину, температура й т.п. Застосовують адсорбційну хроматографію переважно для поділу неелектролітів і газів.

Розподільна хроматографія заснована на використанні розходження коефіцієнтів розподілу, окремих компонентів аналізованої суміші між двома рідинами, що не змішуються. Одна з рідин (нерухлива) розподілена на пористій речовині (носій), а друга (рухлива) являє собою розчинник, що не змішується з першим. Цей розчинник пропускають через стовпчик з невеликою швидкістю.

Різні значення коефіцієнтів розподілу забезпечують неоднакову швидкість руху і поділу компонентів суміші.

Коефіцієнтом розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються, називають відношення концентрації речовини в одному (у нашому випадку рухливому) розчиннику до концентрації тієї ж речовини в іншому (нерухливому) розчиннику. У табл. 8.1 наведені розчинники, які найчастіше застосовують під час контролю якості харчової продукції методами розподільної хроматографії.

Таблиця 8.1 – Об'ємні співвідношення розчинників, що застосовують у розподільній хроматографії

Досліджувані сполуки	Розчинники
Амінокислоти	н-Бутанол-оцтова кислота-вода (40:10:50) н-Бутанол-піридин-вода (33:33:33) Метанол-піридин-вода (25:12:63)
Вуглеводи	н-Бутанол-піридин-вода (50:28:22)
Каротиноїди	1-Пропанол-петролейний ефір (4:96) Хлороформ-петролейний ефір (30:70)

У розподільній хроматографії одним з розчинників звичайно служить вода. Вона є нерухливим розчинником і перебуває в порах носія, наприклад крохмалю або силікагелю. Розділення компонентів за допомогою розподільної хроматографії виконують наступним шляхом. Аналізовану суміш речовин, розчинену у воді, вводять в колонку, заповнену стовпчиком носія. Після того як розчин збереться у верхній частині носія, його промивають рухливим розчинником (бутанолом або сумішшю розчинників). У процесі промивання відбувається безперервний перерозподіл речовин суміші між двома рідинами, що не змішуються (вода-органічний розчинник). Оскільки різні компоненти суміші мають різні коефіцієнти розподілу, то й швидкість пересування окремих компонентів буде теж різною. Найбільшою швидкість руху має речовина з найбільшим коефіцієнтом розподілу. При промиванні стовпчика утворюються окремі зони чистих речовин, які потім аналізують.

Розподільну хроматографію можна проводити на папері або у тонкому шарі сорбенту, крім того, газорідинна та іонообмінна розподільна хроматографія здійснюється на хроматографічних колонках.

Останнім часом як носій для нерухливого розчинника використовують смужки або аркуші фільтрувального паперу, що не містить мінеральних домішок. Цей метод називають паперовою хроматографією (ПХ). Одним з видів розподільної хроматографії є тонкошарова хроматографія (ТШХ). Розділення речовин проводять на пластинках, покритих тонким шаром носія (алюміній оксид, кізельгур, силікагель), який втримує нерухливий розчинник. Ці два види хроматографічного аналізу розглядаються нижче більш докладно.

Особливим видом розподільної хроматографії є газорідинна хроматографія, широко застосовувана в різних галузях науки й промисловості для аналізу газів і пари летких рідин. Як нерухливу фазу використовують нелеткі розчинники, а як рухливу – газоподібні азот, водень, гелій. Для

проведення газорідної хроматографії застосовують спеціальні прилади – хроматографи, обладнанні хроматографічними колонками.

Осадова хроматографія ґрунтується на різній розчинності осадів, утворених компонентами досліджуваної суміші зі спеціальними реактивами, нанесеними на порошок. Розчини пропускають через стовпчик, заповнений пористою речовиною (носієм). Носій просочений реактивом-осаджувачем, що утворює з іонами розчину осади, які мають різну розчинність. Готування осаджувача на носії здійснюється або шляхом просочування носія розчином осаджувача або розтиранням носія з осаджувачем. Осади, що утворилися, залежно від розчинності досліджуваних речовин розташовуються в певній послідовності по висоті стовпчика.

Абсолютна більшість хроматографічних методів є дуже складними, тривалими і дорогими аналітичними дослідженнями. З усіх видів хроматографічного аналізу лише деякі види ПХ, ТШХ можна певною мірою віднести до експрес-методів аналізу. При дослідженні харчових продуктів найбільш тривалою стадією цих методів є підготовка проб.

8.2. Метод розподільної паперової хроматографії

У розподільній рідин-рідинної ПХ застосовують папір, приготовлений зі спеціальних сортів бавовни. Такий папір здатен міцно утримувати воду між волокнами бавовни. Цю воду можна розглядати як один з розчинників, що виконує роль нерухомої фази. Якщо папір помістити в шар неполярного розчинника, то під впливом капілярних сил цей розчинник (рухлива фаза) буде переміщатися, а молекули досліджуваної речовини, нанесеної на хроматографічний папір, будуть розподілятися між фазами відповідно до їх коефіцієнтів розподілу. При цьому відстань, на яку будуть переміщуватися молекули, буде залежати від природи речовини.

До хроматографічного паперу пред'являють певні вимоги: папір повинний бути однорідним по щільності, хімічно чистим і інертним стосовно компонентів, що розділяються, та застосованих розчинників. Для деяких видів аналізу можна застосовувати фільтрувальний папір певних марок.

За технікою виконання розрізняють такі види ПХ: одномірна, двомірна й радіальна. Перші два види можуть бути отримані у висхідному й низхідному потоці розчинників.

На рис. 8.1 наведені схеми хроматографічних камер для обох типів хроматографії: висхідної і низхідної. Найбільш простим і доступним є метод висхідної хроматографії, який здійснюється за такою методикою. У скляну камеру 5, герметично закриту кришкою 1, наливають шар розчинника 7 товщиною 3...5 см. Хроматографічний папір 4 розрізають на смужки шириною 5...6 см. Смужки поміщають у камеру строго вертикально, підвішуючи їх за тримач 2 і закріплюючи спеціальним затискачем 3.

На смужку паперу у певне місце на лінії старту 6 наносять мікропіпеткою (дозатором) ~0,01...0,03 мл досліджуваного розчину, а поруч на відстані 2...3 см таку ж кількість стандартного розчину – «свідка» з точно

відомою концентрацією компонента, що визначають. Обидві краплі повинні знаходитися на строго горизонтальній «лінії старту», яку звичайно наводять олівцем на папері. Смужки підвішують у камері так, щоб їх нижній кінець був занурений у розчинник на 0,5...1,0 см, а нанесені краплі повинні розташовуватися на 1...2 см вище розчинника. Камеру закривають і залишають на певний час, доки розчинник не просунеться на необхідну висоту смужки. Не можна допускати просунення розчинника на усю довжину смужки. Далі смужки виймають з посудини, висушують і оббризкують за допомогою пульверизатора реактивом-проявником. При цьому на смужках виступають дві плями: одна пляма – «свідка», інша – досліджуваного компонента.

За допомогою лінійки вимірюють відстань від місця нанесення краплі (лінії старту) до висоти, на яку піднявся розчинник. Це буде значення так званого «фронт розчинника» – m . Далі вимірюють відстань від лінії старту до місця розташування плями досліджуваного компонента – n . За однакових умов досліду висота підйому розчинника по паперу і висота підйому досліджуваного компонента будуть величинами сталими. Їх співвідношення називається «фронтом розгонки»:

$$R_f = \frac{n}{m}. \quad (8.1)$$

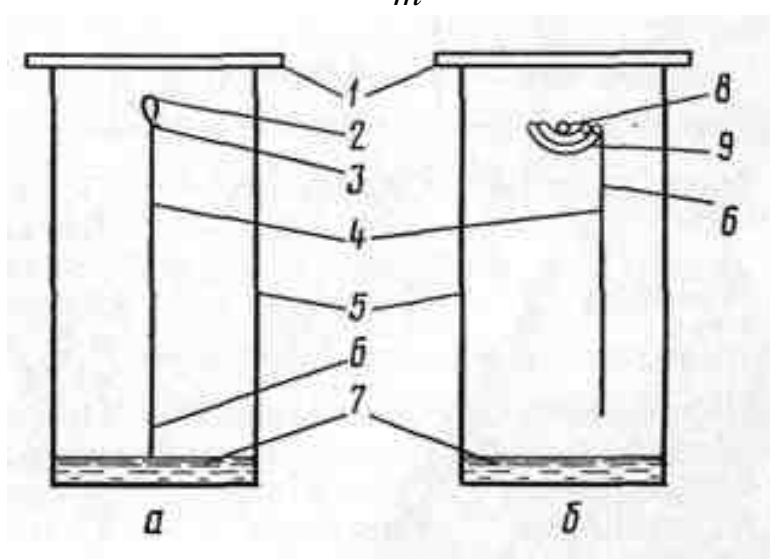


Рисунок 8.1 – Схеми хроматографічних камер для висхідної (а) та низхідної (б) паперової хроматографії: 1 – кришка; 2 – тримач; 3 – затискач; 4 – папір; 5 – камера; 6 – місце нанесення проби; 7 – розчинник; 8 – скляна паличка; 9 – лоток з розчинником

Якщо фронт розгонки плями речовини співпадає з фронтом розгонки «свідка», то значить, що в досліджуваному розчині міститься та ж речовина, що й у стандартному. Якщо ж при аналізі досліджуваного розчину на хроматограмі з'являється дві, три і більше плям, то це значить, що в ньому міститься відповідно 2, 3 і більше компонентів. Для визначення цих компонентів в якості «свідків» беруть ті сполуки, наявність яких можна передбачити у досліджуваному розчині. В таких випадках на лінію старту поруч з

досліджуваним розчином наносять краплі передбачуваних у розчині речовин – нових «свідків». Якщо значення R_f плям, одержаних з досліджуваного розчину, і «свідка» не співпадають, то це значить, що у розчині містяться ще не ідентифіковані речовини.

Кожна речовина має своє значення R_f у відповідному розчиннику. В ідеальному випадку R_f визначається тільки природою речовини, параметрами паперу й властивостями розчинників і не залежить від концентрації самої речовини в розчині та присутності в ньому інших компонентів.

Іноді застосовують двовимірну паперову радіальну хроматографію, яка відкриває більш широкі можливості при розподілі складних харчових сумішей, ніж одномірна. Вона дозволяє на одній хроматограмі розміщати до десяти досліджуваних речовин.

При застосуванні радіальної хроматографії на хроматограмах замість крапель утворюються концентрично розташовані кільця. Як камеру для проведення аналізу при цьому часто застосовують ексикатори, на дно яких наливають вибраний розчинник. Схема найпростішого приладу для проведення радіальної хроматографії приведена на рис. 8.2. На вставку ексикатора накладають диск з фільтрувального або хроматографічного паперу. Для подачі рухомого розчинника з круга вирізають смужку – гніт шириною 2 мм. Гніт відгинають і опускають у розчинник. Швидкість надходження розчинника до центру круга регулюють зміною ширини гнота. Краплі розміщують строго по окружності на відстані 1...2 см від центру диску. Після чого починають розгонку, яку можна здійснити менш ніж за 2 години.

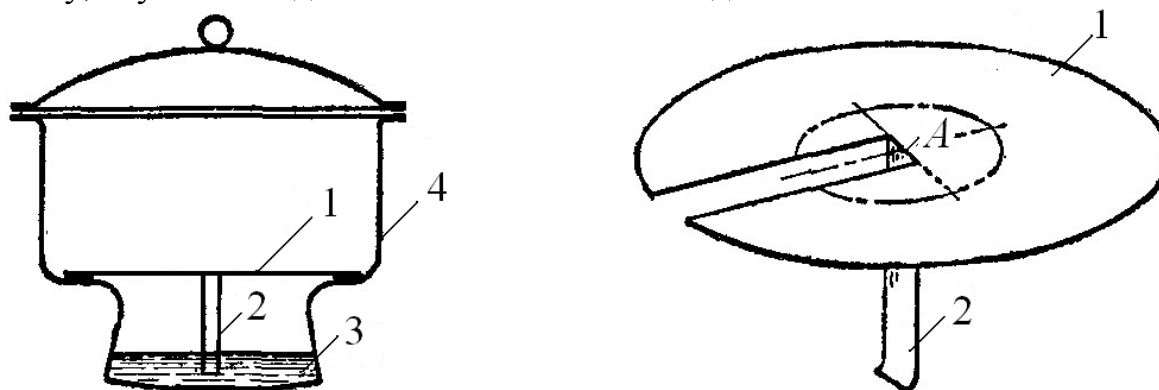
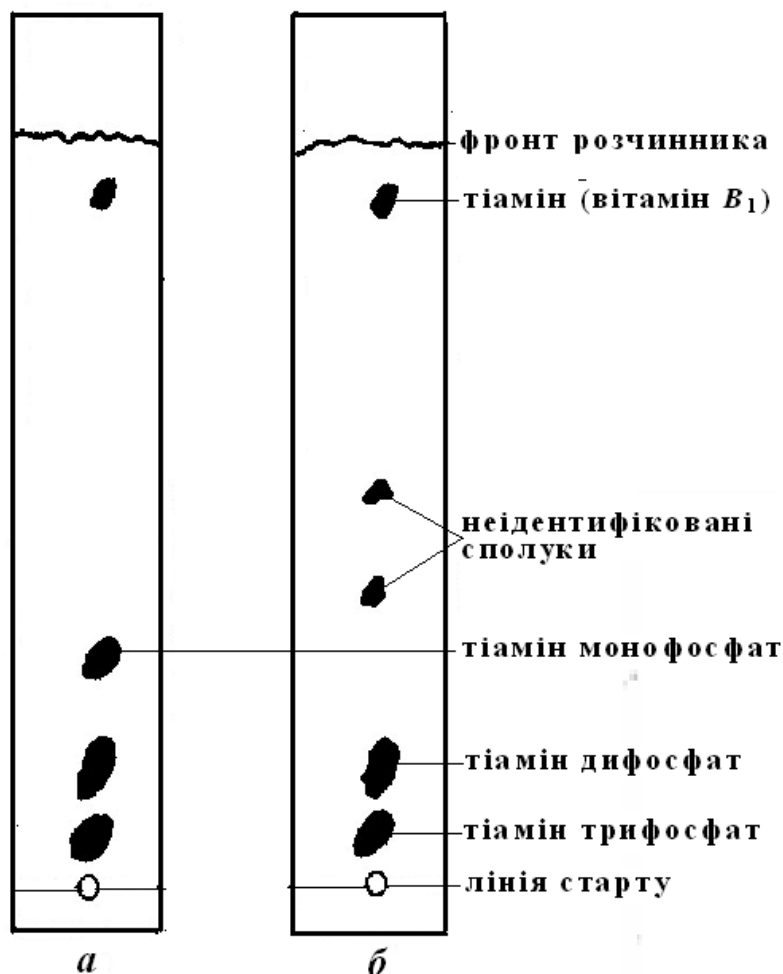


Рисунок 8.2 – Схема радіальної хроматографії: 1 – фільтрувальний папір; 2 – гніт для подачі розчинника; 3 – розчинник; 4 – ексикатор; А – обвід, на який наносять краплі досліджуваного розчину

Якщо роль носія нерухомої рідкої фази (НФ) виконує вода, абсорбована порами паперу, то такий гідрофільний папір використовують для нормально-фазової хроматографії. Як рухливу фазою (РФ) при цьому застосовують органічні розчинники, а саме: аліфатичні спирти (метанол, етанол), етери (діетиловий, діметиловий), кетони (ацетон, ацетилацетон), естери органічних кислот (метилацетат, етилацетат) а також піридин і хлороформ. Звичайно як носії використовують суміші розчинників. Так, для розділення неорганічних

неполярних речовин часто вживають такі системи: ацетон-хлоридна кислота-вода або н-бутанол-0,1М водний розчин HNO_3 -ацетилацетон.

Для розділення деяких органічних речовин використовують метод обернених фаз. У цьому методі для надання паперу гідрофобного характеру його просочують нафталіном, парафіном, силіконом та іншими неполярними речовинами. Такий папір є носієм (нерухомою фазою) для неполярних розчинників. Як рухливу фазу застосовують суміші органічних кислот з нижчими спиртами. Оберненофазову паперову хроматографію застосовують, наприклад, для розділення й ідентифікації полінасичених жирних кислот при вивченні складу ліпідів, виділених з харчових продуктів. При цьому папір



просочують 5%-ним розчином силікону в органічному розчиннику, а в якості рухливої фази використовують 85%-ний розчин оцтової кислоти.

Паперова хроматографія при застосуванні разом з органічними реагентами дає можливість проводити якісний аналіз складних сумішей катіонів і аніонів. На одній хроматограмі за допомогою одного реактиву можна виявити цілу низку речовин, оскільки для кожної речовини характерним буде не тільки відповідне забарвлення, але й певне місце локалізації на хроматограмі.

Рисунок 8.3 – Хроматографічне розділення фосфатних естерів тіаміну: *a* – «свідок»; *б* – досліджуваний продукт

За допомогою ПХ вдається розділяти, ідентифікувати і кількісно визначати дуже складні суміші споріднених або близьких за хімічними властивостями речовин: цукрів, амінокислот, жирних кислот тощо. Цей метод дозволяє визначати компоненти, аналіз яких звичайними хімічними методами здійснити практично неможливо. Так, за допомогою паперової хроматографії можна розділяти і розділяти різні форми вітамінів *A*, *D*, *E*, *K* та ін. На рис. 8.3 наведено приклад хроматограми, одержаної під час розділення і визначення

фосфатних естерів тіаміну (вітаміну B_1) методом висхідної хроматографії. На хроматограмі чітко видно, що у продукті відсутній монофосфат тіаміну, але є в наявності інші естери тіаміну і два невідомі компоненти. Метод настільки простий, що може виконуватися у будь-якій лабораторії.

8.3. Метод тонкошарової хроматографії

З точки зору методичних особливостей експерименту тонкошарова хроматографія – це один з найпростіших препаративних хроматографічних експрес-методів, що поєднує в собі високу вибірковість і універсальність, чутливість і швидкість виконання аналізу. ТШХ має низку переваг порівняно з іншими хроматографічними методами. До них відносяться відносно короткий час проявлення пластин (5...30 хвилин), наочність і чіткість розділення речовин, тобто утворення під час аналізу порівняно невеликих, але виразно помітних плям. Завдяки надійності ідентифікації компонентів у суміші, застосуванню простого апаратурного оформлення, дешевого обладнання і можливості аналізувати декілька зразків на одній пластині, ТШХ стала одним з найважливіших експрес-методів контролю якості і безпеки харчових продуктів.

Тонкошарову хроматографію можна розглядати як різновид ПХ. В ТШХ замість вільно звисаючих смуг паперу використовують скляні або металеві пластинки, на які під час аналізу тонким шаром наносять сорбент, або вже готові полімерні підложки із закріпленням на них шаром сорбенту.

Розділення компонентів суміші в ТШХ здійснюють у тонкому шарі сорбенту. Цим методом можна визначити 10...20 мкг речовини з точністю до 5...7%. На стартову лінію пластинки наносять краплю досліджуваної суміші, край пластинки занурюють у розчинник. Під час просування розчинника по пластинці розділення компонентів суміші відбувається під дією адсорбційних сил (адсорбційна ТШХ), завдяки розподілу компонентів в різних фазах (розподільна ТШХ), унаслідок іонного обміну (іонообмінна ТШХ) або в результаті перебігу всіх перерахованих вище процесів.

Для розділення ліпофільних речовин методом ТШХ застосовують такі сорбенти, як силікагель, алюміній оксид, карбонати кальцію і магнію, ацетиловану целюлозу, поліаміди. Для розділення гідрофільних речовин використовують целюлозу, целюлозні іонообмінники, кізельгур, поліаміди. Найпоширеніший на цей час сорбент – це силікагель, який відрізняється дуже високою адсорбційною здатністю. При розподільному механізмі розділення шар силікагелю попередньо просочують гідрофільною або гідрофобною речовиною. Силікагель адсорбує як вуглеводні, жири і олії, так і полярні молекули завдяки утворенню з ними водневих зв'язків. Вибірковість розділення компонентів на силікагелі збільшується при додаванні до нього неорганічних сполук, наприклад натрій нітрату. Силікагель – хімічно інертна речовина, що забезпечує його стабільність під час аналізу, він має гарну адгезію до скла, металів, полімерів, що дає можливість одержувати тонкі, рівні, механічно міцні шари на різних поверхнях. Як загусник, що зв'язує компоненти суміші в сорбенті, звичайно застосовують гіпс (кальцій сульфат) або рисовий крохмаль.

Підготовка пластин для ТШХ. Тонкий шар сорбенту одержують шляхом нанесення на пластинку кашоподібної суміші сорбенту, води і загусника. Сорбент розподіляють тонким шаром 0,3...5,0 мм по поверхні пластинки. Дуже поширеним є склад сорбенту, що містить 28,5 г силікагелю, 1,5 г гіпсу і 60 мл дистильованої води. Сорбент являє собою густу масу, тому наносять його на поверхню пластини тонким шаром товщиною ~0,5 мм за допомогою спеціального пристрою. Рідкі суспензії високодисперсних адсорбентів наносять на пластинку розпилювачем. Пластинки з нанесеним сорбентом висушують на повітрі і активують у сушильній шафі за температури 105...110° С протягом 30 хв. Після активації вони готові до застосування. Активовані пластинки тривалий час зберігають у ексікаторі над шаром силікагелю або іншої водовідбірною речовиною. Пластини для ТШХ звичайно мають розміри 5×20; 10×20 або 20×20 мм. Їх виготовляють із скла, металів, наприклад з алюмінієвої фольги, або різноманітних полімерних матеріалів.

Вибір розчинників. Вибір розчинника здійснюють емпірично залежно від природи сорбенту, полярності як досліджуваних компонентів, так і розчинників. При розділенні сумішей методом розподільної ТШХ нерухомою фазою звичайно є вода, а рухливою – менш полярний органічний розчинник, що не змішується з нею, до якого у свою чергу часто додають воду. При виборі розчинника для розподільної ТШХ користуються рядом елюентів, в якому розчинники розташовані щодо їхньої здатності до утворення водневих зв'язків. На початку ряду розташовані гідрофільні (полярні) сполуки, а наприкінці – гідрофобні (неполярні). Так, для аналізу вільних амінокислот використовують розчинники, що містять воду і полярний розчинник – метанол, етанол, ацетон.

В адсорбційній хроматографії використовують ряд, в якому розчинники розташовані в напрямку зростання полярності їх молекул: гексан → гептан → циклогексан → тетрахлорметан → бензол → хлороформ → діетиловий етер → етилацетат → піридин → ацетон → етанол → метанол → вода.

Ліпофільні речовини розділяють на полярному сорбенті неполярними розчинниками, наприклад петролейним ефіром, бензином або бензолом. Іноді до складу рухливої фази додають невелику кількість полярного розчинника. Такий розчинник вилучає органічні сполуки із сорбенту залежно від структури їх молекул, тобто від типу й числа функціональних груп. Так, розділення хлорорганічних пестицидів на пластинках з силікагелем проводять у середовищі гексану. Часто застосовують суміші розчинників з двох або трьох компонентів. Так, при хроматографічному розділенні амінокислот застосовують суміш «бутанол/оцтова кислота/вода», а при розділенні неорганічних іонів – буферні розчини, що здатні підтримувати значення *pH*.

Техніка проведення розділення рідких сумішей. На шарі сорбенту на відстані 10...20 мм від краю пластинки гострим шпателем проводять рису (стартову лінію), вздовж якої за допомогою мікропіпетки або мікрошприца наносять краплі рідкої суміші, які утворюють плями діаметром 3...5 мм. За необхідності надлишку розчинника дають випаровуватися, після чого пластинку переносять у скляну камеру для проявлення. Розчинник для

проявлення хроматограм наливають на дно камери у кількості, достатній для утворення шару глибиною 0,5...2 см. Камеру закривають, оскільки вона повинна бути насичена парами розчинника, тому пластинку залишають в закритій камері на певний час для встановлення рівноваги.

Під час хроматографування розчинник рухається знизу вгору (висхідний варіант) вздовж шару сорбенту і переносить компоненти суміші. Компоненти суміші піднімаються по пластинці з різною швидкістю, що й зумовлює їх просторове розділення. Після закінчення процесу пластинку виймають з камери, вимірюють «лінію фронту розчинника» (зазвичай це 10 см) і висушують. Ефективність розділення компонентів оцінюють так само, як і в ПХ, за допомогою вимірювання R_f .

Ідентифікація речовин. Ідентифікацію речовин на хроматографічній пластині здійснюють за характером забарвлення плям, за параметром утримування («фронтом розгонки») або за допомогою стандартних речовин («свідків»). Якщо компоненти суміші забарвлені, то після розділення їх чітко видно на пластині у вигляді характерних плям. Але більшість сполук, які аналізують методом ТШХ, безбарвні, тому для їх виявлення застосовують різні методи. Речовини, що мають власну флуоресценцію, наприклад пестициди, виявляють в УФ-променях. Тобто, якщо після розділення пластини освітити УФ-світлом, то компоненти досліджуваної суміші виявляються на них у вигляді забарвлених плям. Часто до складу нанесеного на пластину шару сорбенту вводять люмінофори. При опроміненні такої пластини вона флуоресцює, а розділені компоненти спостерігаються у вигляді темних плям.

Але основний метод детектування – це обробка хроматограм різними реагентами. Існує низка загальних реагентів, до яких належать такі, як 90%-й розчин сульфатної кислоти; суміш калій дихромату і сульфатної кислоти; розчин йоду в етанолі або хлороформі; родамін *B* а також реагенти, що застосовують для певних класів сполук, наприклад нінгідрин в етанолі – для ідентифікації амінокислот та амінів. Забарвлення проявляється відразу після обприскування, іноді – після нагрівання. Так, якщо пластину помістити до камери з парами йоду, то на ній чітко проявляються коричневі плями, характерні для органічних сполук з ненасиченими зв'язками. Хроматограму можна також проявити, обприскуючи її будь-яким реагентом, який утворює з компонентами проби забарвлені сполуки.

За однакових умов визначення величина R_f є сталою для даної сполуки величиною. Практика показує, наскільки важко створити сталість всіх факторів, від яких залежить відтворюваність значень R_f . На величину R_f впливає склад і активність сорбенту, його вологість, товщина шару, якість розчинників та інші фактори, які не завжди піддаються достатньому контролю. Тому одночасно з визначенням величини R_f ідентифікацію речовин проводять «по свідкам». Стандартна речовина (свідок), наявність якого припускають в досліджуваній суміші, наносять на лінію старту поруч з пробєю. Таким чином, стандартна речовина аналізується за тих же умов. Після хроматографування і ідентифікації плям порівнюють величини R_f «свідка» і речовини, що визначають.

Кількісне визначення вмісту компонентів. Кількісне визначення компонентів розчину може здійснюватися безпосередньо на пластинці або після видалення речовин з пластинки. При безпосередньому визначенні на пластинці вимірюють площу плями, наприклад, за допомогою міліметрової кальки, і за заздалегідь побудованим калібрувальним графіком знаходять кількість речовини. Для побудови графіка на пластинку наносять краплі стандартних розчинів, що містять різні, але точно відомі, кількості досліджуваної речовини. Після чого проводять хроматографічний аналіз, проявляють забарвлені зони (плями) і вимірюють їх площі.

Залежність між масою речовини q і площею S на хроматограмі носить нелінійний характер і є логарифмічною:

$$S = b + a \cdot \lg q, \quad (8.2)$$

де S – площа плями на пластині, мм^2 ; q – маса речовини в досліджуваному розчині, мкг ; a і b – емпіричні коефіцієнти.

Ця залежність є лінійною для кількостей речовини в інтервалі $1 \dots 100 \text{ мкг}$.

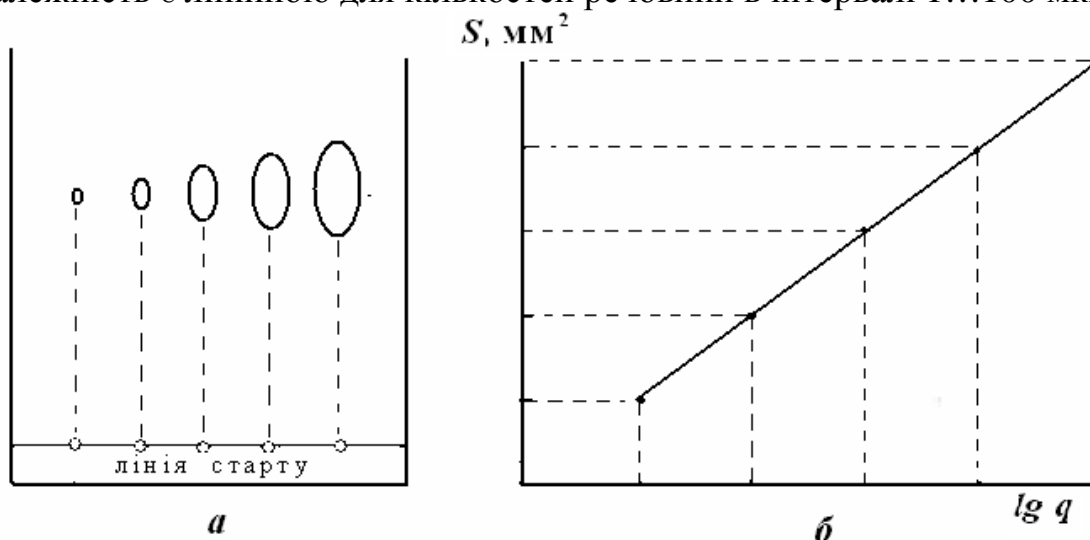


Рисунок 8.4 – Залежність площі плям на хроматограмі від кількості речовини в розчині: a – хроматограма; b – калібрувальний графік

Вимірювання площі плями й фіксація інтенсивності забарвлення придатні тільки для напівкількісних визначень. Другий спосіб кількісного визначення вмісту речовин передбачає видалення речовин з пластинки шляхом екстракції або скоблінням плями з сорбенту і наступним вилученням компонента. Більш широке поширення одержав спосіб екстракції компонентів із зони відповідним розчинником. При застосуванні цього способу на хроматограмі після проявлення окреслюють зону розташування компонента. Вирізають цю частину хроматограми і проводять його екстрагування відповідним розчинником. Отриманий розчин аналізують інструментальним методом, що має високу чутливість.

Для кількісних визначень використовують спектрофотоденситометричні і флуориметричні методи ідентифікація речовин на хроматограмах. У першому випадку використовують прилади, що вимірюють поглинання речовинами

монохроматичного світла, у другому – вимірюють флюоресценцію плями при опроміненні хроматограми УФ-світлом. Якщо речовина не має кольору або не поглинає УФ-промені, з екстрактом проводять фотометричну реакцію, яка дозволяє отримати похідну речовини, яка інтенсивно поглинає світло.

Застосування в харчовій промисловості. ТШХ знайшла широке застосування під час контролю безпечності багатьох видів харчових продуктів. Наприклад, методом ТШХ визначають наявність токсинів (афлатоксинів, мікотоксинів, патуліну та ін.) в арахісі, зернових культурах, овочах, фруктах, напоях. Метод ТШХ застосовують для визначення залишкової кількості пестицидів (ДДТ, хлорофос) в рослинних і тваринних продуктах; гістаміну, як показника псування риби; нормованих шкідливих компонентів (альдегідів, вищих спиртів та ін.) в лікєро-горілчаних виробах. За допомогою ТШХ проводять розділення та ідентифікацію каротиноїдів у плодах і овочах і визначення ізомерних форм токоферолів у рослинних оліях. Розділення каротиноїдів методом ТШХ дає можливість виділяти ізомери α -і β -каротину.

Використовуючи ТШХ на силікагелі швидко визначають фракційний

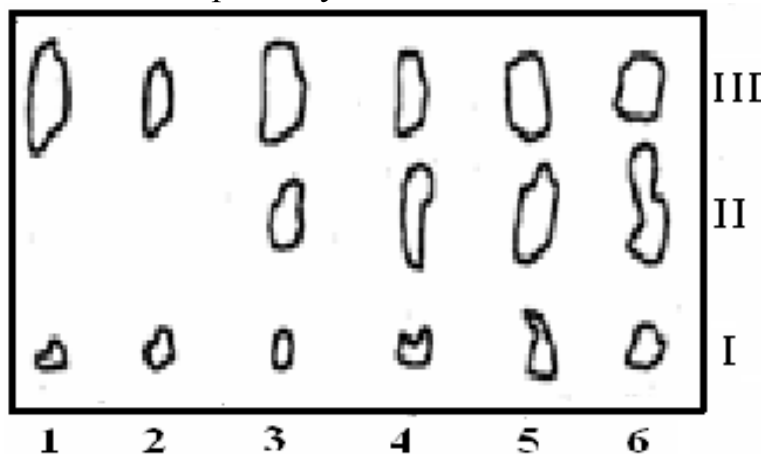


Рисунок 8.5 – Хроматограми жирів м'ясного фаршу:

- I – полімеризовані і полярні жири;**
- II – фосфоліпіди;**
- III – тригліцериди: 1 – яловичина;**
- 2 – свинина; 3 – свинина з 29% печінки;**
- 4 – свинина з 4% печінки; 5 – свинина з 50% печінки; 6 – свиняча печінка**

склад ліпідів (фосфатиди, моно- и дигліцериди, стерини, вільні жирні кислоти, тригліцериди, вуглеводні та ін.). Розділення і визначення інгредієнтів жиру дозволяє виявляти факти фальсифікації виробів м'ясної продукції. На рис. 8.5 представлено хроматограму жиру, виділеного з м'ясного фаршу різного складу. Хроматографічний аналіз проводили на пластинках, покритих силікагелем, елюент – суміш гексан-діетиловий етер (3:1), плями проявляли 10%-м розчином фосфор-молібдатної кислоти, ідентифікацію здійснювали по блакитному кольору зон на жовтому фоні пластинки. Як видно з хроматограми, за даних умов відбулося розділення фосфоліпідів і тригліцеридів. За складом інгредієнтів фаршу, а саме м'яса та печінки, можна зробити висновок про натуральність м'ясного фаршу у досліджуваних пробах № 1 і № 2 і фактах добавок до фаршу печінки в пробах № 3, № 4 і № 5.

Нижче наведені приклади застосування хроматографічних методів аналізу для визначення показників якості деяких видів харчової продукції.

8.4. Контроль якості харчової продукції хроматографічними методами

8.4.1. Розділення та визначення вуглеводів у продуктах цукрового виробництва

Кількісне визначення вуглеводів у продуктах цукрового виробництва базується на тому, що площі плями на хроматограмі, які утворюють компоненти, лінійно зв'язані з логарифмами їх концентрацій у розчині. Тому спочатку піддають аналізу низку розчинів з різними, але відомими концентраціями компоненту, вимірюють площі одержаних на папері плям і будують калібрувальний графік у координатах «площа плями–логарифм концентрації». Користуючись графіком, визначають вміст компоненту у досліджуваних зразках продуктів.

Метод дозволяє якісно і кількісно ідентифікувати і визначати цукри, у тому числі ті, що не піддаються бродінню. Як носій нерухомої фази застосовують фільтрувальний або спеціальний хроматографічний папір, який містить іоногенні групи. Після екстракції цукрів із зразка фільтрат піддають трикратній розгонці протягом 12 год. Після обробки паперу дифеніламіном плями кожного з цукрів набувають характерного забарвлення. Після розділення вуглеводи розташовуються на хроматографічному папері від стартової лінії у такому порядку: рафіноза, мелібіоза, лактоза, мальтоза, сахароза, галактоза, глюкоза, фруктоза, ксилоза і арабіноза.

Визначення вмісту рафінози. Рафіноза завжди міститься у продуктах цукрового виробництва і заважає поляриметричному визначенню в них вмісту сахарози. Визначення вмісту рафінози у цукровому сиропі і мелясі здійснюють методом висхідної паперової хроматографії.

З хроматографічного паперу вирізають смужку довжиною 5 см. На відстані 1 см від нижнього краю паперу олівцем відмічають стартову лінію. Вздовж аркушу паперу олівцем проводять декілька ліній, які розділяють папір на окремі смужки шириною 2 см.

Досліджуваний продукт (цукровий сироп або мелясу) розбавляють дистильованою водою, доки вміст сухих речовин сягне ~20%. Паралельно готують серію стандартних розчинів рафінози з масовою часткою 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0%, які повинні містити однакову кількість сахарози. Загальний вміст сухих речовин повинен також сягати 20%. Він контролюється рефрактометричним методом шляхом додання до стандартних розчинів калій хлориду.

На стартову лінію паперу у середину кожної смужки мікропіпеткою наносять по 1 мм³ стандартних розчинів рафінози і досліджуваного розчину. Діаметр плями не повинен перевищувати 2...3 мм, відстань між плямами ~2 см. Папір сушать просто неба і поміщують у камеру для висхідної хроматографії. Камерою може служити хімічний стакан висотою 8...10 см, який зверху закривають двома скляними пластинками. На дно стакану наливають суміш пропанолу, етилацетату і води у співвідношенні 7:1:2. Між пластинками

вертикально опускають хроматографічний папір з нанесеними розчинами, так, щоб його нижній край був занурений у розчинник на глибину ~1 см.

Після змочування усієї смужки паперу з її верхнього краю, що виступає над поверхнею скляних пластин, починає випаровуватися розчинник. Це призводить до поступового руху розчинника із сталою швидкістю, яка дорівнює швидкості його випаровування. Розділення сахарози і рафінози, що містяться у досліджуваному продукті досягається за 90...100 хв. Сахароза зсувається на край паперу, що виступає з камери. Там же знаходяться й інші моносахариди, які не впливають на визначення рафінози.

Одержану хроматограму висушують і проявляють, оббризкуючи її з пульверизатору сумішшю 1%-го спиртового розчину α -нафтолу і фосфатної кислоти, узятих в об'ємному співвідношенні 9:1. Для ідентифікації рафінози порівнюють положення забарвлених плям стандартних і досліджуваного розчину на хроматограмі або зіставляючи значення їх R_f . Вміст рафінози у досліджуваній пробі визначають візуальним порівнянням інтенсивності плям, одержаних під час нанесення досліджуваного і стандартних розчинів з різними концентраціями рафінози.

8.4.2. Визначення вмісту харчових кислот у тісті та хлібі

Технологія хлібопечення передбачає біохімічне одержання кислого тесту. Тісто й м'якушка хліба містять в собі молочну, яблучну, винну, лимонну, щавлеву, бурштинову та інші харчові кислоти. Нестача або надлишок цих кислот негативно впливають на смакові якості хліба. Тому при готуванні тіста, а також під час оцінки якості готової хлібобулочної продукції визначають вміст нелетких органічних кислот. Визначення полягає у виділенні органічних кислот методом іонообмінної хроматографії й наступному аналізі елюату методом висхідної паперової хроматографії.

Підготовка хроматографічних колонок. Колонку, заповнену аніоном АВ-17, попередньо переводять в активну ОН-форму, пропускаючи через неї 20...30 мл 1 М розчину натрій гідроксиду зі швидкістю 1-2 краплі/хв. Далі колонку промивають дистильованою водою об'ємом 200...300 мл до нейтральної реакції по індикаторному паперу. Підготовлена таким чином колонка застосовується для сорбції аніонів органічних кислот. Колонку, заповнену катіоном КУ-2, переводять в активну Н-форму аналогічним чином, регенеруючи іонообмінну смолу 2 М розчином НС1. Далі промивають колонку дистильованою водою до нейтральної реакції по універсальному індикаторному паперу. Підготовлена колонка застосовується для перетворення кислих і нейтральних солей у вільні кислоти.

Підготовка хроматографічного паперу. Вирізають 2 смужки паперу довжиною 40 см і шириною відповідно до розмірів хроматографічної камери. На відстані 3 см від нижнього краю паперу олівцем проводять стартову лінію. На відстані 3 см від лівого краю паперу відзначають першу крапку для нанесення проби, відстані між іншими крапками для нанесення проб повинні становити ~3 см.

Підготовка проб. Наважку хліба масою $60 \pm 0,01$ г розтирають у порцеляновій ступці з невеликим об'ємом дистильованої води й кількісно переносять у мірну колбу ємністю 200 мл. Розчин доводять майже до мітки, колбу закривають пробкою. Кислоти екстрагують на вібраційному змішувачі протягом 20...30 хв. Розчин в колбі доводять до мітки й перемішують. Після відстоювання екстракт фільтрують або центрифугують протягом 5 хв. Для одержання кислот у вільному виді 50 мл фільтрату пропускають через колонку з аніонітом зі швидкістю 1 мл/хв. Елюент – 1 М розчином NaOH. Елюат, що містить натрієві солі органічних кислот, пропускають через колонку з катіонітом. Виділені при цьому кислоти елюують дистильованою водою до нейтральної реакції по універсальному індикаторному паперу. Елюат випарюють на водяній бані до об'єму 3...5 мл.

Виконання аналізу. На стартову лінію хроматографічного паперу мікропіпеткою наносять по 0,03 мл стандартних розчинів кислот і аналізованого розчину. Діаметри плям не повинні перевищувати 3 мм, відстань між плямами – не менше 3 см. Для кількісного визначення на смужку паперу наносять стандартні розчини кислот з різною концентрацією (по 3–4 зразка). Папір підсушують на повітрі й поміщають у камеру для висхідної хроматографії. Нижній край паперу занурюють на 1...1,5 см у розчинник – суміш бутанолу, метанової кислоти і води, узятих в об'ємному співвідношенні 10:2:5. Після висушування органічні кислоти проявляють 0,05%-ним спиртовим розчином бромфенолового синього, обприскуючи папір з пульверизатора. Кислоти проявляються у вигляді жовтих плям на синьому фоні, розташовуючись на хроматограмах у такій послідовності: щавлева, винна, лимонна, яблучна, молочна. Аналіз слід виконувати у витяжній шафі при включеній вентиляції!

Ідентифікація кислот. Якісний склад суміші кислот в досліджуваному розчині встановлюють, порівнюючи положення на хроматограмі забарвлених плям стандартних зразків і досліджуваної суміші. Для більшої точності аналізу розраховують коефіцієнти R_f для стандартних розчинів кислот і органічних кислот у досліджуваному розчині. Зіставляючи значення R_f для відповідних кислот, роблять висновок про наявність чи відсутність тих або інших компонентів в аналізованій пробі.

Кількісне визначення кислот. На іншій хроматограмі вимірюють площі плям, залишених 1 %-ними розчинами кислот. Для цього плями переносять на кальку, яку накладають на міліметровий папір. Розрахувавши площі поверхні плям (S , мм²) і знаючи масову частку кислот у стандартних розчинах (C , %), будують калібрувальний графік у координатах « S -lg C » для кожної з кислот. Якщо розчини аналізують на одній смужці паперу і за сталих умов, то площі поверхні плям будуть прямо пропорційні логарифму концентрації кислот. Вимірявши площу плями досліджуваного розчину органічної кислоти на першій хроматограмі, по калібрувальному графіку знаходять її вміст в аналізованому продукті.

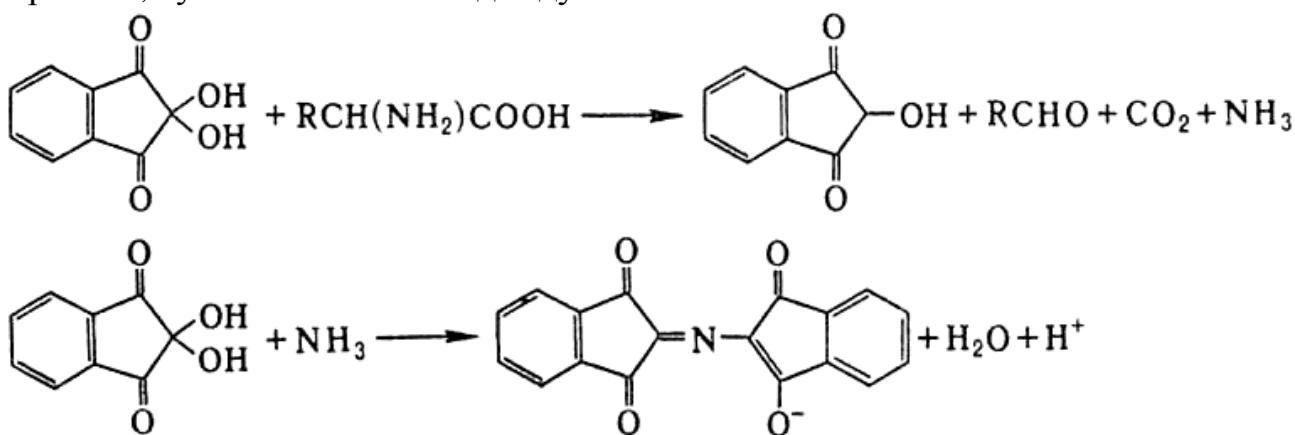
8.4.3. Розділення та ідентифікація амінокислот

При асортиментній фальсифікації м'ясних виробів їх підробку часто здійснюють шляхом повної або часткової заміни певного виду м'ясної сировини його замінником іншого виду із збереженням подібності одного або декількох ознак. Тому для експертизи різних видів сировини або готової продукції з метою визначення якісного складу білків та ідентифікації специфічних видів білків необхідно:

- розробити і оптимізувати умови екстракції білків як з нативних продуктів, так і з продуктів, що піддавалися термічній обробці;
- здійснити гідроліз виділених білків відповідно до конкретного виду м'ясної продукції;
- встановити весь спектр виділених амінокислот.

Застосування методу паперової розподільчої хроматографії дозволяє виявити у досліджуваних виробах наявність м'яса птиці, субпродуктів, соєвих білкових продуктів, а також визначити специфічні білки в м'ясній сировині.

Аналіз ґрунтується на нінгідриновій реакції – якісній реакції на амінокислоти, в результаті якої амінокислоти взаємодіють з нінгідрином і сприяють утворенню продуктів конденсації типу азометину за рахунок атомного перегрупування. У процесі реакції нінгідрину з 2-аміноіндандионом відбувається окиснювальне дезамінування амінокислоти з утворенням барвника, вуглекислоти та альдегиду:



Продуктом реакції є сполука, що має інтенсивне фіолетове забарвлення ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ нм}$).

Виконання аналізу. З комплекту виймають хроматографічну смужку, по можливості не забруднюючи її пальцями. На одному кінці смужки роблять прокол голкою, просмикують у прокол нитку й зав'язують її петлею. У пробірку наливають 1...3 мл *n*-бутанолу, стежачи за тим, щоб він не потрапив на стінки пробірки. На кінці смужки, протилежному проколу, на відстані 1 см від краю проводять олівцем стартову лінію. На стартову лінію наносять капляром досліджуваний розчин амінокислот і за необхідності розчини «свідків» – амінокислот, яка ймовірно можуть міститися у досліджуваному розчині. Розчин, що містить чистий «свідок» наносять на лінію старту поруч з досліджуваним розчином. Після чого смужку підсушують на повітрі.

Тримаючи за нитку смужку, опускають останню в пробірку до зіткнення її нижнього краю з елюентом. Притримуючи нитку, щільно закривають пробірку пробкою, регулюючи положення папірця таким чином, щоб він висів вертикально на нитці, затиснутою пробкою, і поринав у розчинник (елюент) на 1...2 мм. Пробірку ставлять в штатив і проводять елювання, доки елюент не пройде відстань 8...10 см. Відзначають положення фронту елюенту. Після закінчення елювання смужку поміщають на 5...10 хв у нагріту до 180° С сушильну шафу для видалення розчинника. Висушену смужку занурюють у 0,25%-ний розчин нінгідрину в *n*-бутанолі. Потім знову поміщають у сушильну шафу на 5...6 хв.

Виймають смужку із сушильної шафи й лінійкою вимірюють відстані від стартової лінії до середини плями і до фронту розчинника. Внаслідок різної розчинності амінокислоти переміщуються з різною швидкістю і за однаковий час піднімуться на різну висоту, що призведе до їх розділення. Порівнюють фронти розгонок свідків і компонентів суміші і обчислюють коефіцієнти розподілу – R_f . За одержаними значеннями коефіцієнтів розподілу плям проби й «свідків» проводять якісний аналіз досліджуваної суміші амінокислот.

Для визначення якісного складу суміші амінокислот та ідентифікації білків користуються відомими коефіцієнтами розподілу найбільш поширених амінокислот, значення яких наведені в табл.8.2.

Таблиця 8.2 – Значення фронту розгонки для амінокислот

Амінокислота	R_f .	Амінокислота	R_f .
Аланін	0,60	Оксипролін	0,63
Аргінін	0,89	Оксилізін	0,66
Аспарагінова кислота	0,40	Пролін	0,88
Валін	0,78	Серин	0,36
Гліцин	0,41	Тирозин	0,51
Лейцин	0,84	Триптофан	0,75

8.4.4. Ідентифікація синтетичних барвників та визначення їх вмісту в алкогольній продукції

Синтетичні харчові барвники включають в себе цілу низку органічних сполук різної природи, а саме хінолінові, поліциклічні, ксантенові, індигоїдні, антрахінові, трифенілметанові, піразолонові, азосполуки. Залежно від будови молекул барвники мають різну розчинність: наявність великої кількості сульфатних і карбоксильних груп підвищує розчинність барвників у воді і полярних розчинниках, а наявність довгих карбонових ланцюгів, нітро-груп та галогенозамісників підвищує їх розчинність в неполярних органічних розчинниках. У продуктах можуть міститися як індивідуальні барвники, так і суміші харчових барвників (СХБ).

Даний метод базується на сорбції синтетичних барвників з аналізованої алкогольної продукції твердими сорбентами, десорбції їх аміаком, видаленні останнього випарюванням і наступної ідентифікації синтетичних барвників методом ТШХ. Ідентифікацію проводять шляхом порівняння значень R_f кожного синтетичного барвника багатокomпонентної аналізованої суміші зі значеннями R_f контрольних зразків синтетичних барвників із числа очікуваних.

Даний метод є стандартизованим методом ідентифікації та визначення вмісту синтетичних барвників в алкогольній продукції.

Підготовка зразків і необхідних реагентів. Приготування елюентів.

Елюент 1, мл: піридин – 3; ізоаміловий спирт – 3; етанол – 4; ізобутиловий спирт – 4; водний розчин аміаку (125 г/л) – 4.

Елюент 2, мл: піридин – 3; ізоаміловий спирт – 3; етанол – 4; ізобутиловий спирт – 3; водний розчин аміаку (125 г/л) – 8.

Елюент 3, мл: діетиламін – 6; хлороформ – 5; етанол – 6; водний розчин аміаку (125 г/л) – 3.

Елюенти (проявники) готують за 1 годину до початку аналізу.

Готують водні розчини стандартних синтетичних барвників з концентрацією 2,5 г/л. Розчини зберігають при кімнатній температурі у темних склянках протягом 6 місяців.

На лабораторних вагах у стакані ємністю 50 мл зважують зразок алкогольної продукції масою $25 \pm 0,1$ г. Піпеткою в стакан додають 1 мл крижаної оцтової кислоти. Стакан поміщають на водяну баню, нагріту до температури $80 \dots 90^\circ \text{C}$, і витримують протягом 5 хв.

Підготовка патрона для екстракції. Медичним ін'єкційним шприцом набирають 10...20 мл дистильованої води, з'єднують шприц із патроном для твердофазної екстракції, заповненим сорбентом – активованим кислим Al_2O_3 з $pH = 4,5$ і питомою поверхнею $155 \text{ м}^2/\text{г}$. Патрон промивають дистильованої води зі швидкістю 10...20 крапель/хв. Об'єм води, що пропускається через патрон, повинен бути не менш 30 мл. Далі патрон промивають 25 мл розчину оцтової кислоти з концентрацією 10 г/л і від'єднують його від шприца.

Сорбція синтетичних барвників з алкогольної продукції. Медичним ін'єкційним шприцом набирають 10...20 мл підготовленого розчину алкогольної продукції і з'єднують шприц із патроном для твердофазної екстракції. Пропускають досліджуваний розчин через патрон по 1 краплі зі швидкістю 10...20 крапель/хв. Якщо розчин на виході з патрону залишається забарвленим його пропускають через другий патрон. За необхідності для досягнення повної сорбції барвника застосовують до 5 патронів. Після сорбції кожний патрон промивають 25 мл розчину крижаної оцтової кислоти з концентрацією 10 г/л.

Десорбція синтетичних барвників з патронів розчином аміаку.

Медичним шприцом набирають 10...20 мл водного розчину аміаку, з'єднують шприц із патроном. Пропускають розчин аміаку через патрон по

одній краплі зі швидкістю 10...20 крапель/хв. За необхідності промивання патрону повторюють до повного знебарвлення сорбенту в патроні.

Розчин аміаку, пропущений через патрон, збирають у чашку й випарюють досуха на водяній бані за температури 80...90° С. Після цього чашку із сухим залишком – синтетичним барвником охолоджують. Залишок розчиняють у тій же чашці, додаючи 0,5...1,0 мл дистильованої води.

У хроматографічну камеру розміром 20×20×10 см вносять елюент 1, в який занурюють хроматографічну пластину на глибину 0,5 см від нижнього краю пластини. Для цього застосовують пластини для ТШХ з силікагелем на полімерній підложці розміром 10×10 см. На лінію старту цієї пластини, яка розташована на відстані 1 см від краю пластини, олівцем наносять точки з інтервалом ~1 см.

Хроматографічну пластину розрізають на дві частини на відстані 3,0...3,5 см від бокової сторони перпендикулярно до лінії старту. На лінію старту підготовленої пластини мікрошприцом наносять 0,3-1,0 мм³ розчину алкогольної продукції. Пластину підсушують протягом 3...4 хв, після чого за допомогою пінцету поміщають її у хроматографічну камеру, занурюючи під кутом ~45° в розчин елюенту 1 на глибину 0,2...0,5 см від нижнього краю. Камеру щільно закривають. Процес закінчують при досягненні границею елюенту – 1 висоти в 7 см від лінії старту, пластину після цього виймають з камери й підсушують.

Попередню оцінку складу досліджуваного барвника проводять на основі візуальної оцінки кольору плям і порівняння значень R_f аналізованих барвників зі значеннями R_f стандартних синтетичних барвників, наведених у табл. 8.3.

Обробка результатів. Лінійкою вимірюють відстань від центру плями синтетичного барвника та границі елюенту до лінії старту. Розраховують значення R_f як відношення відстані «лінія старту–центр плями синтетичного барвника» до відстані «лінія старту–границя елюенту».

Порівнюючи колір плям та значення R_f кожного барвника з досліджуваного розчину зі значеннями R_f «свідків», ідентифікують синтетичні барвники, які присутні в даній алкогольній продукції. Якщо розділення плям барвників на хроматограмі не відбулося, то аналіз повторюють, використовуючи при цьому елюенти 2 або 3.

У випадках, коли в матриці харчового продукту, що містить барвник, присутні речовини, які перешкоджають нанесенню зразка на пластинку ТШХ або сприяють необоротній сорбції барвника на старті, проводять попередню очистку зразків. Для цього на скляний фільтр діаметром 25...30 мм поміщають шар целюлози товщиною ~5 мм у вигляді густої суспензії в 25%-му водному розчині амоній сульфату. На шар целюлози наносять зразок і роблять елюювання послідовно 20 мл метанолу і 80 мл 25%-го водного розчину амоній сульфату до зникнення забарвлення целюлози. Одержаний елюат піддають аналізу за методом ТШХ.

Таблиця 8.3 – Значення коефіцієнтів розподілу R_f стандартних барвників

Синтетичний барвник	Індекс	Значення R_f		
		Елюент 1	Елюент 2	Елюент 3
Тартразин	E102	0,27	0,63	0,37
Хризоїн S	E103	0,35	0,69	0,63
Хіноліновий жовтий	E104	0,74	0,65	0,47
Жовтий «Сонячний захід»	E110	0,39	0,68	0,64
Цитрусовий червоний	E121	0,95	0,91	0,97
Азорубін Кармуазин	E122	0,34	0,67	0,54
Амарант	E123	0,29	0,64	0,43
Понсо 4R	E124	0,24	0,65	0,48
Еритрозин	E127	0,57	0,76	0,90
Червоний чарівний AC	E129	0,50	0,69	0,66
Синій патентований V	E131	0,20	0,63	0,46
Індигокармін	E132	0,36	0,67	0,58
Синій блискучий FCF	E133	0,43	0,69	0,59
Зелений S	E142	0,16	0,63	0,55
Чорний блискучий PN	E151	0,25	0,62	0,40

8.4.5. Кількісне визначення бензойної та сорбінової кислот

Для консервування різних харчових продуктів (фруктових і плодово-ягідних пюре, соків, повидла, мармеладу, рибних пресервів часто застосовують бензойну кислоту (C_6H_5COOH) та її солі у кількостях не більш 700 мг/кг.

Сорбінова кислота у свою чергу застосовується з метою консервування й запобігання пліснявінню безалкогольних напоїв, плодово-ягідних соків, хлібобулочних кондитерських виробів (мармеладу, джему, варення, кремів), зернистої ікри, сирів, напівкопчених ковбас, а при виробництві згущеного молока для запобігання його потемніння.

Для проведення екстракції в посудину поміщають 10 мл рідкого харчового продукту, додають 10 мл сульфатної кислоти і 10 г натрій сульфату та інтенсивно перемішують. Бензойну і сорбінову кислоти тричі екстрагують (по 10...15 хв кожного разу) додаючи *n*-бутилацетат порціями по 5 мл. Об'єднані екстракти сушать в ексикаторі над прожареним порошком натрій сульфату масою 1 г. Після чого екстракт упарюють в порцеляновій чашці до об'єму 1 мл.

Ідентифікація кислот. Готують суміш з 4 розчинників: петролейний ефір, хлороформ, дітиловий етер, мурашина кислота змішують у

об'ємному співвідношенні 20,0 : 8,0 : 2,8 : 1,2. Суміш заливають у хроматографічну камеру. Після чого на стартовій лінії підготовленої хроматографічної пластинки «Силуфол УФ 254» олівцем відмічають чотири точки на рівній відстані одна від одної. У точки «1» і «4» мікрошприцем вносять по 2 і 4 мкл стандартного розчину, так щоб кількість бензойної кислоти в плямах становила 4 і 8 мкг, а сорбінової – 0,4 і 0,8 мкг відповідно. У точки «2» і «3» вносять 3 і 10 мкл екстракту. Діаметр плям на старті не повинен перевищувати 2...3 мм. Пластинку опускають в камеру і чекають доки лінія фронту розчинника підніметься на 15 см від лінії старту.

Пластинку виймають з камери, підсушують і досліджують в УФ-світлі з довжиною хвилі 254 нм. Наявність плям в екстракті, які за величиною R_f відповідають плямам у стандартному розчині свідчить про наявність цих консервантів у харчовому продукті. Розміри плям екстракту візуально порівнюють з плямами, утвореними стандартними розчинами, і приблизно оцінюють вміст в пробі бензойної і сорбінової кислот. Темні плями, утворені екстрактом зразка і стандартними розчинами, обводять олівцем в УФ-світлі. Далі висушену пластинку розрізають на дві частини.

Одну частину послідовно оббризкують розчином ферум(III) хлориду і гідроген пероксидом та нагрівають у сушильній шафі протягом 2 хвилин за температури 80...100° С. Поява на хроматограмі екстракту плям буро-фіолетового забарвлення, які за кольором і величиною R_f відповідають плямам бензойної кислоти у стандартному розчині підтверджує її наявність у пробі.

Другу частину пластинки оббризкують розчином $K_2Cr_2O_4$ в сульфатній кислоті, підсушують, після чого оббризкують розчином 2-тіобарбітурової кислоти та нагрівають протягом 5 хвилин у сушильній шафі за температури 100° С. Поява плям малинового кольору на хроматограмі екстракту, які по забарвленню і величині R_f відповідають плямам сорбінової кислоти у стандартному розчині підтверджує її наявність у пробі.

Кількісне визначення бензойної кислоти. Суть методу визначення бензойної кислоти й натрій бензоату зводиться до приготування водної витяжки з досліджуваного продукту, осадженню з неї білкових речовин, екстракції бензойної кислоти хлороформом з наступним титруванням.

Готують водну витяжку в мірній колбі ємністю 250 мл з наважки продукту масою 20...50 г (твердий продукт попередньо подрібнюють). У колбу додають по краплях 10%-ний розчин NaOH до лужного середовища (pH контролюють лакмусовим папером). Для осадження білкових речовин додають 5...10 мл $K_4[Fe(CN)_6]$ та 5...10 мл $ZnSO_4$. Вміст колби доводять до мітки дистильованою водою, енергійно перемішують і через 5 хвилин фільтрують. Потім 100 мл фільтрату поміщають у ділільну лійку, нейтралізують 10%-ним розчином HCl до $pH = 7$, після чого додають ще 5 мл HCl. Бензойну кислоту екстракують 4 рази хлороформом порціями по 40...50 мл. Тривалість кожної екстракції становить 15 хвилин, розчин при цьому збовтують обертовими рухами кожні 5 хвилин.

Після кожної екстракції витяжки збирають в одну колбу й потім відганяють $\frac{3}{4}$ об'єму хлороформу на водяній бані при температурі 65°C . Залишок витяжки переносять у порцелянову чашку й випарюють досуха при температурі $40\dots50^{\circ}\text{C}$.

При попаданні у витяжку водного шару, необхідно шар хлороформу двічі промити дистильованою водою об'ємом по 5 мл. Залишок бензойної кислоти в чашці розчиняють в $30\dots50$ мл етанолу з $pH = 7$, після чого додають 10 мл дистильованої води, 2–3 краплі фенолфталеїну й титрують $0,05M$ розчином NaOH. Кількість NaOH, що міститься в 1 мл розчину, який пішов на титрування, відповідає 0,0061 г бензойної кислоти або 0,0071 г натрій бензоату.

Масову частку бензойної кислоти (ω %) розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{V \cdot C \cdot M \cdot V_1}{10 \cdot V_2 \cdot m}, \quad (8.3)$$

де V – об'єм NaOH, що пішов на титрування, мл; C – молярна концентрація розчину NaOH, моль/л; M – молярна маса бензойної кислоти, г/моль; V_1 – загальний об'єм приготованого розчину, мл; V_2 – об'єм фільтрату, узятий для екстракції хлороформом, мл; m – маса наважки продукту, г.

8.4.6. Експрес-аналіз мікотоксинів за допомогою тест-колонок

Мікотоксини – низькомолекулярні вторинні метаболіти, що виділяються мікроскопічними цвілевими грибами. Мікотоксини – це природні забруднювачі насіння злакових, бобових, соняшника, а також овочів і фруктів. Під дією мікроскопічних грибів мікотоксини можуть утворюватися у багатьох харчових продуктах при їх зберіганні. Захворювання, викликані вживанням мікотоксинів, називають мікотоксикозами.

Афлотоксинами називають низку високотоксичних речовин з групи мікотоксинів, які утворюються у результаті життєдіяльності цвілевих грибів *Aspergillus flavus* та *Aspergillus parasiticus*. Афлатоксини $B1$, $B2$, $G1$, $G2$ часто виявляють у зернових культурах, кукурудзі, горіхах, бавовняному насінні. На цей час афлатоксини є найбільш сильними гепатоканцерогенами з усіх біологічно вироблених отрут. Вони стійкі до теплової обробки продуктів. При попаданні в організм високої дози отрути смерть настає в протягом декількох діб через необоротні уражень печінки.

Охратоксин A належить до токсичних мікотоксинів, що утворюються у результаті життєдіяльності цвілевих грибів виду *Aspergillus* та *Penicillium*. Охратоксин відрізняється високою нефротоксичністю, гепатотоксичністю, тератогенними, канцерогенними та імунодепресивними властивостями. Він виявляється не тільки в зернових культурах та кормах для тварин, але й в людській крові і навіть в материнському молоці.

Дослідження максимальних меж залишків мікотоксинів у харчових продуктах вимагають застосування відповідних аналітичних методів.

Для контролю мікотоксинів у стаціонарних лабораторіях застосовують переважно хроматографічні методи – високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ). Цей метод трудомісткий, тривалий, дорогий й потребує висококваліфікованого обслуговування. Впровадження в лабораторну практику тест-колонок OCHRASCAN і AFLASCAN значно спрощує аналіз охратоксину *A* та афлатоксинів, робить цей аналіз доступним для лабораторій будь-якого рівня оснащення. Тест-колонка AFLASCAN використовується для експрес-визначень афлатоксинів *B1*, *B2*, *G1* та *G2*, а тест-колонка OCHRASCAN для експрес-визначення охратоксину *A* у пробах продовольчої сировини, молока, кави, какао, чаю, шоколаду, ізюму, соків, вина, пива, прянощів та харчових продуктів на зерновій та горіховій основі.

У комплектацію тест-систем входять колонки для імуноафінної очистки OCHRASCAN і AFLASCAN, наконечники з сорбентом і пробірки; шприц і циліндр для твердофазної екстракції на 10 мл; компаратор з стандартами кольорів флуоресценції для інтерпретації результатів. Схема, що характеризує послідовність операцій під час визначення мікотоксинів методом адсорбційної хроматографії наведена на рис. 8.6. Межа виявлення мікотоксинів – 1 і 2 ррб* при об'ємі фільтрату 40 мл для колонок OCHRASCAN і AFLASCAN відповідно.

* ррб "parts per billion" – кількість часточок на мільярд, наприклад мікрограм на кілограм.

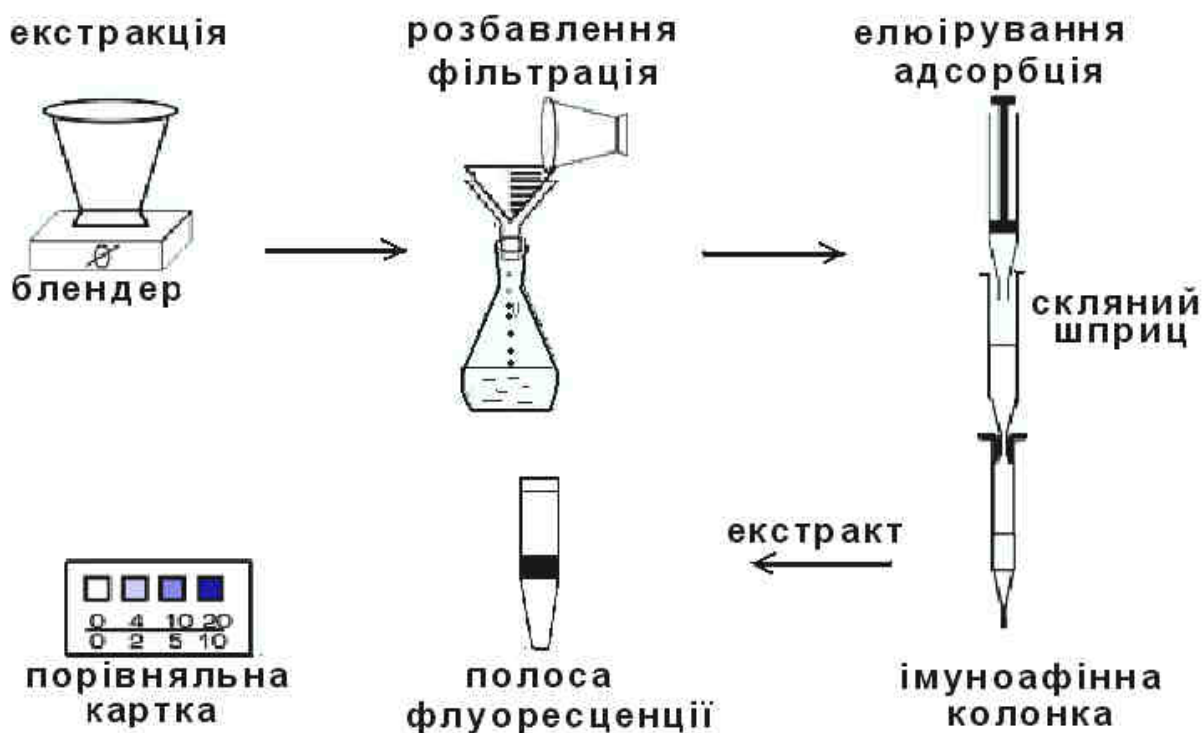


Рисунок 8.6 – Схема експрес-аналізу мікотоксинів за допомогою хроматографічних тест-колонок

8.4.7. Визначення вмісту натрій хлориду у вершковому маслі методом адсорбційної хроматографії

До деяких сортів вершкового масла додають кухонну сіль, яка є ефективним консервантом і надає продукту певні смакові властивості. Масова частка натрій хлориду у вершковому маслі не повинна перевищувати 1,5% від маси продукту. Стандартизований титриметричний метод визначення натрій хлориду у молочних продуктах (сирах, бринзі, вершковому маслі) із застосуванням аргентум нітрату досить трудомісткий. Він включає тривале кип'ятіння проб з калій перманганатом і використання значної кількості інших реагентів: KCNS , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 .

Тому пропонується визначення NaCl , яке ґрунтується на обміні іонів Na^+ із досліджуваної проби та іонів H^+ катіоніту, що знаходиться в H -формі, і наступному аналізі елюату титриметричним методом.

Перед початком роботи катіоніт КУ-2 переводять в активну форму, пропускаючи через хроматографічну колонку 30...40 мл 0,1М розчину хлоридної кислоти з швидкістю 2 краплі за секунду. Активованій катіоніт промивають дистильованою водою об'ємом 100...200 мл для видалення надлишку кислоти. Дистильовану воду пропускають до повної нейтралізації елюату. Реакцію елюату перевіряють за метиловим оранжевим. Дуже важливо, щоб у хроматографічну колонку не попадало повітря. Тобто на катіонітом постійно повинен знаходитися шар рідини висотою не менш 2...3 см.

У хімічному стакані ємністю 100 мл на аналітичних вагах зважують ~5 г масла, піпеткою додають 50 мл дистильованої води і нагрівають стакан на водяній бані до повного розплавлення масла. Вміст стакану перемішують і залишають до розшарування води і жиру, після чого стакан охолоджують у кристалізаторі з холодною водою.

У застиглому шарі жиру скляною паличкою роблять отвір, через який піпеткою відбирають 10 мл витяжки, яку поміщають у хроматографічну колонку з підготовленим катіонітом. Пробу пропускають з швидкістю 3–4 краплі за секунду. Для видалення кислоти з катіоніту через колонку з такою ж швидкістю пропускають 50 мл дистильованої води. Елюат і промивну воду збирають у конічну колбу.

Одержаний розчин елюату титрують розчином NaOH у присутності метилового оранжевого до переходу його забарвлення у жовтий колір.

Масову частку натрій хлориду у вершковому маслі (w , мас. %) розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{V \cdot N \cdot M}{10 \cdot m}, \quad (8.4)$$

де M – молярна маса еквіваленту натрій хлориду, г/моль; N – кількість грам-еквівалентів титранту (натрій гідроксиду), моль/л; V – еквівалентний об'єм титранту, мл; m – маса наважки вершкового масла.

Катіоніт у хроматографічній колонці регенерують після аналізу 20 проб.

Контрольні питання

1. Що являє собою хроматографічний метод аналізу? Які задачі він дозволяє розв'язувати? Наведіть класифікацію хроматографічних методів аналізу.
2. Дайте коротку загальну характеристику основних видів хроматографії: осадової, адсорбційної, розподільної, іонообмінної.
3. Що являє собою розподільна паперова хроматографія? На чому вона ґрунтується? Які вимоги пред'являють до хроматографічного паперу?
4. Наведіть техніку виконання одномірної висхідної паперової хроматографії. Опишіть методику визначення «фронтів розгонки».
5. Дайте характеристику двовимірної паперової радіальної хроматографії. Які розчинники застосовують для нормально-фазової хроматографії?
6. Дайте коротку характеристику методу тонкошарової хроматографії (ТШХ). Які переваги має ТШХ порівняно з іншими хроматографічними методами?
7. Які сорбенти застосовують при розділенні речовин методом ТШХ? Наведіть техніку підготовки пластин і вибору розчинників для ТШХ.
8. Наведіть техніку розділення рідких сумішей та ідентифікації компонентів в них методом ТШХ.
9. Як здійснюється хроматографічний аналіз під час кількісного визначення вмісту компонентів розчину методом ТШХ? Які способи виконання цього аналізу Ви знаєте?
10. Наведіть приклади застосування ТШХ під час контролю безпеки харчової продукції: наявності токсинів, пестицидів, фактів фальсифікації продуктів.
11. Які вуглеводи можна одночасно визначати методом паперової хроматографії? Наведіть методику визначення рафінози у продуктах цукрового виробництва методом висхідної паперової хроматографії.
12. Які харчові кислоти Ви знаєте? Наведіть методику визначення їх вмісту в тісті та хлібі методом висхідної паперової хроматографії.
13. У чому полягає суть нінгідринової якісної реакції на амінокислоти? Наведіть методику розділення та ідентифікації амінокислот методом паперової розподільчої хроматографії.
14. Які Ви знаєте синтетичні харчові барвники? На чому ґрунтується метод визначення їх вмісту в алкогольній продукції?
15. Наведіть методику визначення вмісту синтетичних барвників в алкогольній продукції методом ТШХ. Опишіть техніку обробки одержаних результатів аналізу.
16. Наведіть методику ідентифікації та кількісного визначення бензойної та сорбінової кислот у харчових продуктах методом ТШХ.
17. Що являють собою мікотоксини та афлотоксини? Наведіть методику їх експрес-аналізу за допомогою хроматографічних тест-колонок.
18. Наведіть методику визначення вмісту солі у вершковому маслі методом адсорбційної хроматографії.

9. Біохімічні, мікробіологічні та імунологічні експрес-методи аналізу

В даній главі розглядаються біохімічні, імунологічні, мікробіологічні методи дослідження харчових продуктів і виробництв. Незважаючи на всі переваги фізичних, хімічних, фізико-хімічних методів дослідження, всі вони не дають уявлення про реальний вплив негативних чинників на організм людини та про санітарно-гігієнічний стан продукту або харчового виробництва, що дуже важливо для оцінки безпеки продуктів харчування в епідеміологічному аспекті.

Слід зазначити, що у переважній кількості сучасних тест-систем жоден з вказаних вище методів не реалізується у чистому вигляді, а, як правило, використовується в комбінації з іншими варіантами аналізу. Тому класифікація методів, наведених в цій главі, є досить умовною.

9.1. Біохімічні методи дослідження безпеки харчових продуктів

В основі цих методів лежить дослідження біохімічних процесів. Як правило, ці методи застосовуються для оцінки харчової та біологічної цінності продуктів, контролю якості та безпеки сировини, що використовується для виробництва харчових продуктів, а також для контролю якості харчової продукції протягом зберігання.

Під час проведення біохімічного аналізу речовина, що визначається, бере участь у ферментативних реакціях в якості субстрату, активатора або інгібітору.

В деяких випадках власні ферменти харчових продуктів відіграють роль тестових систем під час контролю за дотриманням технологічних режимів виробництва та зберігання. Особливістю біохімічних методів є потреба у ферментах або мікроорганізмах, які продукують ці ферменти.

Ферменти (біологічні каталізатори) багато в чому відрізняються від звичайних хімічних реагентів. Як правило, вони проявляють каталітичну активність по відношенню лише до незначного числа процесів і речовин, тому відрізняються великою, іноді унікальною, селективністю. Каталітична активність ферментів надзвичайно висока, тому для аналітичних цілей використовують дуже незначні їхні кількості й концентрації. Але активність ферментів сама по собі залежить від багатьох факторів: джерела, з якого виділений препарат, часу й умов його зберігання, ступеню очистки, умов використання.

Виділені природні ферменти, особливо іммобілізовані, певною мірою набувають властивостей хімічних реагентів, тому, незважаючи на специфіку ферментів як хімічних сполук (особливості походження, умови зберігання, час збереження активності), ферментативні методи можна певною мірою віднести до хімічних.

9.1.1. Ферментативні методи аналізу

Ферментативні методи аналізу (ФМА) – це методи кількісного визначення хімічних речовин в розчинах, засновані на використанні ферментів.

ФМА характеризуються високою чутливістю і специфічністю, оскільки ферменти каталізують перетворення речовин з великою швидкістю і дуже вибірково, навіть якщо аналізована сполука знаходиться у суміші з іншими, близькими за хімічною будовою речовинами.

Головними перевагами ФМА під час контролю якості та безпеки харчових продуктів, а також для виявлення фактів їх фальсифікації є:

- простота підготовки проб;
- специфічність методів та достовірність отриманих результатів;
- швидкість і простота проведення аналізу;
- відсутність потреби у дорогому обладнанні для ФМА;
- висока чутливість метода, повторюваність результатів.

На етапі підготовки проб головним є забезпечення максимальної збереженості досліджуваного компоненту без зміни його структури та кількісних втрат. Для підготовки проб зазвичай використовують добре відомі процедури екстракції, розбавлення, фільтрації, зміну pH та ін.

В процесі розробки ФМА та їх адаптації до конкретних видів харчової продукції підбирають ферменти з найбільшою специфічністю (саме вона і зумовлює високу надійність ферментативних методів). Для них також обирають оптимальні умови проведення аналізу. Достовірний результат можна отримати навіть при дослідженні окремих сполук у багатокомпонентних сумішах, таких як харчові продукти.

Для більшості ферментативних аналізів застосовують фотоколориметричні методи дослідження. При цьому усі компоненти системи змішують у кюветі фотоколориметра і вимірюють початкову оптичну густину. Після цього додають стартовий фермент, який ініціює реакцію. По закінченні реакції вдруге вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину. Виходячи з різниці величин оптичної густини на початку і в кінці реакції, розраховують концентрацію сполуки, що визначається, за законом Бугера – Ламберта – Бера.

У більшості ФМА прямим фотометричним методом можна виміряти кількість таких допоміжних компонентів досліджуваної системи, як окислені або відновлені коферменти НАД⁺/НАДН та НАДФ⁺/НАДФН. Кількість коферментів прямо пропорційна кількості шуканої сполуки з високим ступенем надійності отриманих результатів.

Наприклад, визначення етилового спирту в розчині за допомогою ферменту алкогольдегідрогенази (АДГ) проводиться за участю кофермента АДГ–нікотінамідаденіндинуклеотіда (НАД⁺). Останній в ході ферментативної реакції кількісно перетворюється на відновлений НАД⁺ (НАДН), такий, що має, на відміну від окисленої форми, здатність до поглинання ультрафіолетового світла при довжині хвилі 340 нм. Вимірюючи це поглинання, можна встановити

концентрацію відновленого НАД⁺ і розрахувати концентрацію етилового спирту. Метод дозволяє визначити кількість мкг спирту в 1 мл розчину.

Для ФМА не потрібне спеціалізоване дороге обладнання. Використовуються стандартні для більшості лабораторій прилади та інструменти: спектрофотометри з інтервалом вимірювань 325...800 нм з кюветами, ваги, рН-метр, центрифуга, мірні піпетки, водяна баня і т.д.

Висока чутливість ФМА дозволяє визначати речовини у слідових кількостях. Наприклад, нітрати в харчових продуктах можна виявляти вже при їх концентрації 0,001 г/л.

До переваг ферментативних методів можна віднести також їх універсальність, високу стійкість до сторонніх чинників та використання безпечних реагентів.

Для створення тест-систем зручні не нативні, а відносно недорогі іммобілізовані ферменти з високою стійкістю. Відоме застосування пероксидази, глюкозоксидози, уреаз, холинестерази, моноамінооксидази, алкогольоксидази, лактатдегідрогенази, ліпази, естерази, діафори, каталази, дегідрогенази. Під час вибору ферментів для створення тест-засобів ураховується можливість одержання аналітичних сигналів, які легко фіксувати. Іммобілізацію ферментів для створення тест-систем здійснюють із використанням різних носіїв – різних видів паперу, полімерів (поліуретанів). Зручний спосіб іммобілізації – одержання твердого розчину в плівкоутворювальних речовинах, наприклад у хітозані, який являє собою полісахарид, отриманий з хітину за допомогою лужного гідролізу. Хітозан розчинний у воді та буферних розчинах. Використовують і інші плівкоутворювальні речовини, що сприяють збереженню активності ферменту – полівініловий спирт, желатин та ін.

Багато ФМА засновано на визначенні зміни кислотності розчину під час перебігу ферментативних реакцій. Наприклад, ефіри карбонових, фосфорної та інших кислот можна визначати за допомогою специфічних ферментів – каталізаторів їх гідролізу. Оскільки під час гідролізу утворюються відповідні кислоти, результат їх титрування після закінчення реакції дозволяє розрахувати концентрацію ефіру.

У ферментативних методах аналізу часто використовують комбінацію (сполучення) декількох ферментативних реакцій. Наприклад, концентрація глюкози може бути визначена за допомогою ферментів глюкозооксидази (ГО) і пероксидази (ПО).

Під дією ГО глюкоза перетворюється на глюконову кислоту, при цьому утворюється пероксид водню, який, у свою чергу, під впливом ПО може окислювати введений у розчин ортодіанізідин (або толідин) і давати забарвлення. Вимірюючи інтенсивність забарвлення розчину, можна розрахувати вихідну концентрацію глюкози (чутливість методу – 5 мкг у пробі). Цей спосіб застосовується в тому числі і для швидкого визначення глюкози в крові або сечі у хворих діабетом за допомогою індикаторного папірця, просоченого вказаними реактивами.

Різновидом ФМА є кінетичні методи аналізу, засновані на залежності швидкості ферментативної реакції від концентрації аналізованих речовин, якими можуть бути субстрати, активатори або інгібітори ферментів. Знаючи характер цієї залежності, можна розрахувати концентрацію аналізованої речовини, вимірюючи швидкість ферментативної реакції.

Наприклад, кількісне визначення фосфорорганічних інсектицидів, які є сильними інгібіторами ферменту холіноестерази, відбувається шляхом вимірювання активності цього ферменту за відсутності інгібітору та в присутності нього. Чутливість такого методу визначення дуже висока. Наприклад, для діетіл-пара-нітрофенілфосфата вона складає 0,015 мкг у пробі.

Останнім часом широкого поширення набули ФМА, засновані на використанні ферментів, міцно зв'язаних із твердими носіями, якими можуть бути полімери, неорганічні сорбенти, гелі. Такі «тверді ферменти», поміщені на електрохімічні датчики (скляні, платинові та ін. електроди), є ферментними електродами – службовими інструментами для виміру швидкості ферментної реакції в розчинах досліджуваних речовин. За допомогою ферментних електродів визначають сечовину, амінокислоти, антибіотики, глюкозу і т.д. з чутливістю 0,01...0,1 мкг в окремій пробі.

Все вищезгадане дозволяє рекомендувати ФМА як інформативні та надійні методи для експрес-дослідження якості та безпеки харчової сировини та продукції.

Приклади ферментативних тестів



**Рисунок 9.1 –
Індикаторний тест
SpotCheck**

Тест SpotCheck Plus – високочутливий біохімічний індикаторний тест на залишкову глюкозу та лактозу. Тест використовують для моніторингу рівня забруднення поверхонь. Тест SpotCheck Plus здатний за 1 хв визначити наявність D-глюкози при її концентрації до 2,5 і лактози – до 5,0 мкМ без застосування будь-якого додаткового обладнання. При виявленні залишкової кількості глюкози або лактози застосований у тесті реагент стає зеленим, як це показано на рис. 9.1. Оскільки глюкоза входить до складу 85% харчових продуктів, а лактоза – ключовий компонент молочного виробництва, тому присутність цих речовин є надійним індикатором гігієни виробництва у харчовій промисловості. Тест широко застосовується у хлібопекарському виробництві, на молочних підприємствах, на кондитерських фабриках, під час виготовлення напоїв, майонезу, соусів та ін.

Тест CrossCheck призначений для вимірювання активності кислотної фосфатази – природного ферменту, присутнього у сирому м'ясі. Тест використовують для перевірки якості термічної обробки, яку пройшла готова продукція, або для виявлення залишків сирого м'яса на поверхнях, що контактують з готовим продуктом, а також для запобігання перехресного забруднення. Індикаторний тест CrossCheck (рис. 9.2) застосовують разом з системою EnSURE. Він дозволяє здійснювати експресне визначення безпеки готових харчових продуктів або контролювати санітарно-гігієнічний стан кухонного посуду, обладнання харчових виробництв. Результати аналізу стають відомі за 2...5 хвилин. Тест відрізняється дуже високою чутливістю і дозволяє виявляти менше 0,1% залишків сирого м'яса або риби.



Рисунок 9.2 – Індикаторний тест CrossCheck

9.2. Мікробіологічні методи дослідження безпеки харчових продуктів

В основі мікробіологічних методів дослідження харчових продуктів лежать процеси життєдіяльності мікроорганізмів. Ці методи використовуються для контролю мікробного забруднення сировини, технологічного обладнання та готової харчової продукції.

За правилами проведення сертифікаційних випробувань та гігієнічної експертизи продовольчих товарів та сировини, для кожної групи товарів існує перелік мікробіологічних показників, за якими вони повинні досліджуватися.

Безпеку харчових продуктів характеризують двома показниками: санітарна доброякісність і епідемічна безпека. Санітарна доброякісність – відсутність у продукті ознак мікробної та фізико-хімічної зміни, залишків сторонніх і отруйних речовин органічної або неорганічної природи. Епідемічна безпека – відсутність або обмеження рівнів забруднення харчових продуктів патогенними та потенційно патогенними (так званими умовно-патогенними) мікроорганізмами. За допомогою мікробіологічних методів можна дослідити параметри епідемічної безпеки харчових продуктів.

Мікробіологічні критерії безпеки харчових продуктів включають чотири групи показників.

I група (санітарно-показові) – це мікроорганізми, що використовуються як індикатори дотримання санітарних правил і норм. Дослідження харчових продуктів за цим критерієм передбачає визначення показників КМАФАнМ (кількість мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів) та БГКП (бактерії групи кишкової палички). Показник КМАФАнМ відображає рівень загального мікробного обсіменіння, а БГКП є індикатором фекального забруднення продуктів.

II група – умовно патогенні мікроорганізми (коагулазопозитивні стафілококи – *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, сульфїтредукуючі клостридії, бактерії роду *Proteus*).

III група – патогенні мікроорганізми – збудники харчових отруєнь та інфекційних захворювань (шигели, сальмонели, лістерії, ерсинії).

IV група – показники мікробіологічної стабільності продукту (дріжджі, мікроскопічні гриби).

Класичні мікробіологічні методи дозволяють виявити та ідентифікувати мікроорганізми, які містяться у харчових продуктах, а також підрахувати їхню кількість. Але ці методи потребують наявності значної кількості лабораторного посуду, набору поживних середовищ, умов для забезпечення стерильності під час проведення дослідження та термостатів для культивування мікроорганізмів. Окрім того, визначення мікробіологічних показників класичними методами триває досить довго: до 3 діб потребує визначення КМАФАнМ та до 7 діб – дослідження на наявність мікроорганізмів псування (мікроскопічних грибів та дріжджів).

9.2.1. Мікробіологічні тести Petrifilm™

Для більш зручного і швидкого аналізу мікробіологічних показників у харчових продуктах існують так звані петріфільми Petrifilm™ фірми 3М (США).

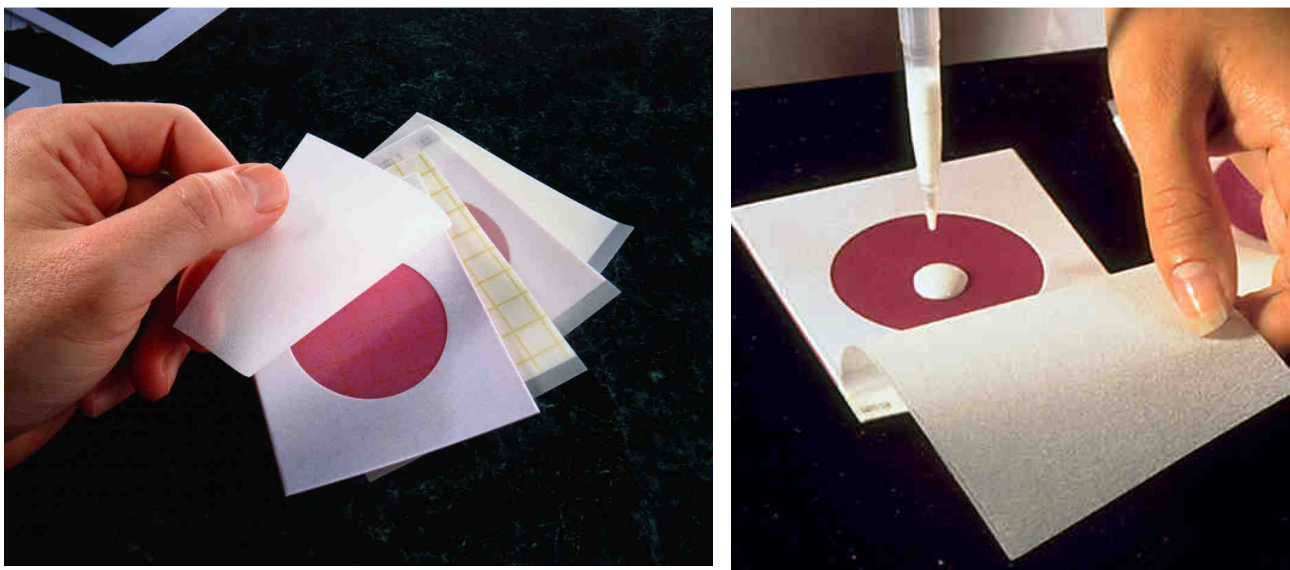


Рисунок 9.3 – Тести Petrifilm™ для кількісного визначення мікробіологічних показників

Петріфільми – це готові тести для кількісного визначення мікроорганізмів. Вони є альтернативою чашкам Петрі, що використовуються в класичному мікробіологічному аналізі.

Мікробіологічні тести Petrifilm мають низку переваг, а саме:

- простота використання;
- миттєва готовність до використання (при цьому не потрібно готувати та стерилізувати поживні середовища);

- стабільність та надійність одержаних результатів;
- незначна тривалість аналізу при високій продуктивності;
- наявність сітки, що полегшує підрахунок колоній;
- наявність хромогенних індикаторів, які забезпечують чітку диференціацію колоній;

- зручність і компактність;

- мінімальна кількість відходів, що потребують утилізації.

Підготовка тестів Petrifilm™. Петріфільми містять готове поживне середовище, розчинний у воді гель, тетразолієвий індикатор для більш зручного підрахунку колоній та хромогенні субстрати, які дозволяють виявляти характерні для різних груп мікроорганізмів біохімічні процеси. Використовуються різні хромогенні субстрати: для виявлення *E. coli* за β-глюкуронідазою, плісняви та дріжджів – за фосфатазою, *S. aureus* – за ДНК-азою. Індикатор дозволяє виявити ріст колоній на його початку.

Під час виготовлення петріфільмів застосовується технологія багатошарового напилення. При цьому верхній шар являє собою полімерну плівку, яка саме містить індикатор і водорозчинний гель та вкрита клейкою речовиною, а підкладка – це покритий полімерною сумішшю папір з нанесеною на його поверхню сіткою, клейкий розчин, поживне середовище та водорозчинний гель. Завдяки сітці на петріфільмі полегшується підрахунок колоній. Під час додавання досліджуваного зразка (харчовий продукт, вода або змив) у петріфільмі утворюється щільне поживне середовище. Стерильність підтримується завдяки зовнішній плівці.

Виконання аналізу. У петріфільм вносять сам досліджуваний зразок об'ємом 1 мл або попередньо розведений дистильованою водою. Тест поміщають у термостат температурою для культивування. Після чого підраховують кількість колоній вручну або за допомогою автоматичного Петріфільм-рідера (Petrifilm™ Plate Reader). Рідер дозволяє підрахувати кількість колоній, що вирости на петріфільмі, всього за 4 с.

Номенклатура тестів Petrifilm™. За допомогою петріфільмів можна провести мікробіологічні дослідження води, харчових продуктів або змивів з поверхні обладнання на харчових виробництвах на наявність різноманітних мікроорганізмів, а також визначити їх кількість. Для цього існують такі тести:

- Petrifilm™ (AC) – для визначення КМАФАнМ, зовнішній вигляд якого наведений на рис. 9.4а;

- Petrifilm™ (EB) – для визначення кількості ентеробактерій, зовнішній вигляд якого наведений на рис. 9.4б;

- Petrifilm™ (EL) – для визначення лістерій у змивах;

- Petrifilm™ (YM) – для обліку пліснявих грибів та дріжджів, зовнішній вигляд якого наведений на рис. 9.4в;

- Petrifilm™ (EC) – для визначення *E.coli* та коліформних бактерій (БГКП);

- Petrifilm™ (RCC) – для визначення коліформних бактерій прискореним методом;
- Petrifilm™ (STX) – для визначення *S.aureus*;
- Petrifilm™ (SEC) – для визначення *E.coli*;
- Petrifilm™ (CC) – для швидкого визначення коліформних бактерій;
- Petrifilm™ (HSCC) – високочутливий тест для виявлення коліформних бактерій.

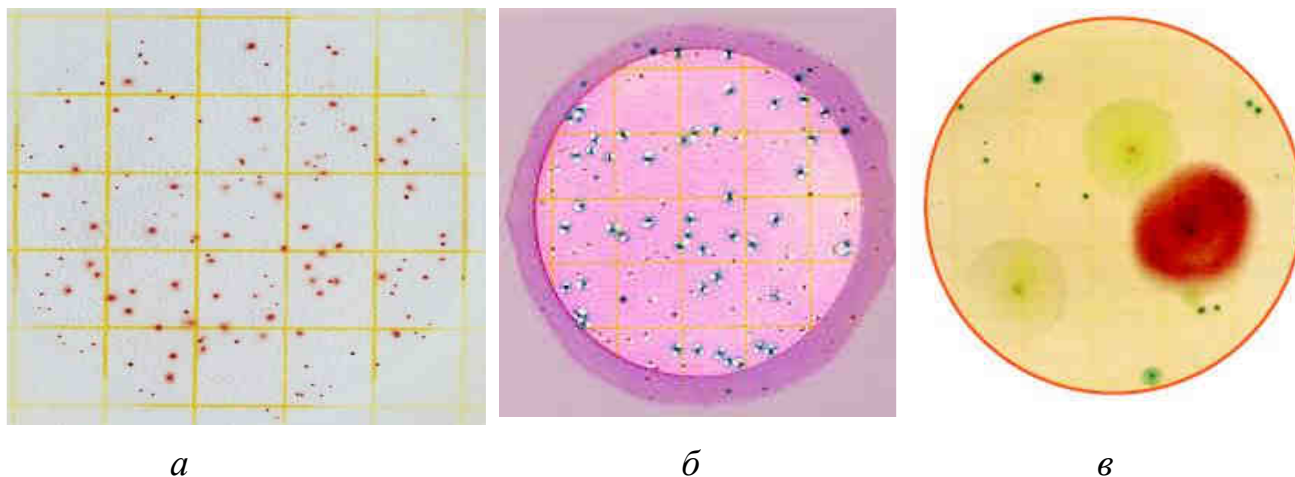


Рисунок 9.4 – Тести Petrifilm™ для визначення: а – КМАФАнМ; б – БГКП; в – плісняв та дріжджів

9.2.2. Біотестування харчових продуктів на вміст антибіотиків

Мікробіологічне тестування базується на пригніченні антибіотиками, що містяться в пробі, росту тест-культури мікроорганізму або синтезу цим мікроорганізмом специфічного ферменту. Оскільки у ветеринарній практиці використовують антибіотики широкого спектру дії, для тестування застосовують мікроорганізми різних таксономічних груп. Визначення впливу антибіотиків на життєдіяльність тестових мікроорганізмів зазвичай здійснюють за зміною їх метаболічної активності. Цей метод значно швидший, ніж метод контролю кількості мікроорганізмів.

Окиснювальна активність ферментів тестових мікроорганізмів у пробі призводить до поступової зміни значення *pH*. Як індикатор *pH* використовують розчини лакмусу або бромкреозолового пурпурового. У методах відновлення застосовують проби з метиленовим синім або з трифеніл-тетразолхлоридом, а також дифузійний метод з агаром, що містить окисно-відновний індикатор та тестові мікроорганізми.

Біотестування придатне також і для визначення залишків миючих засобів у продуктах, оскільки вони, як і антибіотики, відносяться до інгібіторів.

Визначення вмісту антибіотиків у молочних продуктах. Для визначення залишкової кількості антибіотиків та миючих засобів (сульфаніламідів) у молоці та молочних продуктах застосовують стандартний дифузійний молочний тест «DELVOTEST SP-NT».

До складу комплекту входить 100 ампул, які містять стандартизовану кількість спор *Bacillus stearothermophilus* var. *calidolactis* C953 у твердому агаровому середовищі і 100 штук одноразових піпеток. *Bacillus stearothermophilus* – паличкоподібні грам-позитивні бактерії, відносяться до типу *Firmicutes*. Ці бактерії є однією з основних причин псування харчової продукції. Для інкубації тестів (витримці за температури $64\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) застосовують спеціальний інкубатор або водяну баню. Комплекти ампул і поживні речовини повинні зберігатися в інтервалі температур $6...15^{\circ}\text{C}$.

Під час виконання тестового аналізу необхідно послідовно здійснювати такі операції:



1. Відріжте ножицями необхідну кількість ампул



2. Розкупорте ампулу проколюванням покриття за допомогою шприца



3. Надягніть одноразовий наконечник на шприц. Вижміть поршень повністю, опустіть кінчик піпетки у пробу молока, дозвольте поршню повільно повернутися під дією пружини у початкове положення



4. Пробу молока з піпетки ($0,1\pm 0,01$ мл) внести шприцом у відповідну ампулу безпосередньо на поверхню агарового середовища. Для кожної проби молока застосовують новий наконечник



- 5. Перевірте температуру інкубатору. Опустіть ампули в інкубатор. Тримайте ампулу у термостаті протягом 3 годин**
- 6. Визначте результати тесту за зміною кольору середовища у нижній частині ампули**

За відсутності у молоці (і в контрольній пробі) інгібіторів (антибіотиків) вміст ампули буде мати жовтий колір (рис. 9.5). За наявності в молоці інгібіторів вміст ампули буде мати фіолетовий колір. Фіолетове кільце, яке може виникати на поверхні середовища в ампулі, під час аналізу можна не враховувати.



Негативний

Межа чутливості

Позитивний

Рисунок 9.5 – Візуальне визначення результату дослідження молока на вміст антибіотиків

У табл. 9.1 наведені рівень чутливості мілк-тесту «DELVOTEST» під час визначення антибіотиків у молочних продуктах.

9.2.3. Ідентифікація бактерій за допомогою тест-систем

Санітарний стан на підприємствах харчової промисловості та безпеку харчових продуктів традиційно оцінюють за результатами мікробіологічних досліджень. Однак, як відомо, традиційні методи контролю гігієни мають низку істотних недоліків:

- мікробіологічні змиви не визначають наявність органічних забруднень тваринного й рослинного походження, які при цьому є сприятливим поживним середовищем для росту і розмноження бактерій;
- традиційні мікробіологічні методи тривалі: очікування результатів може зайняти від 2 до 7 діб.

На сьогодні широке застосування в лабораторіях з контролю якості та безпечності харчової продукції знаходять численні комерційні тест-системи для біохімічної ідентифікації мікроорганізмів, виготовлені на основі різних диференційно-діагностичних середовищ. У одному з варіантів виконання вони вносяться в спеціальні полістирольні планшети й висушуються для видалення води. До них належать системи АРЕ-20, що застосовують для ідентифікації стафілококів, коринебактерій, ентеробактерій, анаеробних мікробів, Enterotest 1 і 2, російська система ПБД (пластина біохімічна диференційна) для ідентифікації ентеробактерій. Непогано зарекомендували себе тест-системи Roche.

Таблиця 9.1 – Межі виявлення антибіотиків тестом «DELVOTEST SP-NT»

Антибіотики	Рівень визначення, мкг/л
Триметоприм	200...300
Дапзон	1...2,5
β-лактамі	
Пеніцилін	2...3
Ампіцилін	6...7
Амоксицилін	3...5
Цефтифур	50...100
Цефепірим	6...8
Клоксацилін	20...30
Диклоксацилін	10...20
Оксацилін	10
Сульфаміди	
Сульфадіазин	100...500
Сульфаметазин	100...250
Тетрацикліни	
Тетрациклін	800
Окситетрациклін	800
Макроліди	
Тилозін	50
Спіраміцин	800...1000
Еритроміцин	200
Аміноглікозиди	
Гентаміцин	200
Неоміцин	300...600

Але існує значно більш швидкий і точний метод оцінки ступеню мікробіологічної безпеки навколишнього середовища та санітарного контролю за якістю харчових продуктів, заснований на імунолюмінесценції.

Цей метод ґрунтується на люмінесцентному визначенні кількості внутрішньоклітинного АТФ (аденозінтрифосфату). Величина АТФ напряму залежить від ступеню мікробного обсіменіння і органічного забруднення. На відкритій поверхні концентрація АТФ відображає величину загального мікробного числа, а значить свідчить про гігієнічний стан цієї поверхні.

Рівень АТФ вимірюється у відносних світлових одиницях – RLU. Одній одиниці RLU відповідає 1 фемтомоль (10^{-15} моль) АТФ. Така кількість внутрішньоклітинного АТФ міститься у кількох мікробних клітинах, що еквівалентне колоніютворючій одиниці (КУО) у поживному середовищі.

Робота люмінометра заснована на принципі біолюмінесценції і відноситься до скринінгових методів, які дозволяють швидко і безпечно виявляти потенційно небезпечні біологічні загрози. Біолюмінесценція – явище достатньо розповсюджене в органічному світі. За своїм походженням біолюмінесценція – типова хемілюмінесценція, джерелом енергії якої є реакції окиснення, що перебігають за участю кисню.

Окрім бактерій (*Pseudomonas*), біолюмінесценція виявлена у грибів (*Armillaria mellea*, *Pleurotus olearius* та ін.), деяких вищих рослин, багатьох тварин (ракоподібних, жуків-світляків і т.д.). Світіння відображає шкідливі для організму процеси, в його основі лежать реакції радикалів, які здатні руйнувати клітинні структури і приводити до розвитку хвороб у людини. За останні роки дослідження люмінесценції, яка супроводжує біохімічні реакції в живих клітинах, привертає значну увагу спеціалістів, які займаються проблемами безпеки харчових продуктів.

Принцип роботи люмінометрів полягає у визначенні рівня АТФ – нуклеотиду, який міститься у всіх рослинних, тваринних та бактеріальних клітинах, дріжджах та цвілевих грибах. Кількість АТФ на поверхнях після їх санітарної обробки повинна бути мінімальною, а усі джерела АТФ повинні бути ліквідовані.

При здійсненні даного методу відбувається біохімічна реакція ферменту люціферази з молекулами АТФ. Фермент перебуває у стерильній пробірці, призначеній для взяття проб на забруднення з твердих поверхонь або води. Коли молекули АТФ вступають у контакт із рідким реагентом, відбувається генерування холодного світла. Люмінометр вираховує об'єм світла, що утворюється, і вже через 15 секунд виводить на дисплей інформацію про рівень забруднення. Що вище показання люмінометра, то вищий рівень забруднення. Контроль санітарного стану робочих поверхонь, обладнання та інвентарю перед початком виробництва харчових продуктів гарантує більш низький рівень мікробного забруднення на кінцевому етапі, що сприяє збільшенню строків зберігання продуктів. Моніторинг АТФ забезпечує точний і доступний контроль рівня чистоти будь-якої поверхні, тобто постійну та

об'єктивну оцінку гігієни на харчових виробництвах, що у свою чергу є дотриманням основного компоненту програми HACCP.

Виявлення хвороботворних мікроорганізмів у харчових продуктах за допомогою тест-системи EnSURE

Прикладом може бути виявлення імунолюмінесцентним методом бактерій роду сальмонела у м'ясі тварин і птахів, а також у м'ясних продуктах. Новий метод за чутливістю не перевершує стандартні бактеріологічні методи. Його перевага в іншому – у суттєвому скороченні часу для проведення аналізу з виявлення сальмонел. Цей напрям застосування імунолюмінесцентного аналізу, звичайно, не обмежується виявленням сальмонел. Не менш надійним цей метод показав себе під час прискореного виявлення дизентерійних бактерій у молоці та воді, а також при виявленні золотистого стафілокока у сухому знежиреному молоці.

Найбільш ефективною для визначення мікробіологічних показників продовольчої сировини та готової продукції, санітарного стану харчових виробництв та води виявилася система EnSURE.

Система EnSURE, зовнішній вигляд якої наведено на рис. 9.6, являє собою портативну міні-лабораторію для проведення комплексного мікробіологічного обстеження підприємства харчової промисловості та інших закладів. Система EnSURE включає в себе високочутливий люмінометр для використання з різноманітними тестами (на АТФ, КМАФАНМ, БГКП та ін.) і набір одноразових пробірок (рис. 9.7).



Рисунок 9.6 – Люменометр EnSure у комплекті з одноразовою піпеткою



Рисунок 9.7 – Одноразові пробірки для люменометра EnSure

Пізніше був створений люменометр SystemSure Plus – представник абсолютно нового покоління приладів для моніторингу гігієни. Він дозволяє миттєво оцінювати рівень чистоти різних поверхонь, устаткування на харчових

виробництвах і якість технічної та питної води, що впливає на безпеку харчових продуктів. Цей невеликий за розмірами і простий у використанні прилад розроблений із застосуванням ультрасучасних технологій та електроніки, а тому неймовірно чутливий і точний у результатах. Для приладу розроблено програмне забезпечення для з'єднання з комп'ютером. У комплект тест-системи входять калібрувальні пристрої «Calibration Control Kit» і комплект «Positive Control Kit», що містить відому кількість АТФ для перевірки продуктивності люменометрів з тестами на АТФ. Для роботи з цією системою розроблена низка спеціальних мікробіологічних тестів.

Тест Micro-snap для експрес-визначення санітарно-показових мікроорганізмів (коліформні бактерії та *E. coli*). Для цього методу були розроблені інноваційні біолюміногенні середовища. Під час реакції ферменту, специфічного для мікроорганізму та субстрату, відбувається генерування світіння, яке реєструється системою EnSURE. Час отримання результатів аналізу – 1...7 годин. За 7 годин можуть бути одержані результати з точністю до поодиноких клітин.

Ultrasnap і Aquasnap – тести для АТФ-моніторингу санітарного стану. Система EnSURE реєструє світіння, що виникає в результаті взаємодії АТФ з реагентами тестів, та відображає кількісну інформацію про рівень забруднення та його відповідність допустимим межах.

Supersnap і Ultrasnap – це високочутливі АТФ-тести для контролю присутності алергенів. Використовуються за необхідності суворого дотримання чистоти на виробництві. Тест дозволяє визначити рівень біологічного забруднення з точністю 1...100 ppm.

Тест InSite виявляє присутність мікроорганізмів виду *Listeria* шляхом простої зміни кольору реагенту. Єдине потрібне обладнання – це інкубатор.

Тест ZymoSnap вимірює активність лужної фосфатази в молочних продуктах, щоб перевірити ефективність пастеризації за 10 хвилин.

Тест AllerSnap – являє собою готовий до використання високочутливий тест для виявлення залишків білків на поверхні технологічного обладнання у харчовій промисловості, на кухонному посуді та ін. Тест Allersnap також здатний виявляти наявність редукуючих цукрів, дубильних речовин та аскорбінової кислоти.

Принцип роботи з тестом простий – достатньо взяти змив з поверхні та вичавити реагент. В разі виявлення залишкового білка реагент тест-засобу змінює колір, забезпечуючи якісний і напівкількісний результат щодо рівня білка на поверхні: Колір тесту змінюється від зеленого до фіолетового залежно від кількості білка. Чим більше білка буде у пробі, тим швидше з'явиться темне забарвлення в пробірці і темнішим буде його відтінок.

Змив з поверхонь обладнання та посуду рекомендується брати після всіх стадій їх санітарної обробки: очищення, дезінфекції, ополіскування водою. У такому випадку отримані результати будуть найбільш результативними і показовими. Тест AllerSnap дає миттєву оцінку чистоти поверхні, дозволяючи тим самим негайно проводити запобіжні дії.

Методика виконання наведена на рис. 9.8.

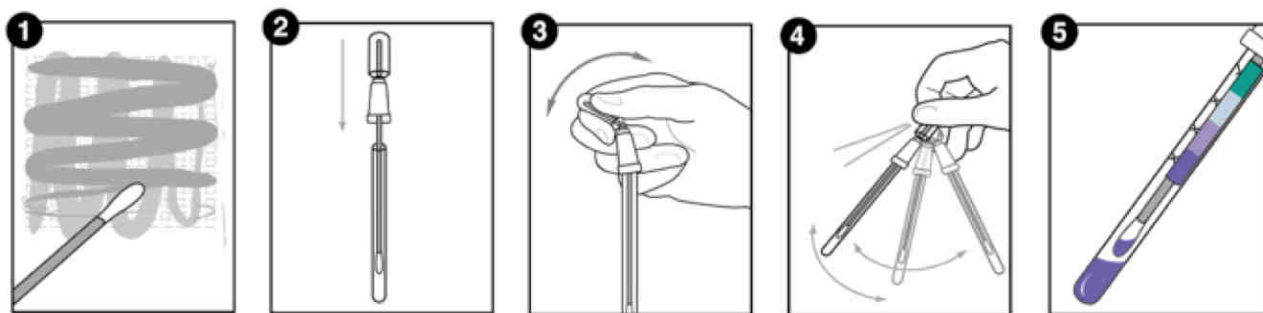


Рисунок 9.8 – Визначення залишку білків за допомогою тесту AllerSnap

Аналіз здійснюють у такій послідовності. Акуратно витягують тампон тесту. Беруть змив з досліджуваної поверхні (приблизно $10 \times 10 \text{ см}^2$). Для складних поверхонь, необхідно брати змив з максимально можливої площі. Відбір повинен здійснюватися в асептичних умовах, тому не можна торкатися тампону. Перед аналізом треба переконатися, що тест AllerSnap має температуру навколишнього середовища. Після взяття змиву тампон акуратно, не торкаючись його руками, поміщають у пробірку. Для активації тесту надломлюють запірний клапан у верхній частині тесту і вичавлюють її вміст в нижню частину. Ретельно струшують тампон протягом 5...10 секунд для перемішування зразка з реагентом. Ставлять тест у термостат на 30 хв за температури 37°C . Після 30 хвилин результат тесту порівнюють зі шкалою, нанесеною на тест. Якщо після 15 хвилин відбувається зміна кольору, то тест можна вважати завершеним і не треба чекати ще 15 хвилин.

Інтерпретація результатів аналізу має такий вигляд:

- зелений колір тесту – добрий санітарний стан (відсутність білка в досліджуваній пробі);
- сірий колір тесту – стан задовільний (присутність дуже незначної кількості білка викликає необхідність здійснити тест повторно, у випадку появи сірого кольору знову, вважати результат поганим);
- фіолетовий колір тесту – поганий (необхідно провести повторне миття устаткування і повторити тестування);
- пурпурний колір тесту – дуже поганий (необхідна зміна системи очищення, дезінфекції або миття поверхні обладнання).

Межа чутливості тесту AllerSnap залежить від температури і часу витримки. Так, за температури 37°C протягом 15 хвилин виявляється 2...3 мкг білка, а за 30 хвилин – 1 мкг. Для контрольної перевірки активують тест без зразків (без узяття змиву).

Тест PRO-Clean – це швидкий і точний метод моніторингу чистоти поверхні застосовного обладнання, посуду, санітарного стану води на виробництві, мікробіологічних показників сировини та готової продукції. Метод дозволяє підтримувати високі стандарти їх якості. Для аналізу беруть змиви з поверхні за допомогою стерильних тампонів і активують тест: якщо залишки білку у змиві присутні, реагент набуває фіолетового забарвлення

Дозволяє визначати наявність залишків білків на поверхні: 80 мг білка за 1 хв, 50 мг – за 5 хв, 20 мг – за 10 хв. Будь-які зміни кольору реагенту, які мали місце після 10-хвилинної витримки ігноруються.

Вищевказані тести використовують інноваційну технологію – біоломеногенну реакцію ферментів, які виділяють зі специфічним запатентованим середовищем. Реакція відбувається з виділенням світла, яке реєструє люменометр EnSURE. Аналіз здійснюється без приготування та стерилізації поживних середовищ. Результат доступний вже за 7 годин, тобто протягом одного робочого дня, або менше – залежно від необхідного рівня чутливості.

9.3. Молекулярні методи дослідження безпеки харчових продуктів

9.3.1. Метод полімеразної ланцюгової реакції

Виробництво харчової продукції в усьому світі часто пов'язане із застосуванням новітніх біотехнологій. До таких технологій належить використання генетично модифікованих організмів (ГМО) рослинного походження. Більшість країн світу вимагає суворого контролю за наявністю ГМО у харчових продуктах та обов'язкового маркування. Для виявлення продукції, виготовленої із ГМО, можна використовувати молекулярний метод полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР). Під час визначення вмісту ГМО у продуктах харчування метод ПЛР, оснований на визначенні рекомбінантної ДНК, більш чутливий, ніж методи, які базуються на визначенні білка. Окрім того, первинна структура ДНК ідентична в усіх клітинах організму, тому для дослідження можна брати будь-яку частину рослини.

Метод ПЛР базується на механізмі реплікації ДНК *in vivo*: дволанцюгова ДНК розкручується до одноланцюгових, дуплікується та знов закручується. Методика складається з повторюваних циклів (30...40 повторів):

- денатурація ДНК шляхом плавлення при підвищеній температурі (дволанцюгова ДНК перетворюється в одноланцюгову);
- гібридизація олігонуклеотидів, що використовуються як праймери для цільової ДНК;
- подовження ланцюга ДНК (елонгація), починаючи від праймерів, шляхом додавання нуклеотидів у присутності іонів Mg^{2+} .

В якості каталізатора використовують ДНК-полімеразу, яка, рухаючись по ДНК-матриці, синтезує комплементарну їй послідовність нуклеотидів. ДНК-полімераза не може синтезувати новий ланцюг «з нуля» – для цього їй потрібна початкова коротка послідовність – праймер, до якої вона зможе приєднувати нуклеотиди. Після кожного циклу знов синтезована ДНК може слугувати матрицею для наступних циклів.

Спочатку для здійснення ПЛР використовували звичайні ДНК-полімерази, які кожного разу зазнавали термічної інактивації на етапі денатурації ДНК. Полімеразу доводилося багаторазово додавати у реакційну суміш. Це не дозволяло автоматизувати процес. У теперішній час для

проведення аналізів застосовують термостабільні ДНК-полімерази, стійкі до інактивації при високих температурах. Таким чином, початкова аліквота полімерази залишається протягом численних циклів ампліфікації. Найбільш часто використовують *Taq*-полімеразу, спершу виділену з термофільного мікроорганізму *Thermophilus aquaticus*.

Процес досліджень методом ПЛР повністю автоматизований. Це стало можливим завдяки розробці термоампліфікаторів (ПЛР-машин). Вони являють собою термальні бані, які у програмованому режимі можуть переключати температуру, необхідну для здійснення кожного з етапів циклу.

Параметри ампліфікації, такі як денатурація, гібридизація та подовження праймера є критичними для успішного проведення ПЛР.

Для здійснення ПЛР також необхідні відповідні праймери та буферні розчини.

На сьогоднішній день для визначення рекомбінантної ДНК у харчових продуктах та кормах застосовують два найбільш поширених методи: метод СТАВ (виділення ДНК за допомогою бромистого цетилтриметиламонію – *cetyltrimethylammonium bromide*) і сорбційний метод, який включає осадження на сорбент, як правило силіцій (IV) оксид. Ці методи стандартизовані для проведення досліджень на наявність та кількісне визначення рекомбінантної ДНК.

В біотехнології рослин використовуються генетичні конструкції, які містять цільовий ген та його регулятори – термінатор і промотор. Цільовий ген кодує бажану ознаку рослини, яка зазнає генно-інженерної модифікації – наприклад, синтез рослиною певних інсектицидів.

Для ідентифікації конструкції, вбудованої у геном рослини, використовують праймери, комплементарні (відповідні) для такої конструкції. Виявлення рекомбінантної ДНК вищевказаними методами однозначно свідчить про застосування генно-інженерних технологій під час виробництва продукту.

Для наочного представлення отриманих результатів ампліфікації цільової ДНК, під час досліджень харчової продукції на наявність в ній генетично модифікованих організмів, проводять електрофоретичне розділення ампліконів у агарозному гелі.

ДНК-методи із застосуванням біологічних мікрочипів

Ці технології придатні для експрес-визначення великої кількості ГМО у продуктах рослинного походження в одному аналізі. В основі методів покладений принцип компліментарності та специфічності між ланцюгами ДНК. В якості зондів використовують короткі ланцюжки поодинокі ДНК, комплементарні до цільової ДНК. Ці зонди фіксуються на склі дуже маленького розміру. ДНК з досліджуваної проби наносять на це скло. Якщо в зразку наявна цільова ДНК, відбувається її зв'язування з зондом. ДНК-зонди можуть бути комплементарними цільовій ДНК як в області промотору або термінатора, так і на ділянках маркерних генів або на ділянках геному на межі зі вбудованою

генетичною конструкцією. Ці властивості дозволяють проводити як скринінг, так і визначати конкретні трансформаційні події.

Кількісне визначення генетично модифікованих інгредієнтів рослинного походження у харчових продуктах у багатьох країнах світу проводиться за допомогою ПЛР з гібридизаційно-флуоресцентним детектуванням сигналу в режимі реального часу. Цей метод є стандартним для проведення таких аналізів. Для визначення продуктів ПЛР застосовують зонди TaqMan, які містять флуоресцентну мітку та гасник флуоресценції. Під час ПЛР відбувається роз'єднання флуоресцентного барвника та гасника, що призводить до появи флуоресценції, інтенсивність якої пропорційна кількості рекомбінантної ДНК у продукті і залежить від кількості циклів ампліфікації. В якості барвників зазвичай використовують карбоксифлуоресцеїн, карбокси-Х-родамін, а в якості гасника – тетраметилкарбоксиродамін, максимум поглинання яких дорівнює 492, 580 і 545 нм, а максимум флуоресценції – 520, 605 і 576 нм.

Кількісний аналіз ГМО передбачає одночасну ампліфікацію рекомбінантної ДНК і ДНК, притаманної для конкретної рослини. Результат аналізу виражають % співвідношенням кількості рекомбінантної та ендогенної ДНК, характерної для даної рослини. Кількість рекомбінантної ДНК обчислюють за допомогою калібрувальної кривої (у логарифмічних координатах), яку побудовано з використанням сертифікованих стандартних зразків складу.

На відміну від визначення у кінцевій точці, в системі ПЛР у реальному часі відбувається моніторинг продуктів ампліфікації протягом усієї реакції.

Переваги і недоліки методу ПЛР. Основними перевагами методу є відносна швидкість виконання, висока продуктивність (можливість одночасного аналізу багатьох зразків) та специфічність. Стандартні процедури ПЛР тривають декілька годин, а продукти реакції також можуть бути швидко ідентифіковані за допомогою простих методів. Висока специфічність методу полягає в унікальності генетичного коду різних організмів. Тому завдяки застосуванню праймерів, комплементарних певній цільовій ДНК, а також при дотриманні оптимального температурного режиму, реплікується саме цільова ДНК. Також до переваг методу ПЛР можна віднести високу чутливість: для здійснення реакції достатньо лише одного фрагменту цільової ДНК.

Водночас висока чутливість є і слабкою стороною ПЛР. Вона може стати причиною того, що при недотриманні всіх рекомендацій до проведення аналізів ПЛР можуть бути отримані хибно-позитивні результати, наприклад, при недостатньому очищенні обладнання від залишків попередніх зразків.

Окрім небезпеки отримання хибно-позитивних результатів існує також імовірність появи хибно-негативних результатів. Для усунення вказаних недоліків у під час процедури ПЛР застосовують позитивний та негативний контроль. Наприклад, уповільнення ПЛР можна визначити шляхом штучного додавання цільової ДНК (мішені) до досліджуваного зразка. Негативний

результат, отриманий при заздалегідь позитивному контролі, свідчить про наявність інгібіторів у реакційній суміші.

Під час технологічної або кулінарної обробки сировини можливе руйнування ДНК. При цьому постає проблема виділення ДНК відповідної якості у необхідній кількості. Наприклад, за наявності дуже коротких фрагментів ДНК ампліфікація може не відбутися. Так, у продуктах, що зазнали значної технологічної обробки, ДНК не визначається. До таких продуктів належать рафіновані олії, крохмалі високого ступеня очистки, гідролізовані рослинні білки, соуси, цукор та етиловий спирт, що можуть бути вироблені з генетично модифікованих рослин, що разом із ДНК із харчових продуктів можуть виділятися органічні сполуки, здатні інгібувати ПЛР.

Враховуючи усі переваги і беручи до уваги певні недоліки методу ПЛР, можна підсумувати, що метод ПЛР можна застосовувати для проведення як скринінгу, так і для кількісного визначення вмісту ГМО у продукті.

Застосування систем ПЛР у реальному часі для кількісного визначення генетично модифікованих інгредієнтів у харчових продуктах

Система ABI PRISM з тестами TaqMan GMO (Applied Biosystems) дозволяє виявити та кількісно визначити генетично модифіковані інгредієнти, офіційно дозволені в ЄС, у продуктах харчування, а також у кормах. Система TaqMan розроблена для аналізу зерна, харчових продуктів та їх компонентів. Вона складається з реагенту для виділення ДНК, автоматизоване обладнання для ампліфікації та детектування сигналу і програмне забезпечення для аналізу результатів та кількісної оцінки вмісту ГМО.

В системі TaqMan використовується запатентований флуоресцентний метод з 5'-нуклеазною активністю для детектування і кількісного визначення. При цьому використовують зонд-олігонуклеотид, що несе флуоресцентний барвник та гасник флуоресценції. Зонд гібридується зі специфічною для ГМО послідовністю між прямим та зворотнім праймерами. Під час ампліфікації ДНК-полімераза AmpliTaq Gold завдяки 5'-нуклеазній активності розщеплює зонд, вивільняючи барвник, що флуоресцює у вільному стані. Ампліфікатор ABI PRISM (рис. 9.9) в реальному часі вимірює зростаючу інтенсивність флуоресценції барвника, що вивільнився протягом ампліфікації. Отримані дані обробляються за допомогою спеціального програмного забезпечення.

Детектування в реальному часі дає змогу кількісно визначити початковий рівень ГМО в експонентній фазі ПЛР, коли концентрація компонентів не є лімітуючою. Це підвищує точність результатів.

Класичні методи ПЛР з аналізом кінцевих результатів за допомогою електрофорезу дають значну похибку під час кількісного визначення.

Набори TaqMan GMO 35S визначають послідовності ДНК, специфічні для ГМО, у будь-яких харчових продуктах або їх компонентах. Промотор 35S вірусу мозаїки цвітної капусти присутній в усіх трансгенних рослинах, дозволених у ЄС та більшості інших країн світу.

Окрім зонду система TaqMan GMO містить ендогенний внутрішній контроль на сою та кукурудзу. Ампліфікація контролю вирішує наступні задачі. По-перше, відбувається кількісний аналіз вмісту сої або кукурудзи у зразку, що дозволяє точно розрахувати у відсотках вміст генетично модифікованої сої та кукурудзи. По-друге, відсутність флуоресцентного сигналу від внутрішнього позитивного контролю може свідчити про наявність інгібіторів ПЛР у зразку.

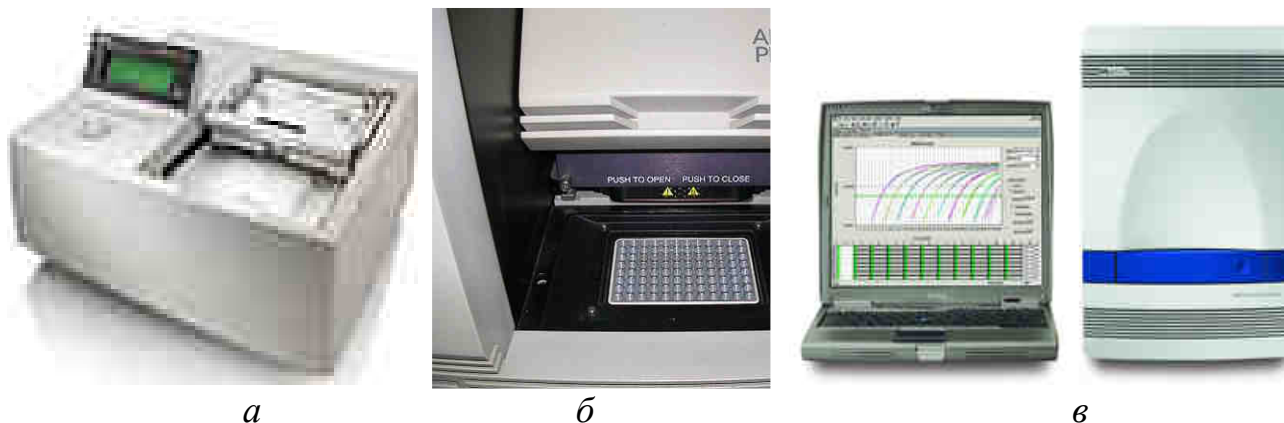


Рисунок 9.9 – Обладнання для ПЛР-аналізу: а – автоматична система підготовки проб для ПЛР-аналізу ABI PRISM 6100; б – ампліфікатор/термоциклер ABI PRISM 7000; в – система ПЛР в реальному часі ABI PRISM 7500 Real-Time PCR System

Матрицю ДНК з харчових продуктів можна виділити менше, ніж за 30 хв, використовуючи універсальний розчин PrepMan™ Ultra (PMU).

PMU здатен вирішувати такі задачі:

- виділення ДНК;
- видалення інгібіторів ПЛР, оскільки харчові продукти зазвичай містять значну їх кількість;
- високий вихід ДНК;
- якість виділеної ДНК.

Загальна тривалість дослідження 96 зразків на ПЛР-ампліфікаторі ABI PRISM складає 2 години. Таким чином, за допомогою системи TaqMan GMO можна отримати результати через 2,5 години. Протягом робочого дня можна проаналізувати 192 зразка, а ще 96 – за ніч в автоматичному режимі.

9.4. Імунологічні методи аналізу харчових продуктів

Зараження сировини мікроскопічними грибами, які продукують мікотоксини, широке застосування антимікробних та гормональних препаратів у тваринництві, можливість порушення санітарних норм та правил виробництва харчової продукції визначають необхідність вибору оптимальних методів аналітичного контролю якості продуктів харчування.

Продовольча сировина і харчові продукти тваринного походження, що реалізуються в країнах Євросоюзу та в Україні, повинні бути повністю вільні від залишків гормональних препаратів і антибіотиків.

Ветеринарні препарати, що використовуються в терапевтичних цілях (стрептоміцин, пеніцилін, тетрациклін, сульфаметазин), застосовуються під суворим державним наглядом і за умови обов'язкової витримки тварин перед забоєм до повного виведення залишків ветеринарних препаратів з організму тварини. Дані міри застосовуються у зв'язку з тим, що при постійному вживанні харчових продуктів, що містять залишки ветеринарних препаратів, виникає серйозна загроза для здоров'я людини.

Так, наприклад, залишки антибіотиків і сульфаніламідів, що містяться у харчових продуктах тваринного походження, при потрапленні в організм людини пригнічують мікрофлору кишечника, провокують дисбактеріоз та прояви алергічного характеру, вторинні грибкові інфекції, знижують опірність організму, можуть провокувати порушення функції нирок і кровотворних органів.

Гормональні препарати, особливо шкідливі для здоров'я дітей і підлітків, оскільки вони мають канцерогенні властивості, викликають порушення гормонального балансу в організмі, провокують аутоімунні та алергічні захворювання, можуть впливати на репродуктивну функцію людини, а також на розвиток плоду і дитини (див. доповідь Наукового комітету Європейської комісії із захисту прав і здоров'я споживачів від 30.04.1999).

Передумовою для розробки імунологічних методів детектування було те, що високоспецифічні антитіла для білка, який потрібно виявити, повинні бути доступними. Однак, досліджуваний зразок не повинен бути у значній мірі зруйнованим.

Імунологічні методи знайшли широке застосування у мікробіології, медицині та інших галузях. Також ці методи успішно вирішують низку задач під час дослідження безпеки харчових продуктів: наприклад, визначення залишків антибіотиків, наявності певних патогенних мікроорганізмів або мікотоксинів у продуктах. Наприклад, в Україні методом ІФА контролюють наявність у продуктах харчування таких мікотоксинів, як охратоксин А, афлатоксин В₁, Т-2 токсин, зеараленон та ін., а також гормонів діетилстильбестролу, 17- β – естрадіолу тощо.

Методи імунологічного аналізу відрізняються високою чутливістю і специфічністю, високою продуктивністю та швидкістю, відносно низькою вартістю обладнання та витратних матеріалів. Імунологічний аналіз може здійснюватися як вручну, так і автоматично.

Імунологічний аналіз є системою для аналітичного вимірювання, що використовує антитіла як аналітичний реагент. Антитіла являють собою специфічні білки, які фізично зв'язуються тільки з тими субстратами, які викликали їх утворення, і є потужним інструментом для виявлення та кількісного визначення антигенів у складних сумішах.

Існують видові та індивідуальні антигени. Видові антигени притаманні конкретному виду живих істот. Імунна система використовує ці антигени для розпізнавання типу «свій – чужий». Індивідуальні антигени притаманні

кожному конкретному організму. Саме ці особливості визначають надзвичайно високу специфічність імунних методів.

Усі види імунологічного аналізу базуються на специфічних реакціях антиген – антитіло. Антигеном в даному випадку є забруднююча речовина (наприклад, токсин). При цьому один із компонентів мітиться в один зі способів (ферментом, флуоресцентним барвником, радіонуклідом тощо). Залежно від варіанта постановки реакції імунологічний аналіз називається імуоферментним (ІФА), радіоімунним (РІА), імуофлуоресцентним.

Антитіла отримують шляхом ін'єкційного введення тваринам такої субстанції, яку потім буде потрібно виявити. Імунна система тварин (наприклад, кролів або щурів) розпізнає цю субстанцію як чужорідну і відповідає утворенням антитіл до даної субстанції. Отримані антитіла очищують, приєднують до них мітку, яку легко можна виявити, а потім використовують як реагент для визначення потрібної субстанції.

9.4.1. Імуоферментний метод аналізу

Особливої уваги заслуговує ІФА, оскільки він дозволяє визначати токсичні речовини у продуктах харчування у дуже низьких концентраціях. Цим методом можна, наприклад, виявити токсини, які синтезуються золотистим стафілококом (*S. aureus*).

ІФА складається з двох компонентів – імунної реакції та ферментативної реакції. Під час імунної реакції, власне, і відбувається специфічне зв'язування антитіла з антигеном. Потім комплекс антигена з антитілом мітять за допомогою ферменту, а після цього він визначається за кольоровою реакцією, тобто ферментна реакція допомагає побачити і виміряти результат імунної реакції.

Особливістю ферментативної реакції є те, що фермент здатний діяти лише на певний субстрат. Така його властивість називається спорідненістю до субстрату. Таким чином, кожний фермент бере участь тільки в одній, специфічній для нього реакції. В імуоферментному аналізі використовується лише декілька ферментативних реакцій. Причому були обрані такі реакції, продуктом яких є забарвлені речовини. Це дозволяє розрахувати концентрацію речовини за допомогою простого колориметричного методу. В ІФА найчастіше застосовують такі ферменти, як пероксидаза, лужна фосфатаза, авідин.

Розрізняють велику кількість модифікацій ІФА. Найбільш поширеними є гетерогенні твердофазні методи, які базуються на використанні полістирольних планшетів для іммобілізації антитіл або антигенів, специфічному зв'язуванні речовини, що визначається, на стінках лунок планшета з наступним виявленням імунних комплексів, що утворилися, за допомогою мічених ферментами компонентів. На рис. 9.10 наведено зовнішній вигляд такого планшета.

Окрім зонду система TaqMan GMO містить ендогенний внутрішній контроль на сою та кукурудзу. Ампліфікація контролю вирішує наступні задачі. По-перше, відбувається кількісний аналіз вмісту сої або кукурудзи у зразку, що дозволяє точно розрахувати у відсотках вміст генетично модифікованої сої та

кукурудзи. По-друге, відсутність флуоресцентного сигналу від внутрішнього позитивного контролю може свідчити про наявність інгібіторів ПЛР у зразку.

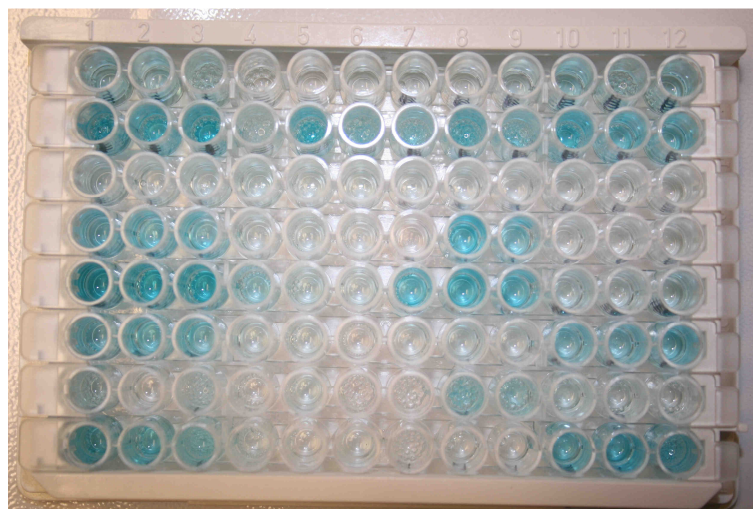


Рисунок 9.10 – Планшет зі зразками під час проведення реакції

До твердофазних методів відносяться ELISA (*enzyme linked immunoadsorbent assay*) та EIA (*enzyme immunoassay*). Використання твердої фази дозволяє спростити процес розділення компонентів реакції за рахунок іммобілізації одного з компонентів та видалення субстанцій, які не беруть участь у реакції. Методи твердофазного ІФА засновані на двох наукових відкриттях: по-перше, на здатності ферментів та антитіл, ковалентно або нековалентно зв'язаних з твердою основою, зберігати свою функціональну активність, а по-друге, на створенні комплексу «антитіло–фермент» у вигляді кон'югата, що зберігає свою біологічну активність у розчині. Такі кон'югати відрізняються надзвичайно високою специфічністю та чутливістю, що сягає 97...99%. Імуноферментний аналіз також буває прямий та непрямий.

Прямий імуноферментний аналіз

В даному виді аналізу використовують антитіла до антигену, що виявляється, зі специфічною міткою. Ця мітка і є субстратом ферментативної реакції.

Першим етапом прямого ІФА є прикріплення антигенів до поверхні лунки та з'єднання антигену з антитілом та видалення зайвих антитіл.

Біологічний матеріал поміщають у спеціальні лунки і залишають на 15...30 хвилин, щоб антигени могли прикріпитися до поверхні лунок. Далі у ці лунки додають відповідні антитіла до антигену, який потрібно виявити. Суміш досліджуваного матеріалу та антитіл залишають на деякий час (від 30 хвилин до 5 годин) для того, щоб антитіла змогли розпізнати антигени та зв'язатися з ними. Чим більше антигенів у зразку, тим більше антитіл зв'яжеться з ними.

Оскільки антитіла додають до зразка у надлишку, не всі вони зв'яжуться з антигенами. Якщо антигену взагалі немає в пробі, то жодне антитіло не зв'яжеться з потрібним антигеном. Для того, щоб видалити залишкові антитіла, вміст лунок виливають. Після цього лунки декілька разів

ополіскують спеціальним розчином. В результаті залишаються тільки антитіла, зв'язані з антигенами, оскільки вони приєднані до поверхні лунок.

Другий етап – це ферментативна реакція. У промиті лунки додають розчин з ферментом і залишають на 30...60 хвилин. Цей фермент має спорідненість до специфічної мітки, з якою зв'язані антитіла. Фермент бере участь у реакції, в результаті якої специфічна мітка (субстрат) перетворюється на забарвлену речовину (продукт). Після цього концентрацію цієї забарвленої речовини визначають колориметричним методом. Концентрація забарвленого продукту реакції дорівнює концентрації антитіл, оскільки мітка зв'язана з ними. Таким чином, ІФА дає відповідь, яка кількість генетично модифікованих інгредієнтів, токсичних речовин, антибіотиків або гормонів міститься у досліджуваному зразку.

Чутливість прямого ІФА нижча, ніж непрямого, тому сучасні лабораторії зазвичай надають перевагу непрямому ІФА.

Непрямий імуноферментний аналіз

У даному виді ІФА спочатку використовують немічені антитіла до антигенів, які потрібно виявити. Після цього застосовують мічені антитіла до немічених. Тобто відбувається не пряме зв'язування антитіл з антигенами, а подвійний контроль: утворення комплексів «антиген – антитіло» з першими антитілами, а потім зв'язування других антитіл з цими комплексами.

Фіксація антигенів на поверхні лунок та зв'язування антигену з неміченим антитілом. Відібраний матеріал продукту, як і під час прямого ІФА, вносять до лунок і залишають на 15...30 хвилин для адгезії. Далі в лунки додають немічені антитіла до шуканих антигенів та залишають на 1...5 годин для утворення імунних комплексів. Після цього видаляють надлишкові антитіла (виливають вміст лунок і промивають їх спеціальним розчином).

Зв'язування мічених антитіл з імунними комплексами «антиген – антитіло». Мічені антитіла додають у лунки та знов залишають на 15 – 30 хвилин. За цей час мічені антитіла утворюють комплекс «антитіло 2+антитіло 1+антиген». Наступним кроком є видалення надлишку мічених антитіл з лунок.

Ферментативна реакція. У лунки додають фермент і чекають появи забарвлення, яке з'являється за 5...30 хв. Далі обчислюють концентрацію антигену методом колориметрії. При цьому мають на увазі, що концентрація забарвленої речовини дорівнює концентрації мічених антитіл, яка дорівнює концентрації немічених, а відповідно – концентрації шуканого антигену.

Таким чином, метод ІФА є доступним, зручним, точним, швидким методом дослідження харчових продуктів і не потребує висококваліфікованого обслуговування.

Останнім часом ІФА (ELISA) є офіційним методом контролю за продуктами тваринного походження, прийнятим у країнах Євросоюзу (Директива 93/257/ЕЕС). Він використовується для скринінгу залишків

ветеринарних препаратів. У 2003 р. Державний Департамент ветеринарної медицини України затвердив методичні вказівки щодо кількісного визначення антибіотиків у продовольчій сировині тваринного походження за допомогою тест-систем серії RIDASCREEN[®] німецької фірми R-Biopharm AG.

9.4.2. Тест-системи RIDASCREEN

Для проведення експрес-аналізів методом ІФА існують тест-системи серій RIDASCREEN FAST, RIDASCREEN та RIDA. За їх допомогою можна за короткий час виконати дослідження харчових продуктів за показниками якості. При цьому можливе як кількісне визначення, так і якісне (візуальна оцінка результату).

Для тест-системи RIDASCREEN Chloramphenicol розроблений та затверджений Стандарт Мінагрополітики України «Молоко. Метод визначення вмісту залишкових кількостей хлорамфеніколу», СОУ 15-37-398:2006, зареєстровано ДП «УкрНДНЦ» за № 32595752/1241 від 23.10.2006.

Для тест-систем RIDASCREEN 17 β -Estradiol та RIDASCREEN Testosteron розроблений та затверджений Стандарт Мінагрополітики України «Сировина і продукти тваринного походження. Метод визначення вмісту залишкових кількостей тестостерону та 17- β -естрадіолу», СОУ 15-37-394:2006, зареєстровано ДП «УкрНДНЦ» за № 32595752/1238 від 23.10.2006.

Методики для контролю антибіотиків за допомогою тест-систем серії RIDASCREEN затверджені Державним Департаментом ветеринарної медицини України. Набори RIDASCREEN FAST містять усі необхідні реагенти для постановки ІФА і призначені для експрес-визначення мікотоксинів: афлатоксину В₁, охратоксину А, зеараленону, Т-2 токсину, фумонізіну, деоксиниваленолу (вомітоксину), цитриніну, патуліну в зернових, зернобобових, насінні олійних культур, кормах, борошні та борошнопродуктах, круп'яних виробах, спеціях, сухофруктах, каві, горіхах, пиві а також афлатоксину М₁ у молоці і молочних продуктах.

Принцип роботи тест-систем RIDASCREEN FAST заснований на методі прямого конкурентного ІФА. Планшет, наявний у комплекті набору, сенсibilізований антитілами «захоплення», специфічними до антитіл до мікотоксинів.

Спочатку проводиться екстракція мікотоксинів зі зразка. Висока чутливість та специфічність методики дозволяє застосовувати невелику кількість екстрагенту (70%-ний водний розчин метанолу) та не потребує застосування складних процедур проміжної очистки екстрактів. Одержані екстракти фільтруються перед аналізом через паперовий фільтр. Далі досліджувані зразки та стандартні розчини мікотоксинів, препарат, що містить антитіла до мікотоксинів та препарат, який містить кон'югат мікотоксинів з ферментом, послідовно дозуються у лунки планшета. Під час інкубації планшета молекули мікотоксинів та молекули кон'югата конкурують між собою за зв'язування з антитілами. В той же час, протягом інкубації відбувається імуносорбція цих антитіл на поверхні лунок планшета за рахунок

їх взаємодії з антитілами «захоплення». Далі шляхом відмивання лунок планшета спеціальним розчином з них видаляються вільні молекули кон'югата. Після промивання у лунки планшета дозується розчин, який містить субстрат та хромоген, і залишається на деякий час. Під час хімічної взаємодії субстрату з хромогеном утворюються забарвлені продукти реакції. При цьому ферментний фрагмент молекули кон'югата виступає як каталізатор. У процесі розвитку кольорової реакції хромоген забарвлюється у блакитний колір. У лунки додають стоп-реагент, який змінює колір розчину на жовтий.

Оптичну густину розчину в лунках, величина якої зворотно пропорційна концентрації мікотоксинів у досліджуваних зразках, вимірюють на планшетному фотометрі (рідері) при довжині хвилі 450 нм.

Результат вимірювання виражають у відсотках від оптичної густини у лунці з нульовим стандартом, тобто:

$$d = \frac{D}{D_0} \times 100 \%, \quad (9.1)$$

де d – відносне поглинання, D – оптична густина лунки з пробою (або стандартним розчином), D_0 – оптична густина лунки з нульовим стандартом.

За величинами відносного поглинання, обчисленими для стандартних розчинів, які містять відомі концентрації мікотоксинів у мкг/кг (ppb), будують калібрувальний графік у напівлогарифмічному масштабі. Концентрацію мікотоксинів у досліджуваних зразках розраховують за цим графіком. Позитивні результати кількісного визначення мікотоксинів слід підтверджувати за допомогою хроматографічних методів.

Для комп'ютерної обробки результатів вимірювань використовують спеціалізоване програмне забезпечення, наприклад, Rida Soft. Ця програма значно спрощує та прискорює процедуру одержання результату.

Таким чином, під час проведення скринінгу безпеки харчових продуктів значною перевагою методик ІФА є зручність та швидкість виконання аналізу. Наприклад, тест-набір для визначення мікотоксину фумонізину RIDASCREEN FAST Fumonisin дозволяє провести аналіз 42 зразків одночасно протягом 20 хв. Формат тест-набору розрахований також і для проведення поодиноких аналізів. Час проведення багатоступеневої реакції у мікротитрувальних полістиролових планшетах складає від 0,75 до 3 год. Більш точні характеристики методу наведені в табл. 9.2.

Стратегія розробки сучасних експрес-методів в галузі контролю за безпекою продуктів харчування передбачає повну відповідність методик контролю вимогам діючого законодавства. Так, тест-системи серії RIDASCREEN FAST рекомендовані Державним департаментом ветеринарної медицини Міністерства аграрної політики України для визначення мікотоксинів (деоксиниваленолу, афлатоксинів, охратоксину, зеараленону, Т-2 токсину, фумонізину, цитриніну) в солоді, зерні, горіхах.

Таблиця 9.2 – Характеристики тест-систем ІФА/ELISA виробництва фірми R-Biopharm AG для визначення мікотоксинів

Мікотоксин	Витяг, %	Кількість аналізів	Тривалість, год		Межа виявлення мг/кг
			підготовки зразків	аналізу	
Афлатоксин В1	80	42	1,0	1,5	0,006
Сума афлатоксинів В1, В2, G1, G2	85	42	0,5	1,0	0,002
ЗЕА	90	42	0,3	2,5	0,002
Фумонізін	82	42	1,0	2,5	0,02
Т2-токсин	90	42	0,5	1,5	0,005

Аналіз здійснюють за такою послідовністю операцій:

- розмелювання проби масою 5 г протягом 1...2 хв;
- екстракція проби екстрагентом (70%-ним водним розчином метанолу об'ємом 25 мл) протягом 3 хв;
- фільтрування екстракту протягом 2...5 хв;
- розведення фільтрату водою (30 секунд);
- постановка імуноферментної реакції (15...20 хв);
- одержання результатів візуально або на ІФА-фотометрі (30 секунд);
- обробка результатів аналізу.

Загальна тривалість аналізу сягає ~30 хвилин, а при використанні тест-систем RIDASCREEN EXPRESS аналіз триває 15...20 хв. Один комплект тестів дозволяє здійснювати 48 визначень. Тест, як видно з табл. 9.3, відрізняється дуже високою чутливістю.

Таблиця 9.3 – Чутливість тест-систем серії RIDASCREEN FAST

Мікотоксин, що визначається	Чутливість визначення, мг/кг
Афлатоксини (загальний вміст)	0,017
Т-2 токсин	0,050
Охратоксин А	0,005
Зеараленон	0,050
Цитринін	0,015

Для контролю вмісту мікотоксинів у харчових продуктах бажано застосовувати прості та швидкі методи аналізу. В разі користування послугами спеціалізованих лабораторій неминуче відбувається втрата оперативності. Адже доведеться чекати, доки доставлять проби, здійснять аналіз і видадуть одержані результати. В той же час імунохроматографічні тест-смужки RIDAQUICK у комбінації з портативним рідером RIDAQUICK Scan

дозволяють здійснити швидкий аналіз харчових продуктів на момент їх закупівлі. Особливо ефективні тест-смужки RIDAQUICK для якісного і кількісного скрінінгу мікотоксинів у зерновій сировині.

На рис. 9.11 наведено схему візуальної інтерпретації результатів аналізів з використанням тест-смужки RIDAQUICK Aflatoxin:

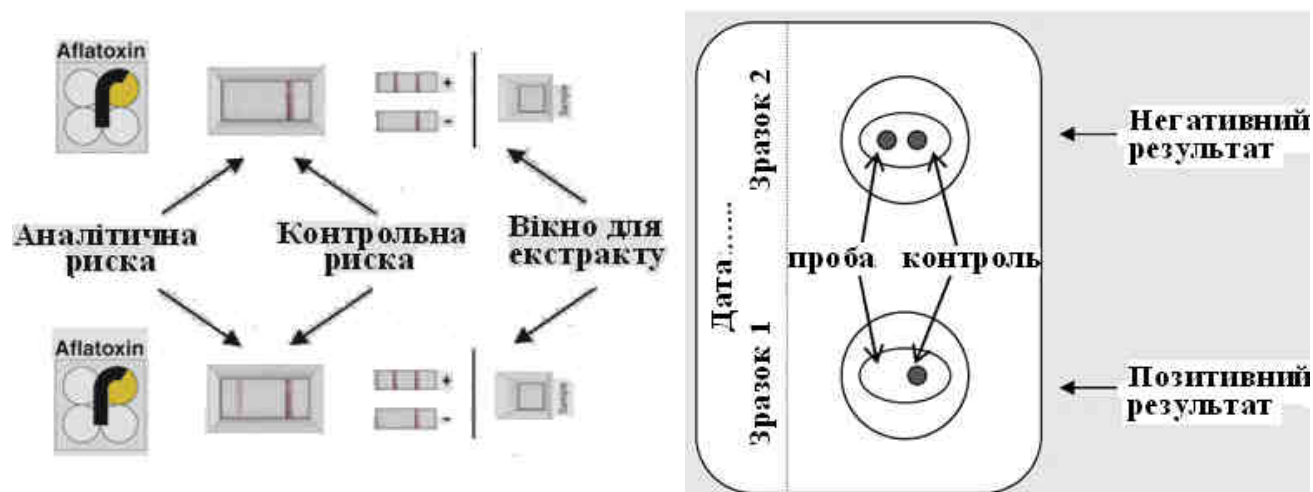


Рисунок 9.11 – Схеми візуальної інтерпретації результатів аналізів з використанням тест-смужок RIDAQUICK Aflatoxin

На сьогоднішній день випускається чотири види тест-смужок для визначення афлатоксинів, фумонізинів, дезоксиниваленола і зеараленону. Кожна тест-смужка RIDAQUICK запакована у пластиковий футляр, що зручно для роботи: не потрібно боятися упустити тоненьку смужку або випадково торкнутися аналітичної зони. На смужці вказана зона приймальної мембрани для внесення проби (віконець «Sample»), зона результатів відзначена підписами «Test line» (тестова риска) і «Control line» (контрольна риска). Принцип дії тест-смужок RIDAQUICK ґрунтується на імунній взаємодії, тому визначення конкретного токсину характеризується високою специфічністю. Процес аналізу від взяття наважки до одержання результату займає 15 хвилин.

Наважку харчового продукту масою 1 г подрібнюють і додають до неї необхідну кількість екстрагенту. Пробірку струшують протягом 3 хв, проводячи екстракцію. Пробірки дають відстоятися 2 хв для осадження проби. Декілька крапель прозорого екстракту наносять на приймальну мембрану тест-смужки. Витримують тест-смужку протягом вказаного часу (зазвичай 5 хв) і спостерігають результат. Для зупинки реакції на смужку наносять стоп-розчин.

Спочатку треба переконатися, що проявилася контрольна риска. Утворення цієї риси не залежить від наявності мікотоксинів у пробі, тому вона повинна проявлятися завжди. Її присутність свідчить про те, що аналіз здійснено правильно і що тест-смужка працює справно. Якщо контрольна риска не виявилася, слід повторити аналіз із застосуванням іншої тест-смужки. За тестовою рисою судять про концентрацію мікотоксину в пробі. Проявлення другої (тестової) риси говорить про те, що проба містить мікотоксин у концентрації вище межі виявлення методики аналізу (при застосуванні тест-

смужки RIDAQUICK – більше 4 мкг/кг афлатоксину). Якщо ж друга риска не проявляється і на тест-смужці спостерігається лише контрольна риска, то проба містить мікотоксин в концентрації меншій, ніж межа виявлення, і результат аналізу розцінюється, як негативний.

Тест-смужки RIDAQUICK також дають можливість кількісно оцінювати концентрацію мікотоксинів у пробі. Для цього необхідний портативний рідер Rida. Для зчитування QR-коду з упаковки тест-смужки додатково до рідера поставляється сканер. Весь комплект обладнання запакований у кейс, який забезпечує його мобільність. Перед вимірюванням необхідно ввести у рідер RIDAQUICK Scan калібрування для обраного виду тест-смужок і конкретного номера лота. Калібрування приводиться відповідно до сертифікату, що прикладається до тест-смужок (тут буде потрібно ручне введення), а також у вигляді QR-коду на сертифікаті та на індивідуальній упаковці кожної тест-смужки. Таке калібрування зчитується за декілька секунд за допомогою сканера. Рідер RIDAQUICK Scan дозволяє автоматизувати процеси аналізу і протоколювання результатів. Рідер дозволяє диференційовано зберігати і переглядати результати 20 різних операторів.

Візуальну інтерпретацію результатів аналізу проводять через 5 хвилин. Негативний результат: у зерні міститься менше 4 мкг/кг афлатоксину, позитивний – більше 4 мкг/кг.

9.4.3. Рецепторні імунологічні методи визначення антибіотиків

Наявність антибіотиків у харчових продуктах є результатом їх широкого застосування у промисловому тваринництві, птахівництві та риболовстві. Найбільш інтенсивно застосовуються антибіотики ряду тетрацикліну, фторхінолони та β -лактами.

Антибіотики використовують не тільки для лікування тварин, але й для стимуляції росту, покращення їх загального стану та підвищення продуктивності, оскільки ці речовини стимулюють певні біохімічні процеси в організмі тварин. Також антибіотики використовують для подовження термінів зберігання молока, риби, м'яса.

Окрім позитивних ефектів, застосування антибіотиків має і небажані наслідки. Наприклад, вони негативно впливають на мікробіологічні процеси молочного виробництва: у молоці із залишками антибіотиків суттєво уповільнюється процес сквашування, або воно взагалі не відбувається, змінюється кількісне співвідношення мікроорганізмів у заквасках, що погіршує показники якості готової молочної продукції, зокрема на зовнішній вигляд сирів (дефекти сирного рисунку), кисломолочних напоїв. При потрапленні в організм людини з харчовими продуктами антибіотики, як було зазначено вище, здатні викликати алергічні реакції. Хронічне вживання антибіотиків з їжею призводить до формування стійкості патогенної мікрофлори людини до медикаментів.

Всі вищевказані небезпечні аспекти застосування антибіотиків визначають необхідність нормування їх вмісту у харчових продуктах. В Україні

основним документом, який регламентує показники безпеки харчової продукції, в тому числі допустимі рівні антибіотиків, є «Медико-біологічні вимоги і санітарні норми якості продовольчої сировини і харчових продуктів».

Згідно до діючого «Переліку продукції, що підлягає обов'язковій сертифікації в Україні» (2005 р.), обов'язкової сертифікації потребують суміші на основі сухого молока для дитячого та дієтичного харчування, м'ясні консерви для дитячого харчування, сухі та згущені молочні продукти, сичужні сири, вершкове та вершково-рослинне масло. При цьому для виявлення залишкових кількостей антибіотиків потрібні надійні, високочутливі, специфічні експрес-методи.

Для імунохімічного визначення антибіотиків розроблена і використовується низка аналітичних систем. Більшість з них являє собою мікропланшетні твердофазні ІФА-системи. Проте метод ІФА характеризується тривалістю від 30 хвилин до кількох годин і передбачає, як було описано вище, видалення молекул антитіла, що не зв'язалися з антигеном, а також наявність обладнання для фотометричної реєстрації результатів.

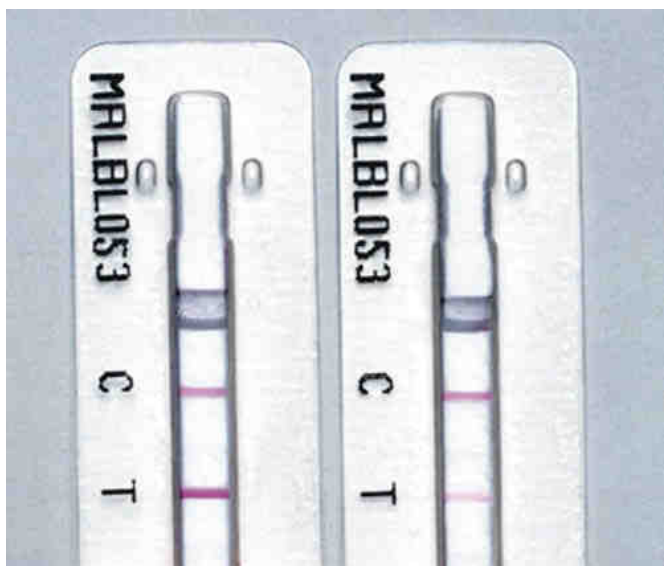
Вимогам експресності і низької трудомісткості відповідає імунохроматографічний варіант аналізу. Цей метод полягає в наступному. На мультимембранну тест-смужку нанесені реагенти для визначення потрібної сполуки. Під час контакту тест-смужки з досліджуваною рідкою пробой відбуваються специфічні реакції протягом руху рідини по мембранам. При цьому у певних зонах композитної тест-смужки формуються забарвлені риси, що свідчать про наявність у пробі сполуки, яка визначається. Однак, під час аналізу молока та молочних продуктів виникають дві складності: блокуюча дія компонентів проби на іммобілізовані реагенти тест-смужки та ускладнений рух рідини по мембранам внаслідок в'язкості досліджуваних продуктів. Для вирішення цих питань використовується інкубація тест-смужок при підвищеній температурі. Такий підхід реалізується, зокрема, у тест-системах серії Charm фірми Charm Sciences, Inc. (США).

Молочний тест Charm ROSA

Як було вказано вище, антибіотики застосовуються у ветеринарній практиці, в тому числі і для лікування корів від маститу. У переважній більшості випадків з цією метою використовують β -лактами, як найбільш ефективні та недорогі препарати. Інші антибіотики застосовуються рідше через тривалий період карантину. Тест Charm ROSA дозволяє визначати залишки антибіотиків групи β -лактамів у молоці за допомогою рецепторного імунного аналізу.

Система Charm ROSA базується на технології ROSA (*Rapid One Step Assay* – тобто швидкий аналіз за одну робочу операцію). Цей метод дозволяє визначати максимально лімітований залишок антибіотиків в молоці (MRL – *Maximum Residue Limit*) на рівні безпеки країн ЄС (згідно EU/Codex), а також діючого законодавства США, Австралії та інших країн (табл. 9.4)

Суть методу визначення залишків антибіотиків групи β -лактамів у молоці за допомогою тест-системи Charm ROSA полягає у зміні кольору ліній на тестовій смужці. Бактеріальний рецептор тесту зв'язується з антибіотиками β -



лактамного ряду. Бактеріальна культура, яка є основою рецептора, при температурі $56 \pm 1^\circ \text{C}$ розмножується з виділенням кислоти, що призводить до зміни pH . Відповідно на тестовій смужці формуються лінії з різною інтенсивністю забарвлення, яка залежить від присутності або відсутності в пробі молока інгібіторів β -лактамної природи.

Рисунок 9.12 – Результат аналізів здійснених тест-смужкою Charm ROSA

Аналіз за допомогою тест-системи Charm ROSA необхідно здійснювати у такій послідовності операцій:

- нанести на тестову смужку позначку, яка б ідентифікувала пробу;
- відкрити кришку та покласти смужку тесту в інкубатор пласкою поверхнею догори;
- вдавнити смужку у відсік для зразків, надаючи йому зручну форму для щільного прилягання смужки в інкубаторі;
- притримуючи смужку узяти покриття за вільний край та зняти його зі смужки в напрямку блакитної позначки;
- перемішати пробу молока;
- набрати пробу, уникаючи піни та бульбашок і за допомогою одноразової піпетки додати 0,3 мл підготовленої проби молока по обидві сторони лункового відсіку на подушечку тестової смужки;
- запакувати смужку у покриття шляхом його притискання;
- закрити кришку інкубатора і включити таймер;
- інкубацію проводити протягом 8...10 хв, доки не спрацює звуковий сигнал таймеру;
- узяти тест з інкубатора, не чекаючи зупинки роботи сигналізатора, та закрити кришку;
- обережно стерти зі смужки молоко, дуже обережно тримаючи смужку подушечкою вниз;
- візуально визначити результат тесту шляхом порівняння тестової лінії «Т» з контрольною лінією «С».

Якщо лінія «С» відсутня, розмита або нечітко виражена – тест вважається недійсним. У таких випадках проводять повторне тестування проби молока.

Таблиця 9.4 – Максимально лімітований залишок антибіотиків у молоці і чутливість тесту Charm ROSA MRL до β -лактамів

β -лактами	EU/Codex, 10^9 г/мл	Чутливість Charm ROSA MRL, 10^9 г/мл
Амоксицилін	4	3...4
Ампіцилін	4	3...4
Цефазолін	50	10...20
Цефтіофур та метаболіти	100	10...20
Цефквіном	20	15...20
Цефалоніум	10	2...5
Цефепірін	10	5...10
Клоксацилін	30	20...35
Диклоксацилін	30	15...30
Оксацилін	30	25...40
Нафцилін	30	30...50
Пеніцилін G	4	2...3
Цефазетріл	125	8...18
Цефалексін	100	30...60
Цефуроксім	50	3...5

Проба вважається негативною, якщо лінія «Т» темніша за лінію «С», або однакова з нею за інтенсивністю кольору (антибіотики відсутні або присутні в концентраціях нижче мінімального рівня визначення даного тесту). Проба вважається частково позитивною (\pm), якщо лінія «Т» значно світліша в порівнянні з лінією «С», нерівномірна або частково проявлена (антибіотики присутні в концентраціях, рівних мінімальному рівню чутливості даного тесту). Проба вважається позитивною (+), якщо лінія «Т» відсутня (антибіотики присутні в концентраціях, вище мінімального рівня чутливості). Частково позитивні зразки необхідно ще раз протестувати з контролями.

Усі розглянуті вище експрес-тести дуже високочутливі, зручні та прості у застосуванні, не потребують додаткового обладнання для зчитування та реєстрації результатів та дозволяють проводити аналіз у «польових» умовах. Тестові смужки з результатами аналізу можна довго зберігати і використовувати для порівняння протягом досить тривалого часу.

Контрольні питання

1. Які задачі виконуються за допомогою біохімічних методів аналізу під час контролю якості та безпеки харчової продукції?
2. Дайте характеристику ферментативних методів аналізу. Вкажіть переваги і недоліки цих методів. Яку роль під час аналізу виконують ферменти?
3. Які ферменти зазвичай використовують в ферментативних методах?
4. Наведіть приклади ферментативних тест-систем. Які ферментативні реакції застосовуються в цих системах?
5. У чому полягає суть мікробіологічних методів аналізу харчової продукції? Які задачі виконують ці методи під час контролю безпеки харчової продукції?
6. За якими мікробіологічними показниками оцінюють безпечність харчової продукції?
7. Які існують мікробіологічні тест-системи? У чому полягають переваги мікробіологічних тест-систем для експрес-дослідження харчової продукції?
8. Наведіть послідовність операцій при застосуванні тестів Petrifilm.
9. Що таке біотестування? Як проводять біотестування харчових продуктів на вміст антибіотиків?
10. Як здійснюється визначення вмісту антибіотиків у молочних продуктах за допомогою тестів «DELVOTEST SP-NT»? Вкажіть послідовність необхідних операцій під час проведення тестування?
11. Що являє собою біolumінесценція? Які організми здатні її виявляти? На чому ґрунтуються люмінесцентні методи визначення мікробного забруднення?
12. Що собою являє система ENSURE? Які хвороботворні мікроорганізми можна виявляти за її допомоги? Які тести при цьому застосовують?
13. Вкажіть техніку виконання тесту AllerSnap під час мікробіологічного обстеження підприємств харчової промисловості. Що він дозволяє виявляти?
14. У чому полягає суть молекулярного методу полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР)? З яких циклів складається методика тестування?
15. Назвіть різновиди ПЛР-аналізу. Вкажіть їх переваги і недоліки.
16. Як у реальному часі здійснюють кількісне визначення ГМО у харчових продуктах за допомоги систем ПЛР?
17. Які задачі виконують імунологічні методи аналізу під час контролю безпеки харчової продукції? Що лежить в основі цих методів аналізу?
18. Вкажіть найбільш поширені різновиди імуноферментних методів. З яких стадій складається аналіз? Які ферментативні реакції при цьому застосовують?
19. Як здійснюється прямий і непрямий ІФА-метод? В яких тест-системах використовують методи ІФА? Які задачі вони дозволяють розв'язувати?
20. Що являє собою тест-системи RIDASCREEN? Вкажіть послідовність проведення операції під час визначення мікотоксинів за її допомогою.
21. З чим пов'язана наявність антибіотиків у харчових продуктах? Які аналітичні системи використовують для їх імунохімічного визначення.
22. На чому ґрунтуються рецепторні імунологічні методи аналізу? Наведіть методику виявлення антибіотиків у молоці за допомогою тесту Charm ROSA.

10. Портативні експрес-лабораторії для аналізу харчових продуктів

10.1. Загальна характеристика портативних експрес-лабораторій

Портативні експрес-лабораторії відрізняються високою мобільністю, забезпечуючи експрес-контроль повітряного й водного середовища при виникненні надзвичайних ситуацій, пов'язаних з техногенними аваріями, природними явищами або зумовленими життєдіяльністю людини. Це дає можливість на основі оперативно отриманої інформації вчасно вжити заходів по усуненню або мінімізації руйнівних наслідків для навколишнього середовища й здоров'я людини. Портативні експрес-лабораторії можуть використовуватися також для санітарно-гігієнічного й екологічного контролю природних джерел питної води, води господарсько-питного призначення; технологічної й стічної води, сільськогосподарської продукції, продовольчої сировини і харчових продуктів. Портативні мобільні експрес-лабораторії мають низку переваг перед обладнанням, встановленим у стаціонарних лабораторіях, завдяки цьому вони знайшли широке застосування в багатьох службах: екологічних, санітарно-епідеміологічних, охорони праці, МНС тощо.

Портативні експрес-лабораторії забезпечують швидке і комплексне обстеження питної води та харчових продуктів за основними нормованими показниками якості і безпечності. При цьому одержання результатів здійснюється в мінімально короткі строки безпосередню на місці відбору проб. Аналізи відрізняються простотою методик проведення вимірювань і тестувань. При експлуатації експрес-лабораторій не потрібні додаткові джерела енергії.

Більшість сучасних портативних лабораторій комплектуються звичайними хімічними тест-засобами. Користувачі при цьому здійснюють аналіз за допомогою найпростіших хімічних методів – крапельних, титриметричних, фотометричних, а також органолептичними методами. Прикладами таких лабораторій є портативні експрес-лабораторії «Пчелка», «ЭЛИОС», комплект-лабораторії серії «GASTEC» та ін.

Апаратне оформлення більшості експрес-лабораторій створено на основі одного наукового приладу і наборів хімічних тест-систем. При цьому методичне забезпечення лабораторій адаптовані до даного приладу. Прикладом можуть бути лабораторії серії «LZV», абсолютна більшість аналізів в яких здійснюють за допомоги спектрофотометру. До складу таких міні-лабораторій звичайно входять набори готових реактивів, тест системи, термостат, інкубатор, пробовідбірник та інші аксесуари, які займають мінімум місця і зберігаються в безпечній упаковці, що дозволяють здійснювати необхідні аналізи «on situ».

В деяких випадках експрес-лабораторії оснащують декількома портативними приладами. Так, у комплектацію лабораторій серії «Експерт» входять кондуктометр, фотоколориметр та іонометри з набором іонселективних електродів; у складі лабораторій серії «MEL» є спектрофотометр, турбідиметр, рН-метр, кондуктометр.

Універсальних портативних лабораторій, які б дозволяли здійснювати аналізи принципово різних за природою та призначенням об'єктів, практичне не існує. У рамки невеликої за розміром лабораторії не можна вмістити значне число реактивів, посуду, приладів, допоміжних матеріалів для численних методів аналізу. Портативні експрес-лабораторії поділяють на галузеві і спеціалізовані. Галузеві лабораторії у свою чергу поділяють за напрямками дослідження на екологічні, агрохімічні, мікробіологічні, санітарно-гігієнічні, харчові та ін. Прикладом можуть бути санітарно-харчові лабораторії «СПЭЛ» і «ВПЭЛ-КП», призначені для контролю над дотриманням санітарного режиму та якості харчової продукції в установах харчування. Існують також численні портативні екологічні лабораторії для визначення стану навколишнього середовища: ґрунту, природної води, сільськогосподарської продукції. Такі лабораторії випускаються цілими серіями: «STH», «SCL», «Aquaquant» та ін.

Останнім часом випускаються спеціалізовані експрес-лабораторії, призначені для аналізу конкретних об'єктів. Такими спеціалізованими експрес-лабораторіями є міні-лабораторія АКМ-98, призначена для аналізу молока і молочних продуктів або експрес-лабораторія дослідження меду, створена на основі тест-комплекту «Мед». Спеціалізовані компактні міні-експрес-лабораторії орієнтовані на певного користувача, вони завжди під рукою і містять усі необхідні реагенти та аксесуари для аналізу конкретних об'єктів.

10.1.1. Молочні міні-лабораторії серії АКМ

Міні-лабораторії АКМ призначені для експрес-визначення показників якості молока й (або) продуктів його переробки в лабораторіях молочних заводів, на підприємствах харчової промисловості, у ветеринарних лабораторіях, а також при проведенні науково-дослідних робіт. Портативна, зручна у використанні, яка не вимагає спеціальних навичок, міні-лабораторія АКМ-98 може легко розміщатися на молокоприймальних станціях, а також безпосередньо у виробничих цехах молочних підприємств, молочних автоцистернах і молоковозах.

Міні-лабораторія АКМ-98 випускається в 3 модифікаціях: «Фермер» – що здатна фіксувати 5 або 9 параметрів якості молока; «Стандарт» – контролює 9 параметрів якості, «Станція» – контролює 11 параметрів. Зовнішній вигляд двох моделей молочної міні-лабораторії серії АКМ-98 наведено на рис. 10.1.

Міні-лабораторія АКМ-98 моделі «Станція» призначена для визначення масової частки жиру, білка, лактози, кількості доданої води, сухого знежиреного молочного залишку (СЗМЗ) у пробах, приготовлених з незібраного, концентрованого (згущеного без цукру) молока, з вершків і сухого молока. Модель також здатна вимірювати температуру, приведену до 20° С густину, точку замерзання і кислотність проб молока та їх електропровідність. Для визначення наявності залишків антибіотиків в молоці установка оснащена термостатом. Значення показників якості молока і молочних продуктів, які можна визначити за допомогою міні-лабораторії АКМ-98, наведені в табл. 10.1.

Таблиця 10.1 – Значення показників якості молока, визначені за допомогою лабораторії АКМ-98 модель «Станція»

Параметри	Діапазон показань	Абсолютна помилка
Вміст жиру	0,02...9,0%	±0,1%
СЗМЗ	6...12%	±0,2%
Густина	1000...1040 кг/м ³	±0,5 кг/м ³
Вміст загального білку	1,5...6,0%	±0,2%
Вміст лактози	0,01...6,0%	±0,2%
Кількість доданої води	0...60%	±3%
Температура проби	2...50° С	±0,5° С
Точка замерзання	-0,6...-0,4° С	±0,01° С
Вміст солей	0,01...2,0%	±0,05%
Кислотність (pH)	0...14	±0,05
Електропровідність	2...20 мС/см	±0,05 мС/см

Витрата молока на одне вимірювання становить 25 мл. Температура проби під час аналізу може коливатися в інтервалі 5...40° С. Середній час вимірювання показників – 1 хв. За допомогою GSM-модуля дані про якісні показники молока можна передавати на комп'ютери контролюючих установ.

Усі моделі лабораторії АКМ-98 здатні працювати в трьох режимах вимірювання (сире коров'яче, знежирене і пастеризоване молоко) і мають можливість перекалібрування аналізаторів на будь-який вид молока і продуктів його переробки: на молоко буйволиці, козяче або верблюже молоко, а також на гомогенізоване молоко, вершки, сироватку, молочні суміші, морозиво.

Маса моделі «Станція» – 6,0 кг. Габаритні розміри – 340×210×210 мм.



а



б

Рисунок 10.1 – Моделі молочної міні-лабораторії серії АКМ-98: *а* – «Фермер»; *б* – «Станція»

10.1.2. Експрес-лабораторія дослідження меду

Портативна лабораторія «Мед» призначена для прискореної оцінки якості меду за основними показниками та встановлення відповідності їх ветеринарно-санітарним вимогам діючих стандартів якості. Комплектація експрес-лабораторії дослідження меду включає в себе набори реактивів, розчинів і матеріалів та приладдя для визначення якості бджолиного меду.



Дослідження носять характер експрес-контролю й можуть бути виконані «on site», тобто без доставки проб до стаціонарної лабораторії. При цьому оцінка якості, зрілості і натуральності меду виконується за допомогою органолептичних, тестових й напів-кількісних краплинних хімічних методів. Значення показників якості меду, які можна визначати за допомогою лабораторії «Мед», наведені в табл. 10.2. Маса експрес-лабораторії становить – 3 кг, габаритні розміри – 420×220×190 мм.

Рисунок 10.2 – Експрес-лабораторія для дослідження меду

Таблиця 10.2 – Показник якості меду, що визначаються за допомогою портативної експрес-лабораторії «Мед»

Показники якості	Діапазон	Застосовний метод
Масова частка води	до 21%	Визначення густини водного розчину меду за допомогою АОН-3
Діастазне число (у перерахунку до безводних речовин), од. Готе	не менше 10	Краплинний – з йодом і крохмалем
Загальна кислотність	1...4 мекв.	Титриметричний
Масова частка редуруючих цукрів (у перерахунку до безводних речовин),%	не менше 76...88	Титриметричний
Якісна реакція на падь	–	Крапельний – з розчином $Pb(CH_3COOH)_2$
Якісна реакція на цукрову патоку	–	Крапельний – з розчином $AgNO_3$
Якісна реакція на крохмальну патоку	–	Крапельний – з розчином $BaCl_2$
Якісна реакція на крохмаль, борошно	–	Крапельний – з розчином йоду

Наведені нижче методики експрес-аналізів дозволяють визначити натуральність бджолиного меду, встановити, чи є підозри в плані його фальсифікації. Вони ні в якому разі не замінюють собою стандартизовані

арбітражні та експертні методи, які застосовують при виникненні суперечок між покупцем і продавцем.

Визначення масової частки редукуючих речовин. У колбу вносять 10 мл 1%-ного розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, 2,5 мл 10%-ного розчину NaOH і 5,6 мл 0,25%-ного розчину меду. Вміст колби кип'ятять протягом 1 хв і додають одну краплю 1 %-ного розчину індикатору «метиленовий блакитний». Якщо розчин знебарвлюється, то у пробі вміст редукуючих речовин більше ніж 82%. Згідно ДСТУ масова частка редукуючих цукрів (у перерахунку на суху речовину) у всіх видах меду, крім акацієвого і бавовняного, повинна бути не менше 82%.

Визначення масової частки цукрози. У пробірку ємністю 10 мл вносять 5 мл 0,25%-ного розчину меду і 0,2 мл 40%-ного розчину NaOH. Суміш кип'ятять на водяній бані протягом 10 хв і охолоджують до 20...25° С. До 1 мл цього розчину додають 2 мл 1%-ного розчину камфори в концентрованій HCl і ретельно збовтують. За наявності сахарози в меді більше 2% солом'яно-жовтий розчин меду набуває вишнево-червоного кольору.

Визначення діастазного числа. У пробірку вносять 7,5 мл 10%-ного водного розчину меду, 2,5 мл дистильованої води, 0,5 мл 0,58%-ного розчину NaCl і 5,0 мл 1%-ного розчину крохмалю. Пробірку закривають, ретельно збовтують і витримують 1 год на водяній бані за температури 40° С. Після охолодження пробірки під цівкою холодної води до 20...25° С до неї додають одну краплю розчину йоду. Якщо розчин після перемішування стає безбарвним або слабо-жовтим, то діастазне число перевищує 7 одиниць Готе* .

Визначення вмісту оксиметилфурфуролу. У сухій порцеляновій ступці протягом 2...3 хв маточкою ретельно розмішують 3 г меду і 15 мл ефіру. Ефірну витяжку переносять в суху порцелянову чашку і повторюють перемішування меду з новою порцією ефіру об'ємом 15 мл. Ефірні витяжки поєднують і випаровують ефір під тягою за температури не вище 30° С. До залишку додають 2...3 краплі розчину резорцину. Поява рожевого або оранжевого забарвлення протягом 5 хв свідчить про підвищений вміст оксиметилфурфуролу (ОМФ). Вміст ОМФ – це один з найважливіших показників безпеки продукту. У стандарті ЄС максимально припустимий вміст ОМФ встановлено на рівні 40 мг/кг меду.

Визначення наявності крохмалю. Пробу меду змішують з водою у співвідношенні 1:1 і додають краплю розчину йоду. Поява синього забарвлення розчину вказує на присутність крохмалю або продуктів його гідролізу.

Визначення наявності патоки. До 2 мл 10%-ного розчину меду додають 1 мл $Pb(CH_3COO)_2$ і 10 мл етанолу. Поява жовто-білого осаду вказує на домішки в меді бурякової патоки. За вмісту патоки до 10% утворюється не осад, а молочно-біла каламуть. Розчин натурального меду дає лише легке помутніння.

*Діастазне (амілазне) число – основний показник натуральності і зрілості меду. Воно дорівнює числу мл 1%-ного розчину крохмалю, що розкладається за 1 годину амілолітичними ферментами, які містяться в 1 г безводного меду. Одиниці активності ферментів відповідає 1 мл розчину крохмалю. Чим вище цей показник, тим кращий мед.

10.1.3. Портативні експрес-лабораторії серії «Експерт»

Моделі портативних експрес-лабораторій серії «Експерт» створюють на базі різних приладів-аналізаторів: іонометрів, *pH*-метрів, кондуктометрів, фотоколориметрів тощо. Проведення аналізів при цьому здійснюється за затвердженими стандартизованими методиками. Лабораторії серії «Експерт» широко застосовуються у хіміко-технологічних, агрохімічних, екологічних, санітарно-харчових лабораторіях підприємств, науково-дослідних установ, органів контролю, інспекції й нагляду. Об'єктами аналізу при цьому можуть бути питна і природна води, технологічні розчини, проби ґрунту, рослинної і харчової продукції.

До складу експрес-лабораторії можуть входити іонометр або *pH*-метр моделі «Експерт-001», призначені для контролю якості водного середовища. Такі лабораторії комплектується ІСЕ, здатними вимірювати концентрацію іонів NO_3^- , NO_2^- , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Br^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , F^- , I^- , S^{2-} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} , SO_4^{2-} , а також визначати величини *pH* і *Eh*. До комплекту лабораторії входять електроди порівняння ЭВЛ-1М3.1 і ЭСр10101, магнітна мішалка, температурний датчик, набори стандарт-титрів, хімічний посуд.

Лабораторії можуть також комплектуватися кондуктометрами серії «ЭКСПЕРТ-002». Серія «ЭКСПЕРТ-002» – це модельна лінія з семи портативних кондуктометрів/солемірів з різними діапазонами вимірювання питомої електропровідності. Загальний діапазон вимірювання електропровідності, розбитий на 7 піддіапазонів, складає 0,001...1000 мСм/см. Кондуктометри одночасно вимірюють температуру, що дозволяє приводити значення електропровідності до 25° С. При застосуванні калібрувальної характеристики кондуктометри дозволяють визначати загальну мінералізацію питної води, водних витяжок харчових продуктів та інших розчинів у перерахунку на NaCl або іншу довільну сіль.

На рис. 10.3а наведено зовнішній вигляд кондуктометра моделі «ЭКСПЕРТ-002-2-6». Габаритні розміри приладу становлять – 200×110×60 мм, маса – 950 г.

Одним з основних приладів мобільних лабораторій «ЭКСПЕРТ» є багатофункціональний фотометр «Експерт-003», який здатен проводити також нефелометричні та турбідиметричні вимірювання.

Фотометр дозволяє вимірювати за діючими Державними стандартами: концентрацію в розчинах понад 80 компонентів; кольоровість і каламутність розчинів; сумарні характеристики розчинів, такі, як фенольний індекс, ХПК, залишковий активний хлор тощо.

Завдяки змінним картриджам при вимірюванні оптичної густини розчинів можна змінювати робочі довжини хвиль (табл. 10.3).

Крім того, фотометр «Експерт-003» пристосований для оцінки якості харчової продукції, а саме визначення в харчових продуктах вмісту альдегідів,

бензойної і сорбінової кислот, естерів, цукру, сивушних масел, вищих спиртів, метанолу, заліза, міді, олова, миш'яку, нітратів, нітритів, фосфору, фосфатази.

На рис.10.3б наведено зовнішній вигляд фотометру моделі «ЭКСПЕРТ-003». Габаритні розміри приладу становлять 200×200×100 мм, маса – 2 кг.



Рисунок 10.3 – Прилади міні-лабораторії «ЭКСПЕРТ»:
а – кондуктометр «ЭКСПЕРТ-002-2-6-п»; б – фотометр «ЭКСПЕРТ-003»

Таблиця 10.3 – Перелік компонентів, вміст яких визначають за допомогою фотометра «Эксперт-003»

№ з/п	Шифр картриджу	Робочий діапазон хвиль, нм	Компоненти, що визначаються
1	2	3	4
1	375	360...390	Сульфати
2	400	385...415	Амоній, бор, залізо, кремній, нітрати, формальдегід, кольоровість розчину
3	430	415...445	Марганець, мідь, нікель, катіонні ПАР
4	470	455...485	Вісмут, молібден, нікель, нітрати, неіоногенні ПАР, сірководень, феноли
5	505	490...520	Нітроген загальний, ферум(II,III), фурфурол кадмій, олово, свинець, тетраетилсвинець
6	525	510...540	Алюміній, ванадій, ферум(II), кобальт(II), манган(II), миш'як, нітрити, сульфідати, хром(VI), ціаніди, каламутність розчину
7	572	557...587	Ванадій, хром(VI), ціаніди
8	590	575...605	Карбамід, метанол, роданіди, фториди

1	2	3	4
9	605	590...620	Гексаціаноферати, мідь, метанол
10	615	600...630	Кадмій, поліакриламід, ХПК, цинк
11	626	611...641	Алюміній, сульфід, фториди, цинк
12	655	640...670	Амоній, аніонні ПАР, поліакриламід, сірководень, сульфід, фосфор загальний
13	700	685...715	Фосфати
14	850	835...865	Миш'як, фосфати
15	880	865...895	Фосфати, фосфор загальний

10.2 Санітарно-харчова міні-експрес-лабораторія «СПЭЛ»

10.2.1 Комплектація і призначення лабораторії «СПЭЛ»

Портативна лабораторія «СПЭЛ» призначена для первинного обстеження санітарного стану об'єктів продовольчої служби, контролю над дотриманням санітарного режиму на харчових об'єктах, контролю якості харчової сировини, напівфабрикатів і готових виробів з м'яса, субпродуктів, риби, молока і молочних продуктів, овочів, фруктів, зелені й ін. «СПЭЛ» укомплектована відповідно вимог санітарного нагляду й дозволяє виконувати санітарно-харчове обстеження кількісними і якісними хімічними методами з використанням уніфікованих краплинних експрес-методів і готових тест-систем.



Ресурс експрес-лабораторії «СПЭЛ», зовнішній вигляд якої наведено на рис. 10.4, розраховано на 100 аналізів на кожне визначення. У пластмасовому контейнері, розміри якого становлять 200×200×400 мм, а маса – 3 кг, укомплектовані готові до застосування реактиви, набори індикаторних паперів, тест-системи, ватні палички, фільтри; лабораторний посуд (лійка, конічні колби, набори піпеток-крапельниць, штатив з пробірками, циліндри мірні та ін.); приналежності (ножиці, термометр, пінцет); засоби індивідуального захисту.

Рисунок 10.4 – Санітарно-харчова міні-експрес-лабораторія «СПЭЛ»

Аналізи в «СПЭЛ» здійснюються відповідно інструкції, в якій приведені ілюстровані методики визначень. Всі вони носять характер експрес-контролю й можуть бути виконані без доставки проб у стаціонарну лабораторію.

За допомогою «СПЭЛ» можна визначати показники санітарного стану на харчових виробництвах (якість миття обладнання, столового посуду тощо) та показники якості продовольчої сировини і готових блюд. Із останніх показників визначаються: свіжість риби і м'яса, якість термічної обробки м'ясних і рибних виробів, доброякісність м'яса та субпродуктів, домішки крохмалю в ковбасних виробках, якість термічної обробки молока, ступінь розведення молока водою, доброякісність вершкового масла і сметани, домішки крохмалю або борошна у меді, вміст нітратів в овочах та фруктах та ін. Характеристики показників якості харчової продукції і санітарного стану столового посуду і обладнання харчових виробництв з переліком застосовних методів аналізу, які можна здійснити за допомогою експрес-лабораторії «СПЭЛ», наведені у табл. 10.4.

Міні-експрес-лабораторія «СПЭЛ» випускається також у навчальному варіанті – «СПЭЛ-У», який призначений для проведення демонстраційних дослідів, лабораторних та навчально-дослідницьких робіт для учнів середніх загальноосвітніх закладів та студентів ВНЗ. «СПЭЛ-У» укомплектована методичними рекомендаціями по її застосуванню в навчальній роботі.

Таблиця 10.4 – Показників якості харчової продукції та санітарного стану на харчових виробництвах, що визначаються за допомогою міні-експрес-лабораторії «СПЭЛ»

№ з/п	Контрольні показники	Перелік визначень	Методи аналізу
1	2	3	4
1	Доброякісність м'яса та субпродуктів	Визначення <i>pH</i> м'язової тканини м'яса і риби	З індикаторним папером «Лакмусовий червоний»
		Проба на пероксидазу	З розчинами бензидину та гідроген пероксиду
		Проба Андрієвського	Фільтрування водного екстракту продукту
		Визначення <i>pH</i> водного екстракту продукту	З індикаторним папером «Ліконт <i>pH</i> »
		Визначення аміаку у водному екстракті м'яса	Краплинний, з реактивом Неслера
			Проба Ебера
		Проба на крохмаль	Краплинний – з розчином йоду
		Виявлення продуктів розпаду білків	Краплинний – з купрум(II) сульфатом
Краплинний – з плюмбум(II) ацетатом			

1	2	3	4
2	Свіжість, натуральність і якість обробки молока	Визначення кислотності (алкогольна проба)	З етиловим спиртом
		Визначення <i>pH</i>	З індикаторним папером «Молконт <i>pH</i> »
		Визначення вмісту аміаку	Краплинний – з реактивом Неслера
		Визначення домішок соди	З розчином «бромтимолового синього»
		Визначення густини молока і ступеня його розведення	З використанням лактоденсиметра
			Проба Іохельсона з AgNO_3
		Проба на домішки крохмалю	Краплинний – з розчином йоду
Проба на високу пастеризацію молока	Проба на пероксидазу крох- мальним розчином KI і H_2O_2		
	Проба на фосфатазу з натрій- фенолфталеїн фосфатом		
3	Якість фритюрних жирів	Визначення вмісту продуктів термічного окиснення	Краплинний, з розчином «метиленового синього»
4	Вміст аскорбіно- вої кислоти	Визначення концентрації аскорбінової кислоти	Титриметричний – з розчином йоду
5	Вміст нітратів	Визначення вмісту нітрат-іонів	З використанням тест- системи «Нітрат-тест»
6	Вміст активного хлору в питній воді	Визначення вмісту активного хлору	З використанням тест- системи «Активний хлор»
		Визначення сумарного вмісту активного хлору	Титриметричний – із застосуванням тест-комплекта
7	Маса й температура готових блюд	Визначення температу- ри й маси блюд	С використанням ваг й термометра
8	Концентрація розчинів миючих засобів	Визначення мінімально допустимої концентрації кальцинованої соди у воді мийних ванн	Титриметричний – з розчином хлоридної кислоти за присутності фенолфталеїна
		Визначення вмісту аніоноактивних ПАР	З лужним розчином «тимолового синього»

1	2	3	4
9	Якість миття посуду і обробки рук працівників	Визначення сумарного забруднення	Краплинний – з розчином йоду
		Визначення забруднень жирового походження	Краплинний – з барвником «Судан III»
10	Повнота відмивання дезінфікуючих і миючих засобів	Визначення залишкового хлору на поверхні посуду	З йодокрохмальним реактивом
		Визначення залишкового хлору в промивних водах	З використанням тест-системи «Активний хлор»
		Визначення залишкових миючих засобів у промивних водах	З індикаторним папером «Фенолфталеїнова»
		Визначення залишкових миючих засобів на поверхні столового посуду	Краплинний – з розчином фенолфталеїну

Нижче більш докладно наведені методики проведення аналізів по визначенню показників якості харчової продукції, які можна здійснити за допомогою експрес-лабораторії «СПЭЛ».

10.2.2. Визначення доброякісності м'яса та субпродуктів

Про ступінь свіжості м'яса звичайно судять за наявності продуктів, що утворюються у процесі його псування. Найбільш зручно визначати свіжість м'яса по тим речовинам, накопичення яких можна виявити хімічними або фізичними методами значно раніш, ніж зміни в свіжості м'яса будуть виявлені органолептичними методами. До таких речовин слід віднести аміак, леткі жирні кислоти, сірководень. Наявність таких речовин, як індол і скатол, що з'являються вже на останніх стадіях гнильного псування м'яса та риби, виявляти на початкових стадіях сенсу немає.

Визначення рН м'язових тканин м'яса і риби. Індикаторний лакмусовий папірець змочують дистильованою водою і затискають на 15 хв в розрізі м'яса (риби). Далі папірець виймають з тканини і порівнюють його забарвлення зі стандартною кольоровою шкалою, визначаючи величину рН. Свіже м'ясо через 1...3 доби після забою має слабкокисло реакцію. У зіпсованого м'яса (риби) реакція буде лужною унаслідок утворення аміаку (лакмусовий папірець при цьому придбає синє забарвлення).

Проба на пероксидазу. Фермент пероксидази, що міститься в м'язовій тканині здорової тварини, за присутності гідроген пероксиду стає активним окисником. Наявність пероксидази визначають за зміною кольору

індикатору, що додається до екстракту м'яса. Для приготування екстракту 10 г м'яса розрізають на дрібні шматочки, поміщають їх в колбу, заливають 100 мл дистильованої води і настоюють протягом 10...15 хв, періодично збовтуючи. Настій фільтрують через складчастий паперовий фільтр. У пробірку наливають 2 мл приготованого екстракту, додають 5 крапель 0,2%-ного спиртового розчину бензидину. Вміст пробірки збовтують і додають до неї 2 краплі 1%-ного розчину гідроген пероксиду.

При позитивній реакції (свіже м'ясо) у пробірці протягом 1...2 хв з'являється синьо-зелене забарвлення, що поступово переходить у коричневе. Екстракт з м'яса підозрілої свіжості дає менш інтенсивне забарвлення, яке з'являється пізніше (через 2...3 хв) і теж поступово переходить в коричневий колір. Екстракт зіпсованого м'яса взагалі не дає синього забарвлення, а безпосередньо переходить в коричневий колір.

Негативна реакція з бензидином за відсутності інших ознак розкладання м'яса вказує на необхідність бактеріологічного дослідження на сальмонели. Негативну бензидинову пробу може давати також м'ясо стомлених і хворих тварин. У такому м'ясі проби на аміак і сірководень можуть бути негативними навіть за відсутності гнильних мікроорганізмів. Треба мати на увазі, що під час дослідження м'яса птиці бензидинову реакцію можна застосовувати лише для аналізу темного м'яса, оскільки біле м'ясо, навіть свіже, дає в більшості випадків негативну реакцію.

Проба Андрієвського. Для аналізу готують водний екстракт м'яса за методикою, що була застосовна при проведенні проби на пероксидазу. Одержаний екстракт фільтрують протягом 5 хв у мірний циліндр ємністю 100 мл. Якщо м'ясо свіже, то за цей час профільтрується 50...60 мл прозорого рожевого розчину. Екстракт зіпсованого м'яса унаслідок появи слизи буде більш в'язкий, і за 5 хв профільтрується менш 50 мл каламутнуватого екстракту.

Визначення рН водних екстрактів м'ясних продуктів. Аналіз здійснюють за допомогою індикаторного паперу «Ликонт рН». Цей індикатор виготовляється у вигляді книжечки на 100 смужок, на обкладинці якої нанесено колірну шкалу порівняння і інструкцію по їх застосуванню (рис. 10.5). Порівнянню з іншими кислотно-основними індикаторами паперові смужки «Ликонт рН» мають більш точну колірну шкалу.

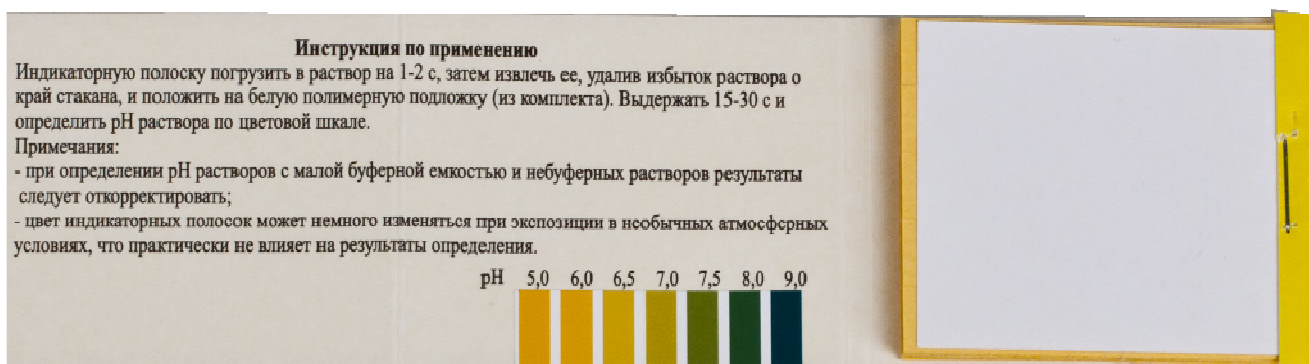


Рисунок 10.5 – Індикаторний папір «Ликонт рН 5-9»

У табл. 10.5 наведені інтервали визначення pH розчинів для різних видів індикаторних паперів серії «Ликонт pH ». Найбільш придатним з них для аналізу водних екстрактів м'яса є «Ликонт pH 5,4-7,8».

Таблиця 10.5 – Інтервали визначення pH індикаторами «Ликонт»

Найменування індикатора	Інтервали визначення pH
Ликонт pH 5...9	5,0...5,5...6...6,5...7...7,5...8...8,5...9,0
Ликонт pH 5,4...7,8	5,4...5,8...6,2...6,6...7,0...7,4...7,8
Ликонт pH 6...8	6,0...6,5...7,0...7,5...8,0

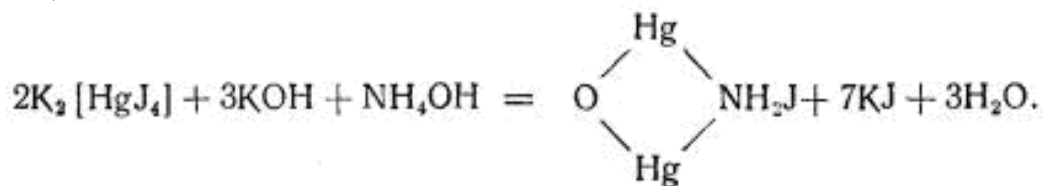
Під час аналізу у стакан поміщають пробу здрібненого м'яса або фаршу масою ~5 г, додають 30 мл кип'яченої дистильованої води і настоюють протягом 30 хв періодично помішуючи вміст стакану скляною паличкою. Одержану витяжку фільтрують через складчастий паперовий фільтр у пробірку.

Далі у м'ясний екстракт опускають індикаторний папір так, щоб усі кольорові смужки були змочені рідиною. Через 1...2 с папірець витягають з рідини і розташуйте на білому аркуші поруч з колірною цифровою шкалою. Далі порівнюють забарвлення центральної тест-смужки з забарвленням смужок, розташованих по обидві боки від неї. Встановивши тотожність забарвлення тест-смужки з однієї з колірних смужок шкали, визначають pH по прикладеній стандартній колірній шкалі.

Нормальна реакція середовища для свіжого доброякісного м'яса для різних тварин різна, але pH ніколи не перевищує 6,2. М'ясо дефектних тварин (загнаних, хворих, сильно виснажених на підставі голодування) має значення $pH = 6,4...6,6$, навіть за відсутності ознак розкладання. М'ясо здорових тварин, яке вже почало зазнавати розкладання, тобто піддаватися гниттю також змінює реакцію середовища у бік нейтральної реакції. Значення pH при цьому буде сягати 6,4...6,8 і вище залежно від ступеня накопичення продуктів розпаду білків (головним чином аміаку).

Визначення аміаку в екстракті м'яса реактивом Неслера. Накопичення в м'ясі аміаку у вигляді амонійних солей вище певного рівня є наслідком процесу дезамінування, який відбувається під час гниття м'яса. Тобто проба на наявність в м'ясі аміаку може бути критерієм доброякісності м'яса, субпродуктів і риби.

Метод ґрунтується на взаємодії аміаку з $K_2[HgI_4]$ у лужному середовищі:



Водна витяжка з м'яса, що містить аміак і амонійні солі, при доданні до неї реактиву Неслера набуває жовтого забарвлення, а при значній кількості аміаку утворюється червоно-бура сполука – оксодимеркурамоній йодид.

Готують водний екстракт із м'яса за такою технологією. Зразок фаршу масою 5 г поміщають в конічну колбу, заливають 50 мл води і настоюють 10 хв, тричі перемішуючи за цей час. Фільтрують екстракт через паперовий фільтр у пробірку. Далі до 1 мл екстракту додають (по краплям) 10 крапель реактиву Неслера. Збовтуючи пробірку після додавання кожної краплі, спостерігають за зміною кольору і прозорості екстракту. Зміну прозорості і забарвлення зручно порівнювати з контрольною пробіркою, в якій міститься 1 мл випробуваної витяжки, але без реактиву Неслера.

Витяжка із свіжого м'яса після додання 10 крапель реактиву Неслера абсолютно не змінюється. У рідких випадках після додавання 10 крапель витяжка може пожовтіти, але залишиться прозорою. Слабке помутніння і пожовтіння витяжки після додавання 6 крапель реактиву з появою осаду на дні пробірки після відстоювання протягом 20 хв є показником підозрілої свіжості м'яса. Помутніння і пожовтіння витяжки після додавання перших крапель реактиву або поява червонуватого забарвлення з одночасним помутнінням після додавання 10 крапель реактиву з утворенням рясного осаду у процесі відстоювання є показником зіпсованого м'яса.

Чутливість кількісного визначення аміаку даним методом становить 0,05 мг/л, що значно менше його ГДК у м'ясних продуктах. Без розведення можна визначити не більше 4 мг в 1 л водної витяжки.

Проба Ебера на вільний аміак. Аміак, що утворюється при псуванні м'яса, за присутності хлоридної кислоти дає білу хмаринку амоній хлориду. Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірку наливають 2...3 мл реактиву Ебера, що складається з хлоридної кислоти, етанолу й естеру (наприклад етилацетату). На загнутому металевому стержні, вставленому в пробку пробірки, закріплюють шматочок м'яса. Пробірку закривають пробкою, простеживши, щоб м'ясо перебувало на 0,5...1 см вище рівня реактиву. При виділенні аміаку, навколо м'яса відразу ж з'являється хмаринка амоній хлориду. Якщо вона розпливчаста й швидко зникає – то проба вважається слабо позитивною (+); при стійкій хмарині – позитивною (++); при стійкій густій хмарі, що повільно з'являється і не зникає – різко позитивною (+++); за відсутності хмарини – проба вважається негативною (–), тобто свідчить про відсутність аміаку.

Виявлення продуктів розпаду білків. Гниття м'яса, зумовлюється діяльністю гнильних мікроорганізмів. При цьому білки розщеплюються ферментами гнильних мікроорганізмів спочатку на поліпептиди і пептиди, потім утворюються пептони і амінокислоти, останні в свою чергу розпадаються до меркаптанів, аміаку, амінів та жирних кислот.

Реакція з купрум(II) сульфатом дозволяє виявити продукти неглибокого розпаду білків у м'ясі. Аналіз м'ясного бульйону здійснюють за такою методикою. У пробірку поміщають 5 г м'ясного фаршу, додають 15 мл дистильованої води й ставлять у киплячу водяну баню на 10 хв. Одержаний бульйон фільтрують через паперовий фільтр в іншу пробірку й охолоджують під цівкою холодної води. До 2 мл бульйону, налитого в пробірку, додають три

краплі 5%-ного розчину купрум(II) сульфату. Після чого вміст пробірки тричі збовтують. Через 5 хв спостерігають зміни в пробірці. Якщо бульйон залишився прозорим або трохи каламутний, то м'ясо, узятє для аналізу, було свіжим. Поява пластівців у бульйоні вказує на сумнівну свіжість м'яса. Випадання драглеподібної маси синьо-блакитного або зеленого кольору однозначно вказує – м'ясо зіпсоване.

Ще одна надійна ознака того, що в м'ясі відбуваються процеси гниття – це поява неприємного запаху. Цей запах виникає тому, що під дією гнильних мікроорганізмів розпад білків м'яса перебігає з утвором смердючих речовин – індолу, скатолу, фенолу, крезолу, меркаптону, аміаку, сірководню, летучих жирних кислот та ін. Із вказаних речовин найлегше визначити наявність сірководню. Метод визначення сірководню у м'ясі ґрунтується на утворенні плюмбум(II) сульфід у під час реакції між сірководнем, що виділяється під час псування м'яса (або риби), і плюмбум(II) ацетатом.

Аналіз здійснюють за такою методикою. Досліджуваний зразок м'яса вагою 15...25 г нарізають дрібними шматочками й поміщають у колбу ємністю 100 мл, наповнюючи її приблизно на 1/3 об'єму. Колбу щільно закривають пробкою, затиснувши нею смужку фільтрувального паперу, змоченою краплею лужного розчину плюмбум ацетату (4%-ний розчин $Pb(CH_3COO)_2$ і 30%-ний розчин NaOH у співвідношенні 1:1). Смужка паперу повинна розміститися на відстані ~1 см від м'яса. Через 15 хв оцінюють зміну кольору паперу. У випадку псування м'яса починає виділятися сірководень, і на місцях нанесення крапель $Pb(CH_3COO)_2$ утворюються темні плями. Інтенсивність реакції оцінюють у такий спосіб:

- проба негативна характеризується відсутністю змін у забарвленні паперу або ледь помітне потемніння по краях нанесеної краплі (–);
- проба слабо-позитивна відповідає випадкам, коли з'являється буре забарвлення по краях краплі (+);
- проба позитивна має місце, коли спостерігається буре забарвлення всієї краплі, найбільш інтенсивно по краях краплі (++);
- проба різко-позитивна має місце, коли уся крапля набуває інтенсивного темно-бурого кольору (+++).

Проба на сірководень для оцінки якості вареного м'яса й варених ковбас нехарактерна, тому що в результаті деструкції білків при варінні м'яса з нього виділяється сірководень.

Проба на крохмаль. Крохмаль застосовують як наповнювач м'ясопродуктів, оскільки після термообробки він набрякає і зв'язує воду. Застосування крохмалів дозволяє усунути бульйонні набряки; надати монолітність продукту і збільшити його вихід. Тем не менш це призводить до зниження біологічної цінності, а при перевищенні дозування к гумоподібної консистенції, «порожньому» смаку, «розбавленню» кольору. Якісне визначення крохмалю у м'ясопродуктах ґрунтується на його взаємодії з розчином Люголю і появи під час цієї реакції чорно-синього забарвлення.

Визначення якості фритюрних жирів. Хімічний метод визначення ступеню термічного окиснення фритюрних жирів ґрунтуються на кольоровій реакції взаємодії окиснених речовин, що перейшли з фритюрного жиру в спиртовий розчин калій гідроксиду, з метиленовим блакитним. Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірку з внутрішнім діаметром 10 мм поміщають 3 мл досліджуваного соняшникової олії або розтопленого фритюрного жиру, додають 7 мл 2%-го спиртового розчину калій гідроксиду. Пробірку закривають корковою пробкою і енергійно збовтують 30 с. Після розділення рідин верхній шар спиртово-лужної витяжки фільтрують через паперовий фільтр у колбу. Для проведення реакції відбирають піпеткою 1 мл фільтрату, поміщають в пробірку и додають 5 крапель 0,01%-го водного розчину метиленового блакитного. Вміст пробірки струшують і залишають на 5 хв. За наявності в досліджуваному фритюрі менше 1% окиснених речовин вміст рідини в пробірці стає рожевим з бузковим або малиновим відтінком. Якщо ж їх вміст більше 1%, то забарвлення рідини в пробірці стає жовто-коричневим.

10.2.3. Визначення доброякісності молока і молочних продуктів

Визначення кислотності молока

Алкогольна проба. Аналіз ґрунтується на дії етилового спирту на білки молока, які повністю або частково денатурують при змішуванні рівних об'ємів молока або вершків зі спиртом. Даним методом досліджують як сире, так і піддане термообробці молоко, а також вершки з масовою часткою жиру до 40%. При проведенні аналізу в суху чашку Петрі наливають по 2 мл досліджуваного продукту і етилового спирту необхідної об'ємної частки. Молочно-спиртову суміш перемішують круговими рухами протягом 2 хв, після чого спостерігають зміну консистенції продукту. Якщо не відбулося коагуляції білків молока й при стіканні молочно-спиртової суміші дно чашки залишається чистим, молоко витримало алкогольну пробу. Таке молоко вважають придатним для стерилізації. Для одержання більш точних результатів чашку Петрі розміщують на чорному фоні. Молоко й вершки підрозділяють на 5 груп залежно від того, якої концентрації розчин спирту не викликає осадження пластівців: I – 80%-ний розчин етанолу; II – 75%-ний розчин; III – 72%-ний розчин; IV – 70%-ний розчин; V – 68%-ний розчин.

Застосування індикаторних смужок «Молконт рН 5,3-7,0». Індикаторний папір «Молконт рН 5,3-7,0» призначений для експрес-визначень величини рН молока в діапазоні 5,3...7,0. «Молконт рН 5,3-7,0» застосовується для аналізу сирого або пастеризованого молока, молочних і молоковмісних продуктів. Визначення рН здійснюють за такою методикою. У стакан ємністю 50...100 мл поміщають ~50 мл молока с температурою $20 \pm 2^\circ \text{C}$ і занурюють в нього індикаторну смужку. Смужка не повинна торкатися стінок і дна стакану. Через 1...3 с смужку витягають і видаляють надлишок продукту об край стакану. Через 30 с визначають рН молока, порівнюючи забарвлення індикаторної зони смужки зі стандартною колірною шкалою.

Одержані показання індикаторних смужок «Молконт» дозволяють приблизно оцінювати титровану кислотність коров'ячого молока або вершків. Співвідношення між величиною *pH* і титрованою кислотністю молочних продуктів, що приведені в табл. 10.6, усереднені для різних сировинних зон.

Таблиця 10.6 – Співвідношення між *pH* і титрованою кислотністю молока

Показання смужок, <i>pH</i>	5,3	5,7	5,7-6,3	6,0-6,3	6,3	6,3	6,6	6,6	6,6
Титрована кислотність, °Т	15	16	17	18	19	20	21	22	25

Титрована кислотність показує, який об'єм 0,1М розчину лугу в мл пішов на нейтралізацію 100 мл молока або 100 г молочного продукту з подвійним об'ємом дистильованої води за присутності індикатора фенолфталеїну. Вимірюється титрована кислотність в градусах Тернера (°Т). Так, титрована кислотність свіжого парного молока дорівнює 16...18° Т, а допустимі значення кислотності для нормального молока знаходяться в інтервалі 15,99...20,99 ° Т.

Визначення сторонніх домішок в молоці

Визначення вмісту аміаку. Метод дозволяє якісно виявляти наявність аміаку або солей амонію в молоці вище його природнього вмісту. Мінімальне значення масової частки аміаку в молоці, що визначається даним методом, становить $(6...9) \cdot 10^{-3}\%$. Метод ґрунтується на зміні кольору виділеної з молока сироватки під час її взаємодії з реактивом Несслера. Аналіз здійснюють за такою методикою. У стакан відміряють циліндром 20 ± 2 мл молока і нагрівають його протягом 2 хв на водяній бані при температурі 40...45° С. У підігріте молоко додають 1 мл 10%-го водного розчину оцтової кислоти і залишають стакан у спокої на 10 хв – до повного осадження казеїну. Далі піпеткою відбирають 2 мл відстояної сироватки і переносять її в пробірку. Нижній кінець пробірки при цьому прикривають ваткою для попередження попадання в пробу казеїну. У ту же пробірку додають 1 мл реактиву Несслера і зразу же вміст пробірки перемішують. Протягом 1 хв спостерігають зміну забарвлення суміші.

Поява лимонно-жовтого забарвлення вказує на присутність аміаку у допустимій кількості. Поява оранжевого забарвлення різної інтенсивності вказує на наявність аміаку вище його природнього вмісту.

Визначення домішок соди. Соду можуть додавати в молоко щоб приховати його підвищену кислотність. Нейтралізуючи молочну кислоту, сода сприяє розвитку гнильної мікрофлори і руйнуванню вітаміну С. Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірку наливають 5 мл молока, до якого обережно по стінці пробірки додають 7–8 крапель 0,04%-го спиртового розчину бромтимолового синього. Через 10 хв, не допускаючи збовтування пробірки, спостерігають за зміною забарвлення утвореного на поверхні молока кільцевого шару. Жовтий колір шару вказує на відсутність соди в молоці. Забарвлення кільцевого шару від зеленого до темно-зеленого або синього свідчить про присутність соди в молоці. Одночасно перевіряють контрольну

пробу з молоком, яка не містить соди. Метод дозволяє визначати наявність у молоці соди при її вмісті не менше 0,05 мас. %.

Треба мати на увазі, що іноді у літній період з метою попередження скисання до молока замість соди можуть додавати вапно або вапновану воду. При цьому молоко довше зберігається за високих температур. Для виявлення наявності у молоці вапнованої води, порцію молока фільтрують через марлевий фільтр і до фільтрату додати декілька крапель оцтової або лимонної кислоти. На поверхні молока з домішками вапна, на відміну від нормального молока, з'являться добре помітні пухирці вуглекислого газу.

Виявлення води в молоці. Дана методика, яка носить назву «Проба Іохельсона», дозволяє виявляти факти розбавлення молока водою. Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірку наливають 2 мл досліджуваного молока і додають 2 краплі 10%-го розчину аргентум нітрату. Кондиційне молоко забарвлюється в лимонно-жовтий колір, розбавлене водою – в цегляно-червоний колір різної інтенсивності. Ця проба є надійною при визначенні фальсифікації молока великою кількістю води (15...20%), але менш точною при меншій кількості долитої до молока води.

Проба на домішки крохмалю. Крохмаль або борошно додають до молока для підвищення його в'язкості (густини). Виявлення їх базується на реакції йоду з крохмалем, яка перебігає з утворенням сполуки синього кольору. Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірці змішують по 5 мл молока і 3 краплі 0,5% спиртового розчину йоду. Спостерігають за зміною забарвлення молока: за наявності крохмалю або борошна молоко забарвлюється в синій колір, без крохмалю – в блідо-жовтий. У деяких випадках молоко попередньо кип'ятять для переводу крохмалю в клейстер, остиджують і тільки після цього додають кілька крапель розчину йоду.

Визначення густини молока

Згідно з вимогами Державного стандарту (ДСТУ–2661–94) густина молока і молочних продуктів повинна знаходитися у межах, г/мл: нормального коров'ячого молока – 1,024...1,037, знежиреного – 1,032...1,035, пряженого – 1,024...1,025, пастеризованого – 1,026...1,030; білкового – 1,036...1,037, сколотин – 1,027...1,035, молочної сироватки – 1,021...1,025. Визначення густини молока проводять за допомогою ареометра, який призначений для вимірювання виключно молочних продуктів і тому отримав назву – лактоденсиметр. Застосовують моделі АМТ з термометром і ціною поділки шкали – 0,001 г/мл (в градусах ареометру – 1° А) або АМ без термометра з ціною поділки шкали – 0,0005 г/мл (в градусах ареометру – 0,5° А).

Густина молока дає змогу опосередковано робити висновок про натуральність молока. Свіже парне молоко містить велику кількість бульбашок повітря, тому густину його не можна визначити правильно. Крім того, густина молока змінюється залежно від стану жиру (розплавлений або твердий). У разі видалення частини вершків густина молока дещо збільшується, а у разі

розбавлення водою – зменшується. Так, додавання 10% води до молока знижує його густину приблизно на 3°A .

Для одержання точних і відтворюваних результатів проби молока необхідно нагріти до 40°C , витримати при цій температурі 5 хв, після чого охолодити до $20 \pm 5^{\circ} \text{C}$. У циліндр обережно по стінці, щоб не утворювалася піна, наливають 150...200 мл ретельно перемішаного молока. Далі сухий чистий лактоденсиметр обережно занурюють у циліндр з молоком до поділки 1,030 і залишають його у плаваючому стані на відстані 5 мм від стінок. Через 1...2 хв роблять відліки за шкалами термометра і ареометра з точністю до половинки мінімального поділу. Око дослідника при цьому повинно знаходитися на рівні верхнього меніска молока, по якому проводиться відлік показника з точністю до 0,0005, а підрахунок температури – з точністю до $0,5^{\circ} \text{C}$. Вимірювання слід проводити декілька разів. Розбіжність між двома паралельними визначеннями не повинна бути більше 0,0005.

Якщо температура молока дорівнювала 20°C , то показання ареометра відповідають його істинній густині. Якщо ж температура молока вища або нижча ніж 20°C , то до показань густини вносять поправку – 0,0002 на кожен градус різниці в температурі. Якщо температура вище 20°C , то поправку додають до показань ареометра, якщо нижче, то віднімають. Наприклад, при температурі 18°C ареометр показує густину в 1,030. У цьому випадку різниця температур становить $20 - 18 = 2$, а величина поправки $2 \times 0,0002 = 0,0004$. Отже, густина молока дорівнює $1,030 - 0,0004 = 1,0296$. З метою спрощення розрахунків рекомендується показання ареометра переводити в градуси ($^{\circ} \text{A}$). Для цього беруть до уваги тільки останні цифри, наприклад $1,030 = 30^{\circ} \text{A}$, тобто в наших розрахунках $30 - 0,4 = 29,6^{\circ} \text{A}$.

Проба на високу пастеризацію молока

Для контролю за режимом пастеризації, а також з метою виявлення фактів додавання сирого молока до пастеризованого використовують проби на визначення ферментів пероксидази і фосфатази, а також лактоальбумінову пробу. Наявність в молоці і молочних продуктах ферментів пероксидази і фосфатази однозначно вказує на не ефективну пастеризацію.

Проба на пероксидазу застосовується для контролю миттєвої пастеризації молока за температур вище 80°C або пастеризації шляхом десятихвилинної витримки молока при температурах $75...80^{\circ} \text{C}$. Аналіз ґрунтується на властивості ферменту пероксидази розкласти гідроген пероксид. Кисень, що виділяється при цьому, окиснює калій йодид до вільного йоду, який, у свою чергу, дає якісну реакцію з крохмалем.

Крохмальний розчин калій йодиду готують за такою методикою. Наважку крохмалю масою 3,0 г поміщають в колбу, де її змішують з 10 мл холодної дистильованої води до одержання однорідної консистенції. До одержаного розчину додають 100 мл гарячої дистильованої води. Розчин інтенсивно перемішують і доводять до кипіння. Після охолодження розчину крохмалю в ньому розчиняють 3 г калій йодиду.

Розчин придатний до застосування протягом 2-х діб. Розчин калій йодиду, який зберігався більш тривалий час, необхідно перевіряти перед аналізом. Для цього в пробірці доводять до кипіння 5 мл молока і після охолодження додають до нього по 5 крапель крохмального розчину калій йодиду і 0,5% розчину гідроген пероксиду. Поява темно-синього або сірувато-синього забарвлення вказує на непридатність розчину.

Допускається замість крохмального розчину КІ застосовувати окремо приготовані розчини 1%-го розчину крохмалю і 10%-го розчину калій йодиду.

Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірку наливають 5 мл молока або рідкого кисломолочних напою. Якщо аналізу піддають вершки або вершкове масло, сметану, сири або сирні вироби, то наважку продукту масою 2...3 г змішують з 2...3 мл дистильованої води так, щоб загальна маса продукту була 5 г. Далі у пробірку до проби молочного продукту додають 5 крапель крохмального розчину калій йодиду і 5 крапель 0,5%-го розчину гідроген пероксиду. Вміст пробірки перемішують після додання кожного реактиву. У пастеризованому або кип'яченому молоці колір не змінюється. У сирому молоці або пастеризованому за температур нижче 75° С, а також у разі додавання сирого молока до кип'яченого відразу з'являється синє (іноді темно-блакитне) забарвлення. У кисломолочних продуктах за наявності в них пероксидази сірувато-синє забарвлення з'являється через 2 хв.

Проба на фосфатазу (ГОСТ 3623-73). Фермент фосфатаза найбільш чутливий до високих температур. Він руйнується вже під час нагрівання молока протягом 30 хв при температурі 63° С або протягом 20 секунд при температурі 72° С. Ця проба рекомендується для контролю процесу пастеризації молока при температурних режимах в діапазоні 62...80° С. Крім того, за допомогою цієї проби можна виявити випадки додавання до пастеризованого або кип'яченого молока сирого в кількості більше 2%.

Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірку наливають 2 мл молока і додають 1 мл 0,1%-го розчину натрійфенолфталеїн фосфату в аміачній буферній суміші (0,1 г порошкоподібного фенолфталеїну у 80 мл 1 М розчину амоній гідроксиду і 20 мл 1 М розчину амоній хлориду, $pH = 9,8$). При визначенні наявності фосфатази у вершках або кисломолочних продуктах до них додають 2 мл дистильованої води і відповідно вдвічі збільшують об'єм доданого розчину натрійфенолфталеїн фосфату. Пробірку поміщають у водяну баню при температурі 40...45° С і двічі перевіряють забарвлення вмісту пробірки через 10 і 60 хвилин. Колір пастеризованого або кип'яченого молока, ва якому повністю зруйнована фосфатаза, не змінюється. Молоко сире або кип'ячене, але з домішками сирого молока, забарвлюється в світло- або яскраво-рожевий колір. Точність аналізу порушується при неправильному приготуванні або зберіганні реактивів, підвищеної кислотності молока, а також низькій температурі у водяній бані.

Лактоальбумінова проба застосовується для контролю процесів пастеризації, що відбуваються при температурі вище 80° С. Аналіз ґрунтується на властивості альбуміну коагулювати і випадати в осад при нагріванні молока

до температури 80° С. Аналіз здійснюють за такою методикою. У колбу наливають 5 мл молока, 20 мл води і по краплях додають 0,05М розчин сульфатної кислоти до появи пластівців казеїну. Отриману суміш фільтрують у пробірку, після чого фільтрат нагрівають до кипіння. У молоці, сирому або нагрітому до температури нижче 80° С, з'являються пластівці альбуміну, які потім випадають в осад. У молоці, нагрітому вище 80° С, пластівці не з'являються зовсім.

Визначення в молоці гідроген пероксиду

Гідроген пероксид відносять до консервантів, оскільки він завдяки своїм окиснювальним властивостям швидко знищує мікроорганізми. Хоча гідроген пероксид навіть за низьких концентрацій (8...10 мг/л) суттєво активує природню антибактеріальну систему молока, його застосування в молочній промисловості обмежене. У молоко додають звичайно 0,04...0,08% H₂O₂ і витримують протягом 30 хв за температури 50...53° С. Після охолодження молока надлишок пероксиду руйнують дією каталази.

Аналіз здійснюють за такою методикою. У пробірку наливають 1 мл досліджуваного молока, додають дві краплі водного розчину сульфатної кислоти (1:3) і 0,2 мл крохмального розчину калій йодиду. Через 10 хв спостерігають за зміною забарвлення розчину в пробірці. При доданні КІ до молока, яке містить гідроген пероксид, виділяється йод, який дає з крохмалем синій колір. Тому поява плям синього кольору в молоці свідчить про наявність в ньому гідроген пероксиду. Точність методу становить – 0,001%.

Крохмальний розчину калій йодиду готують за такою методикою. Наважку крохмалю масою 3,0 г розчиняють в 20 мл дистильованої води. До одержаного розчину додають 80 мл води і доводять його до кипіння. Після охолодження розчину до нього додають 3 г калій йодиду, розчиненого в 10 мл води. Розчин зберігають в холодильнику не більше 5 діб.

10.2.4. Визначення вмісту аскорбінової кислоти у фруктах і соках

Метод ґрунтується здатності аскорбінової кислоти (вітаміну С) до окиснення: вона легко окиснюється, перетворюючись на дегідроаскорбінову кислоту, яка не виявляє вітамінних властивостей.

Визначення аскорбінової кислоти у цитрусових соках. Порцію соку (апельсинового чи лимонного) об'ємом 20 мл розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 100 мл. У сік додають декілька крапель 1%-го індикаторного розчину крохмалю і титрують розчином йоду до появи стійкого синього забарвлення, що не зникає протягом 10...15 с. Під час аналізу фруктових соків зручно користуватися 0,125%-ним водним розчином йоду в калій йодиді, 1 мл якого відповідає 0,875 мг аскорбінової кислоти.

Визначення аскорбінової кислоти у фруктах. При проведенні аналізу фруктів виникають певні труднощі. Так, у яблуках міститься фермент аскорбіноксидаза, за присутності якого аскорбінова кислота швидко окиснюється на повітрі. Щоб цього не сталося, аналіз проводять в кислому

середовищі. Пробу яблука вирізають з плоду у вигляді скибочки: від шкірки до серцевини з насінням, оскільки вітамін С розподіляється в товщі яблука вкрай нерівномірно. Скибочку переносять у фарфорову ступку з розбавленою хлоридною кислотою і ретельно розтирають товкачем. Далі додають розчин крохмалю і титрують одержану суміш вказаним вище розчином йоду. Масу проби визначають по різниці між масою цілого яблука до аналізу і його масою без скибочки. Масу аскорбінової кислоти, що міститься у цілому яблуці, визначають за формулою:

$$m_{ак} = \frac{m_{я} \cdot V}{m_{пр}} \cdot 0,875, \quad (10.1)$$

де $m_{я}$ – маса цілого яблука, г; V – об'єм 0,125%-го розчину йоду, що пішов на титрування проби, мл; $m_{пр}$ – маса проби (здрібненої скибочки яблука), г; 0,875 – кількість аскорбінової кислоти, що відповідає 1 мл 0,125%-го розчину йоду.

Метод достатньо точний, оскільки інші органічні речовини, що містяться у фруктах і фруктових соках, реагують з йодом значно повільніше, ніж аскорбінова кислота.

10.3. Міні-експрес-лабораторії серії «Пчелка»

10.3.1. Комплектація і призначення лабораторії «Пчелка»

В установах державної служби України з надзвичайних ситуацій, що здійснюють контроль хімічної забрудненості об'єктів навколишнього середовища (повітря, води, ґрунту), продовольчої сировини і харчової продукції, застосовують санітарну експрес-лабораторію «Пчелка-Р» російського виробництва. До її складу входять набори індикаторних трубок й портативний пробовідбірник НП-3М (або АМ-5), набори колориметричних тест-систем, створених на основі індикаторних паперів, і устаткування для їх застосування. Зовнішній вигляд лабораторії «Пчелка-Р» наведено на рис.10.6

Лабораторія «Пчелка-Р» дозволяє визначати у воді, водних розчинах, сипучих матеріалах, овочах і фруктах такі показники, як pH , вміст сульфідів, нітратів, нітритів, іонів феруму, активного хлору та ін. Діапазон концентрацій вказаних вище компонентів, що можна визначати за допомогою експрес-лабораторії «Пчелка-Р», наведено в табл. 10.7.

Колориметричні тест-системи, що входять до комплекту лабораторії, є простими аналітичними засобами дослідження водних розчинів та рідких харчових продуктів. Тест-системи складаються з індикаторних смужок, шкали стандартних колірних зразків та інструкції по їх застосуванню. Принцип дії тест-систем базується на усмоктуванні смужками рідин, що містять компонент-забруднювач. Необхідну кількість рідини смужка усмоктує до свого насичення, після чого процес поглинання припиняється. Таким чином, забезпечується відтворюване дозування розчину на одиницю площі індикаторної смужки і стабільність її характеристик при мінімальній потребі розчину для аналізу. Компонент розчину, що опинився на просоченому відрізку індикаторної зони смужки, вступає у взаємодію з іммобілізованим на ній реагентом, утворюючи

характерну забарвлену сполуку. Виникаючий індикаційний ефект візуально спостерігається через прозору плівку або безпосередньо на відрізку смужки. Концентрацію у розчині досліджуваних компонентів визначають за кольором та інтенсивністю забарвлення індикаторної зони смужки.

Лабораторія випускається також у навчальному варіанті – «Пчелка-У». Істотною відмінністю комплекту лабораторії «Пчелка-У» є його комплектація портативними засобами експрес-контролю, які дозволяють розширити галузь застосування даного комплекту і здійснювати аналізи проб природної і питної води, подрібнених харчових продуктів під час навчальних демонстраційних дослідів у курсах таких дисциплін, як «Аналітична хімія», «Біохімія», «Харчова хімія» та ін. Відповідно лабораторія «Пчелка-У» може випускатися в декількох модифікаціях: «Пчелка-У/хим», «Пчелка-У/м», «Пчелка-У-почва».

До недоліків лабораторій серії «Пчелка-У» можна віднести порівняно вузький спектр її функціональних можливостей та недостатню наочність при проведенні експериментів, що утруднює застосування лабораторії під час професійних хімічних аналізів.



**Рисунок 10.6 – Портативна міні-експрес-лабораторії серії «Пчелка»:
а – «Пчелка-Р»; б – «Пчелка-У»**

Більшість аналізів, що здійснюються за допомогою експрес-лабораторії «Пчелка-Р», ґрунтуються на застосуванні тест-систем на гідрофільній тканинній або паперовій основі, яка містить в собі суху рецептуру. Основа і рецептура захищені прозорим полімерним покриттям. Габаритні розміри тест-систем становлять 100×75 мм, а маса – 25 г. Тест-системи здатні працювати при температурах від +5 до +35° С. Час аналізу звичайно не перевищує 3...5 хв. Зберігати тест-системи необхідно в сухому, прохолодному місці, не

допускаючи попадання на них світла. При зміні кольору країв індикаторної смужки під час зберігання їх необхідно обрізати перед проведенням аналізу.

Таблиця 10.7 – Показники тест-систем експрес-лабораторії «Пчелка-Р»

Найменування тест-системи	Показники	Діапазон контрольованих концентрацій, мг/л
«Нітрат-тест»	Вміст іонів NO_3^-	10...1000
«Нітрит-тест»	Вміст іонів NO_2^-	1,0...300
«Сульфід-тест»	Вміст суми H_2S , HS^- і S^{2-}	10...300
«Залізо загальне»	Вміст суми Fe^{2+} і Fe^{3+}	10...1000
«pH-тест»	Водневий показник	2,0...11
«Активний хлор»	Вміст активного хлору у вільному та зв'язаному видах	1,2...100

Аналіз в розчинах іонів, які наведені в табл. 10.7, здійснюють за такою методикою. Індикаторну смужку витягають з пакету, відрізають від неї робочу ділянку розміром $\sim 5 \times 5$ мм. Смужку, не знімаючи з неї полімерного покриття, опускають в досліджуваний розчин на 5...10 с. Виймають з розчину і через 3 хв визначають концентрацію іонів, порівнюючи колір ділянки зі зразками колірної шкали оцінки концентрації. За результат аналізу приймають значення концентрації, що відповідає найближчому за кольором зразку шкали (при проміжному забарвленні вказують відповідний інтервал концентрацій).

Нижче наведені характеристики деяких тест-систем, що входять до складу експрес-лабораторії «Пчелка-Р».

10.3.2. Виконання аналізів за допомогою тест-систем лабораторії «Пчелка»

Тест-система «Нітрат-тест»

Система «Нітрат-тест» призначена для визначення вмісту NO_3^- -іонів у:

- овочах, фруктах, зелених культурах (салаті, петрушці) за винятком часнику, цибулі і продуктів, що мають забарвлений сік, таких як буряк, морква;
- питній і природній воді, фруктових і плодово-ягідних соках;
- суспензіях і витяжках з пористих або сипучих харчових продуктів.

Тест-система дозволяє визначати концентрацію іонів NO_3^- у розчинах в діапазонах 0...10...50...200...1000 мг/л. Зовнішній вигляд тест-системи наведено на рис. 10.7.

При аналізі баштанних культур з плоду вирізають шматок (сегмент) шириною 6...8 см по окружності і глибиною приблизно на 1/3 від діаметра плода. Аналізу піддають тільки той сік, що виступає на поверхні шматка в середній частині плода.

При аналізі винограду ягоди відокремлюють від гілок, промивають водою, підсушують і розрізають, аналізуючи сік, що виступає в середній

частині ягід. У зелених культур відрізають їстівні частини, промивають їх водою і підсушують листи між шарами чистої тканини. Аналізу піддають краплю вичавленого соку. Капусту розрізають хрестоподібно уздовж вертикальної осі. Аналізу піддають сік, що виступає на зрізах листяних жил і листяних пластин. За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення (качани не аналізують). Картоплю і коренеплоди, томати, огірки, кабачки, яблука, груші промивають водою, обтирають насухо чистою тканиною і розрізають хрестоподібно уздовж ростової осі. Аналізу піддають сік, що виступив у середній частині коренеплоду. За необхідності проводять гомогенізацію зразка (ретельно перетирають шматочок масою до 10 г).



Рисунок 10.7 – Тест-система «Нітрат-тест»

Визначення вмісту нітрат-іонів здійснюють за стандартною методикою користування індикаторними паперами. Результат аналізу (концентрацію нітратів) одержують в мг/л, що для продуктів рослинного походження дорівнює їх вмісту в мг/кг. Під час тривалого зберігання тест-системи допускається поява слабо-рожевого забарвлення по краям індикаторної смужки.

У табл. 10.8 наведені значення ГДК нітрат-іонів у продуктах рослинного походження, які вирощені на відкритому ґрунті.

Таблиця 10.8 – ГДК вмісту нітратів у продуктах рослинного походження

Харчовий продукт	ГДК, мг/кг	Харчовий продукт	ГДК, мг/кг
Кавуни	250	Капуста білокачанна	900
Виноград	60	Огірки, томати	150
Дині	90	Перець солодкий	200
Зелені культури (салат, петрушка, кріп та ін.)	2000	Продукти дитячого харчування	50
Кабачки	400	Яблука, груші	60
Картопля	250	Питна вода	45

Тест-система «Нітрит-тест»

Тест-система «Нітрит-тест» призначена для експрес-аналізу вмісту нітрит-іонів у питній і природній воді, стічних і технологічних водах, сипучих матеріалах і суспензіях, у тому числі в харчових. Тест-система дозволяє визначати концентрацію іонів NO_2^- у діапазоні 0...1...3...30...300 мг/л. Зовнішній вигляд тест-системи «Нітрит-тест» наведено на рис. 10.8. Аналіз здійснюють за стандартною методикою користування індикаторними паперами, яку наведено вище. Треба мати на увазі, що ГДК нітрит-іонів у питній воді становить 3,0 мг/л.



Рисунок 10.8 – Тест-система «Нітрит-тест»

Тест-система «Сульфід-тест»

Тест-система «Сульфід-тест» застосовується для експрес-визначення сумарного вмісту сульфід- та гідросульфід-іонів, а також вільного сірководню під час контролю природних, стічних, технологічних та інших вод. Зовнішній вигляд тест-системи «Сульфід-тест» наведено на рис. 10.9. Особливо корисна така тест-система при контролі залпових викидів забруднень, при аварійних ситуаціях, визначенні складу сипучих матеріалів (грунту, солей невідомого походження), суспензій та інших об'єктів на наявність в них сульфідів. Тест-система дозволяє визначати концентрацію сульфідів у діапазоні 0...10...30...100...300 мг/л.

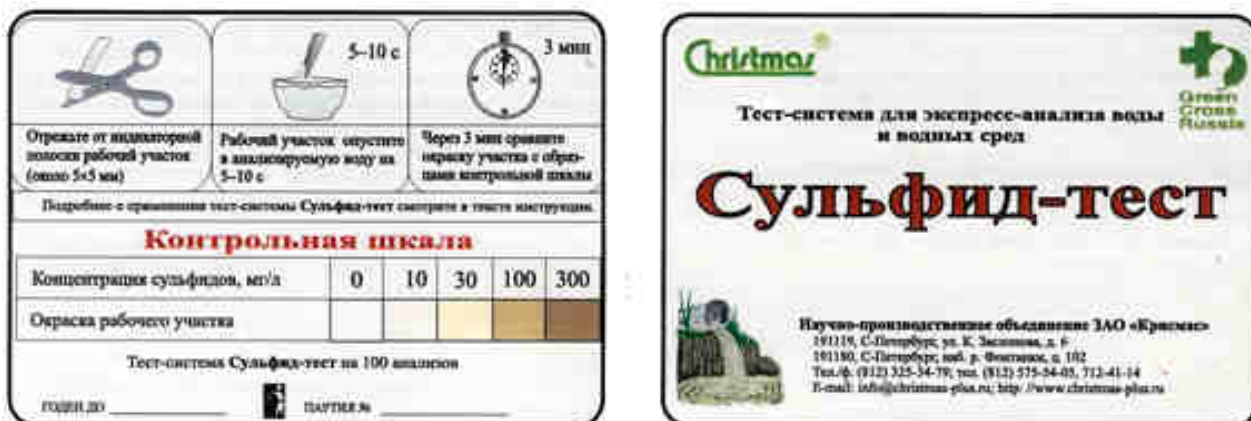


Рисунок 10.9 – Тест-система «Сульфід-тест»

Визначення вмісту сульфід-іонів здійснюють за стандартною методикою, яку наведено вище. Приблизний вміст в розчині сульфідів в різних формах можна визначити за допомоги табл. 10.9, попередньо вимірявши величину pH аналізованої проби води за температури 25° С.

Таблиця 10.9 – Вміст в розчинах сульфідів у різних формах

pH	Вміст, мас. %			pH	Вміст, мас. %		
	H ₂ S	HS ⁻	S ²⁻		H ₂ S	HS ⁻	S ²⁻
5,5	96	4	–	9,0	2	98	–
6,0	91	9	–	9,5	1	99	–
6,5	77	23	–	10,0	–	100	–
7,0	49	51	–	11,0	–	99	1
7,5	23	77	–	12,0	–	51	9
8,0	49	51	–	12,5	–	76	24
8,5	4	96	–	13,0	–	50	50

Дані у табл. 10.9 наведені, виходячи з величин констант дисоціації H₂S і HS⁻ при іонній силі розчину – 0,025, яка відповідає вмісту солей ~1 г/л.

Тест-система «Залізо загальне»

Тест-система «Залізо загальне» призначена для експрес-визначення сумарного вмісту іонів Fe²⁺ і Fe³⁺ у водному середовищі. Дана тест-система дозволяє визначати концентрацію іонів у питній воді і водних розчинах в діапазонах, мг/л: 0...20...50...400...1000. Зовнішній вигляд тест-системи «Залізо загальне» наведено на рис. 10.10.

Аналіз здійснюють за стандартною методикою, яку наведено вище. За необхідності контролювати більш низькі концентрації сполук феруму(II) допускається упарювання розчинів (витяжок) до внесення до них реактиву тест-системи з наступним перерахуванням значень концентрацій обернено пропорційно ступеню упарювання.

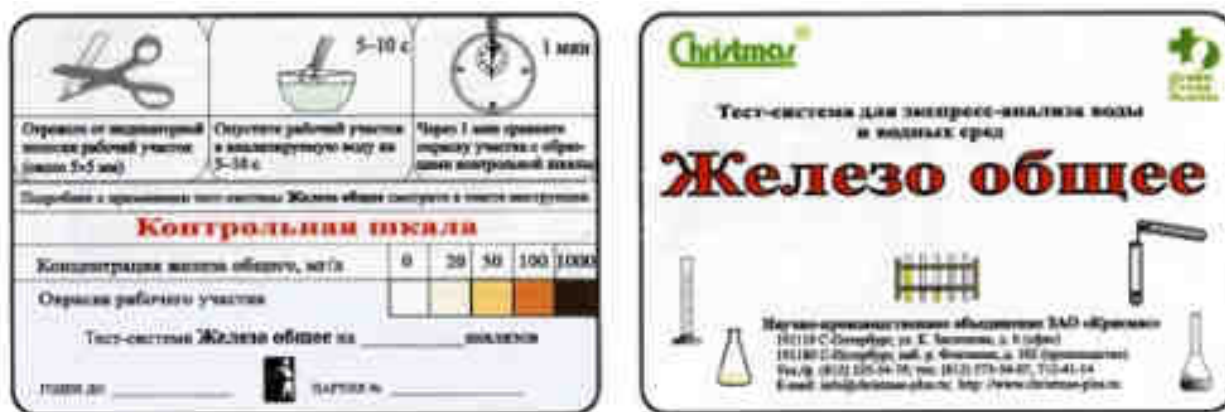


Рисунок 10.10 – Тест-система «Залізо загальне»

Тест-система «рН-тест»

Тест-система «рН» призначена для експрес-тестування рівня рН питної і природної води, водних розчинів, соків, а також сипучих матеріалів по їх водним витяжкам. Аналіз здійснюють за методикою, яку наведено вище. Дана тест-система дозволяє вимірювати значення одиниць рН у діапазонах: 2...3...4...5...6...7...8...9...10...11. За результат аналізу приймають значення рН, що відповідає найближчому за кольором зразку шкали (при проміжному забарвленні вказують відповідний інтервал концентрацій). Зовнішній вигляд тест-системи «рН» наведено на рис. 10.11.

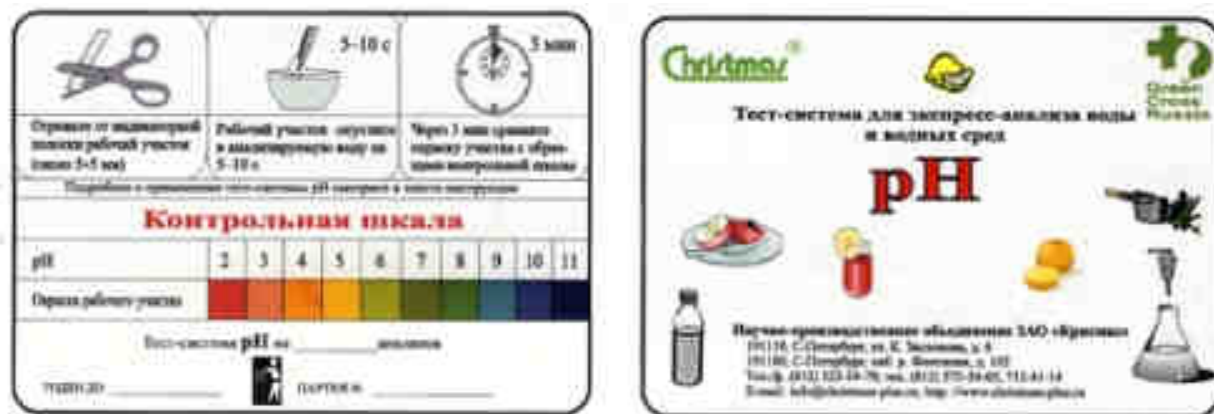


Рисунок 10.11 – Тест-система «рН»

Аналіз сипучих матеріалів здійснюють за такою методикою. Досліджуваний зразок поміщають в колбу і додають дистильовану воду у співвідношенні 1:5 (зразок масою 10 г заливають 50 мл води). Розчин витримують у воді протягом 3...5 хвилин, періодично перемішуючи. Значення рН одержаної витяжки встановлюють за допомогою тест-системи «рН» по методиці, яка наведена вище.

Якщо під час аналізу природної води значення рН будуть менше, ніж 6,5 або більше ніж 9, то екологічна обстановка в даному місті вкрай несприятлива і необхідно негайно з'ясувати джерело забруднення.

Допустимі значення рН природної і питної води, а також різних соків наведені в табл. 10.10.

Таблиця 10.10 – Значення рН води та деяких фруктових і овочевих соків

Об'єкт	Значення рН	Об'єкт	Значення рН
Вода питна і природна	6,5...9	Грушевий сік	4...5
Вода мінеральна	6...10	Капустяний сік	6...7
Ґрунтова витяжка	4...8	Томатний сік	5...6
Маринад (3%-ний)	3...4	Сік ревеню	4...5
Сік агрусу, грейпфруту, щавлю	3...4	Сливовий сік	5...6
Виноградний та лимонний соки	3...5	Яблучний сік	4...5

Тест-система «Активный хлор»

Тест-система призначена для експрес-визначення концентрацій активного залишкового хлору у вільній та зв'язаній формах (сумарного вмісту вільного хлору, гіпохлоридної кислоти та її солей, хлорамінів) при відстеженні якості питної води після її дезінфекції хлором та аналізах водних витяжок з дисперсних систем (пористих або сипучих матеріалів). Тест-система дозволяє визначати концентрацію хлору в діапазоні 1,2...5...10...30...100 мг/л. Зовнішній вигляд тест-системи наведено на рис. 10.12.



Рисунок 10.12 – Тест-система «Активный хлор»

Аналіз здійснюють за такою методикою. Індикаторну смужку витягають з пакету, відрізають від неї робочу ділянку розміром близько 1×1 см. Частину смужки, що залишилася, поміщають назад у пакет. Краплю аналізованої проби наносять на робочу ділянку, як це показано на рис. 10.4, до утворення рівномірно змоченої плями. Відразу ж визначають концентрацію активного хлору, порівнюючи колір смужки в місці нанесення краплі (у зоні найбільш інтенсивного забарвлення) зі зразками на контрольній колірній шкалі для напівкількісної оцінки концентрації аналізованого компонента. За результат аналізу приймають значення концентрації, що відповідає найближчому за кольором зразку шкали (при проміжному забарвленні вказують відповідний інтервал концентрацій).

10.4. Портативна експрес-лабораторія «ЭЛИОС-01»

За призначенням, комплектацією і технічними характеристиками портативна експрес-лабораторія «ЭЛИОС-01» є еквівалентом міні-експрес-лабораторії «Пчелка-Р». Лабораторія «ЭЛИОС-01» комплектується наборами тест-засобів, призначених для дослідження та визначення забруднюючих або токсичних речовин під час експрес-контролю повітряного і водного середовища, а також зразків харчової продукції при їх комплексному обстеженні. Експрес-лабораторія «ЭЛИОС-01» може бути використана для санітарно-гігієнічного й екологічного контролю різними службами: МНС, санітарно-епідеміологічними, охорони праці тощо.

Зовнішній вигляд лабораторії «ЭЛИОС-01» наведено на рис. 10.13. Лабораторія відрізняється дуже високою мобільністю: усі необхідні реактиви,

матеріали і аксесуари зручно розміщені і надійно закріплені в твердому переносному контейнері-сумці.



Рисунок 10.13 – Універсальна портативна експрес-лабораторія «ЭЛИОС-01»

Контроль повітряного простору здійснюється за допомогою пробовідбірною пристрою «Аспиратор АМ-5» та індикаторних трубок ИТ-ИК/ВП, які дозволяють визначати наявність у приміщеннях аміаку, ацетону, сірководню, хлору, толуолу, бензолу, сульфур(IV) оксиду, оксидів нітрогену і карбону. Лабораторія «ЭЛИОС-01» дозволяє здійснювати аналізи природної і питної бутильованої води, соків, овочів і фруктів за допомогою тест-систем «Активний хлор», «Залізо», «Нітрат», «Нітрит», «Сульфід», «рН».

Комплект лабораторії дозволяє здійснити по 100 визначень. Час визначення – 3 хвилини. Габаритні розміри – 350×300×140 мм. Маса ~3,5 кг.

10.5. Портативні лабораторії серії LZV

10.5.1. Комплектація і призначення лабораторії серії LZV

Портативні лабораторії «LZV 729», «LZV 735», «LZV 965» та «LZV 966 DREL» виробництва фірми Nach-Lange (Німеччина) призначені для аналізу води різного призначення – природної, питної, мінеральної, технологічної тощо. За комплектацією всі вони являють собою компактний набір сучасних приладів, обладнання, реактивів і посуду для експрес-контролю параметрів води. Розміщається весь комплект у двох кейсах, що дуже зручно як для роботи в умовах стаціонарної лабораторії, так і при польових вимірюваннях. Зовнішній вигляд мобільної лабораторії «LZV 735» наведено на рис. 10.14.

Основою комплекту є портативні спектрофотометри DR2800 або DR/1900 HACH. До складу лабораторії входить також акумулятор, набір кювет і цифровий титратор. Додатково лабораторія може комплектуватися переносними приладами для досліджень фізико-хімічних властивостей водних розчинів: рН-метром, кондуктометром, оксиметром (HQ30D або HQ 40D), мутномером (2100Q IS) та ін.

За допомоги лабораторії LZV титриметричним методом визначається низка показників якості води, а саме лужність або кислотність розчинів, загальна твердість зразків води, вміст в них хлоридів; у той же час фотометричними методами, можна визначити гідрохімічні показники, які наведені у табл. 10.11. Усі методики експрес-аналізів заздалегідь запрограмовані в комплектних спектрофотометрах, а застосування готових дозованих реактивів дає можливість скоротити час проведення аналізів до мінімуму і практично виключає появу помилок.

Таблиця 10.11 – Показники, що визначаються портативними лабораторіями «LZV 735» та «LZV 729»

Показник	Діапазон визначення	Метод	LZV 735	LZV 729
pH	4...9	тест-смужка	+	+
Вміст іонів амонію	0,01...0,50 мг/л N	фотометричний	+	+
Вміст бромід-іони	0,05...4,50 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст іонів феруму	0,02...3,00 мг/л	фотометричний	+	+
Твердість загальна	0,01...4 г/л CaCO ₃	титриметричний	+	+
Вміст йодид-іонів	0,07...7,00 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст іонів кальцію	0,01...4,0 г/л	титриметричний	+	+
Вміст іонів мангану	0,2...20,0 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст іонів купруму	0,04...5,0 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст молібдат-іонів	0,0...50,00 мг/л	фотометричний	+	–
Вміст нітрат-іонів	0,3...30,0 мг/л N	фотометричний	+	+
Вміст нітрит-іонів	2...250 мг/л NO ₂	фотометричний	–	+
Вміст сульфат-іонів	2...70 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст сульфід-іонів	4...400 мг/л	титриметричний	+	–
Вміст сульфід-іонів	5...800 мкг/л	титриметричний	–	+
Вміст фосфат-іонів	0,02...2,5 мг/л P	фотометричний	+	+
Загальний вміст Фосфору	0,02...2,5 мг/л P	фотометричний	–	+
Загальний вміст Хлору	0,02...2,0 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст Хлору вільного	0,02...2,0 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст хлорид-іонів	0,01...10,0 г/л	титриметричний	+	+
Вміст хрому(VI)	0,01...0,70 мг/л	фотометричний	+	+
Вміст поглиначів кисню	3...450 мг/л	титриметричний	–	+
Лужність	0,01...4,0 г/л	титриметричний	+	+

Лабораторія дозволяє здійснити по 100 тест-визначень для всіх вказаних вище видів аналізів. До наведених методик включені також розділи, в яких описані техніка підготовки необхідних реактивів і встановлення калібрувальних характеристик. Треба мати на увазі, що при застосуванні експрес-лабораторії «LZV» користуються заздалегідь приготованими розчинами реактивів, які входять до її комплектації, а калібрувальні характеристики занесені до пам'яті приладів.



Рисунок 10.14 – Портативна лабораторія «LZV 735»

10.5.2. Титриметричний метод визначення хлорид- та сульфід-іонів

Визначення хлорид-іонів

Даний титриметричний метод є стандартизованим методом визначення вмісту хлоридів у питній воді. Аналіз ґрунтується на осадженні хлорид-іонів у нейтральному або слабко-лужному середовищі аргентум нітратом за присутності калій хромату в якості індикатора. Після осадження аргентум хлориду утворюється аргентум хромат, при цьому жовте забарвлення розчину переходить у помаранчеве. Точність визначення сягає 1 мг/л при вмісті хлорид-іонів вище 100 мг/л.

Приготування необхідних реактивів. Приготування титрованого розчину AgNO_3 . Наважку аргентум нітрату марки «ч.д.а.» масою 2,40 г кількісно переносять в мірну колбу ємністю 1 л, розчиняють в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою: 1 мл цього розчину еквівалентний 0,5 мг Cl^- . Розчин зберігають у склянці з темного скла.

Приготування 10%-го розчину аргентум нітрату. Наважку AgNO_3 масою 10 г розчиняють в 90 мл дистильованої води і додають 1–2 краплі HNO_3 .

Приготування титрованого розчину натрій хлориду. Наважку висушеного NaCl марки «х.ч.» масою 0,8245 г розчиняють в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою: 1 мл цього розчину містить 0,5 мг іонів Cl^- .

Приготування алюміній гідроксиду. Наважку алюмокалієвих галунів $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ масою 125 г розчиняють в 1 л дистильованої води. Розчин нагрівають до 60°C і до нього порціями при перемішуванні додають 55 мл концентрованого розчину аміаку. Після відстоювання осад переносять у стакан і промивають дистильованою водою до зникнення якісної реакції на хлориди.

Визначення поправочного коефіцієнта до розчину аргентум нітрату. У конічну колбу піпеткою вносять 10 мл розчину натрій хлориду і 90 мл дистильованої води, додають 1 мл 5%-го розчину K_2CrO_4 і титрують розчином AgNO_3 до переходу лимонно-жовтого забарвлення каламутного розчину в помаранчеве, яке не зникає протягом 15...20 с. Отриманий результат вважають приблизним. Тому до проби після титрування додають 1–2 краплі (не більше) розчину натрій хлориду до одержання жовтого забарвлення.

Одержана проба буде контрольною при повторному, більш точному визначенні. Для цього відбирають нову порцію розчину NaCl , яку титрують розчином аргентум нітрату до одержання незначної різниці відтінків слабко-помаранчевого кольору у розчині, що титрують, і жовтого кольору контрольної проби. Поправочний коефіцієнт обчислюють за формулою: $K = 10/V$, де V – об'єм аргентум нітрату, що пішов на титрування, мл.

Проведення аналізу. У випадках коли концентрація хлоридів у воді не перевищує 100 мг/л для аналізу відбирають пробу об'ємом 100 мл. Значення pH проби повинні знаходитися в діапазоні 6...10. Каламутну воду попередньо фільтрують через беззольний фільтр, промитий гарячою дистильованою водою. Якщо вода має кольоровість вище 30, то до проби додають 3 мл суспензії алюміній гідроксиду і суміш струшують до знебарвлення рідини. Після чого пробу фільтрують через беззольний фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. Точно відміряний об'єм води вносять у дві конічні колби й додають в кожную по 1 мл розчину калій хромату. Одну пробу титрують розчином аргентум нітрату до появи слабого помаранчевого відтінку, другу пробу використовують як контрольну. При значному вмісті хлоридів у воді утворюється осад AgCl , який заважає визначенню. У таких випадках до першої проби після титрування доливають 2–3 краплі титрованого розчину NaCl до зникнення помаранчевого відтінку, потім титрують другу пробу, користуючись першою, як контрольною.

Визначенню заважають фосфати при концентраціях, які перевищують 25 мг/л та іони феруму при концентраціях більше 10 мг/л. Броміди і йодиди при їх допустимому вмісті у водопровідній воді визначенню не заважають.

Вміст хлорид-іонів, X мг/л, розраховують за формулою:

$$X = \frac{1000 \cdot v \cdot K \cdot g}{V}, \quad (10.3)$$

де v – об'єм розчину аргентум нітрату, що пішов на титрування, мл; K – поправочний коефіцієнт до титру розчину аргентум нітрату; g – кількість хлорид-іонів, яка відповідає 1 мл розчину аргентум нітрату, мг; V – об'єм проби, узятий для аналізу, мл.

Розбіжності між результатами паралельних визначень при вмісті іонів Cl^- в діапазоні концентрації 20...200 мг/л не повинні перевищувати – 2 мг/л.

Визначення сульфат-іонів

Метод ґрунтується на окисненні сульфідів до сульфатів розчином йоду. Кількість йоду, необхідну для окиснення, знаходять по різниці між доданою кількістю розчину йоду та тією, що залишилася і визначена шляхом її титрування тіосульфатом. Прямому визначенню заважають органічні речовини, що взаємодіють з йодом, а також сірководень, нітрити, іони Fe(II) . Пряме визначення сульфідів можливо, якщо вода прозора, не забарвлена, не забруднена великою кількістю органічних сполук, а концентрація сульфідів в ній перевищує 0,5 мг/л. Діапазон визначуваних концентрацій іонів SO_3^{2-} становить 0,5...50 мг/л.

До складу набору для визначення SO_3^{2-} , що міститься в лабораторії «LZV», входять:

- стандартний розчин натрій тіосульфату в склянці об'ємом 0,5 л, що містить 0,2 г-екв/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, призначений для приготування робочих розчинів;
- стандартний розчин йоду, що містить 0,5 г-екв/л I_2 , призначений для приготування робочих розчинів, 5 упаковок по 40 мл;
- ортофосфатна кислота, 350 мл;
- крохмаль водорозчинний, індикатор, 5 упаковок по 2,5 г;
- розчин натрій гідроксиду в гліцерині для консервації проб, 1 л.

Приготування необхідних реактивів. При готуванні робочого розчину йоду вміст однієї упаковки переносять у мірну колбу ємністю 1 л, об'єм розчину доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Час операції – 15 хв.

Для приготування робочого розчину натрій тіосульфату із склянки мірним циліндром відбирають 50 мл стандартного розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, переносять його у мірну колбу ємністю 1 л, доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою і перемішують. Час операції – 15 хв.

Для готування розчину крохмалю вміст однієї упаковки вносять в мірну колбу ємністю 250 мл, додають 100 мл дистильованої води. Колбу кип'ятять на водяній бані ~10 хв до одержання прозорого розчину. Розчин охолоджують і доводять об'єм до мітки дистильованою водою. Час операції – 20 хв.

Для приготування розчину фосфатної кислоти вміст упаковки необхідно розбавити дистильованою водою до 1000 мл. Час операції – 10 хв.

Виконання аналізу. На дно склянки об'ємом 250 мл піпеткою вносять 5 мл робочого розчину йоду і додають піпеткою 100 мл досліджуваної води. Іншою піпеткою до проби додають 3 мл розчину фосфатної кислоти. Склянку щільно закривають, а її вміст перемішують. Склянку витримують в темряві протягом 5 хв і титрують надлишок йоду розчином тіосульфату до появи ясно-жовтого забарвлення. Після чого у склянку додають крохмаль і титрують до знебарвлення розчину.

Одночасно знаходять об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що пішов на холостий дослід з дистильованою водою, який проводять з аналогічним об'ємом розчину йоду.

Вміст натрій сульфїту в мг/л розраховують по формулі:

$$X_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{638 \cdot (a - b)}{V}, \quad (10.4)$$

де a – об'єм титрованого розчину тіосульфату, витраченого при холостому визначенні, мл; b – об'єм титрованого розчину тіосульфату, витраченого при титруванні проби, мл; V – об'єм води, узятий для аналізу, мл.

Якщо об'єм аналізованої води становить 100 мл, то при перерахуванні концентрації натрій сульфїту на вміст сульфїт-іонів отриману під час аналізу величину $X_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ слід поділити на коефіцієнт 1,575. Тобто $X_{\text{SO}_3} = 4,05 \cdot (a - b)$.

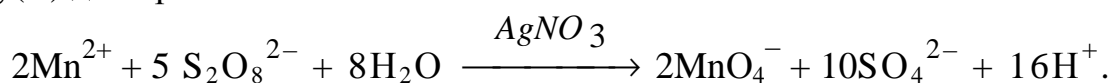
Результати аналізу виражають в міліграмах на 1 л води. Точність визначення дорівнює $\pm 0,1$ мг Na_2SO_3 в 1 л води.

10.5.3. Фотоколориметричні методи визначення іонів у питній воді

Визначення іонів мангану

Сполуки Мангану виносяться у природні водоймища зі стічними водами металургійних і хімічних підприємств. У природній і питній воді ГДК іонів мангану становить 0,1 мг/л. Концентрації супутніх іонів при цьому складають значно більшу частину загальної мінералізації природної води, яка навіть у джерельній воді нерідко перевищує 1 г/л. Тому під час визначення іонів мангану доводиться стикатися з проблемою визначення дуже малих кількостей іонів мангану за присутності значної кількості сульфатів, фосфатів, хлоридів, фторидів, а також катіонів, що визначають загальну твердість води.

Даний метод призначений для фотоколориметричного визначення вмісту іонів мангану(II) у питній воді. Метод ґрунтується на окисненні сполук мангану(II) до перманганат-іонів:



Окиснення відбувається у кислому середовищі амоній персульфатом за присутності іонів аргентуму у якості каталізатору. При цьому розчин набуває рожевого забарвлення. Чутливість методу становить 10 мкг/л при об'ємі досліджуваної води – 500 мл. У тих випадках коли аналіз не можна здійснити «on site» проби консервують, додаючи до 1 л проби 5 мл концентрованої HNO_3 .

Приготування необхідних реактивів. Для приготування розчину калій перманганату у мірну колбу ємністю 100 мл вносять 9 мл розчину KMnO_4 з молярною концентрацією еквіваленту 0,01 моль/л. Даний розчин буде містити 0,01 мг/мл мангану.

Під час приготування стандартного розчину манган(II) сульфату наважку MnSO_4 масою 0,2748 г, попередньо прожарену при температурі 500°C , розчиняють у 10 мл розбавленої (1:4) гарячої сульфатної кислоти. Кількісно

переносять у мірну колбу на 1 л і доводять об'єм дистильованою водою до мітки: 1 мл цього розчину містить 0,1 мг іонів Mn^{2+} . Робочі розчини $MnSO_4$ готують розведенням стандартного розчину у співвідношенні 1:10.

Для приготування 10%-го розчину магній сульфату застосовують кристалогідрат – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «ч.д.а.», який не повинен містити домішок мангану.

Виконання аналізу. До проби досліджуваної ї води об'ємом 500 мл, яку не піддавали консервації, додають 5 мл 4%-го розчину натрій гідроксиду і після перемішування – 5 мл 10%-го розчину магній сульфату. Розчин залишають у спокої, доки не випаде осад магній(II) гідроксиду.

Якщо вода була підкислена при відборі проби, то перед визначенням мангану кислоту нейтралізують 4%-м розчином $NaOH$, значення pH при цьому контролюють фенолфталеїном. Кількість витраченого луку додають у досліджувану пробу води перед початком визначення. Після чого здійснюють паралельне осадження гідроксидів магнію і мангану, як це було описано вище.

Після відстоювання більшу частину розчину над осадом зливають сифоном, а залишок фільтрують через паперовий фільтр. Осад розчиняють на фільтрі в 10 мл 20%-го розчину ортофосфатної кислоти, збираючи фільтрат у мірну колбу ємністю 50 мл. Фільтр промивають двічі, так щоб загальний об'єм фільтрату і промивних вод становив ~35 мл. Якщо досліджувана проба води містить значну кількість хлорид-іонів, то осад $Mg(OH)_2$ двічі промивають дистильованою водою і тільки потім розчиняють у фосфатній кислоті.

Далі у колбу додають 10 мл 1%-го розчину аргентум нітрату і перемішують. Якщо після додання $AgNO_3$ у розчині з'являється білий осад або каламуть внаслідок утворення аргентум хлориду, то колбу з розчином струшують, доки осад не збереться у грудки і розчин не освітлиться. Після цього розчин фільтрують через сухий фільтр в іншу мірну колбу, осад двічі промивають невеликою кількістю дистильованою водою і відкидають.

Далі до фільтрату додають ~0,3 г амоній персульфату і витримують у киплячій водяній бані протягом 5 хв. Після охолодження доводять об'єм до мітки дистильованою водою і визначають оптичну густину при довжині хвилі 530 нм у кюветах з товщиною робочого шару 20...50 мм.

Визначення калібрувальної характеристики. У мірні колби ємністю 50 мл відбирають 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл робочого розчину $MnSO_4$, 1 мл якого містить 0,01 мг іонів Mn^{2+} . У кожну колбу додають 10 мл 20%-го розчину ортофосфатної кислоти, 10 мл 1%-го розчину аргентум нітрату і ~0,3 г амоній персульфату. У колби додають дистильовану воду до об'єму 40 мл і тримають у киплячій водяній бані протягом 10 хв. Після охолодження доводять об'єм до мітки дистильованою водою і перемішують. Одержують стандартну шкалу розчинів, що містять відповідно 0,0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08 і 0,10 мг іонів Mn^{2+} . Шкала стабільна протягом доби, але її можна відновити. Для цього в кожну колбу додають ~0,2 г амоній персульфату, після чого колби витримують у киплячій водяній бані 10 хв.

Стандартну шкалу розчинів можна готувати із стандартного розчину калій перманганату. Для цього у мірні колби ємністю 50 мл відбирають ті ж самі кількості розчину KMnO_4 і доводять об'єм до мітки дистильованою водою.

Оптичну густину стандартних розчинів вимірюють при довжині хвилі 530 нм, застосовуючи зелений світлофільтр, у кюветах з товщиною робочого шару 20...50 мм. За одержаними значеннями розраховують калібрувальну характеристику або будують калібрувальний графік.

Вміст мангану у воді в мг/л обчислюють за формулою:

$$X_{Mn} = \frac{1000 \cdot a}{V}, \quad (10.2)$$

де a – вміст манган-іонів у пробі, визначений по калібрувальній характеристиці або по графіку, мг/л; V – об'єм води, узятий на аналіз, мл.

Визначення сульфат-іонів

Сульфат-іони присутні практично у всіх природних водах, де відносяться до найпоширеніших аніонів. Вони попадають у воду при розчиненні осадових порід, а також у результаті окиснення сірководню, що міститься в промислових стічних водах. Присутність великої кількості сульфатів у воді небажано тому що, вони порушують діяльність шлунково-кишкового тракту, а такі солі, як CaSO_4 і MgSO_4 збільшують твердість води й погіршують її органолептичні властивості – вода набуває гірко-присмаку. Вміст сульфат-іонів у питній воді не повинен перевищувати 500 мг/л.

Якісне визначення сульфатів-іонів засноване на реакції осадження іонів SO_4^{2-} розчином барій хлориду з утворенням барій сульфату. Здавна BaSO_4 використовують як вагову форму при гравіметричному визначенні сульфатів. На виділенні з розчинів осаду BaSO_4 засновані методи кондуктометричного й потенціометричного титрування, а також комплексометричного визначення іонів SO_4^{2-} з органічними металоіндикаторами. Існують також методики нефелометричного й фотометричного визначення вмісту сульфатів у питній і природній воді.

Даний метод визначення вмісту сульфат-іонів у воді ґрунтується на реакції їх осадження барій хлоридом: $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$. При певних концентраціях сульфатів у розчинах утворюється біла каламуть. Оптичну густину таких розчинів вимірюють при довжині хвилі 400 нм.

Виконання аналізу. У мірну колбу ємністю 50 мл вносять 5 мл аналізованої води, додають у колбу 0,5 мл 30%-ного розчину HCl і 5 мл 10%-го розчину BaCl_2 . Розчин доводять до мітки дистильованою водою і через 10 хв вимірюють значення його оптичної густини при довжині хвилі 400 нм у кюветах з робочою товщиною шару – 10 мм. За значеннями оптичної густини калібрувальної характеристики (або по калібрувальному) графіку знаходять концентрацію сульфат-іонів у пробі в мг/л. Після чого розраховують вміст сульфат-іонів в досліджуваній пробі води з урахуванням її розведення.

Одночасно з проведенням аналізу із стандартного розчину калій сульфату, що містить 1,776 г/л K_2SO_4 , готують еталонні зразки для калібрувальної характеристики. Для цього у мірні колби ємністю 50 мл наливають відповідно 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 і 10 мл робочого розчину K_2SO_4 , що містить 0,1 г/л сульфат-іонів. До розчину додають 0,5 мл HCl і 5 мл розчину $BaCl_2$ і доводять до мітки дистильованою водою. Концентрація сульфат-іонів у колбах буде дорівнювати відповідно 2; 4; 6; 10; 14 і 20 мг/л. Через 10 хв вимірюють значення оптичної густини приготованих розчинів. Після чого визначають калібрувальну характеристику, що показує залежності оптичної густини каламутних розчинів від вмісту в них сульфат-іонів. В деяких випадках будують відповідний калібрувальний графік.

Визначення бромід-іонів

Даний метод призначений для кількісного визначення вмісту бромід-іонів у питній воді централізованих систем питного водопостачання і воді, розфасованій в ємності. Метод стандартизований і застосовується санітарними лабораторіями промислових підприємств та НДІ, що працюють в галузі гігієни навколишнього середовища, а також організаціями, що здійснюють аналітичний контроль якості питної води і харчових продуктів.

У природних водах вміст бромід-іонів коливається в широкому діапазоні концентрацій від мкг (у гірських джерелах) до г на літр води (у сольових підземних озерах). У процесах знезаражування води озоном або хлором іон Br^- може трансформуватися в окиснені форми – BrO^- і BrO_3^- . Окиснені форми бромю здатні реагувати з органічними компонентами, що містяться у воді, з утворенням бромформу, бромдихлорметану, бромфенолів та ін. Усі вказані форми трансформації бромю, як органічні, так і неорганічні, проявляють канцерогенну дію й відносяться до II-го класу небезпеки. ГДК бромід-іонів у воді питного водопостачання становить 0,2 мг/л, а у воді вищої категорії, що фасують у ємності – 0,1 мг/л.

Майже всі харчові продукти містять бром, що попадає туди із ґрунту, або спеціально вноситься як консервант (бромоцтова кислота) або фумігант (метилбромід, етилендибромід, 1-дибром-3-хлорпропан). Деякі з цих речовин нестійкі й легко відщеплюють бром під час гідролізу у вигляді бромід-іону. Під час аналізів харчових продуктів завжди прагнуть установити сумарний вміст цього галогену, а також визначити масові частки неорганічного бромю і бромю, що входить до складу органічних речовин. Якщо основним джерелом бромю у продуктах є нестійкі фуміганти, то його загальний вміст оцінюють, не роблячи при цьому великої помилки, за вмістом бромід-іонів.

Метод ґрунтується на окисненні бромід-іонів калій хроматом у кислому середовищі до вільного бромю і утворенні рожевого бромпохідного розаніліну при взаємодії бромю з фуксинсульфатною кислотою. Метод дозволяє визначати бромід-іони в пробах у діапазоні 0,05...0,1 мг.

Приготування розчину фуксину. Наважку основного фуксину масою 0,1 г зважують с погрішністю не більше 0,01 г, розчиняють її в 100 мл

гарячої дистильованої води. До 10 мл одержаного розчину доливають 100 мл сульфатної кислоти, розведеної водою у об'ємному співвідношенні 1:20. Розчин зберігають у склянці з темного скла з притертою пробкою.

Виконання аналізу. У пробірку з притертою пробкою ємністю 20 мл відмірюють від 1 до 10 мл аналізованої води з таким розрахунком, щоб в ній містилося від 0,05 до 0,1 мг бромід-іонів, і доводять об'єм проби дистильованою водою до 10 мл. До проби додають 0,5 мл концентрованої хлоридної кислоти, 0,5 мл 10%-го розчину калій хромату і 2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Розчин перемішують, поміщають у водяну баню й витримують при температурі 10...15° С протягом 30 хв. Додають 1 мл розчину фуксину в сульфатній кислоті, 2 мл хлороформу, після чого суміш енергійно струшують протягом 1 хв.

Одночасно готують зразки еталонних розчинів. Для цього у пробірки з притертими пробками наливають відповідно: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 і 10 мл робочого стандартного розчину калій броміду, що містить 1 мг/мл бромід-іонів, і доливають дистильованою водою до 10 мл. Еталонні розчини обробляють за тією ж методикою, що й аналізовану воду.

При візуальному визначенні після відстоювання порівнюють інтенсивність кольору шару хлороформу в аналізованій пробі з інтенсивністю кольору хлороформу в еталонних зразках. При фотоколориметричному визначенні вмісту бромід-іонів вимірюють оптичну густину видаленого з проби шару хлороформу при довжині хвилі 580 нм. Далі за встановленою калібрувальною характеристикою визначають вміст іонів Br^- у пробі і розраховують їх вміст з урахуванням розведення води.

Визначенню заважає сірководень, тому його зв'язують добавляючи до проби води 0,3...0,5 г кадмій ацетату. Осад, що випадає при цьому, відфільтровують, а фільтрат використовують для визначення бромід-іонів.

Вміст бромід-іонів в мг/л обчислюють за формулою:

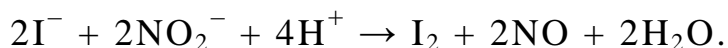
$$X_{Br^-} = \frac{a \cdot V_2}{V_1}, \quad (10.5)$$

де a – вміст бромід-іонів у пробі, визначений по калібрувальному графіку, мг/л; V_1 – об'єм води, узятий на аналіз, мл; V_2 – об'єм проби, що піддавали колориметричному визначенню, мл.

Визначення йодид-іонів

Йод широко поширений у природі елемент: у незначних кількостях він знаходиться в морській воді, земній корі, рослинних і тваринних організмах. У природних водах йод міститься переважно у вигляді йодидів. Йод відноситься до біогенних елементів, необхідних для нормального функціонування організму людини, однак у підвищених концентраціях він становить небезпеку для здоров'я. У природних водах і воді систем питного водопостачання вміст йоду може коливатися в межах від 0,005 до 1 мг/л. У зв'язку із цим особливу актуальність набуває контроль йоду у воді на рівні гігієнічного нормативу.

Даний метод призначений для визначення в мінеральних водах йодид-іонів при їх вмісті до 5 мг/л. Визначення ґрунтується на взаємодії йодид-іонів з натрій нітритом у кислому середовищі:



Йод, що утворюється під час реакції, екстрагують органічним розчинником і визначають його концентрацію фотометричним методом. Метод швидкий і простий у виконанні, доступний для проведення масових аналізів.

Виконання аналізу. У ділильну лійку ємністю 200 мл поміщають 100 мл аналізованої проби води, додають 2 мл сульфатної кислоти, приготовленої в об'ємному співвідношенні з водою (1:1), і декілька кристалів натрій нітриту. Вміст лійки перемішують, через 3 хв у лійку наливають 2 мл хлороформу (або тетрахлорметану) і вміст знову інтенсивно збовтують. Після розшарування рідини витяжку на основі хлороформу зливають в пробірку з притертою пробкою і знову екстрагують додаючи 2 мл хлороформу. Екстракцію повторюють доки витяжка не стане безбарвною. Загальний об'єм всіх витяжок доводять до 10 мл.

Після поділу шарів розчин йоду в хлороформі зливають у пробірку з притертою пробкою для аналізу, а верхній водний шар відкидають. Одночасно готують холостий розчин, в який додають ті ж реактиви, а в якості проби використовують дистильовану воду. Оптичну густину розчинів вимірюють при довжині хвилі 520 нм стосовно холостого розчину в кюветах шириною 10 мм.

Одночасно визначають калібрувальну характеристику, яка показує залежність оптичної густини розчинів від вмісту в них йоду. Для цього готують стандартний робочий розчин калій йодиду з концентрацією йодид-іонів 0,01 мг/мл. Далі із стандартного розчину готують серію з 7 калібрувальних розчинів. Для цього в мірні колби ємністю 100 мл відбирають послідовно 0,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 і 50,0 мл стандартного робочого розчину калій йодиду. Об'єм доводять до 100 мл дистильованою водою і ретельно перемішують. Концентрація йодид-іонів в розчинах буде дорівнювати відповідно: 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 і 2,0 мг/л. Кожний розчин переносять у ділильну лійку, обробляють і аналізують аналогічно досліджуванним пробам води. Час від додання останнього реактиву до вимірювання оптичної густини всіх проб повинний бути однаковим. Перед обробкою результатів необхідно аналізувати «холосту пробу» з дистильованою водою, щоб переконатися у відсутності забруднень.

Концентрацію йоду у воді в мг/л визначають по калібрувальній характеристиці. Обчислюють середнє арифметичне значення вмісту йоду – \bar{X} в мг/л і визначають відносну різницю результатів двох паралельних вимірювань однієї проби, яка повинна відповідати вказаній нижче нерівності:

$$X_1 - X_2 \leq 0,01 \cdot d \cdot \bar{X}, \quad (10.6)$$

де d – оперативний контроль збіжності, який дорівнює 25,9%.

Визначення молібдену

Молібден відноситься до небезпечних речовин: дозу в 10 мг молібдену прийнято вважати токсичною, а 50 мг – летальною. Однак щоб ці властивості виявилися, потрібно, щоб цей мікроелемент нагромадився в організмі людини в значній кількості. Наш організм не накопичує молібден, тому токсичність сполук молібдену є невисокою. Надлишок зустрічається, хоч і дуже рідко, а саме при вживанні харчових добавок, що містять цей мікроелемент, перенасиченості води або їжі молібденом, дефіциті міді в організмі або при контакті людини з молібденом в умовах виробництва. Через надлишок цього мінералу в організмі може виникнути сечокам'яна хвороба, анемія, лейкопенія. Надлишок молібдену не страшний, якщо його споживання в добу не перевищує 0,5 мг. До 10 мг у добу відбуваються незначні зміни у функціонуванні організму. При нестачі молібдену страждають анаболічні процеси, спостерігається ослаблення імунної системи людини. У більшості країн ГДК молібдену в питній воді становить 0,07...0,1 мг/л.

Фотоколориметричний метод визначення молібдену у водних розчинах ґрунтується на утворенні забарвленої в помаранчево-червоний колір комплексної сполуки п'ятивалентного молібдену з роданідом. Відновлення Mo^{6+} до Mo^{5+} здійснюють станум(II) хлоридом. Чутливість методу становить 2,5 мкг/л. Строк між відбором проби й виконанням аналізу повинен бути можливо коротким, тому що відібрані проби води, призначені для визначення молібдену, не консервують.

Приготування необхідних реактивів. Приготування стандартного розчину амоній молібдату. Наважку амоній молібдату – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ масою 0,184 г розчиняють в гарячій дистильованій воді, переносять в мірну колбу ємністю 1 лі доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою: 1 мл цього розчину містить 100 мкг Mo^{6+} . Робочий розчин амоній молібдату, що містить 1 мкг/л іонів Mo^{6+} , готують розведенням стандартного розчину водою у співвідношенні 1:100.

Приготування 33%-го розчину калій-натрій виннокислого (сегнетової солі). Наважку $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_8 \times 4\text{H}_2\text{O}$ масою 50 г розчиняють в 100 мл дистильованої води.

Приготування розчину станум(II) хлориду. Наважку $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ масою 20 г розчиняють в 20 мл гарячої хлоридної кислоти густиною 1,19 г/мл і розбавляють дистильованою водою до 100 мл. Для стабілізації відновної дії в розчин додають декілька шматочків металевого олова.

Виконання аналізу. Для підвищення чутливості методу забарвлений молібденово-роданідний комплекс екстрагують у невеликий об'єм органічного розчинника. Аналіз складається із двох операцій: перша – видалення органічних речовин шляхом насичення досліджуваної води ізоаміловим спиртом; друга – екстракція розчинником роданідного комплексу молібдену.

Для видалення органічних речовин 100 мл досліджуваної води поміщають в ділільну лійку ємністю 250 мл. Потім у лійку додають 8...10 мл

сульфатної кислоти (1:1) і по краплям розчин калій перманганат, який містить 0,1 г-екв/л KMnO_4 , до появи стійкого рожевого забарвлення, що не зникає протягом 5 хв. Після чого у лійку додають 2 мл суміші ізоамілового спирту з тетрахлорметаном (1:1). Розчин в лійці збовтують протягом 30 с і залишають в спокої до розділення шарів. Якщо шар органічного розчинника, видалений після екстракції в пробірку, залишається безбарвним, то приступають до другої операції. За наявності забарвленого шару екстракцію органічної речовини повторюють до одержання безбарвного шару.

Після видалення органічної речовини до розчину в ділильній лійці додають 2 мл 33%-го розчину сегнетової солі, 4 мл 25%-го розчину калій роданіду та 2 мл 20%-го розчину станум(II) хлориду. Після додання кожного реактиву вміст лійки перемішують. Потім додають з бюретки 5 мл суміші ізоамілового спирту і CCl_4 (1:1). Розчин струшують у лійці протягом 30 с і залишають для розділення шарів. Органічний шар зливають у пробірку і вимірюють його оптичну густину при довжині хвилі 470...480 нм, використовуючи кювету з товщиною робочого шару 10 мм.

Для готування стандартної шкали в мірні колби ємністю 100 мл відбирають 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0 мл робочого розчину молібдену, доводять об'єм дистильованою водою до мітки і обробляють так само, як досліджувану пробу води. Шкала стабільна протягом однієї доби за умови зберігання розчинів в темному місці. При побудові калібрувального графіку із значень оптичних густин досліджуваної води віднімають оптичну густину контрольної проби і одержані різниці наносять на графік напроти відповідних концентрацій молібдену. Потім із вимірюваної оптичної густини досліджуваної води віднімають оптичну густину контрольної проби.

Вміст молібдену у воді в мг/л визначають по формулі:

$$X = \frac{C}{V}, \quad (10.7)$$

де C – вміст молібдену, знайдений по калібрувальному графіку, мкг; V – об'єм досліджуваної води, узятий для аналізу, мл.

10.6. Мобільні лабораторії серії MEL

10.6.1. Комплектація і призначення лабораторій серії MEL

Мобільні лабораторії «MEL 850» і «MEL PA» фірми HACH-Lange (Німеччина) призначені для експрес аналізу проб води та рідких харчових продуктів за хімічними та мікробіологічними показниками, включаючи визначення наявності *E.coli*, ентеро- та колиформних бактерій. Лабораторії застосовують у польових умовах для бактеріологічної розвідки.

До складу експрес-лабораторії MEL, зовнішній вигляд якої наведено на рис. 10.15, входять портативні прилади: фотоколориметр DR 850 або DR 900, тестер-кондуктометр TDS, pH-метр, турбідиметр. Лабораторія також містить набори препаратів для мікробіологічних тестів і тести для контролю якості води, УФ-лампу. Крім того, у лабораторії знаходяться усі необхідні аксесуари

для виконання мікробіологічного аналізу, а саме портативний інкубатор та готові до застосування поживні середовища, які суттєво прискорюють та спрощують аналіз. Портативний інкубатор – це простий у застосуванні і достатньо точний, з можливістю установки температурних режимів для визначення колі-індексу і *E.coli*. Під час роботи з готовими поживними середовищами виключені стадії відмірювання, змішування та автоклавування, необхідні для приготування дегідратованого середовища. Розфасовка по стерильним скляним ампулам і капсулам збільшує час життя поживного середовища. Усі середовища проходять ретельний контроль на усіх стадіях виробництва (від вихідних реагентів до готового середовища), що забезпечує високу точність та відтворюваність одержаних результатів.

На базі портативної лабораторії MEL можна визначати: загальний вміст солей, концентрацію аміаку, хлору, нітратів, нітритів, фосфатів, сульфідів, значення *pH* розчинів. Наявність у складі лабораторії фотоколориметру DR900



дозволяє за необхідності суттєво розширити об'єм вимірювань, оскільки до його пам'яті внесено більше 90 методик аналізів води. У табл. 10.12 наведені показники, що можна визначити за допомогою портативної експрес лабораторії MEL 850.

Рисунок 10.15 – Порта-тивна лабораторія MEL

10.6.2 Спектрофотометричний метод визначення фосфатів та іонів амонію

Визначення вмісту іонів амонію у природній та питній воді

Метод призначений для фотометричного визначення вмісту іонів амонію в природній і питній воді у діапазоні 0,05...4,0 мг/л. Метод ґрунтується на взаємодії у лужному середовищі іонів NH_4^+ з реактивом Несслера – калій тетраїодомеркуратом. У результаті утворюється коричневий, не розчинний у воді йодид основи Миллону – $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\times 2\text{H}_2\text{O}$, який переходить у колоїдну форму за низьких концентрацій іонів NH_4^+ .

Підготовка зразків. Визначенню заважає наявність у воді амінів, спиртів, альдегідів, кетонів і деяких інших органічних речовин, що реагують реактивом Несслера. За їх присутності визначення аміаку та іонів амонію проводять після відгонки, що робить неможливим застосування лабораторії LZV в польових умовах.

Аналізу заважають також компоненти, що зумовлюють твердість води, іони феруму, сульфіди і хлор. Вплив солей твердості усувають додаванням

розчинів сегнетової солі (500 г/л $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$) або трилону Б (100 г/л NaOH і 500 г/л трилону Б). Небажаний вплив хлору усувають розчином натрій тіосульфату: для видалення 0,5 мг хлору достатньо додати 1 мл розчину, що містить 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Таблиця 10.12 – Показники, що визначаються лабораторією «MEL 850»

Показники	Діапазон визначення	Кількість тестів
Вміст іонів амонію	0...0,5 мг/л	100
Вміст вільного хлору	0...2,00 мг/л	100
Вміст хлору загального	0...5,00 мг/л	100
Вміст нітрат-іонів	0...30,0 мг/л	100
Вміст нітрит-іонів	0...350,0 мг/л	100
Вміст фосфору загального	0...2,50 мг/л	100
Вміст сульфід-іонів	0...0,70 мг/л	100
E.coli	P-A media & MUG	50
Загальні колиформні бактерії	P-A media & MUG	50
Значення <i>pH</i>	6,5...8,5	–
TDS (електропровідність)	10...1990 TDS	–
NTU (турбідиметрія)	0...400 NTU	–
Кольоровість	5...500 Pt-Co	–

Значну кількість іонів феруму і сульфід-іонів видаляють доданням до 100 мл проби 1 мл розчину цинк сульфату, що містить 100 г/л ZnSO_4 . Суміш ретельно перемішують і доводять *pH* до 10,5 додаванням 25%-го розчину лугу. Після збовтування відділяють пластівчастий осад, що утворився, шляхом фільтрування через паперовий фільтр, промиваючи його дистильованою водою до відсутності іонів амонію у фільтраті. Кальцій при вмісті більше 250 мг/л впливає на установлення *pH*. У таких випадках до розчину додають фосфатний буфер і доводять *pH* до 7,4 лугом або кислотою.

Кольорову воду (при кольоровості вище 20°) піддають коагуляції: до 300 мл води додають 0,5 г сухого алюміній оксиду, після чого суміш збовтують. Після відстоювання для аналізу беруть прозорий безбарвний шар. Каламутні розчини попередньо фільтрують через паперовий фільтр «біла стрічка».

Виконання аналізу. До 50 мл проби додають 0,5...1,0 мл розчину сегнетової солі (або трилону Б) і розчин ретельно перемішують. Потім додають 1 мл реактиву Несслера і знову перемішують. Через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину при довжині хвилі 425 нм у кюветах з товщиною робочого шару 1 або 5 см. Забарвлення суміші залишається стійким протягом 30 хв. Значення концентрації іонів амонію знаходять за калібрувальним графіком, враховуючи значення оптичної густини «холостого» досліджу.

Визначення фосфатів і загального фосфору

Даний метод є стандартизованим методом визначення поліфосфатів, загального фосфору і розчинених у воді фосфат-іонів у перерахунку на PO_4 у питній, природній, лікарсько-столовій воді і технологічних розчинах. Метод дозволяє визначати ортофосфати у діапазоні концентрацій 0,05...100 мг/л, поліфосфати і загальний фосфор – у діапазоні 0,05...10 мг/л. Якщо вміст фосфатів у пробі перевищує верхню межу діапазону вимірюваних концентрацій, то допускається розведення проби дистильованою водою таким чином, щоб концентрація компонентів відповідала регламентованому діапазону.

Метод ґрунтується на взаємодії ортофосфатів з амоній молібдатовою кислотою у кислому середовищі з утворенням молібдофосфатної кислоти, відновленням її аскорбіновою кислотою і наступним фотометричним вимірюванням оптичної густини забарвленого у синій колір розчину «молібденової сині» при довжині хвилі 880...890 нм. Визначення поліфосфатів і загального фосфору проводять після гідролізу (мінералізації) їх до ортофосфатів. Блок-схема аналізу ортофосфатів, поліфосфатів і загального фосфору наведена на рис. 10.16.

Приготування молібденово-кислого реактиву. У мірну колбу ємністю 1 л наливають 300 мл дистильованої води і 144 мл концентрованої сульфатної кислоти. Після охолодження отриманого розчину у колбу послідовно при перемішуванні додають: 200 мл розчину, що містить 12,5 г амоній молібдату; 100 мл розчину, що містить 0,235 г стицій(III) хлориду і 0,6 г винної кислоти; 100 мл розчину, що містить 10 г сульфамінової кислоти. Об'єм розчину в колбі доводять дистильованою водою до мітки. Розчин зберігають у флаконі з темного скла до двох місяців.

Визначення калібрувальної характеристики (побудова графіка). У пробірки послідовно наливають 0,4; 1,0; 2,5 і 5,0 мл робочого розчину з концентрацією 1 мг/л фосфатів і 1,0; 1,5 і 2,0 мл робочого розчину з концентрацією фосфатів 10 мг/л. В кожену пробірку додають дистильовану воду до 9,0 мл. Далі у пробірки додають по 0,5 мл молібденово-кислого реактиву і через 2 хв по 0,5 мл розчину аскорбінової кислоти, після чого закривають пробірку і перемішують. Через 15 хв вимірюють оптичну густину приготуваного розчину відносно холостої проби при довжині хвилі 880...890 нм. Як холосту пробу застосовують дистильовану воду з доданням усіх реактивів. Концентрації фосфатів в розчинах при установці калібрувальної характеристики будуть дорівнювати відповідно: 0,04...0,10...0,25...0,50...1,00...1,50...2,00 мг/л. За результатами вимірювань будують графік залежності оптичної густини від концентрації фосфат-іонів або зберігають дані калібрувальної характеристики в пам'яті спектрофотометру.

Визначення ортофосфатів. За необхідності проби води фільтрують через фільтр «синя стрічка». Пробу об'ємом 9,0 мл наливають у пробірку з пробкою. При вмісті ортофосфатів понад 2,0 мг/л (PO_4) беруть менший об'єм проби і розводять до 9 мл. У пробірку додають 0,5 мл молібденово-кислого

реагенту і залишають на 2 хв. Після чого додають 0,5 мл 2%-го розчину аскорбінової кислоти, закривають пробірку і інтенсивно перемішують. Через 15...20 хв вимірюють оптичну густину приготуваних розчинів відносно холостої проби при довжині хвилі 880...890 нм. Як холосту пробу можна використовувати дистильовану воду, проведена через увесь хід аналізу.

Визначення поліфосфатів. Пробу об'ємом 5,0 мл наливають у пробірку з пробкою. При вмісті поліфосфатів понад 2,0 мг/л (PO_4) беруть менший об'єм проби і розводять до 5 мл. У пробірку додають 2,0 мл 0,5М розчину сульфатної кислоти, закривають пробірку пробкою з гвинтом і встановлюють на 30 хв в мінералізатор, нагрітий до $120 \pm 2^\circ C$. Після охолодження в пробірку додають 2,0 мл 1М NaOH і перемішують розчин. Далі додають 0,5 мл молібденово-кислого реактиву і залишають на 2 хв. Після чого додають 0,5 мл 2 %-го розчину аскорбінової кислоти, закривають пробірку і інтенсивно перемішують. Вимірюють оптичну густину так же, як при визначенні ортофосфатів.

Визначення фосфору загального. Нефільтровану пробу об'ємом 5,0 мл наливають у пробірку з пробкою. У пробірку додають 2,0 мл 0,5М розчину сульфатної кислоти і 0,1 г амоній персульфату, закривають пробкою з гвинтом і встановлюють на 30 хв в мінералізатор, нагрітий до $120 \pm 2^\circ C$. Після охолодження в пробірку додають 2,0 мл 1М NaOH і перемішують розчин. Далі додають 0,3 мл молібденово-кислого реактиву і залишають на 2 хв. Після чого додають 0,3 мл 2%-го розчину аскорбінової кислоти, закривають пробірку і інтенсивно перемішують. Вимірюють оптичну густину так же, як при визначенні ортофосфатів.

Враховуючи попереднє розведення проби вміст ортофосфатів у досліджуваній пробі знаходять по калібрувальному графіку за формулою:

$$X_{PO_4} = \frac{C_{\phi}}{V_{PO_4}} \cdot 10, \quad (10.8)$$

де: X_{PO_4} – вміст ортофосфатів у пробі, мг/л; C_{ϕ} – концентрація фосфатів, знайдена по калібрувальній характеристиці або графіку, мг/л; V_{PO_4} – об'єм проби, узятий для аналізу, мл; 10 – загальний об'єм розчину в пробірці, мл.

Вміст поліфосфатів, у перерахунку на PO_4 , знаходять по формулі:

$$X_{nPO_3} = \frac{10 \cdot C_{\phi}}{V_{PO_3}} - X_{PO_4}, \quad (10.9)$$

де: X_{nPO_3} – вміст поліфосфатів у пробі, мг/л PO_4 ; C_{ϕ} – концентрація фосфатів, знайдена по калібрувальному графіку, мг/л; V_{nPO_3} – об'єм проби, узятий для мінералізації, мл; 10 – загальний об'єм розчину у пробірці, мл.

Враховуючи попереднє розведення проби вміст загального фосфору у досліджуваній пробі знаходять по калібрувальному графіку за формулою:

$$X_P = \frac{C_\phi}{V_P} \cdot 10, \quad (10.10)$$

де: X_P – вміст загального фосфору у пробі, мг/л; C_ϕ – концентрація фосфатів, знайдена по калібрувальній характеристиці або графіку, мг/л; V_P – об'єм проби, узятий для мінералізації з амоній персульфатом, мл.

За необхідності надати результат аналізу в перерахунку на концентрацію чистого фосфору, її розраховують по формулі: $X_P = 0,326 X_{PO_4}$.

Визначенню заважають сірководень і сульфіді в концентраціях, що перевищують 3 мг/л. Для усунення їх впливу до 100 мл аналізованої води додають калій перманганат в такій кількості, щоб при збовтуванні проби протягом 1...2 хв зберігалася слабо-рожеве забарвлення. Після чого додають реактиви у зворотному порядку: спочатку доливають розчин аскорбінової кислоти, перемішують і додають розчин змішаного молібденово-кислого реактиву. У такому ж порядку додають реактиви за присутності хроматів у концентрації більше 2 мг/л. Вплив нітритів усувають шляхом додання сульфамінової кислоти, яка входить до складу молібденово-кислого реактиву.

Миш'як, ртуть, кремній заважають визначенню в концентраціях більше 5 мг/л, ванадій і мідь у концентраціях більше 10 мг/л. Вплив кремнію усувається у процесі аналізу за рахунок високої кислотності реактиву, а також розведенням проби перед аналізом. Впливом миш'яку й металів можна знехтувати, оскільки вони звичайно перебувають у воді в концентраціях значно нижче 10 мг/л.

10.6.2. Визначення кольоровості та каламутності води

Визначення кольоровості води

Кольоровість – притаманна воді властивість, яка зумовлена присутністю в ній природних біологічно активних гумінових речовин і комплексних сполук Феруму. Тобто кольоровість є показником ефективності очистки (знебарвлення) води. На цей час у літературі відсутні переконливі данні про вплив природної води з високою кольоровістю на здоров'я людини. З іншого боку кольоровість води, викликана забарвленими промисловими забруднювачами потребує ретельного контролю і регламентації.

Для вимірювання рівня кольоровості води розроблені дві шкали: платиново-кобальтова і хромово-кобальтова, які здатні імітувати колір природної води.

За платиново-кобальтової шкали кольоровість вимірюють в умовних одиницях Хазена – кількісній характеристиці слабо-забарвлених розчинів. За одиницю прийнято колір розчину з масовою часткою платини – 1 мг/л у вигляді $K_2[PtCl_6]$ або $H_2[PtCl_6]$ і кобальту – 0,5 мг/л у вигляді $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Стандарт кольоровості хромово-кобальтової шкали являє собою водний розчин кобальт

сульфату, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 2,0 г/л і калій дихромату, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0,0875 г/л підкислений 0,018M розчином сульфатної кислоти.

Чим вище концентрація вказаних речовин, тем інтенсивніше жовто-коричневе забарвлення розчинів й більші значення їх кольоровості. Звичайно стандартні розчини розфасовані в запаяні скляні ампули ШП-20 об'ємом 20 мл.

Візуальний метод вимірювання кольоровості полягає у порівнянні забарвлення досліджуваної проби та стандартних розчинів платиново-кобальтової або хромово-кобальтової шкали в одиницях Хазена (градусах кольоровості). Ці шкали можна також застосовувати для оцінки якості харчових продуктів жовто-коричневого кольору.

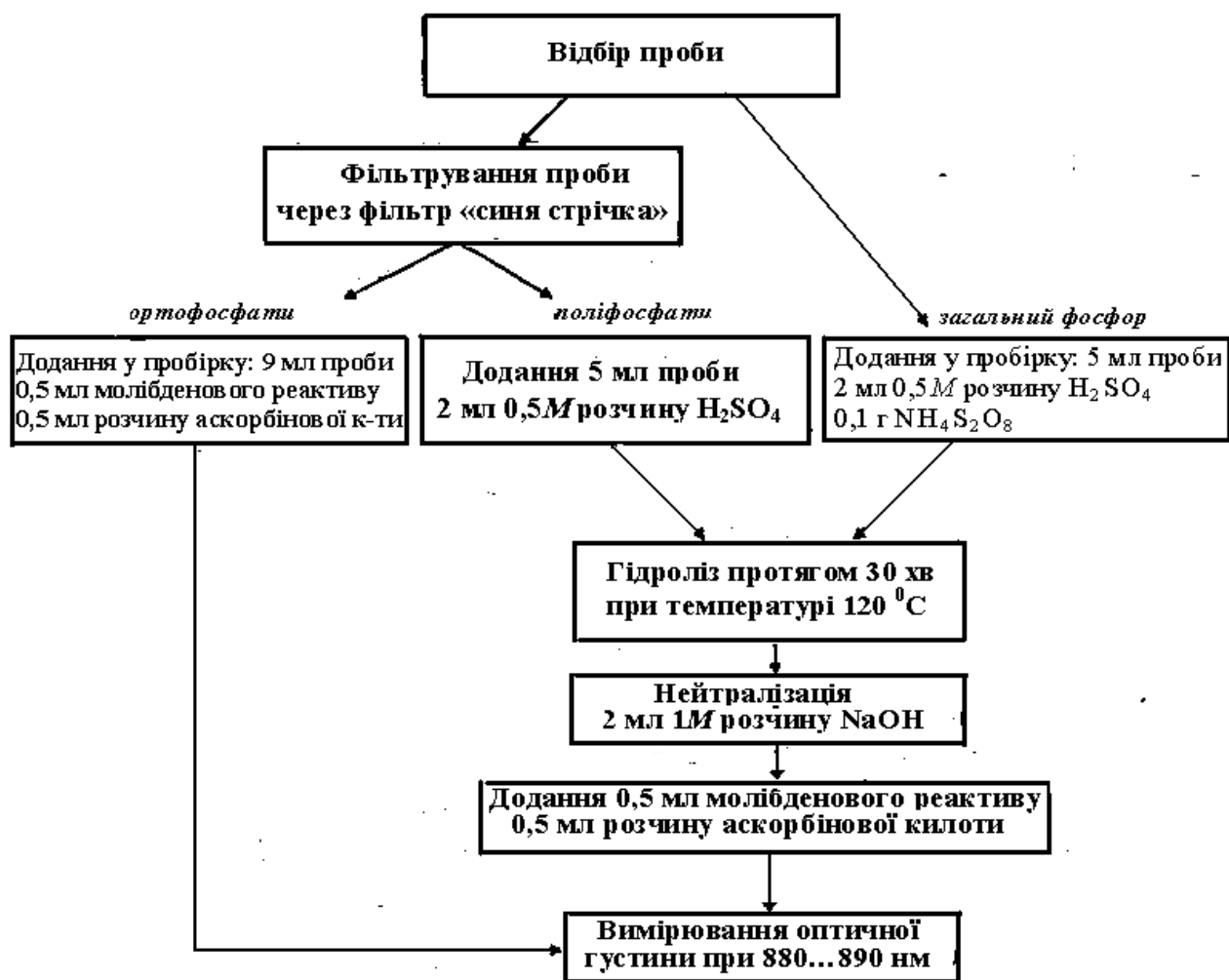


Рисунок 10.16 – Блок-схема визначення ортофосфатів, поліфосфатів і загального фосфору фотометричним методом

Метод фотометричного визначення кольоровості ґрунтується на вимірюванні за допомоги спектрофотометрів або фотоколориметрів оптичної густини досліджуваної проби води при фіксованій довжині хвилі з наступним визначенням значення кольоровості по калібрувальній характеристиці стандартних водних розчинів.

Для встановлення калібрувальної характеристики вимірюють оптичну густину розчинів хромово-кобальтової шкали кольоровості при довжині хвилі 380 нм або розчинів платино-кобальтової шкали кольоровості при довжині хвилі 410 нм у кюветах товщиною робочого шару 5 см відносно дистильованої води. Далі будують калібрувальний графік залежності оптичної густини стандартних розчинів хромово-кобальтової шкали від значень їх кольоровості в градусах, а саме: 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 60°, 100°, 300°, 1000°. Мінімальний об'єм проби, необхідний для визначення, становить 12 мл. Тривалість аналізу – 5 хв.

Практично безбарвною можна вважати лише ту воду, кольоровість якої не сприймається оком і не перевищує 20 градусів. Саме тому в Державному стандарті на питну водопровідну воду відзначено, що її кольоровість не повинна перевищувати 20 градусів. Таке значення кольоровості усуває необхідність визначення у воді тих забруднювачів, ГДК яких встановлені по кольоровості (обмежуючий показник при цьому органолептичний). До таких забруднювачів відноситься багато синтетичних барвників і сполук, що утворюють інтенсивно забарвлені розчини, які мають високі коефіцієнти поглинання світла.

Визначення каламутності води

Каламутність – природна властивість води, зумовлена наявністю в ній диспергованих часточок речовин органічного та мінерального походження (глини, мулу, органічних колоїдів, планктону і т.п.). Протилежна характеристика води – прозорість, тобто її здатність пропускати світлові промені. Чим більше у воді диспергованих речовин, тем вище її каламутність і менша прозорість.

Для візуальної оцінки прозорості води застосовують метод Снелена. При визначенні прозорості досліджувану воду наливають у циліндр із плоским дном, під яким на відстані 4 см розміщують текст, надрукований стандартним шрифтом: висота літер – 4 см, товщина – 0,5 мм. Воду з циліндра спускають сифоном при помішуванні, поки через її стовпчик можна буде прочитати текст. Висота цього стовпчика (у сантиметрах) і характеризує прозорість води. Якщо прозорість води менше 20 см по шрифту Снелена, то воду необхідно фільтрувати. Прозора, на думку споживача, вода при вимірюванні за методом Снелена повинна мати прозорість не менш 30 см.

Величина каламутності є достатнього важливим інтегральним показником якості води. Визначення каламутності води є особливо необхідною стадією процесів водопідготовки, водоочищення, які широко застосовуються у харчових, фармацевтичних і хімічних виробництвах.

Одиниці каламутності виражають концентрацію конкретних речовин (каоліну, кремнезему або іншого стандарту, характерного для даного типу виробництва, який забезпечує найкращу кореляцію з гравіметричним методом аналізу. На цей час для вимірювання рівня каламутності води найбільш поширені дві шкали – каолінова і формазінова. Каолінова шкала являє собою набір суспензій білої глини (каоліну) у дистильованій воді. Вміст каоліну в суспензіях коливається від 0,1 до 0,5 мг/л.

Створення формазінової шкали ґрунтується на унікальних властивостях формазінової суспензії, у першу чергу, на її високій стабільності, що дає можливість тривалого зберігання стандартів. Гарна відтворюваність результатів вимірювання забезпечує їй широке використання як первинного стандарту при калібруванні мутномерів. Узагальнена одиниця каламутності, створена на основі суспензії формазину – FTU або ОМФ (одиниця мутності по формазину), яка фактично відповідає концентрації цієї суспензії, вираженої в мг/л. Перехід до основної стандартної суспензії каоліну (в мг/л) здійснюється, виходячи зі співвідношення: 1,5 мг/л каоліну відповідають 2,6 ОМ/л формазину або 1 ОМ/л відповідає 0,58 мг/л каоліну.

Останнім часом каламутність води вимірюють порівнюючи її оптичну густину з оптичною густиною стандартних розчинів каоліну. Для цієї мети використовують фотоелектроколориметри, турбідиметри, нефелометри.

Турбідиметрія – метод вимірювання каламутності води і суспензій, у тому числі харчових, за допомогою турбідиметрів або нефелометрів. Турбідиметр працює за принципом фотометра і вимірює поглинання світла в шарі речовини. Нефелометрами вимірюють розсіяне світло. Оскільки кількість розсіяного або поглинутого світла залежить від властивостей часточок, а саме їх форми, кольору, коефіцієнту відбиття, то кореляція між кількістю часточок у суспензії та показником її каламутності не однозначна. Одиницею каламутності, виміряної за допомогою турбідиметрів є NTU (Nephelometric Turbidity Units). Перерахунок 1 NTU варіюється від 0,13 до 1 мг/л. У нас в країні для каоліну прийнято співвідношення: 1 NTU = 0,58 мг/л.

Якщо воду, яку споживачі оцінили як прозору, оцінити по каоліновій шкалі, то виявиться, що її каламутність не перевищує 1,5 мг/л. Якщо ж переважне число споживачів вважає, що вода непрозора, те її каламутність перевищує 1,5 мг/л. Саме тому в Держстандарті на питну водопровідну воду зазначено, що її каламутність не повинна перевищувати 1,5 мг/л.

Каламутність тісно пов'язана з іншими властивостями води, насамперед з її кольоровістю, запахом і присмаком. Так, гумінові речовини, що зумовлюють ступінь кольоровість води, роблять її каламутною за рахунок колоїдного ступеню дисперсності своїх макромолекул, вони ж надають їй природного запаху і присмаку. Червонуватий колір свідчить про наявність у воді часточок ферум(III) гідроксиду. Така вода теж каламутна, маючи специфічний в'язкий присмак.

Підготовка стандартних зразків. В мірну колбу ємністю 100 мл вносять вміст упаковки № 2, що містить 10%-ний розчин гексаметилтетраміну і вміст упаковки № 1, що містить 1%-ний розчин гідразин сульфату. Розчини перемішують і витримують 24 години при кімнатній температурі, після чого в колбу до мітки додають дистильовану воду: такий розчин містить 0,4 ОМ/мл. Стандартна суспензія формазину зберігається 2 місяці і не вимагає консервації та стабілізації. Робочу суспензію формазину, що містить 0,04 ОМ/мл, готують десятикратним розведенням стандартної суспензії. Робоча суспензія зберігається 2 тижні.

Визначення калібрувальної характеристики. У 4 мірні колби ємністю 100 мл поміщають 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 мл попередньо перемішаної робочої суспензії формазину, доводять до мітки бідистильованою водою й одержують робочі стандартні суспензії концентрації 1; 2; 4; 8 ОМ/л. У кювету з товщиною робочого шару 50 мм вносять добре збовтаний стандартний розчин і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 530 нм відносно бідистильованої води. По отриманих даних будують калібрувальний графік у координатах «оптична густина-концентрація стандартних суспензій (ОМ/л).

Виконання аналізу. Перед вимірюванням, щоб уникнути помилок, фотоколориметр калібрують по набору твердих або рідких стандартних суспензій каламутності з відомою оптичною густиною. У кювету з товщиною робочого шару 50 мм вносять добре перемішану пробу води вимірюють її оптичну густину у зеленій частині спектра при довжині хвилі 530 нм відносно бідистильованої води. Якщо кольоровість досліджуваної води вище 20⁰ Сг-Со шкали, то контрольною рідиною служить випробувана вода, з якої фільтруванням через мембранний фільтр з діаметром пор 0,5...0,8 мкм вилучені дисперсні часточки. Каламутність проби в ОМ/л визначають по калібрувальному графіку. Остаточний результат визначення виражають у мг/л по каоліновій шкалі.

Висновок. Усі розглянуті вище портативні експрес-лабораторії мають іноземне походження. Процес створення таких лабораторій в Україні зустрічає значні труднощі, пов'язані насамперед з проблемами їх акредитації. На цей час висувуються дуже серйозні вимоги щодо систематизації й стандартизації саме аналітичних експрес-методів. У зв'язку з цим дуже великі труднощі викликає досягнення відтворюваності одержаних результатів, тобто одержання різними лабораторіями й установами достовірних результатів. Не зрозуміло, які саме експрес-лабораторії мусять мати право на експертизу харчових продуктів. У законодавчих вимогах відсутні рішення про надання таких прав і не зрозуміло, як повинна проводитися акредитація експрес-лабораторій, призначених для контролю харчової продукції.

Метою акредитації при створенні і організації роботи у таких лабораторіях є наступне: простеження досліджень і одержаних даних, тобто результати аналізу повинні бути відтворювані, надійні і відповідати результатам аналізу, здійсненого стандартизованими методами дослідження якості і безпеки харчової продукції.

Дотримання цих принципів гарантує якість, цілісність і доречність результатів випробувань і надає можливість відповісти на такі життєдайні питання: Хто, де і коли проводив аналіз? Що конкретно робив випробувач? Який метод і яке обладнання було застосовано? Що при цьому визначено?

Впорядження сучасних експрес-методів і портативних експрес-лабораторій у практику контролю якості харчових продуктів можливо лише після чітких відповідей на поставлені вище запитання.

Контрольні питання

1. Дайте загальну характеристику апаратному оформленню портативних експрес-лабораторій, призначених для аналізів харчових продуктів.
2. Надайте характеристику молочних міні-лабораторій серії АКМ. Які показники якості молока можна визначати за допомогою цих лабораторій?
3. Які показники якості меду можна визначити за допомогою портативної експрес-лабораторії «Мед»? Надайте їм коротку характеристику.
4. Вкажіть комплектацію портативних експрес-лабораторій «Експерт». Які компоненти розчинів можна визначити за допомогою лабораторій «Експерт»?
5. Надайте загальну характеристику і наведіть комплектацію санітарно-харчової міні-експрес-лабораторії «СПЭЛ».
6. Які показники доброякісності м'яса та субпродуктів можна визначити за допомогою санітарно-харчової міні-експрес-лабораторія «СПЭЛ»? Які реактиви і обладнання при цьому застосовують?
7. Які проби на пероксидазу, що міститься в м'язовій тканині тварин, Ви знаєте? Наведіть техніку виконання цих проб.
8. Наведіть методики визначення pH м'язових тканин м'яса та водних екстрактів м'ясних продуктів.
9. Які показники доброякісності молока і молочних продуктів можна визначити за допомогою санітарно-харчової міні-експрес-лабораторія «СПЭЛ»? Які реактиви і обладнання при цьому застосовують?
10. Які проби на високу пастеризацію молока Ви знаєте? Наведіть техніку виконання цих проб.
11. Наведіть техніку титриметричного визначення вмісту аскорбінової кислоти у фруктах і соках йодометричним методом.
12. Надайте характеристику експрес-лабораторій «Пчелка» і «Элиос-01». Дайте коротку характеристику тест-систем, що входять до їх комплектації.
13. Які аналізи можна здійснити за допомогою лабораторії «Пчелка»? Наведіть приклади цих аналізів.
14. Надайте загальну характеристику лабораторій серії LZV. Які показники якості води можна визначати за допомогою цих лабораторій?
15. Які титриметричні методи аналізу можна здійснити за допомогою лабораторії LZV? Наведіть методики визначення у воді хлорид- і сульфід-іонів.
16. Які фотоколориметричні методи аналізу здійснюють за допомогою лабораторії LZV? Наведіть методики визначення у воді бромід- та йодид-іонів.
17. Надайте загальну характеристику лабораторій серії MEL. Які показники якості води можна визначати за допомогою цих лабораторій?
18. Які спектрофотометричні методи аналізу здійснюють за допомогою лабораторії MEL? Наведіть методики визначення іонів амонію і фосфатів.
19. Що таке кольоровість води? Якими методами її визначають? Наведіть методику визначення кольоровості води фотометричним методом.
20. Що таке каламутність води? Які методи застосовують для її визначення? Наведіть методику визначення каламутності води фотоколориметричним методом.

Список літератури

1. Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів: Закон України – Відомості Верховної Ради України, 1998, № 19. – 98 с.
2. Актуальні проблеми контролю якості кулінарної продукції / О. І. Черевко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2011. – 224 с.
3. Методи контролю продукції тваринництва та рослинних жирів / О. І. Черевко та ін. – Суми : Університетська книга, 2009. – 300 с.
4. Методи контролю якості харчової продукції : навчальний посібник. Ч.1/ О. І. Черевко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2005. – 230 с.
5. Методи контролю якості харчової продукції : навчальний посібник. Ч.2/ О. І. Черевко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2008. – 242 с.
6. Пілюгіна І. С. Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів. Загальні основи аналітичної хімії : лабораторний практикум / І. С. Пілюгіна, О. В. Добровольська, Н. В. Мурликіна. – Харків : ХДУХТ, 2008. – 354 с.
7. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення : підручник / А. А. Дубініна та ін. – К. : Професіонал, 2007. – 384 с.
8. Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : учеб. пособие / Я. И. Коренман, Р. П. Лисицкая. – Воронеж : ВГТА, 2002. – 408 с.
9. Пономарьов П. Х. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини / П. Х. Пономарьов, І. В. Сирохман. – К. : Лібра, 1999. – 272 с.
10. Журавская Н. К. Исследование и контроль качества мяса и мясопродуктов / Н. К. Журавская, Л. Т. Алехина, Л. М. Отрященкова. – М. : Агропромиздат, 1985. – 296 с.
11. Криштафович В. И. Методы и техническое обеспечение контроля качества : учебное пособие / В. И. Криштафович, С. В. Колобок. – М. : Дашков и Ко, 2006. – 124 с.
12. Скуратовская О. Д. Контроль качества продукции физико-химическими методами. Мучные кондитерские изделия / О. Д. Скуратовская. – М. : ДеЛи принт, 2001. – 141 с.
13. Базарнова Ю. Г. Теоретические основы методов исследования пищевых продуктов : учеб. пособие / Ю. Г. Базарнова. – СПб. : НИУ ИТМОЧ ИхИБТ, 2014. – 136 с.
14. Химченко С. В. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе / С. В. Химченко, Л. П. Эспериадова. – Saarbrücken: LAP, 2015. – 220 с.
15. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам : справочник; 2-е изд. / Г. С. Фомин. – М. : Протектор, 2000. – 848 с.
16. Дмитриенко С. Г. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе / С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри. – М. : Красанд, 2010. – 264 с.

17. Панталер Р. П. Тест-методы анализа объектов окружающей среды, технологических растворов, препаратов наркотического и психотропного действия / Р. П. Панталер // Вестник ХНУ, Серия Химия, 2001. – № 532. Вып. 7(30). – С. 31–41.
18. Гармаш А. В. Метрологические основы аналитической химии / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. – М. : МГУ, 2012. – 47 с.
19. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов : ГОСТ 26929-94. – М. : Стандартинформ, 2010. – 12 с.
20. Скоробогатий Я. П. Фізико-хімічні методи аналізу / Я. П. Скоробогатий. – Львів : Каменяр, 1993. – 162 с.
21. Паронян В. Х. Аналитический контроль и оценка качества масложировой продукции : учебное пособие / В. Х. Паронян, Н. М. Скрябина. – М. : ДеЛи принт, 2007. – 312 с.
22. Булдаков А. С. Пищевые добавки : справочник / А. С. Булдаков. – М. : ДеЛи принт, 2003. – 436 с.
23. Нечаев А. П. Пищевая химия : учебник для вузов / А. П. Нечаев. – СПб. : ГИОРД, 2007. – С. 502.
24. Подунова Л. Г. Руководство к практическим занятиям по методам санитарно-гигиенических исследований : учебное пособие / Л. Г. Подунова. – М. : Медицина, 1990. – 304 с.
25. Сенченко Б. С. Ветеринарно-санітарна експертиза продуктів тваринного і рослинного походження / Б. С. Сенченко. – Ростов-н/Д. : МарТ, 2001. – 704 с.
26. Потапов А. С. Технические измерения и приборы отрасли. Инструментальные методы контроля состава и качества пищевых продуктов / А. С. Потапов. – М. : МГУПБ, 2007. – 96 с.
27. Кузьмина С. С. Методы исследования свойств сырья и готовой продукции : учебное пособие / С. С. Кузьмина, А. С. Захарова. – Барнаул : АлтГТУ, 2008. – 103 с.
28. Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ / Ф. Файгель. – М. : ГХИ, 1962. – 837 с.
29. Файгель Ф. Капельный анализ неорганических веществ / Ф. Файгель, В. Ангер. – М. : Мир, 1976, тт. I, 2.
30. Нестерин М. Ф. Химический состав пищевых продуктов / М. Ф. Нестерин, И. М. Скурихин. – М. : Пищевая промышленность, 1979. – 248 с.
31. Володарчик Р. П. Забезпечення та хімічний контроль якості харчових продуктів : навч. посібник / Р. П. Володарчик та ін. – Чернівці : Чернівецький нац. ун-т, 2015. – 336 с.

32. Комплектные изделия, расходные материалы и принадлежности для химического анализа : каталог-справочник. Изд. 4-е / А. Г. Муравьев и др. – СПб. : Крисмас, 2009. – 112 с.
33. Ревинская Е. В. Тест-методы в полевом анализе : практикум / Е. В. Ревинская, А. Л. Лобачёва, И. В. Лобачёва. – Самара : Универсгрупп, 2005. – 32 с.
34. Димань Т. М. Безпека продовольчої сировини і харчових продуктів : підручник / Т. М. Димань, Т. Г. Мазур. – К. : ВЦ Академія, 2011. – 520 с.
35. Парамонова Т. Н. Экспресс-методы оценки качества продовольственных товаров / Т. Н. Парамонова. – М. : Экономика, 1990. – 111 с.
36. Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
37. Кощев А. К. Люминесцентный анализ пищевых продуктов / А. К. Кощев, О. Д. Лившиц, И. И. Добросердова. – Пермь : Пермское книжное издательство, 1974. – 156 с.
38. Камман К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман. – М. : Мир, 1980. – 145 с.
39. Говард Р. Р. Безвредность пищевых продуктов / Р. Р. Говард. – М. : Агропромиздат, 1986. – 288 с.
40. Донченко Л. В. Безопасность пищевой продукции / Л. В. Донченко, В. Д. Надыкта. – М. : Пищепромиздат, 2001. – 528 с.
41. Рогов И. А. Безопасность продовольственного сырья и пищевых продуктов / И. А. Рогов, Н. И. Дунченко, В. М. Позняковский. – Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2007. – 227 с.
42. Жванко Ю. Н. Аналитическая химия и контроль в общественном питании / Ю. Н. Жванко, Г. В. Панкратова, З. И. Мамедова. – М. : Высшая школа, 1989. – 271 с.
43. Другов Ю. С. Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 294 с.
44. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
45. Антипова Л. В. Методы исследования мяса и мясных продуктов / Л. В. Антипова, И. А. Глотова, И. А. Рогов. – М. : Колос, 2011. – 376 с.

Навчальне електронне видання
комбінованого використання
Можна використовувати в локальному та мережному режимах

ЄВЛАШ Вікторія Владленівна
САМОЙЛЕНКО Сергій Олексійович
ОТРОШКО Наталія Олександрівна
БУРЯК Ірина Алімовна

ЕКСПРЕС-МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ БЕЗПЕЧНОСТІ ТА ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Навчальний посібник

Відповідальна за випуск зав. кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування
д-р техн. наук, проф. В. В. Євлаш

Техн. редактор О. В. Щегельська

План 2016 р., поз. 65/__

Підп. до друку 18.11.2016. Один електронний оптичний диск (CD-ROM);
супровідна документація. Об'єм даних 15 Мб. Тираж 100 прим.

Видавець і виготівник
Харківський державний університет харчування та торгівлі
вул. Клочківська, 333, м. Харків, 61051.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 4417 від 10.10.2012 р.