

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧУВАННЯ
ТА ТОРГІВЛІ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з дисципліни**

**Сучасні методи дослідження сировини
та харчових продуктів**

**для студентів спеціальності
181 «Харчові технології та інженерія»
Освітня програма
«Дієтичне харчування та харчова безпека»**



**Харків
2018**

Рекомендовано кафедрою хімії,
мікробіології та гігієни харчування,
протокол № 5 від 14.12.2018 р.

Рецензент: Тульський Г.Г. д-р техн. наук, проф.

Самойленко С.О., Губський С.М.

«Сучасні методи дослідження сировини та харчових продуктів» :
Конспект лекцій / С.О. Самойленко, С.М. Губський. – Х. : ХДУХТ, 2019. –
73 с.

Курс дисципліни «Сучасні методи дослідження сировини та харчових продуктів» створено для професійної підготовки студентів, що навчаються в Харківському державному університеті харчування та торгівлі за спеціальністю 181 «Харчові технології та інженерія» по спеціалізації «Дієтичне харчування та харчова безпека». Матеріал конспекту лекцій систематично викладено відповідно робочій програми дисципліни «Сучасні методи дослідження сировини та харчових продуктів». Основною задачею дисципліни є ознайомлення з сучасними методами, що застосовуються під час контролю якості харчових продуктів, і засвоєнням певних методик аналізу.

Матеріал конспекту лекцій може бути корисним також спеціалістам, що займаються проблемами контролю якості та безпечності харчової продукції, насамперед працівникам санітарно-епідеміологічних служб, а також усім громадянам України, які цікавляться проблемами здорового образу життя.

© Самойленко С.О., Губський С.М.,
© Харківський державний університет
харчування та торгівлі, 2018

Зміст

Вступ.....	4
Лекція №1. Загальна характеристика методів дослідження харчових продуктів	5
1.1. Показники якості та критерії безпеки харчових продуктів.....	5
1.2. Класифікація і характеристика методів аналізу харчових продуктів.....	8
1.3. Вибір методів аналізу при дослідженні харчових систем.....	12
Лекція №2. Хімічні тестові методи аналізу.....	13
2.1. Загальна характеристика тестових методів аналізу.....	13
2.2. Тест-засоби для експрес-аналізів харчової продукції.....	14
2.3. Визначення токсичних ксенобіотиків хімічними тест-системами.....	20
Лекція №3. Оптичні експрес-методи дослідження.....	21
3.1. Рефлектометричний метод аналізу.....	21
3.2. Рефрактометричний метод аналізу.....	23
3.3. Поляриметричний метод аналізу.....	26
Лекція №4. Абсорбційні спектроскопічні методи дослідження.....	29
4.1. Загальна характеристика спектроскопічних методів аналізу.....	29
4.2. Фотометричні методи дослідження.....	31
4.3. Дослідження харчових продуктів фотоколориметричними методами...	34
4.4. Люмінесцентний метод аналізу.....	36
4.5. Дослідження харчових продуктів люмінесцентними методами.....	38
Лекція №5. Потенціометричний метод аналізу.....	40
5.1. Електрохімічні процеси та класифікація електродів.....	40
5.2. Техніка виконання потенціометричних досліджень.....	42
5.3. Прилади та обладнання для потенціометричних досліджень.....	44
5.4. Дослідження харчових продуктів потенціометричними методами.....	46
Лекція №6. Кондуктометричний та кулонометричний методи аналізу.....	48
6.1. Електропровідність розчинів електролітів.....	48
6.2. Техніка виконання кондуктометричних досліджень.....	48
6.3. Дослідження харчових продуктів кондуктометричними методами.....	51
6.4. Кулонометричний метод аналізу.....	53
Лекція №7. Хроматографічні методи дослідження.....	56
7.1. Класифікація хроматографічних методів аналізу.....	56
7.2. Розподільна колонкова хроматографія.....	57
7.3. Розподільна паперова хроматографія.....	60
7.4. Метод тонкошарової хроматографії.....	60
7.5. Дослідження харчової продукції хроматографічними методами.....	62
Лекція №8. Дослідження реологічних властивостей харчових продуктів.....	64
8.1 Структурно-механічні характеристики харчових продуктів.....	64
8.2. Віскозиметричний метод дослідження.....	68
8.3. Дослідження реологічних властивостей харчових продуктів	70
Рекомендована література.....	72

ВСТУП

Дослідження харчових продуктів з метою контролю їх якості і безпеки є однією з найважливіших задач в технологіях харчування. Останнім часом виробники з метою розширення ринків збуту безперервно збільшують номенклатуру харчових продуктів, змінюють рецептуру їх приготування, зовнішній вигляд, використовують перспективні з їх точки зору види сировини, розробляють нові типи харчових продуктів. Це призводить до суттєвої зміни складу сучасних продуктів, де виникає необхідність визначати вміст консервантів, штучних барвників і ароматизаторів, важких металів, пестицидів, радіоактивних ізотопів, патогенних мікроорганізмів, канцерогенних вуглеводнів та ін. Контроль за якістю таких виробів стає усе більше скрутним.

Дослідження харчової продукції здійснюють за допомогою великої кількості методів, які поділяють залежно від вибраних для вимірювань властивостей речовин та застосовного обладнання на групи: хімічні, біохімічні, електрохімічні, оптичні, резонансні, термічні, хроматографічні, спектральні, реологічні та ін. Кожна з вказаних вище груп включає до себе декілька конкретних видів аналізів.

Наряду з існуванням стандартизованих методів аналізу, виникають нові методи дослідження, такі як адсорбційна мас-спектрометрія та емісійна спектроскопія, газова та газорідина хроматографія, капілярний електрофорез, ядерний магнітний резонанс, електронна мікроскопія та ін. При цьому створюються більш сучасні прилади, спеціалізовані датчики, збільшується число контрольно-виміральної апаратури. Зрозуміло, що наявність такої великої кількості інструментальних методів аналізу потребує необхідності ознайомити майбутніх вчених-дослідників з основними сучасними методами аналізу.

Дисципліна «Сучасні методи дослідження сировини та харчових продуктів» є однією з профільюючих дисциплін професійної підготовки студентів, що навчаються в Харківському державному університеті харчування та торгівлі за спеціальністю 181 «Харчові технології та інженерія» по спеціалізації «Дієтичне харчування та харчова безпека».

Метою курсу дисципліни «Сучасні методи дослідження сировини та харчових продуктів» є ознайомлення з сучасними методами дослідження харчової продукції, оволодіння відповідними методиками аналізу та навичками користування приладами та обладнанням під час наукових досліджень.

Технологи харчових виробництв мають бути ознайомлені з методами визначення складу, структури і властивостей продовольчої сировини і харчових продуктів. Вивчення дисципліни відкриває для майбутніх спеціалістів харчової промисловості великі можливості під час розв'язання різноманітних задач, що зустрінуться в їх подальшій практичній діяльності, пов'язаній з оцінкою якості й безпечності харчових продуктів.

Структура дисципліни побудована таким чином, щоб студенти змогли оволодіти основними сучасними методами дослідження під час виготовлення, переробки та зберігання та споживання харчової продукції. Курс дисципліни, розділений на 6 тем і складається з 8 лекцій та 6 лабораторних робіт.

Лекція № 1

Загальна характеристика методів дослідження харчових продуктів

План лекції

1. Показники якості та критерії безпеки харчових продуктів.
2. Класифікація і характеристика методів аналізу харчових продуктів.
3. Вибір методів аналізу при дослідженні харчових систем.

1.1. Показники якості та критерії безпеки харчових продуктів

Як відомо, харчові продукти входять до числа об'єктів, найбільш важливих для безпеки сучасного суспільства. Це пов'язано, як з цілеспрямованою зміною складу сучасних харчових продуктів, так і погіршенням загальної екологічної ситуації на планеті. Раніше у складі харчових продуктів містилися лише природні інгредієнти, а тепер у більшості з них необхідно визначати синтетичні барвники, консерванти, ароматизатори, а також залишки пестицидів, важкі метали та інші токсичні речовини, що потрапили до продуктів з обладнання, тари та ґрунту.

Харчові продукти – це об'єкти тваринного або рослинного походження, які використовують у харчуванні людини як джерела енергії, смакових і ароматичних речовин. Існує багато пропозицій щодо визначення такого поняття, як «якість харчового продукту». Фактично якість харчових продуктів – це сукупність їх харчової цінності та споживчої вартості, яка залежить від складу сировини, рецептури продуктів, параметрів процесів їх виробництва та умов зберігання, якості упаковки. Визначення якості харчових продуктів включає в себе визначення властивостей, що характеризують здатність продуктів забезпечити усі фізіологічні потреби організму людини в поживних речовинах, встановлення органолептичних характеристик і безпечності продуктів для здоров'я споживачів.

Харчова цінність продуктів, тобто їхня біологічна й енергетична цінність характеризується доброякісністю (нешкідливістю) і засвоюваністю продуктів, вмістом та співвідношенням поживних і біологічно активних речовин. Оптимальне співвідношення між білками, жирами і вуглеводами у 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. Для нормальної життєдіяльності людини їжа повинна містити понад 600 речовин, кожна з яких займає певне чітко визначене місце у складному механізмі біологічних процесів в організмі.

Енергетична цінність харчових продуктів визначається кількістю 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 білку – 16,7 кДж; 1 г вуглеводів – 15,7 кДж.

Безпека харчових продуктів – відсутність загрози шкідливого впливу харчових продуктів, продовольчої сировини та супутніх матеріалів на організм людини в разі споживання їх у загальноприйнятих кількостях, межі

яких встановлені МОЗ України. Безпечність продукту – гарантія того, що продукти не завдають шкоди споживачу під час їхнього приготування або споживання, відповідно до їхнього призначення.

Шляхи забруднення харчової продукції. Основними шляхами забруднення продовольчої сировини та готових харчових продуктів є: аерогенний – осадження атмосферних викидів; гідрогенний – використання забруднених поверхневих вод для зрошення сільськогосподарських угідь; ґрунтовий – вирощування сільськогосподарських культур на забруднених ґрунтах; технологічний – використання харчових добавок і консервантів у виробництві харчових продуктів; контактний – міграція небажаних хімічних речовин з пакувальних матеріалів до харчових продуктів.

Господарська діяльність привносить до харчових продуктів безліч контамінантів – «сторонніх речовин», які, попадаючи до складу продукту, змінюють його властивості. У харчові продукти і сировину можуть попадати:

- механічні домішки (пісок, мул, іржа, скло, частки глини);
- важкі метали (хром, цинк, ртуть, свинець та ін.)
- отруйні неорганічні речовини (миш'як, нітрити, нітрати, хромати);
- радіоактивні компоненти;
- токсичні органічні сполуки (ароматичні вуглеводні, діоксани тощо);
- залишки пестицидів та синтетичних мийних засобів на овочах і фруктах;
- хвороботворні мікроби (бактерії, віруси, цвілі, грибки);
- генетично-модифіковані речовини.

За придатністю до споживання харчові продукти поділяють на групи.

1 група. Продукти, призначені для харчування без обмежень, які мають гарні органолептичні властивості, нешкідливі для здоров'я і відповідають усім вимогам нормативної документації за гігієнічними показниками.

2 група. Придатні для харчування продукти зниженої якості, які не відповідають вимогам нормативної документації за окремими показниками. Але ці недоліки не роблять його небезпечним для здоров'я споживачів. Наприклад, менший, порівняно зі стандартним, вміст жиру у молочних продуктах, підвищений вміст вологи в сирах. Ці продукти допускаються до реалізації за умови повідомлення споживача про їх знижену харчову цінність.

3 група. Умовно придатний продукт, який має недоліки, які не дозволяють використовувати його у харчуванні населення. Тобто має місце погіршення органолептичних властивостей, забруднення патогенними мікроорганізмами чи їх токсинами, пестицидами тощо. 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, напої із концентратів, води, замінників цукру і барвників з маркуванням «соки», вершкове масло із заміною молочного жиру рослинним з маркуванням «вершкове масло», горілка з неочищеного спирту тощо. Такі продукти не підлягають реалізації і після узгодження з санітарними установами переробляються на технічні цілі.

5 група. Продукти-сурогати виробляються для заміни природних. Такі продукти зовнішньо не відрізняються від натуральних за виглядом і смаком, але переважно мають знижену харчову цінність (штучна ікра, кава зі злакових). Сурогати надходять у реалізацію, якщо вони нешкідливі для здоров'я людини.

Харчові продукти вважають доброякісними і безпечними лише у випадках, якщо вони не містять шкідливих речовин або їх вміст не перевищує законодавчо визначені гігієнічні нормативи. Шкідливою вважають всяку речовину, яка в процесі споживання чи при контакті з організмом людини спричиняє небажані відхилення в стані, як її здоров'я, так і наступних поколінь.

В основу показників безпеки покладені вимоги щодо обмеження допустимих рівнів вмісту в харчових продуктах потенційно небезпечних для здоров'я речовин хімічного та біологічного походження. Науковому обґрунтуванню підлягають два види нормативів різного призначення.

Допустима добова доза (ДДД) – максимальна доза ксенобіотику (у мг на 1 кг маси тіла), щодобове надходження якої в організм протягом усього життя безпечне для здоров'я людини і її потомства. 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 обмежують вміст ксенобіотиків в одиниці маси або об'єму окремого продукту (у мг на 1 кг або 1 дм³) таким чином, щоб його сумарний вміст у добовому продуктовому наборі не перевищував ДДН.

Нормативи вмісту контамінантів у харчових продуктах представлені в документах МОЗ України та Державних санітарних нормах та правилах.

Найкращою в світі визнана європейська система безпеки харчових продуктів, а європейський споживач є найбільш захищеним. Одними з головних законодавчих актів ЄС, є директива 93/43/ЄЕС «Про гігієну харчових продуктів», яка регламентує сферу застосування НАССР – системи управління безпекою харчових продуктів. Концепція НАССР передбачає систематичну ідентифікацію, оцінку й керування небезпечними факторами, які впливають на безпеку харчової продукції. Використання системи НАССР дозволяє перейти від випробувань готового продукту до розробки запобіжних методів забезпечення якості і безпеки на кожному з етапів його виробництва.

У 2015 року набрав чинності новий закон України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів». Цей закон називають євроінтеграційним, оскільки він побудований на принципах НАССР, що діють в країнах ЄС. Для створення дійсно ефективної системи контролю, яка б захищала населення України від споживання недоброякісних харчових продуктів, необхідно мати спеціальні лабораторії, оснащені сучасним устаткуванням, 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.

1.2 Класифікація і характеристика методів аналізу харчових продуктів

Однією з проблем, що виникають перед фахівцями харчової промисловості, є розробка оперативних і точних методів визначення властивостей і складу харчової продукції, оцінки їх безпеки. Існуючі методи дослідження харчових продуктів класифікують за такими критеріями.

Залежно від рівня кваліфікації дослідника і частоти проведення аналізів методи поділяють на: однотипні методи, які проводяться в санітарно-харчових або заводських лабораторіях при масовому виробництві харчової продукції та індивідуальні, які проводять з певною метою під час наукових досліджень або при проведенні спеціальних експертиз харчових продуктів.

Залежно від складності проведення аналізів та ступеня достовірності результатів методи дослідження харчових продуктів поділяють на такі групи.

Експрес-методи – прискорені методи визначення властивостей, або складу харчових продуктів, що дають приблизні дані по тим чи іншим показникам. Експресні методи забезпечують проведення аналізів в строк до 20 хвилин після одержання матеріалу. Експресні методи можуть здійснюватися безпосередньо в умовах виробництва, у місцях зберігання, реалізації та споживання харчових продуктів. Найбільш поширеними з них є хімічні тестові методи, що ґрунтуються на чутливості відповідних хімічних реакцій. Експресні методи служать для проведення суцільних перевірок зразків продуктів, які не викликають особливих підозр.

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

Стандартизовані методи аналізу, що пройшли перевірку на достовірність одержуваних результатів не менш, ніж у 8 лабораторіях, та увійшли до відповідних стандартів якості харчової продукції.

Експертні методи аналізу, які застосовуються експертами вищої кваліфікації, що володіють оригінальними методиками досліджень.

Залежно від способу проведення аналізів методи дослідження якості харчової продукції поділяють на такі групи.

Соціологічні методи, що ґрунтуються на зборі та аналізі думок споживачів продукції. Методи здійснюються шляхом опитування або розповсюдження анкет, проведення конференцій, нарад, виставок, дегустацій.

Реєстраційні методи – це методи визначення показників якості продукції, що ґрунтуються на інформації, яку одержують шляхом реєстрації та підрахунку кількості певних подій, предметів та витрат, наприклад шляхом підрахунку числа дефектних виробів в партії харчового продукту.

Органолептичні (сенсорні) методи використовують для визначення комплексу показників, що визначають властивості продовольчої сировини та харчових продуктів за допомогою органів почуттів: зору, нюху, смаку і дотику.

Інструментальні методи, які здійснюються за допомогою приладів або хімічного аналізу – це найбільш поширені методи аналізу харчових продуктів.

1.3. Органолептичні методи.

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

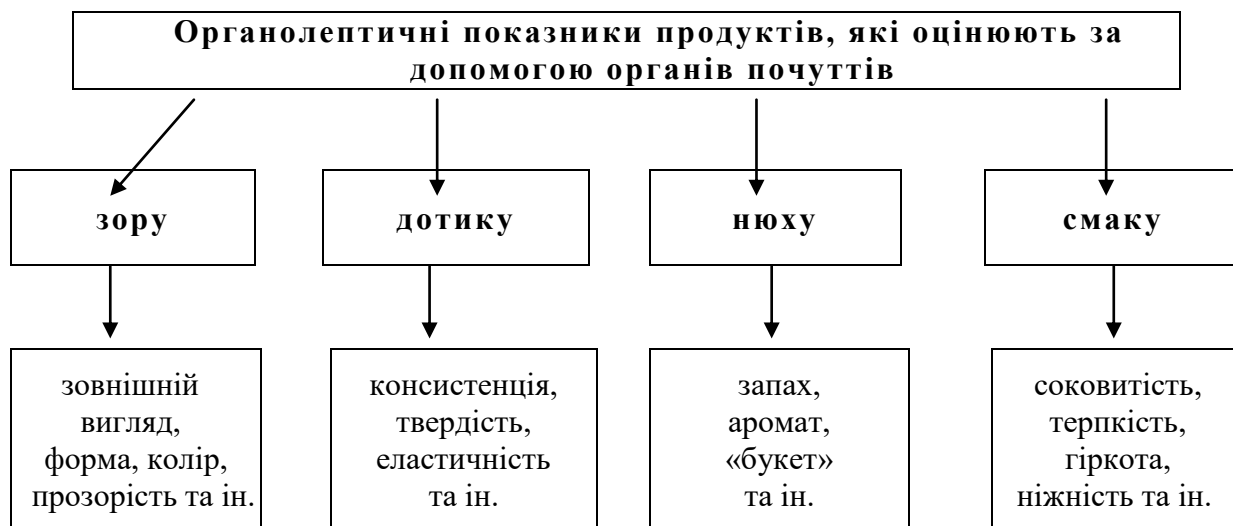


Рисунок 1.1 – Класифікація органолептичних показників

Експертну дегустаційну оцінку продуктів повинні здійснювати особи, що пройшли перевірку на сенсорну чутливість – здатність сприймання зовнішнього імпульсу за допомогою органів почуттів під час проведення сенсорного аналізу. Сенсорний аналіз проводять спеціалісти, в яких попередньо перевірені органи почуттів, що гарантує точність і відтворюваність результатів.

Серйозною перевагою органолептичного аналізу є можливість за дуже короткий строк одержати уяву про комплекс властивостей продуктів, які визначають їх органолептичну цінність. На методи визначення органолептичних показників більшості продуктів розроблена відповідна нормативно-технічна документація. Для кількісного вираження органолептичних властивостей харчових продуктів часто застосовують систему балових оцінок. Кожний бал відповідає певним умовам якості, які характеризуються словесним описом.

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

1.4. Інструментальні вимірювальні методи

При дослідженні харчових систем велике значення мають інструментальні методи, які методи дозволяють здійснювати більш ретельний контроль якості харчових продуктів, ніж органолептичні методи. Їх широко застосовують при проведенні експертиз, які дозволяють з великою точністю визначати в продуктах вміст токсичних мікроелементів. Дослідження при цьому зазвичай здійснюють висококваліфіковані спеціалісти з використанням високоякісних приладів та устаткування в акредитованих лабораторіях.

Сутність більшості інструментальних методів полягає у використанні властивостей харчових продуктів або процесів, що перебігають в них, які здатні перетворитися на аналітичний сигнал, який у свою чергу реєструється. Залежно від параметрів, що визначають, і природи процесів, які застосовують для одержання сигналу, інструментальні методи дослідження можна поділити на фізичні, хімічні, фізико-хімічні. Крім того, існує група методів – біохімічних, біологічних, фізіологічних, яку теж відносять до інструментальних методів у випадках, якщо під час їх проведення застосовують відповідні прилади.

Фізичні методи досліджень відрізняються високою продуктивністю й дозволяють визначати показники, що являють собою властивості харчових продуктів, або їх величина пов'язана з цими властивостями простою залежністю. Фізичні методи дозволяють визначити структуру, стан, а також вміст основних компонентів в продуктах. Фізичними методами насамперед визначають густину харчових систем (за допомогою ареометрів), температури їх кипіння і кристалізації (за допомогою термометрів), прозорість або каламутність (за допомогою фотокolorиметрів або нефелометрів), коефіцієнти заломлення світла (за допомогою рефрактометрів). При застосуванні акустичних методів вимірюють швидкість розповсюдження ультразвуку в розчинах, яка в певних діапазонах хвиль пропорційна їх концентрації.

Термічні методи аналізу дозволяють вимірювати теплові ефекти, що супроводжують процеси нагрівання, висушування, охолодження речовин, визначати теплофізичні властивості цих речовин. Теплофізичні властивості продуктів (теплоємність, теплопровідність) необхідні для розрахунків тривалості термічної обробки сировини, для визначення кількості теплоти з метою створення оптимальної температури продуктів під час їх зберігання.

Реологічні методи аналізу мають особливе значення при аналізах харчової продукції. Вони ґрунтуються на вимірюванні деформації речовин, і дозволяють визначати вплив різних факторів на такі властивості продуктів, як в'язкість, міцність, еластичність, пружність (за допомогою віскозиметрів, консистометрів). Цими методами визначають консистенцію вершкового масла, пластичність тіста, твердість плодів, пружність мармеладу тощо.

Хімічні методи аналізу призначені для визначення складу харчових продуктів. У хімічних методах використовують здатність компонентів харчових продуктів вступати в характерні для них хімічні реакції. Хімічні методи аналізу головним чином застосовують для встановлення вмісту білків, жирів, вуглеводів, мінеральних речовин у складі харчових продуктів. Найбільш

поширеними з них є титрометричні та гравіметричні, для проведення яких потрібні лише реактиви, індикатори, хімічний посуд, скляні прилади, ваги.

Фізико-хімічні методи аналізу (ФХМА) використовують під час керування процесами виробництва харчових продуктів, при визначенні складу і властивостей 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, так звані аналітичні сигнали, величина яких залежить від природи й концентрації компонентів у продукті. ФХМА застосовують для кількісного визначення вмісту поживних компонентів у харчових продуктах, наявності в них мінеральних речовин, небажаних або токсичних домішок.

Основними ФХМА є оптичні (рефрактометричний, нефелометричний, фотоколориметричний, поляриметричний); спектральні (спектрометричний, люмінесцентний, мас-спектральний); електрохімічні (кондуктометричний, потенціометричний, кулонометричний); хроматографічні (газова і рідинна колонкова хроматографія, тонкошарова і паперова хроматографія).

Широке застосування інструментальних ФХМА пов'язано з тим, що за своїми метрологічними характеристиками вони переважають інші методи аналізу. Вони мають значно більшу чутливість, ніж хімічні методи. Якщо хімічними методами можна визначити вміст таких речовин у розчинах в кількості $\sim 10^{-5}$ моль/л, то ФХМА забезпечують надійне визначення токсичних домішок або корисних мікроелементів в кількості $\sim 10^{-9}$ моль/л ($10^{-10} \dots 10^{-8}$ мас. %).

Біохімічні методи використовують для визначення харчової та біологічної цінності харчових продуктів. Вони ґрунтуються на використанні ферментів та імунних систем як хімічних реагентів. Тому, незважаючи на специфіку ферментів (особливості походження, умови зберігання), біохімічні методи певною мірою можна віднести до хімічних інструментальних методів.

Біологічні методи – методи, в яких живі організми при визначенні токсичних речовин застосовують як аналітичні індикатори. Індикаторами звичайно служать мікроорганізми (бактерії, дріжджі, цвілі, гриби), водорості, водні тварини. Біологічні методи базуються 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 мікробіологічні та фізіологічні.

Мікробіологічні методи застосовують для визначення ступеня заплідненості продукції мікроорганізмами, їх видовий і кількісний склад. Особливо це стосується виявлення наявності бактерій, що викликають харчові отруєння (ботулінус, золотавий стафілокок та ін.).

Фізіологічні методи використовують при розробці нових видів харчової продукції, харчових добавок та пакувальних матеріалів. Цими методами досліджують радіопротекторні властивості, лікувальний ефект, ступінь засвоєння поживних речовин, реальну енергетичну цінність харчових продуктів. Лабораторні дослідження проводяться на піддослідних тваринах, клінічні, як правило, – на людях-добровольцях.

1.5. Вибір методів аналізу при дослідженні харчових систем

Найвідповідальнішою операцією при дослідженнях харчової продукції, є вибір оптимального методу аналізу. Вибираючи метод аналізу необхідно знати мету і задачі дослідження, оцінити переваги відомих методів аналізу.

Вибір методу аналізу залежить від типу задач, які стоять перед дослідником харчової продукції. Є дослідницькі завдання, такі як оцінка амінокислотного складу продуктів або вивчення ступеня збереження вітамінів під час переробки сировини. І є масштабні практичні роботи, такі як оцінка жирності м'ясних і молочних виробів. У першому випадку для аналізу застосовують нові методи дослідження. В інших випадках проводять апробацію стандартизованих методів контролю якості харчової продукції до досліджуваних зразків харчової продукції. Далі із сукупності існуючих методів аналізу вибирають метод, найбільш доцільний для даного типу виробів.

Аналіз харчових продуктів зводиться до відпрацювання трьох етапів: відбір типових для продукту зразків, підготовка зразків до аналізу з мінімальними втратами компоненту і виконання безпосереднього аналізу.

На цей час існує низка різних стандартизованих методів визначення складу харчових продуктів. Це пов'язано з тим, що різні типи продукції суттєво розрізняються за своїм складом, структурою та властивостями. Одним з основних критеріїв, за якими вибирають методи аналізу харчової продукції, є їх метрологічні характеристики і діагностична здатність. Під час метрологічної оцінки методики аналізу користуються наведеними нижче поняттями.

Специфічність (селективність) методики – здатність оцінювати аналізовану речовину за присутності інших компонентів. Специфічність для різних типів випробувань означає ідентифікацію – однозначний доказ того, що визначено наявність або вміст саме досліджуваної речовини.

Правильність методики вказує ступінь відповідності між дійсною величиною параметру і його значенням, одержаним за даною методикою.

Чутливість методики – мінімальна кількість аналізованої речовини у зразку, яка може бути кількісно визначена з необхідною точністю.

Точність результатів виражає ступінь розкиду результатів для серії вимірювань, виконаних за даною методикою на різних пробах одного й того ж зразку. Точність методики зазвичай характеризують відносною похибкою вимірювань або відносним стандартним відхиленням для серії вимірювань.

Відтворюваність результатів характеризує точність однакових експериментів, проведених в різних лабораторіях.

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

Вибраний метод аналізу сировини та харчових продуктів мусить забезпечити правильність і специфічність методики, точність та відтворюваність результатів визначення, відповідність усім вимогам установ Держстандарту щодо контролю якості та безпеки харчової продукції.

Лекція №2

Хімічні тестові методи дослідження

1. Загальна характеристика тестових методів аналізу.
2. Тест-засоби, що застосовують в експрес-аналізах харчової продукції.
3. Визначення токсичних ксенобіотиків хімічними тест-системами.

2.1 Загальна характеристика тестових методів аналізу

Хімічні тест-методи – прості й дешеві способи визначення речовин, що не вимагають істотної підготовки проби, приготування реагентів, використання складних приладів, а головне – не потребують залучення висококваліфікованого персоналу. При аналітичних дослідженнях користуються такими поняттями.

Тест – у хімічному аналізі означає швидко й просто оцінку присутності або вмісту певної хімічної сполуки або компонента у досліджуваному зразку.

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

Тест-методика – інструкція, що описує процедуру проведення тесту, включаючи відбір проб, виявлення компонентів або визначення параметрів.

Тест-система – просте в застосуванні технічне обладнання, що дозволяє виявляти в об'єкті певні компоненти й робити висновок про їх вміст. Тест-системи класифікують як інструмент аналітичної хімії, що не є окремо ні методикою аналізу, ні засобом вимірювання, а поєднує ці функції в компактному виробі.

Засоби, що використовують в тестових методах, як правило, одноразові. У сучасних тест-системах використовують фасовані готові розчини в ампулах, порошки, гранули, таблетки, індикаторні смужки, індикаторні трубки тощо.

Тестові методи базуються на чутливих «кольорових реакціях», під час перебігу яких в тест-системі з'являється або зникає забарвлення, утворюється осад, забарвлюється полум'я. Якісні хімічні реакції, що застосовують в тест-методах, мають бути специфічними до досліджуваних компонентів, давати контрастні кольори; протікати практично миттєво; відрізнитися високою чутливістю, дозволяючи виявляти компоненти при їх вмісті меншому за ГДК.

При проведенні тестів на індикаторну зону тест-засобу наносять досліджуваний розчин або занурюють його в цей розчин. За появою візуального ефекту судять про наявність або відсутність у розчині шуканої речовини. Приблизний вміст речовини оцінюють за величиною забарвленої індикаторної зони тест-засобу або інтенсивністю її забарвлення. Для цього застосовують колірні шкали порівняння – набори зразків, забарвлення яких відповідає точно встановленим концентраціям розчину. У табл. 2.1 наведені приклади деяких хімічних тестових методів аналізу харчових продуктів, що ґрунтуються на якісних реакціях.

Хімічні тест-системи є незамінними для одержання експресної сигнальної інформації про надзвичайні ситуації: масові отруєння людей неякісними харчовими продуктами, забруднення води під час технологічних

аварій і т. п. Тест-методи дають миттєву інформацію про наявність токсичних речовин або патогенних мікроорганізмів у продуктах, їжі, напоях, джерелах природної води безпосередньо на місцях їх виробництва, реалізації або споживання. Це заощаджує час і кошти, як на доставку проб у лабораторію, так і на проведення самого аналізу. При аналізі на місці («on-site») знижуються вимоги до кваліфікації виконавця аналізу.

Таблиця 2.1 – Виявлення контамінантів за допомогою якісних реакцій

Продукт	Сполука, що визначається	Реагент	Якісна реакція
Мед	Цукровий сироп	Розчин AgNO_3	Утворення білого осаду
Спирт і горілчані вироби	Метанол	Порошок борної кислоти	Забарвлення усього полум'я у зелений колір
	Сивушні масла	Концентрована HCl і бензол	Поява темно-бурого забарвлення
Молоко	Сода	0,2 % розчин розолової кислоти в спирті	Поява малиново-червоного забарвлення

Сучасні тест-системи часто використовують для скринінгу – попередній оцінки наявності компонентів у досліджуваних об'єктах, яка передбачає, якщо це необхідно, подальше детальне дослідження. Скринінг здійснюють при виявленні нітратів в овочах і фруктах, що продаються на ринках і за межами міст прямо з машин. Аналіз на місці (on-site) здійснюється в режимі реального часу. Це дозволяє без зволікань почати дії по усуненню джерел або наслідків надзвичайних подій, не чекаючи результату лабораторних аналізів. Тестові методи аналізу мають низку переваг порівняно з лабораторними, а саме:

- тест-методи забезпечують суттєву економію часу;
- виявлення й визначення речовин не вимагає підготовки проб;
- аналіз може здійснити навіть не фахівець;
- аналіз здійснюють без використання складного устаткування, приладів, комп'ютерної техніки, іноді взагалі без самої лабораторії;
- аналіз не вимагає складної обробки результатів;
- аналіз здійснюється засобами одноразового використання;

Разом з тим тестові методи аналізу мають низку недоліків. Як правило, тест-методи дозволяють визначати лише один компонент або параметр. Більшість тест-систем призначені для аналізу тільки окремих видів продукції. Хімічні тест-системи не дозволяють визначати слідові кількості речовин у зразках продуктів. Точність тестових методів необхідно перевіряти порівнянням їх результатів з даними аналізів, отриманих стандартизованими для даного виду продукції методами. Результат тестових методів не може бути підставою для одержання офіційних висновків про безпеку харчових продуктів, наприклад при подачі позовних заяв.

2.2. Тест-засоби для експрес-аналізів харчової продукції

2.2.1. Фасовані стандартні розчини в ампулах і крапельницях

Під час приготування тест-засобів стандартні розчини фасують в ампули або крапельниці. Звичайно застосовують набори розчинів різних концентрацій, які містять не тільки аналітичний реагент, але й допоміжні речовини: відновники, окисники, буферні суміші, маскувальні агенти тощо.

Готові розчини додають з крапельниць або використовують ампули, які здатні самочинно заповнюватися. Такі ампули з відтягнутими і надрізаними кінчиками готують під вакуумом. Ампулу опускають у склянку з досліджуваною рідиною, кінець ампули при натисканні відламують і рідина піднімається в ампулу за рахунок створеного в ній вакууму. В ампулі перебігає хімічна реакція, результат якої оцінюють візуально. Результати тестування вважаються позитивними, якщо колір реакційної суміші збігається з колірною міткою на пакеті. Ампули широко застосовують для аналізів природної і питної води, молока і молочних продуктів.

У випадках застосування наборів для тест-титрування рідину поміщають у скляний флакон, додають індикатор і при перемішуванні вливають по краплях розчин титранту з крапельниці до зміни кольору індикатору. Вміст компонента в рідині визначають за числом доданих крапель титранту. Існують набори для визначення твердості води, вмісту в розчинах хлоридів, ціанідів, нітратів, нітритів, фенолу, формальдегіду та ін.

Головний недолік тест-систем полягає в тому, що порівняння кольору зразків здійснюють неозброєним оком, що робить аналіз не достатньо чутливим. Для підвищення точності тестових методів під час порівняння інтенсивності забарвлення розчинів застосовують компаратори світла.

Компаратори – прилади, що забезпечують спостереження двох близько розташованих зорових полів, освітлених стандартним випромінюванням. На рис. 2.1 наведено зовнішній вигляд сучасного компаратору «Lovibond 3000», в якому колір рідких зразків візуально порівнюється з кольором скляних



еталонів, розташованих на дисках. Комплектація компаратору складається з базової системи з призмою, в якій відбувається порівняння кольору зразка з еталоном, низки пофарбованих скляних еталонів; набору кювет або пробірок для зразків.

Рисунок 2.1 – Компаратор Lovibond 3000

Для багатьох харчових та хімічних продуктів затверджені міжнародні стандарти для забезпечення контролю їх кольоровості та відповідності специфікаціям. У табл. 2.2 наведені деякі з традиційних шкал кольоровості, які адаптовані до промислових стандартів. Як відомо, кольоровість – це один з основних критеріїв якості води та ефективності її очистки. Для вимірювання

рівня кольоровості води застосовують платино-кобальтову шкалу, яка здатна імітувати колір природної води. За цією шкалою кольоровість вимірюють в умовних одиницях (градусах Хазена). За одиницю прийнято колір розчину, що містить 1 мг/л платини у вигляді $K_2[PtCl_6]$ і кобальту – 0,5 мг/л у вигляді $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Чим вище концентрація вказаних вище речовин, тем інтенсивніше жовто-коричневе забарвлення води та більшими є значення її кольоровості.

Таблиця 2.2 – Стандартні шкали кольоровості

Шкала кольоровості	Діапазон	Об'єкти застосування
Бета-каротинова	ppm	Вміст бета-каротину у харчових продуктах
ЕВС, АSBC	2...27 у.о.	Кольоровість пива, карамелі, оцту
FAC	1...45 у.о.	Кольоровість темних олій і жирів
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 органічні розчинники та олії, гліцерин, спирти, природна вода
Ловибонда RYBN	0,1...70 у.о.	Кольоровість олій і жирів, восків

2.2.2. Індикаторні порошки

Індикаторні порошки являють собою суміш подрібнених реагентів або сипучі інертні матеріали, що виконують роль матриці, на поверхню якої нанесені реагенти. Аналіз, що здійснюють за допомогою порошоків, достатньо простий. У склянку вносять певний об'єм досліджуваного розчину і суху суміш реактивів. Після перемішування оцінюють інтенсивність забарвлення розчину або порошку. Інтенсивність забарвлення порівнюють зі зразками приданої колірної шкали, по якій визначають концентрацію досліджуваного компонента. Висока прозорість порошоків забезпечує необхідну чутливість аналізу.

Основою порошоків служать нерозчинні оксиди, основи, солі. Із солей звичайно застосовують карбонати кальцію, барію, магнію, сульфат барію. Реагенти наносять на їх поверхню шляхом осадження з розчинів. Так, під час аналізу на наявність в оліях вільної води на поверхню кристалів солі наносять порошок фуксину, який розчиняючись у воді, утворює червоне забарвлення.

Одним з найпоширеніших неорганічних носіїв реагентів є порошки силікагелю та його ксерогелю (сухого гелю). Індикаторні реагенти наносять на їх поверхню шляхом адсорбції. Такі ксерогелі застосовують для накопичення мікроелементів на твердій фазі та їх наступного визначення колориметричним методами після десорбції розчинником.

2.2.3 Індикаторні трубки

Скляні індикаторні скляні трубки використовують для експрес-аналізів газів і рідких розчинів. Індикаторні трубки заповнюють твердим сорбентом із закріпленням на ньому реагентом, який змінює своє забарвлення при пропусканні через трубку газу або розчину певного об'єму. Заповнення трубок рідиною здійснюють за допомогою шприца або за рахунок гідростатичного тиску, опускаючи трубку в рідину й тримаючи, доки вона підніметься до кінця

шару сорбенту. У результаті взаємодії між реагентом і досліджуваним компонентом на поверхні сорбенту утворюється забарвлена сполука. Довжина забарвленої зони пропорційна концентрації компонента. На довжину зони впливає режим введення розчину в трубку, її довжина та внутрішній діаметр. Як сорбент в індикаторних трубках звичайно застосовують порошки силікагелю з нанесеними хромогенними реагентами. Реагенти повинні давати контрастні кольорові реакції, міцно триматися на поверхні порошоків, бути специфічними.

Дуже поширеними на цей час є індикаторні трубки «Gastec», що являють собою запаєні скляні трубки, заповнені сорбентом-індикатором, одержаним з використанням золь-гель-технології. Вони дозволяють визначати вміст S, Cl, Hg, Ni, Fe, Cu та інших елементів на рівні 0,5 мг/л. Трубки «Gastec» входять до складу комплексів служб санітарного контролю, підрозділів МНС.

2.2.4. Таблетки з пінополіуретану

Пінополіуретан (ППУ) – полімерний сорбент, гідрофобна матриця якого містить хімічно-активні групи різної природи, що дозволяє застосовувати його для ефективно сорбції як неполярних, так і полярних молекул. Пористий ППУ – це дешевий, інертний і безбарвний матеріал, який застосовують як твердий носій для органічних реагентів, що здатні рівномірно розподілятися по його об'єму. Після перебігу якісної «кольорової» реакції таблетки ППУ набувають забарвлення, характерного для сполук, що виявляють.

При роботі застосовують суміші реактивів сформовані у вигляді таблеток, горошин або кубиків з ППУ. Таблетки з ППУ на відміну від сипучих сорбентів (силікагелю або алюміній оксиду) легко видаляються з розчину без фільтрування. Вони дуже прості у застосуванні: їх можна кинути в розчин, одразу вийняти і підсушити між аркушами фільтрувального паперу. Забарвлення, одержане на поверхні таблетки порівнюють з колірною шкалою, надрукованою на упаковці засобу. Практичного значення набули таблетки ППУ висотою 5...10 мм, діаметром – 16 мм і масою 0,03...0,06 г. Вони дозволяють визначати іони важких металів, а також, аскорбінову кислоту, анілін, феноли.

2.2.5. Індикаторні папери

Індикаторні папери являють собою тест-системи, в яких аналітичні реагенти нанесені на целюлозну основу. Визначення здійснюють опусканням смужки паперу у досліджуваний розчин або нанесенням краплі рідини на поверхню смужки. Вміст компонентів у розчині визначають порівнюючи колір смужки з колірною шкалою оцінки концентрації. За результат аналізу приймають значення концентрації, що відповідає найближчому за кольором зразку шкали. Нижче наведені приклади застосування деяких тест-систем на основі індикаторних паперів для аналізу харчових продуктів та питної води.

Тест-система «Нітрат-тест» призначена для оцінки вмісту нітрат-іонів у овочах, фруктах, зелених культурах, питній воді, плодово-ягідних соках. Проблема накопичення нітратів у сировині та харчових продуктах та їх токсичної дії на організм людини на цей час є однією з найбільш гострих. Нітрат-іони сприяють розвитку патогенної кишкової мікрофлори, яка виділяє в організм людини токсини, які призводять до отруєння організму. Особливо

небезпечні нітрати для дітей: ГДК нітрат-іонів у продуктах дитячого харчування становить 50 мг/кг, а в питній воді – 45 мг/л. У табл. 2.3 наведені значення ГДК нітрат-іонів у продуктах рослинного походження.

Аналіз здійснюють за такою методикою. Коренеплоди, томати, яблука промивають водою, обтирають насухо і розрізають хрестоподібно уздовж ростової осі. Аналізу піддають сік, що виступив у середній частині коренеплоду. Колірна шкала, нанесена на упаковку тест-системи, дозволяла визначати вміст іонів NO_3^- у діапазонах 0...10...50...200...1000 мг/л.

Таблиця 2.3 – ГДК нітратів у продуктах рослинного походження

Харчовий продукт	ГДК, мг/кг	Харчовий продукт	ГДК, мг/кг
Кавуни	250	Капуста білокачанна	900
Салат, петрушка, кріп	2000	Огірки, томати	150
Перець солодкий	200	Картопля	250
Кабачки	400	Яблука, груші	60

Тест-система «Нітрит-тест» призначена для аналізу вмісту іонів NO_2^- у питній воді та харчових продуктах. Тест-система дозволяє визначати концентрацію іонів NO_2^- у діапазоні 0...1...3...30...300 мг/л (див. рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Тест-система «Нітрит-тест»

NaNO_2 і KNO_2 відносяться до харчових добавок – консервантів м'ясних продуктів. На жаль, нітрит-іони являють собою токсичні сполуки: їх ГДК у питній воді становить 3 мг/л, у м'ясних виробках – 50 мг/кг. Токсична дія іонів NO_2^- полягає у їх взаємодії з гемоглобіном крові, що призводить до «тканинної гіпоксії». LD_{50} іонів NO_2^- складає від 2 до 6 г залежно від будови організму.

Визначення іонів NO_2^- у м'ясних виробках здійснюють за такою методикою. Пробу масою 10 г подрібнюють, 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 і осаджують білки традиційним методом. У мірну колбу ємністю 100 мл вносять 10 мл безбілкового фільтрату, доводять водою до мітки і перемішують. Тест-смужку, просочену реактивом Гресса (суміш сульфанілової кислоти і α -нафтіламіну), опускають у фільтрат на 5 с і спостерігають її

забарвлення після висушування. Інтенсивність забарвлення смужки оцінюють по стандартній колірній шкалі, яку створюють, використовуючи стандартні розчини з концентраціями NO_2^- , мкг/л: 50; 100; 150; 175; 200; 250; 270. При їх контакті з індикаторним папером спостерігається поява забарвлення від блідо-рожевого (50 мкг/л NO_3^-) до густо-червоного (270 мкг/л NO_3^-).

Тест-система «Ликонт рН» призначена для визначення кислотності екстрактів м'ясних продуктів. Тест-система виготовляють у вигляді книжки на 100 смужок, на обкладинку якої нанесено колірну шкалу порівняння та інструкцію по їх застосуванню (див. рис. 2.3). Порівнянню з іншими рН-індикаторами смужки «Ликонт рН» мають більш точну колірну шкалу.

Під час аналізу в стакан поміщають пробу подрібненого м'яса масою ~ 5 г, додають 30 мл дистильованої води і настоюють протягом 30 хв періодично помішуючи вміст стакану. Одержану витяжку фільтрують і опускають у фільтрат індикаторний папір. Через 2 с папірець витягають з рідини і розташовують поруч з колірною шкалою порівняння. Встановивши тотожність забарвлення тест-смушки з однієї з колірних смужок шкали, визначають рН.



Реакція середовища для якісного м'яса різних тварин різна, але ніколи не перевищує 6,2. М'ясо загнаних, хворих та виснажених тварин має $pH = 6,4 \dots 6,6$ навіть за відсутності ознак розкладання. М'ясо здорових тварин, яке почало піддаватися гниттю, також змінює реакцію середовища у бік нейтральної реакції. Значення рН при цьому буде сягати $6,5 \dots 6,8$ і вище залежно від ступеня накопичення продуктів розпаду білків.

Рисунок 2.3 – Тест-система «Ликонт рН»

Визначення соди та аміаку в молоці. Несумлінні постачальники для схоронності молока від скисання додають до сировини нейтралізуючі речовини – соду та сполуки аміаку. Їх наявність в молоці самим негативним чином позначається на показниках якості готової продукції. У зв'язку з цим виникає проблема визначення в молоці-сировині соди і аміаку.

Аналіз ґрунтується на визначенні рН молока за допомогою тест-системи «Сода і аміак в молоці», індикаторний папір якої набуває забарвлення при зміні рН середовища: при $pH = 5,3 \dots 6,0$ – лимонного кольору; при $pH = 6,9 \dots 7,0$ – зеленого; при $pH = 7,2 \dots 7,4$ – синьо-зеленого; при $pH > 7,6$ – синього. Смушку занурюють на 2 с в пробу молока об'ємом ~ 50 мл. Смушку витягають з проби, видаляють з неї надлишок молока, кладуть на фільтрувальний папір і оцінюють колір смужки.

Значення рН свіжого молока коливається в інтервалі $6,3 \dots 6,6$, тому забарвлення індикаторної зони в жовтий колір свідчить про відсутність в ньому соди і аміаку, а поява зеленого забарвлення свідчить про наявність в молоці соди або аміаку. Чутливість смужки складає 50 мг/л по соді і 5 мг/л по аміаку.

2.3. Визначення токсичних ксенобіотиків хімічними тест-системами

Вимоги, що до методик визначення в продуктах токсичних ксенобіотиків вельми жорсткі. Їх вміст не повинен перевищувати допустимі рівні, встановлені в санітарних нормах МОЗ України, щодо якості сировини і харчових продуктів. Якщо під час досліджень зразків харчової продукції одержані незадовільні результати аналізу хоча б по одному показнику проводять повторний аналіз на подвоєній виборці всієї партії. Періодичність перевірки харчової продукції на вміст токсичних елементів виробником здійснюється не рідше 1 разу на квартал.

Сучасні тестові методи аналізів дозволяють контролювати харчові продукти за показниками безпеки під час визначення токсичних ксенобіотиків (важких металів, нітратів, нітритів, вільного хлору, метанолу, ацетальдегіду й ін.) на рівні їх ГДК. Точність результатів аналізу, чутливість вибраної методики залежить від типу обраних тест-засобів, реагентів, способів здійснення аналізу. У табл. 2.4 наведені дані про ГДК деяких токсичних компонентів у питній воді та нижні границі їх вмісту, які можна визначати за допомогою різних тест-систем, внесених до Реєстру типів тест-систем Держстандарту України.

Таблиця 2.4 – ГДК токсичних речовин у воді та межа визначення їх вмісту

Компонент, що визначається	ГДК, мг/л	Тип застосовної тест-системи	Нижня межа визначення, 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

При виявленні токсичних компонентів у харчових продуктах тривалість аналізу має бути мінімальною, при цьому краще одержати помилкове «так», ніж помилкове «ні». Зміна забарвлення тест-засобів має бути контрастною, щоб звести до мінімуму можливість неоднозначного тлумачення результату.

Лекція №3 Оптичні експрес-методи аналізу

План лекції

1. Рефлектометричний метод аналізу.
2. Рефрактометричний метод аналізу.
3. Поляриметричний метод аналізу.

3.1. Рефлектометричний метод аналізу

Візуальне порівняння одержаного забарвлення тест-систем зі стандартною колірною шкалою не дає можливості одержати необхідну точність результатів аналізу внаслідок суб'єктивності такого визначення. Виникають труднощі й під час оцінки кольору смужок, занурених у розчини з концентраціями, які не відповідають зразкам колірної шкали. Для підвищення точності результатів тестових методів застосовують рефлектометри – прилади для вимірювання інтенсивності світла, відбитого від поверхні. Погрішність приладів не перевищує 2 %, у той же час погрішність тест-засобів при їх візуальному спостереженні становить 10...20 %.

3.1.1. Явище відбиття світла. Коефіцієнт відбиття

Якщо світловий промінь, що падає на межу поділу двох середовищ, змінює свій напрямок і повертається у вихідне середовище, то таке явище називається відбиттям світла. Здатність тіла відбивати падаючі на нього промені світла характеризується коефіцієнтом відбиття – R , який кількісно дорівнює відношенню інтенсивності відбитого поверхнею випромінювання, до інтенсивності потоку, що падає на поверхню. Значення коефіцієнта відбиття залежить від властивостей поверхні, кута падіння, спектра випромінювання. Поверхня сприймається як пофарбована в той чи інший колір залежно від того, які хвилі падаючого на неї світла вона поглинає, а які відбиває. Значення коефіцієнтів відбиття забарвлених поверхонь наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти відбиття забарвлених поверхонь

Колір поверхні	Інтервал коефіцієнтів відбиття, %	Колір поверхні	Інтервал коефіцієнтів відбиття, %
Білий	80...90	Зелений	20...50
Слонова кістка	75...80	Блакитний	23...50
Кремовий	55...72	Сірий	15...40
Жовтий	45...70	Коричневий	12...23
Рожевий	60...69	Синій	5...15
Червоний	25...60	Чорний	3...10

Як видно з табл. 3.1, спостерігається значний інтервал значень коефіцієнтів відбиття для поверхонь певного кольору. Це пов'язано з тим, що поверхня може мати різну яскравість, а колір – різні відтінки. Так, коефіцієнти відбиття для жовтої поверхні, змінюються від 45 до 70, але така поверхня може мати темно-жовтий колір ($R=45...55$), канарковий ($R=50...60$), солом'яний ($R=60...65$), салатний ($R=65...70$).

3.1.2. Рефлектометри

Рефлектометр «Екотест-2040» призначений для вимірювання коефіцієнтів відбиття індикаторних паперів і визначення концентрації розчинів. У комплект приладу входять набори тест-смужок, які дозволяють визначати вміст іонів і мікроелементів у діапазоні концентрацій, мг/л: амоній – 10...400, кальцій – 0...100, калій – 200...1500, купрум – 10...300, ферум – 2...100, цинк – 2...100, молібден – 5...250, нітрат-іони – 10...500, нітрит-іони – 1...80, іони SO_4^{2-} – 200...1600, іони PO_4^{3-} – 3...100, іони Cl^- – 500...3000. Одержані дані виводяться на дисплей рефлектометра у вигляді коефіцієнта зонального відбиття в діапазоні 1...100 або масової частки речовини в мг/л. Він здійснює 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 .

Вимірювання на приладі здійснюють за такою методикою. Натисканням кнопки «МЕТ» вибирають потрібну довжину хвилі випромінювання. Індикаторний папір, обробляють фоновим розчином відповідно до методики аналізу, поміщають у відділення для кювет. Натискають кнопку «ФОН» і через 5 секунд на дисплеї з'являється напис «ФОН виміряно». Аналогічно обробляють смужку досліджуваним розчином, поміщають її в кювету, яку вставляють прилад і натискають кнопку «ІЗМ». На дисплеї з'явиться значення коефіцієнта відбиття в мас.%. При визначенні концентрації розчинів будують калібрувальний графік залежності коефіцієнта відбиття реакційної зони індикаторного паперу від концентрації цього розчину.

Рефлектометр RQflex, зовнішній вигляд якого наведено на рис.3.1, поєднує в собі переваги тест-методів з точністю інструментального аналізу. У комплектація рефлектометра RQflex входять тест-смужки Reflectoquant, адаптер для тест-смужок і набір для калібрування приладу. Техніка виконання аналізів дуже проста: тест-смужку занурюють в розчин, після чого поміщають в



прилад. Результат аналізу відображається на дисплеї. Прилад знайшов застосування у виробництві молочних продуктів, олій, соків, пива та інших напоїв. Він дозволяє вимірювати вміст Al, Ag, Fe, K, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , CrO_4^{2-} , NH_4^+ , H_2O_2 , спирту, сахарози, оцтової, молочної, яблучної, винної та сірчистої кислот, глюкози, а також твердість води і *pH* водних розчинів.

Рисунок 3.1 – Рефлектометр RQflex

Так, для аналізу молочних продуктів існують процедури по визначенню вмісту: фосфатази і ліпази у сухому молоці, вершках, маслі, сирі, сироватці; кальцію й магнію в молоці й сирі; аскорбінової кислоти в сухому молоці; нітратів і сечовини в молоці; пероксидази в натуральному й сухому молоці.

3.2. Рефрактометричний метод аналізу

3.2.1. Явище заломлення світла. Показник заломлення

Рефрактометричний метод аналізу ґрунтується на дослідженні явища заломлення – зміни напрямку руху променів світла під час проходження променів через межу поділу прозорих середовищ. На рис. 3.2 показано схему заломлення променя світла при його переході із середовища з меншою оптичною густиною у середовище з більшою густиною, наприклад з повітря – у рідину. Напрямок руху променів змінюється відповідно закону Снеліуса:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad (3.1)$$

де n – показник заломлення; α – кут падіння; β – кут заломлення.

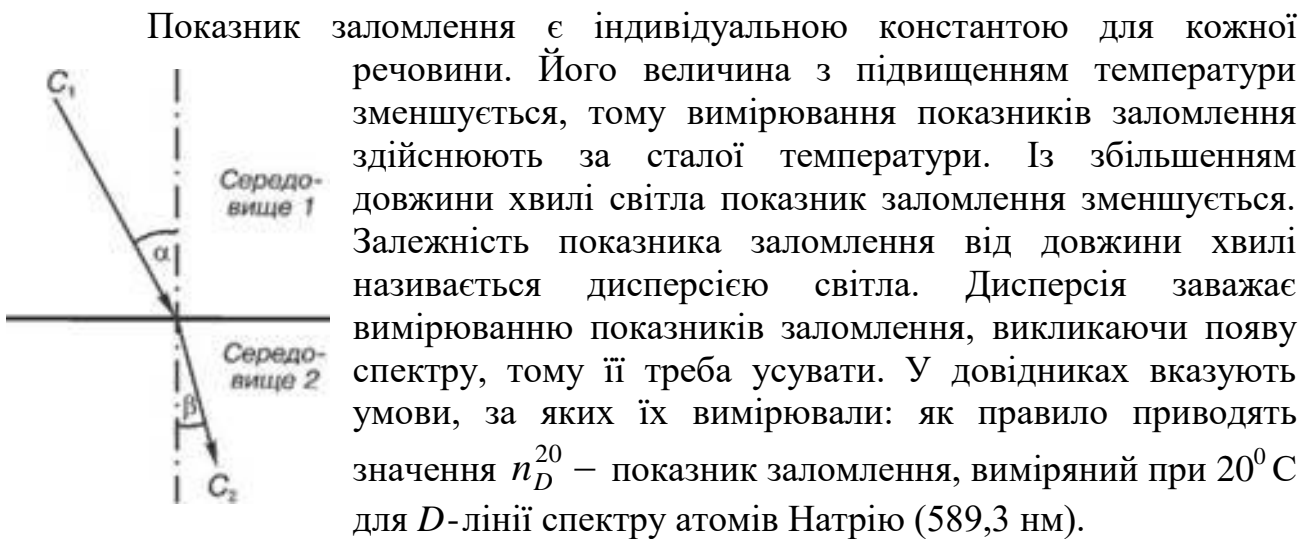


Рисунок 3.2 – Заломлення світла на межі двох фаз

3.2.2. Класифікація і принцип роботи рефрактометрів

Прилади, що вимірюють показники заломлення рідин, називають рефрактометри. Основними достоїнствами рефрактометрів є швидкість вимірювання, дуже мала витрата речовин під час аналізу і висока точність – 0,1 %. Залежно від об'єктів дослідження їх поділяють на офтальмологічні, фармацевтичні, харчові (молочні, спиртові), залежно від призначення – на промислові, лабораторні, портативні (ручні). Промислові рефрактометри – це автоматичні прилади, які вмонтовують в установки для контролю та автоматизації технологічних виробничих процесів. Лабораторні рефрактометри – настільні прилади, призначені для досліджень рідких розчинів. Найбільш поширеними є рефрактометри Аббе, на основі яких розроблені конструкції рефрактометрів РЛУ, РПЛ та ін. Портативні рефрактометри призначені для контролю показників заломлення речовин у польових умовах. Вони прості по конструкції і застосуванню, не потребують джерел живлення. На цей час випускають ручні рефрактометри серій REF, VBR, VEM, VND, VWN, VSA, RSG, RHBS, PP, Карат та ін. Усі рефрактометри сконструйовані для застосування денного світла, але калібрують їх на довжині хвилі 589,3 нм.

Правила роботи на рефрактометрі РПЛ-4. Прилад обладнано двома шкалами: лівою, що фіксує значення показника заломлення в межах 1,300...1,540, і правою, що показує вміст сухих речовин в межах 0...95 %. Перед початком роботи перевіряють точність настройки приладу (рис. 3.3) по дистильованій воді. На поверхню нижньої призми – 3 наносять краплю води і опускають верхню призму – 2. Промінь від джерела – 1 направляють через щілину в систему призм. Переміщують важіль окуляра – 6, змінюючи положення зорової труби, і одночасно спостерігають в окулярі – 5 межу поділу світлої і темної частин зорового поля. За необхідності ручкою – 4 усувають спектр. Пересуваючи важіль окуляру переміщують межу світлотіні до її збігання з візирною лінією у вигляді трьох штрихів. При цьому на лівій шкалі зорового поля межа поділу повинна встати на відмітці – 1,333, а на правій шкалі на відмітці – 0. Вимірювання показників заломлення розчинів здійснюють за аналогічною методикою.

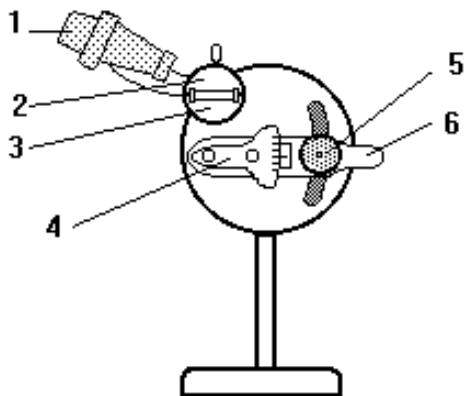


Рисунок 3.3 – Рефрактометрі РПЛ-4

Дуже поширеними є ручні рефрактометри серії REF, за допомогою яких визначають вміст цукрів, солей, білків, спирту в сировині та харчових продуктах. Рефрактометри оснащені шкалою «Brix», яка показує вміст (у мас. %) хімічно чистої сахарози в дистильованій воді. Шкалу «Brix» застосовують для визначення вмісту концентрату сухих речовин (сумарну масу цукрів, кислот, солей) у соках, винах, напоях. Рефрактометр REF, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 3.4, незамінний при контролі сахаристості овочів, фруктів, винограду.



Рисунок 3.4 – Рефрактометр REF

3.2.3. Дослідження харчових продуктів рефрактометричними методами

Рефрактометричний метод приваблює високою чутливістю, простотою вимірювань, дешевизною приладів. Його застосовують для визначення в продуктах жирів, цукрів, харчових кислот, солей та інших компонентів.

Під час аналізу вимірний показник заломлення переводять в одиниці концентрацій за допомогою таблиць, формул або калібрувальних графіків, одержаних емпіричним шляхом. На цей час встановлені показники заломлення водних розчинів більшості речовин. Найважливіші з них, такі як розчини сахарози, етанолу затверджені міжнародними угодами і лежать в основі побудови шкал рефрактометрів, призначених для аналізу харчової продукції.

Для окремих видів продукції часто застосовують емпіричні формули, що зв'язують величину показника заломлення зі складом продукту. Так, вміст води

у меді (в мас. %) обчислюють за формулою: $\omega = 400 \cdot (1,538 - n_D^{20})$. Таким же методом визначають вміст спирту в пиві. Пробу пива наливають в стакан і перемішуючи нагрівають на водяній бані протягом 15 хв для видалення вуглекислого газу. Пробу охолоджують до 20° С, переливають в циліндр і вимірюють його густину – ρ в г/мл. Краплю пива поміщають у рефрактометр і вимірюють показник заломлення. Масову частку спирту в пиві розраховують по рівнянню: $\omega = 0,2691(n_D^{20} - 14,5) - 2,774(\rho - 1) \times 100 + 0,323$.

На вимірюванні показника заломлення розчинів, одержаних після осадження білків та жирів, ґрунтується метод визначення вмісту лактози в молоці. Вимірюють показник заломлення розчину за температури 18° С і користуючись табл. 3.3 визначають вміст лактози (ω , %) в молоці.

Таблиця 3.3 – Масова частка лактози (ω , %) в молоці

n_D^{18}	ω , %	n_D^{18}	ω , %	n_D^{18}	ω , %
1,3412	4,08	1,3418	4,38	1,3425	4,74
1,3413	4,13	1,3419	4,44	1,3426	4,79
1,3414	4,18	1,3420	4,49	1,3427	4,84
1,3411	4,03	1,3421	4,54	1,3428	4,89
1,3415	4,23	1,3422	4,59	1,3429	4,95
1,3416	4,28	1,3423	4,64	1,3430	5,00

Рефрактометричним методом визначають ступінь окиснення фритюру, що дозволяє судити про його якість. У процесі нагромадження продуктів окиснення в олії її показник заломлення зростає. Показники заломлення свіжих олій повинні мати такі значення: оливкова – 1,4756; соняшникова – 1,4748. Під час аналізу порівнюють показники заломлення свіжої олії і досліджуваного фритюру за температури 20° С. Різниця між цими показниками і є критерієм окиснення жиру: для якісного фритюру вона не повинна перевищувати 0,001.

Часто користуються калібрувальними графіками (рис. 3.5), що показують зміну показника заломлення розчину залежно від його концентрації. Для побудови графіку готуються стандартні розчини і вимірюються їх показники заломлення. Далі визначають показник заломлення досліджуваних розчинів, які в цьому прикладі дорівнюють 1,339 і 1,358. На осі ординат відмічаємо точки, що відповідають значенням показників заломлення цих розчинів. Від точок проводиться пунктирна лінія паралельно осі абсцис до її перетину з графіком і з точки перетину лінія опускається на вісь абсцис, на якій знаходять, концентрацію розчинів – 15 і 45 %.

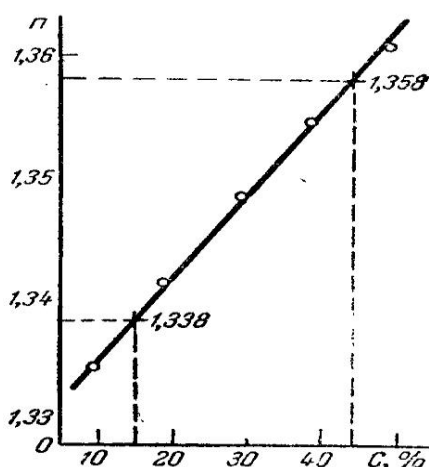
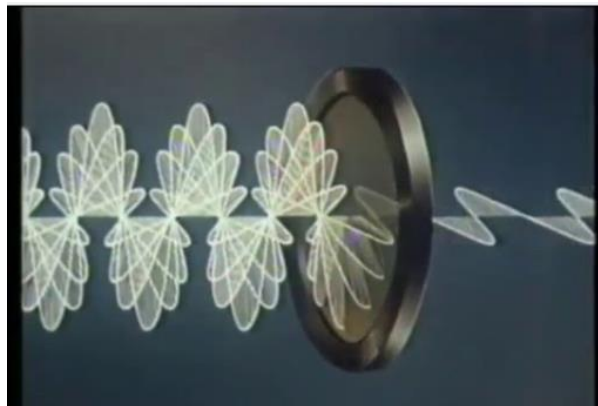


Рисунок 3.5 – Залежність показника заломлення розчину від концентрації

3.3. Поляриметричний метод аналізу

3.3.1. Явище поляризації світла. Оптично-активні речовини

Сонячне світло за своєю природою являє собою потік електромагнітних хвиль, які накладаючись одна на одну «зливаються» в пучки неполяризованого світла. Для поляризації світла часто застосовують поляризаційні плівки (див. рис. 3.6). Якщо до поляризаційної пластинки додати другу пластинку, то можна



одержати пристрій, який дозволяє змінювати кількість світла, що проходить через нього. При повороті однієї пластинки відносно іншої поляризована хвиля послаблюється. Послаблення буде тим сильніше, чим більшим буде кут між площинами поляризації пластинок. При куті в 90° світлова хвиля повністю затримується пластинками.

Рисунок 3.6. – Проходження світла через поляризаційну плівку

Речовини, здатні обертати плоскість поляризації падаючого на них лінійно поляризованого світла, називаються оптично активними (ОАР). До ОАР відносяться кварц, скипидар, розчини цукрів. Напрямок обертання плоскості поляризації в різних речовин не однаковий. Якщо дивитися назустріч променю, то речовини, що обертають плоскість поляризації за годинниковою стрілкою, називають право-обертальними, а речовини, що обертають плоскість поляризації проти стрілки – лівообертальними. Питоме обертання дорівнює величині кута, на який повертається плоскість поляризації світла при проходженні через речовину завтовшки 1 дм у перерахунку на вміст речовини 1 г/мл. Питоме обертання – $[\alpha]_D^{20}$ визначають за температури 20°C , використовуючи світло з довжиною хвилі лінії D спектра натрію. Для розчинів питоме обертання визначають за формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot C}, \quad (3.2)$$

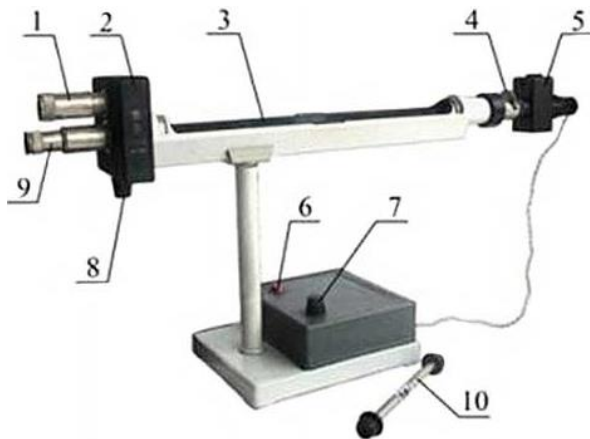
де α – вимірний кут обертання в градусах; l – товщина шару розчину, дм; C – концентрація розчину, виражена в грамах на 100 мл розчину.

Більшість цукрів здатні обертати плоскість поляризованого світла: величина кута обертання плоскості поляризації при цьому залежить від товщини шару розчину, його концентрації та питомого обертання розчиненої речовини. Питоме обертання для правообертальних вуглеводів має додатні значення, наприклад у глюкози воно становить «+52,8», у сахарози «+66,5», а в лівообертальних – від'ємні значення: у фруктози «-92,8», крохмалю «-184,0».

Прилади, що вимірюють кут обертання плоскості поляризації променів світла, називають поляриметрами-цукрометрами. Після вимірювання кута обертання плоскості поляризації світла при проходженні через розчин можна легко розрахувати концентрацію останнього, користуючись формулою 3.2.

3.3.2. Правила роботи на цукрометрах серії СУ

Дуже поширеними на цей час є цукрометри серії СУ: СУ-3, СУ-4, СУ-5. На рис. 3.7 наведено зовнішній вигляд цукрометру СУ-4. Цукрометр складається з вузла вимірювальної головки – 2 і освітлювального вузла – 5, з'єднаних траверсою, на якій закріплено відділення – 3 для кювети – 10 і оправа з поляризатором і напівтіньовою пластинною. З лицьової сторони вимірювальної

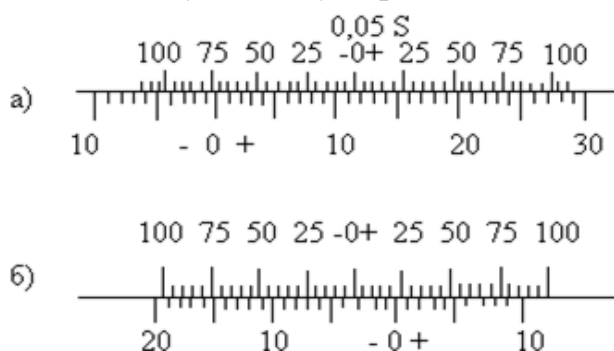


головки розташована лупа – 1 для відліку показань по шкалі й зорова труба – 9. Унизу вимірювальної вузла розташована рукоятка компенсатора – 8, обертанням якої переміщують кварцовий клин і зв'язану з ним шкалу. Освітлювальний вузол – 5 складається з патрона з лампою і поворотної обойми – 4. На кришці трансформатора є кнопка – 6 для включення освітлювача та ручка – 7 для регулювання яскравості поля зору.

Рисунок 3.7. – Цукрометр СУ-4:

Світловий потік проходить через діафрагму і призму-поляризатор, яка перетворює його в поляризований потік. Потім потік світла проходить через пластину, яка розділяє його на дві, рівні по яскравості половини. У полі зорової труби спостерігаються розділені лінією обидві половини поля, які називають полями порівняння. При установці кювети з розчином ОАР між поляризатором і аналізатором порушується рівність яскравості полів порівняння, оскільки розчин повертає плоскість поляризації променю. При цьому чітко видно межу по різному забарвлених напівтіней. Для зрівнювання яскравості полів цукрометр оснащений клиновим компенсатором. При переміщенні клину компенсатора частини зорового поля почергово забарвлюються в різні кольори. Коли досягається чутливий сіро-фіолетовий відтінок, напівтіні стають невиразні. У цей момент проводять відлік по шкалі цукрометру. Цукрометри мають умовну шкалу, за якою розраховують концентрацію розчинів у відсотках.

На рис. 3.8а показано положення ноніуса і шкали, яке відповідає відліку «+11,85» (нуль ноніуса розташований праворуч від нуля шкали на 11 поділок, а



в правій частині ноніусу з однією з поділок суміщається його 17-та поділка). На рис. 3.8б показано положення шкали і ноніуса, яке відповідає відліку «-3,25». Нуль ноніуса розташований ліворуч від нуля шкали на 3 поділки, і в лівій частині ноніуса з однією з поділок шкали суміщається його 5-та поділка.

Рисунок 3.8. – Відлік результатів по шкалі цукрометра СУ-4

3.3.3. Дослідження харчових продуктів поляриметричним методом

Поляриметричний метод застосовний в таких діючих Держстандартах:

- «ГОСТ 3628-78. Молочні продукти. Методи визначення цукру», що розповсюджується на сири, морозиво та інші продукти, що містять цукор;
- «ДСТУ 5059:2008 Вироби кондитерські. Методи визначення цукру», що розповсюджується на кондитерські вироби (шоколад, праліне, какао-напої);
- «ГОСТ 12571-2013 Сахар. Метод определения сахарозы»;

У цих стандартах регламентується поляриметричний метод визначення загального вмісту редуруючих речовин, загального цукру (сахарози, лактози, глюкози і фруктози) в перерахунку на інверсний цукор.

Визначення вмісту сухих речовин і цукру в крохмальній патоці ґрунтується на методиці, представленій у ДСТУ 4498:2005 «Патока крохмальна. Технічні умови». Нижче наведено техніку виконання аналізу.

Перевіряння і підготовку цукрометра до роботи проводять відповідно інструкції щодо його експлуатації. Патока – в'язкий продукт, тому для визначення масової частки редууючих речовин готують її 20 %-ний розчин. Одержаний розчин патоки заливають в чисту поляриметричну трубку довжиною 10 см так, щоб верхній меніск його виступав над краями трубки. Температура розчину повинна бути 20° С. Трубку накривають покрівельним склом і поміщують в цукрометр. Обертанням рукоятки компенсатора встановлюють однакові освітленості обох половин зорового поля. По основній шкалі і шкалі ноніусу визначають кут повороту площини поляризації світла. Підрахунок за шкалою цукрометрі проводять 3 рази та беруть середнє арифметичне. У цукрометрі СУ-4 застосовують міжнародну шкалу: 100° S цієї шкали відповідають 34,62° кутовим градусам.

Визначати вміст кожного цукру в патоці дуже важко, тому масову частку редууючих речовин виражають в перерахунку на глюкозу. Результат вимірювань (в град) перераховують на сухі речовини патоки за формулою:

$$P = \frac{100 \cdot P_0}{A}, \quad (3.2)$$

де P_0 – середнє арифметичне відліків по шкалі цукрометра; A – масова частка сухих речовин у патоці, %. За величиною – P у таблиці, що наведена в ДСТУ 4498:2005, знаходять масову частку цукрів у патоці в перерахунку на суху речовину, яка повинна складати не менше 78,0 %.

Масову частку сухих речовин у патоці визначають рефрактометричним методом. Якщо під час аналізу температура патоки відрізняється від 20° С, то в одержане значення вводять поправку, яку беруть з таблиці в ДСТУ 4498:2005. Загальний вміст сухих речовин у патоці розраховують по формулі:

$$A = X \times K, \quad (3.3)$$

де A – масова частка сухих речовин в патоці, %; X – показання рефрактометра; K – коефіцієнт перерахунку масової частки сухих речовин знаходять в ДСТУ 4498:2005.

Лекція №4

Абсорбційні спектроскопічні методи дослідження

План лекції

1. Загальна характеристика спектроскопічних методів аналізу.
2. Фотометричні методи дослідження.
3. Дослідження харчових продуктів фотоколориметричними методами.
4. Люмінесцентний метод аналізу.
5. Дослідження харчових продуктів люмінесцентними методами.

4.1. Загальна характеристика спектроскопічних методів аналізу

Методи аналізу, що ґрунтуються на явищі поглинання речовинами електромагнітного випромінювання, складають велику групу абсорбційних спектроскопічних 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 УФ, видимій та ІЧ областях спектра (спектрофотометрія, фотоколориметрія, ІЧ-спектроскопія);
- аналіз процесів розсіювання світлової енергії часточками досліджуваних речовин (турбідиметричний та нефелометричний методи);
- люмінесцентний аналіз, що базується на вимірюванні інтенсивності випромінювання, яке виділяється збудженими атомами або молекулами.

Усі вказані вище методи поєднують в одну групу спектроскопічних методів, хоча вони й мають істотні розходження в методиках аналізу.

В атомно-абсорбційній спектроскопії речовини досліджують переводячи їх у стан атомної пари при внесенні в полум'я. При цьому атоми збуджуючись переходять на більш високий енергетичний рівень. У процесі опромінення атомів досліджуваного елемента лінійчатим випромінюванням того ж самого елемента, що знаходиться, в збудженому стані відбувається резонансне поглинання, тобто зменшення інтенсивності лінійчатого випромінювання. Вимірювана величина поглинання є мірою концентрації вільних атомів у зразку. Метод дозволяє визначити близько 70 різних хімічних елементів, тому він знайшов широке застосування під час аналізів харчових продуктів. Метод відрізняється високою чутливістю: межа виявлення елементів методом атомної спектроскопії сягає 10^{-14} г.

Молекулярна спектроскопія – це розділ спектроскопії, що вивчає молекулярні спектри. Вивчення спектрів дає можливість одержувати відомості про електронні оболонки молекул, визначати характеристики збуджених енергетичних рівнів, встановлювати природу хімічних зв'язків, ідентифікувати речовини. До молекулярної спектроскопії відносяться: інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопію), спектроскопія у видимій частині спектру; ультрафіолетова спектроскопія (УФ-спектроскопію).

ІЧ-спектроскопія являє собою один з новітніх фізико-хімічних методів кількісного і якісного аналізу харчових продуктів. Цей метод дозволяє одержати досить повну інформацію про будову і склад органічних речовин. ІЧ-спектр органічної сполуки є одним з найбільш однозначних фізичних властивостей речовини. ІК-спектр більш точно характеризує речовину, ніж температура плавлення, показник заломлення або густина. На цей час вивчені і систематизовані спектри більш ніж 20000 сполук, що істотно полегшує практичне проведення аналізу. Завдання якісного аналізу вирішують зіставленням спектрів відомої та досліджуваної речовин або порівнюють одержаний спектр з опублікованими раніше кривими поглинання. Для точної ідентифікації речовини необхідно лише знати, до якого класу органічних сполук відноситься досліджувана речовина.

ІЧ-спектри застосовують для визначення жирнокислотного складу продуктів, вмісту вітамінів *A*, *K*, *B₁*, *B₂*, *B₆*, *C*, токоферолів, каротину, пестицидів у сировині та харчовій продукції. Для цього речовину, яку необхідно виявити в складі об'єкту, екстрагують за допомогою відповідних розчинників та випарюють одержаний екстракт до кристалів або маслянистої плівки. Одержаний матеріал перетирають із сухим калій бромідом і пресують під вакуумом у вигляді твердої прозорої таблетки, яку і досліджують за допомогою дисперсійних спектрометрів або Фур'є-спектрометру «Ікар».

УФ-спектроскопія – розділ спектроскопії, що включає одержання і дослідження спектрів випускання, поглинання і відбиття в УФ-області спектру (10..400 нм). Поглинання УФ-випромінювання забезпечують функціональні групи молекул досліджуваної речовини, які отримали назву хромофорних груп. Завдяки тому, що спектральні характеристики цих груп у різних молекулах є подібними, то за специфічною формою спектральних кривих можна, зазвичай, відразу знайти однозначну відповідь про належність речовини до певного класу органічних сполук. При опроміненні УФ-променями речовина не руйнується і практично не змінюється, що дозволяє одержувати інформацію про його хімічний склад і структуру. Наявність інтенсивних характеристичних полос в УФ-спектрах багатьох хімічних сполук застосовують для розробки методів їх ідентифікації та кількісного визначення.

Дослідження УФ- та ІЧ-спектрів речовин дозволяють здійснити їх ідентифікацію за характерними спектральними характеристиками (формою, положенням та інтенсивністю смуг поглинання), а також, у разі необхідності, визначити їх кількісний вміст у досліджуваних зразках. Положення смуги поглинання визначається за довжиною хвилі, яка відповідає максимуму поглинання. Інтенсивність смуги поглинання визначається за значенням оптичної густини. Смуги поглинання в УФ-ділянці спектру обумовлені електронними переходами в опроміненій речовині, а при ІЧ-опроміненні відбувається коливання та обертання молекул. Кількісний аналіз по ІЧ- та УФ-спектрам ґрунтується на законі Бугера-Ламберта-Бера з використанням методу калібрувального графіка.

4.2. Фотометричні методи дослідження

4.2.1. Основні закономірності поглинання світла розчинами

Фотометричні методи ґрунтуються на здатності молекул виборче поглинати випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру. 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 спектра. Суть методів полягає у визначенні залежності між світлопоглинанням і концентрацією в розчині речовин, які поглинали світло.

Поглинання розчинами 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». Цей закон можна виразити таким рівнянням:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (4.1)$$

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

Оптична густина численно дорівнює логарифму інтенсивності поглинутого розчином світла:

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

де I_0 – інтенсивність світла, що входить в розчин; I – інтенсивність світлового потоку, що виходить з розчину; I_n – інтенсивність поглинутого розчином світла.

За сталої температури і довжини хвилі світла молярний коефіцієнт поглинання є сталою величиною і визначається природою розчиненої речовини, фактично характеризуючи чутливість фотометричної реакції. Залежно від довжини поглинутих світлових хвиль розчини набувають різного кольору.

4.2.2. Техніка проведення спектрофотометричних досліджень

При визначенні концентрації розчинів фотоколориметричним методом здійснюють такі операції. Вибирають необхідні світлофільтри і робочі кювети. Вимірюють оптичну густина стандартних розчинів і будують калібрувальний графік « $D = f(C)$ », який має форму прямої лінії, що виходить з початку координат. Користуючись цим графіком визначають концентрацію розчину.

Для вимірювання оптичної густини застосовують фотоколориметри та спектрофотометри. Принцип їх роботи полягає в порівнянні інтенсивності потоків світла, що пройшли через розчинник і через досліджуваний розчин. Вимірювання звичайно проводять у видимій області спектру ($\lambda = 400 \dots 760$ нм) або в ультрафіолетовій ($\lambda = 300 \dots 400$ нм) області.

Вибір світлофільтру. Для досягнення максимальної чутливості методу в фотометрії будують «спектри поглинання» – графіки залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі світла при концентрації розчину 1 моль/л. На горизонтальній осі графіку відкладають довжини хвиль, що

відповідають максимуму коефіцієнтів пропускання світлофільтрів, а на вертикальній осі – відповідні значення оптичної густини розчину. Далі відзначають ділянку кривої, на якій оптична густина має максимальну величину, а хід кривої стає приблизно паралельним горизонтальній осі, тобто там де оптична густина незначної мірою залежить від довжини хвилі.

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

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

Вибір кювет. Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується для дуже розбавлених розчинів, тому при застосуванні фотоколориметричного аналізу розчини доводиться розводити. Концентрація досліджуваного розчину повинна бути такою, щоб його оптична густина знаходилася в інтервалі 0,1...0,6. Попадання в оптимальний інтервал значень оптичної густини досягається зміною товщини шару розчину, який наливають в кювети, які мають різну ширину або діаметр. Вибір кювети здійснюється відповідно інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин темно-забарвлений, то користуються кюветами з малою робочою довжиною (1...3 мм). Якщо розчин слабо забарвлений то працюють з кюветами, що мають значну довжину (30...100 мм).

4.2.3. Прилади та обладнанням для спектрофотометричних аналізів

Найбільш поширеними фотоколориметрами є однопроменеві моделі КФК: КФК-2, КФК-3-01, КФК-5М.

Фотоелектроколориметр КФК-3-01 (рис. 4.1) найбільш сучасний прилад серії КФК, призначений для вимірювання в прозорих розчинах спектрального коефіцієнта направлено пропускання, оптичної густини та швидкості її зміни, а також для визначення концентрації розчинів після попереднього калібрування. Фотоколориметр КФК-3-01-«ЗОМЗ» має такі технічні характеристики: діапазон робочих довжин хвиль 400...980 нм, діапазони показань коефіцієнта пропускання – 0,1...100 %, оптичної густини – 0...3; концентрації 0,001...9999. Погрішність вимірювань становить 1 %.



Рисунок 4.1 – Фотоколориметр КФК-3-01

Спектральні характеристики світлофільтрів КФК-3-01 наведені у табл. 4.1. Виділені спектральні інтервали не перевищують 5 нм.

Таблиця 4.1 – Спектральні характеристики світлофільтрів КФК-3-01

№ світлофільтру	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Довжина хвилі, що відповідає мах пропускання, нм	315	364	400	440	490	540	590	670	750	870	990

Фотоколориметр КФК-3-01 дозволяє визначати загальний вміст тригліцеридів, білків, ліпопротеїнів, глюкози, іонів калію, кальцію, феруму, магнію, мангану, фосфат- та нітрат-іонів. Загалом розроблено більше 30 методик аналізів води, які можна здійснювати за допомоги даного приладу.

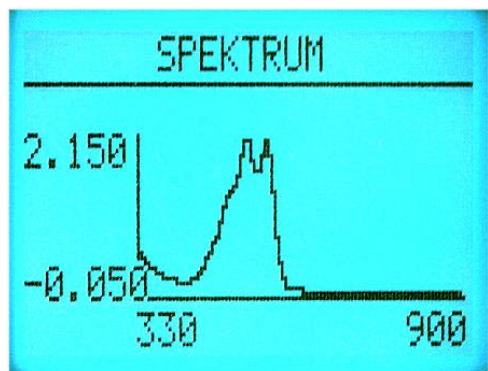
Спектрофотометри – це лабораторні прилади з мікропроцесорним керуванням та цифровим відображенням результатів аналізу на дисплеї. На цей час пропонуються цілі серії спектрофотометрів, такі як: серія DR (DR2800, DR5000, DR6000), серія ПЭ (ПЭ-5300ВИ, ПЭ-6100УФ, ПЭ-3200С/УФ), серія СФ (СФ-102, СФ-104), а також V-1200, PD-303S, Genova Nano, ULAB102, SpectroDirect та багато інші. Принцип їх дії ґрунтується на вимірюванні коефіцієнтів пропускання або оптичної густини розчинів і визначенні їх концентрації за допомогою калібрувальних характеристик.

Спектрофотометр SpectroDirect, зовнішній вигляд якого наведено на



рис. 4.2, призначено для безпосереднього аналізу питної води, мінеральних напоїв і соків. Він дозволяє вимірювати вміст таких елементів, як Al, As, Pb, ClO₂, Cr, Zn, Fe, Cd, Cu, Mn, Mo, Ni, іонів – F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, CN⁻, формальдегіду, фенолу, сульфідів, озону, H₂O₂, ПАР, а також загальну твердість води, її каламутність і pH. Кольорові реакції під час аналізів здійснюються за допомогою реактивів у вигляді фіксаналів, що входять до комплекту приладу.

Рисунок 4.2 – Спектрофотометр SpectroDirect



Спектрофотометр SpectroDirect має такі характеристики: діапазон робочих довжин хвиль 330...900 нм; ширина спектральних інтервалів 10 нм; точність вибраної довжини хвилі ±2 нм. Сканування може здійснюватися по усьому діапазону довжин хвиль. Результати сканування виводяться на дисплей у вигляді графіку спектра (див.рис.4.3). Калібрування приладу здійснюють по дистильованій воді.

Рисунок 4.3 – Спектр на дисплеї SpectroDirect

4.3 Дослідження харчових продуктів фотоколориметричними методами

Фотометричні методи стандартизовані для визначення в продуктах білків, вуглеводів, вітамінів, харчових кислот, харчових добавок та небажаних домішок. Фотоколориметричним методом визначають наявність і вміст синтетичних барвників, ароматизаторів, альдегідів та сивушних масел у горілчаних та лікєро-наливкових виробах, каротину і лимонної кислоти в фруктах та фруктових соках. Нижче наведені методики визначення показників якості деяких харчових продуктів фотоколориметричними методами аналізу.

4.3.1. Визначення вмісту білків у молоці та молочних виробах

Метод ґрунтується на ксантопротеїновій реакції, суть якої полягає в обробці білків нітратною кислотою, в результаті чого утворюються ароматичні похідні амінокислот жовтого кольору. У пробірку відбирають 1 мл молока і 9 мл 2 %-го розчину NaOH. Вміст пробірки струшують і витримують 10 хв. В іншу пробірку ємністю 20 мл відбирають 1 мл одержаного розчину, додають 1 мл концентрованої HNO₃ та перемішують. Пробірку витримують 5 хв у киплячій водяній бані. Після охолодження в пробірку по стінці додають 3 мл 15 %-го розчину NH₄OH і 5 мл дистильованої води. Забарвлений у жовтий колір розчин перемішують і фільтрують. Користуючись синім світлофільтром ($\lambda_{max} = 420...440$ нм) вимірюють його оптичну густину відносно дистильованої води. Масову частку білка в молоці (w , %) знаходять по формулі:

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

де D – оптична густина розчину; K – коефіцієнт, що одержують при попередніх визначеннях вмісту білка методом К'ельдалю, звичайно він дорівнює $\sim 7,4$ %.

4.3.2. Визначення вмісту нітрит-іонів у м'ясних виробах.

Методика визначення ґрунтується на ДСТУ ISO 2918:2005 «М'ясо та м'ясні продукти. Метод визначення загального вмісту нітриту» і розповсюджується на м'ясні продукти усіх видів, при виготовленні яких застосовують нітрити.

Побудова калібрувального графіку. Готують 3 стандартні розчини з концентраціями іонів NO₂⁻ – 1,0; 2,5; 5,0 мг/л. Попередньо готують розчин А: 2 г сульфаніламід у розчиняють у 400 мл розчину HCl (1:1) і доводять цим же розчином до об'єму 1 л. Готують розчин В: 0,25 г N-(1-нафтил)-етилєндіамін дигідридхлориду розчиняють у воді і доводять об'єм до 250 мл. Розчин зберігають у склянці з темного скла. У 3 мірні колби ємністю 100 мл наливають по 10 мл стандартних розчинів, додають, 50 мл води і 10 мл розчину А. Розчини перемішують і витримують в темному місці 5 хв. Додають 2 мл розчину В, перемішують і витримують в темному місці ще 3 хв. Розчини в колбах доводять водою до мітки. У 4-у мірну колбу ємністю 100 мл замість стандартного розчину наливають 10 мл води. Вимірюють інтенсивність червоних розчинів при довжині хвилі 540 нм у кюветі з робочою товщиною 1 см відносно розчину порівняння, узятого з 4-ої колби. За одержаними даними будують

калібрувальний графік, відкладаючи на осі ординат оптичну густина, а на осі абсцис – концентрацію нітрит-іонів в мкг/мл.

Виконання аналізу. У мірну колбу ємністю 200 мл поміщають наважку проби масою $10 \pm 0,001$ г, додають 5 мл насиченого розчину бури і 100 мл гарячої води. Колбу нагрівають на киплячій водяній бані протягом 15 хв. Після охолодження в колбу додають по 2 мл розчину, що містить 106 г/л $K_4[Fe(CN)_6]$, і розчину, що містить 220 г/л цинк ацетату та 30 мл/л концентрованої CH_3COOH . Вміст колби доводять до мітки, витримують 30 хв при температурі $20^\circ C$ і фільтрують. Фільтрат об'ємом 10 мл вносять в мірну колбу ємністю 100 мл, проводять кольорову реакцію і вимірюють оптичну густина відповідно методики, що була застосована при побудові калібрувального графіку. Паралельно проводять контрольний дослід, поміщаючи в мірну колбу ємністю 200 мл замість проби 10 мл води. Масову частку нітрит-іонів (χ_1) у відсотках обчислюють за формулою:

$$\chi_1 = \frac{200 \cdot 100 \cdot 100 \cdot M_1}{m \cdot V \cdot 10^6} = \frac{2M_1}{m \cdot V}, \quad (4.5)$$

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

4.3.3. Визначення ступеня термічного окиснення жирів

При нагрівання жирів вище $170^\circ C$ зростає інтенсивність полоси поглинання УФ-випромінювання з довжиною хвилі 232 нм, яка відповідає поглинанню спряжених дієнових хромофорів. При цьому величина питомого поглинання – E гарно корелюється з показниками ступеню термічного окиснення жиру.

Виконання аналізу. Пробу підігрітого жиру кількістю 5 крапель зважують на аналітичних вагах у сухій мірній колбі ємністю 100 мл. У колбу додають ~50 мл гексану або циклогексану, який пропускає УФ-промені з довжиною хвилі ~200 нм. Наважку в колбі розчиняють і доводять розчинником до мітки. Розчин наливають в кювету з довжиною робочого шару 1 см і на спектрофотометрі вимірюють його оптичну густина при довжині хвилі 232 нм, застосовуючи для порівняння чистий розчинник. Величину питомого поглинання розраховують по формулі:

$$E_{1cm}^{1\%} = \frac{D}{m}, \quad (4.6)$$

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

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

4.4. Люмінесцентний метод аналізу

4.4.1. Явища люмінесценції, флуоресценції, фосфоресценції

Люмінесценцією називають світіння речовини, яке виникає при переході електронів на інші енергетичні рівні. Щоб речовина почала люмінесцювати, до неї необхідно підвести ззовні певну кількість енергії, поглинаючи яку часточки речовини переходять у збуджений стан. Під час повернення у стан спокою вони віддають частину енергії збудження у вигляді квантів люмінесценції. Таке випромінювання називають «холодним світлом», оскільки воно не включає в себе теплову енергію. Джерелом збудження люмінесценції є УФ-промені.

Існує два види люмінесценції – флуоресценція і фосфоресценція. Флуоресценція – короткочасне світіння, що виникає в момент збудження об'єкту і після усунення джерела збудження миттєво припиняється. Фосфоресценція – світіння, яке триває після відключення джерела збудження. Речовини, що світяться при збудженні, називають люмінофорами. Люмінофори після поглинання УФ-променів випускають промені оптичного діапазону і світяться характерним світлом (зеленим, жовтим тощо).

На основі цих явищ були розроблені люмінесцентний і флуоресцентний методи дослідження. Метод, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності флуоресценції речовин називається флуорометрією. Метод відрізняється дуже високою селективністю, оскільки флуоресціює незначне число речовин. Флуорометрію застосовують при аналізі складних систем, де флуоресціює лише одна речовина або існує область спектру, де вона переважно флуоресціює.

Якісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на виникненні світлових променів різних кольорів, залежно від хімічної природи люмінофору, тобто застосовується сам факт його люмінесценції. Випромінювання при цьому спостерігають візуально або за допомогою простих приладів – люміноскопів та люменометрів. У цих приладах зі світлового потоку за допомогою оптичних фільтрів виділяється випромінювання певної спектральної ділянки, яка добре поглинається досліджуваною сполукою. Найбільш селективними є інтерференційні фільтри, які пропускають смуги шириною до 10 нм.

Кількісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на вимірюванні інтенсивності люмінесценції речовин-люмінофорів за допомогою флуорометрів або шляхом реєстрації спектрів люмінесценції спеціальними спектрографами. Якщо інтенсивність люмінесценції люмінофору прямо пропорційна її вмісту, то користуються попередньо визначеною величиною інтенсивності люмінесценції еталонного зразку. Порівнюючи інтенсивність люмінесценції досліджуваного розчину з еталонними зразками визначають вміст речовини у пробі.

Люмінесцентний метод дослідження харчових продуктів порівняно з іншими методами має низку переваг. Чутливість методу надзвичайно висока. Він дозволяє виявляти в розчинах 10^{-10} г люмінофора в 1 г суміші, що набагато перевищує чутливість інших абсорбційних методів.

4.4.2. Прилади та обладнання для люмінесцентного аналізу

Для спостереження кольору, відтінків люмінесценції та вимірювання її інтенсивності застосовують люміноскопи, люменометри та флуорометри.

Люміноскопи являють собою закриту камеру, в якій розташовані джерело УФ-променів (лампи), кювета для зразків, світлофільтр для запобігання попаданню УФ-промені в очі, окуляр для спостереження. Найбільш поширеними на цей час марками люміноскопів є «Оріон», «Філін», «Еней» і «Експерт». Для збудження в них люмінесценції використовують УФ-промені з довжиною хвилі – 240...365 нм.

Для вимірювання інтенсивності флуоресценції застосовують флуорометри, такі як «ЭФ-3М», «ЕФМА», «Флюорат-02», «Квант-9» та інші. На відміну від люміноскопів вони містять приймач випромінювання та вимірювальний пристрій. Принцип їх роботи базується на встановленні співвідношень потоків флуоресценції об'єктів та опорного світлового потоку. Флуорометри застосовують при дослідженні речовин з уже встановленими спектральними характеристиками люмінесценції. Джерелом світла служить імпульсна ксенонова лампа, яка забезпечує світлові потоки в спектральному діапазоні від жорсткого ультрафіолету до червоної границі видимого світла (280...750 нм). Погрішність вимірювань не перевищує 1,0 %.

Люменометри – прилади, що застосовують для оцінки мікробіологічної безпеки на харчових виробництвах та санітарного контролю харчових продуктів. Робота люменометрів ґрунтується на явищі біолюмінесценції – слабкого оптичного світіння, що виникає в живих організмах під час перебігу біохімічних реакцій. Люменометри дозволяють визначати рівень АТФ, що міститься у всіх тваринних клітинах, бактеріях, дріжджах та цвілевих грибах. Моніторинг АТФ забезпечує точний контроль рівня мікробного забруднення та чистоти обладнання.

Під час проведення аналізу відбувається взаємодія ферменту люциферази, який перебуває в стерильній пробірці, з молекулами АТФ. При контакті молекул АТФ з рідким реагентом, відбувається генерування холодного



світла. Люменометр вимірює інтенсивність цього світла і виводить на дисплей інформацію про рівень мікробного забруднення. Для визначення мікробіологічних показників вельми ефективним виявився люменометр EnSURE, (див. рис. 4.4). Люменометр EnSURE разом з набором одноразових пробірок для мікробіологічних тестів дозволяє проводити комплексне мікробіологічне обстеження підприємств харчової промисловості та закладів громадського харчування. У комплект люменометру з входять тести на АТФ, БГКП (бактерії групи кишкової палички) КМАФАнМ (кількість мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів) та інші показники мікробіологічної безпеки.

Рисунок 4.15 – Люменометр EnSure

4.5. Дослідження харчових продуктів люмінесцентними методами

Люмінесцентний аналіз знайшов широке застосування в практиці експертиз продовольчої сировини та харчових продуктів. Так, у плодах і овочах цим методом визначають пестициди (варфалін та ін.), у харчовій продукції – наявність токсичних вуглеводнів (бензопірен та ін.). При дослідженні води було встановлено, що дистильована вода не світиться, для водопровідної води характерна слабо-фіолетова люмінесценція, а для забрудненої води – жовто-зелена. У табл. 4.2 вказані задачі, які дозволяє розв'язувати люмінесцентний аналіз під час контролю якості харчової продукції.

Таблиця 4.2 – Показники харчової продукції, що визначаються люмінесцентними методами

Харчові продукти	Існуючі методики люмінесцентного аналізу
М'ясо і м'ясні продукти	Визначення видовою належності і свіжості, виявлення фактів фальсифікації рубаного 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

Аналіз м'яса і м'ясних виробів. Для визначення видової належності м'яса в камеру люміноскопу поміщають зразки розміром ~6×6 см і спостерігають колір люмінесценції. Яловичина люмінесціює темно-червоним кольором, телятина – світло-коричневим, баранина – коричневим, свинина – рожевим з коричневим відтінком, сухожилля, хрящі – світло-блакитним.

Люмінесценція м'ясних продуктів змінюється залежно від ступеня їх свіжості. Свіжа м'язова тканина яловичини дає бархатистий темно-червоний колір люмінесценції. У тканини з початковими ознаками псування на тьмяному фоні світіння з'являються поодинокі світні крапки. Несвіже м'ясо відрізняється нерівномірним бордовим фоном люмінесценції з безліччю світних крапок й зелених плям, що пов'язано з присутністю в ньому бактерій, цвілі або грибків. Найбільш об'єктивним показником непридатності м'яса до вживання служить поява різкої червоної люмінесценції, характерної для порфіринів – продуктів розпаду гемоглобіну. Ще більш характерні зміни в світінні м'яса різної свіжості спостерігають під час люмінесценції м'ясних екстрактів. Екстракт свіжого м'яса світиться жовто-зеленим кольором, екстракт м'яса з початковими ознаками псування – зелено-блакитним, несвіжого – блакитним.

Аналіз жирів та олій. Більшість олій та жирів здатна до люмінесценції, що дає можливість їх розрізняти. Так, масло вершкове має колір

люмінесценції від блідо- до яскраво-жовтого, вершковий маргарин дає світло-блакитний колір люмінесценції, маргарин столовий – блакитно-сірий. Олії мають специфічну люмінесценцію: так соняшникова олія дає слабку люмінесценцію жовто-блакитного кольору, льняна – бліднувато-блакитного кольору, маслинова – ясного синього кольору тощо. Забруднення соняшникової олії, мінеральними маслами (машинним) легко виявляються навіть в малих концентраціях завдяки появі характерної яскраво-блакитної люмінесценції.

Аналіз риби і рибних продуктів. Люмінесцентний метод дозволяє виявляти факти псування риби на таких ранніх стадіях, коли вона ще не вловима органолептичними методами. Аналізуючи існуючі факти можна зробити такі висновки. У свіжій риби поверхня тіла не люмінесціює: спостерігається дуже слабе сіре світіння з фіолетовим відтінком. У риби, що має ознаки початкового псування, на розрізі м'язів з'являється яскраве суцільне світіння канаркового кольору. У явно зіпсованої риби зябра люмінесціюють яскраво-червоним кольором, на м'язах спостерігаються жовтогарячі плями. Після кулінарної обробки вироби з риби зберігають характер світіння сирого продукту.

Аналіз молока і молочних продуктів. Люмінесцентний метод успішно використовується при експертизі молока й молочних продуктів, а саме: при визначенні наявності домішок у молоці (води, соди), вмісту в ньому жиру і білків, ступеня зрілості сирів, виявленні бактеріальної обсіменіння молочних продуктів. Так, при наявності домішок соди в молоці характерний для незбираного молока жовтий колір люмінесценції стає світлим.

Сир, виготовлений по традиційній технології, дає люмінесценцію жовтуватого кольору. У люмінесценції сиру, виготовленого зі знятого молока в бляшаному посуді, спостерігається синьо-фіолетове мерехтіння. Недоспілий сир люмінесціює матово-жовтим кольором. У міру дозрівання світіння сир набуває синюватого відтінку, у дозрілих сирів відтінок стає майже фіолетовим. Наявність бактерій та грибків в сирах легко визначити по появі яскравої люмінесценції, появі світних плям, які можуть мати різні кольори й форму.

Аналіз овочів. Люмінесцентні методи дозволяють виявляти виявляють ознаки захворювання та ушкодження овочів (цибулі, часнику, моркви, буряка), початок гниття огірків, бобів, капусти на такій ранній стадії, коли воно не вловиме іншими методами. Люмінесценцію застосовують при відбракуванні ушкоджених овочів у процесах виготовлення консервів. Колір люмінесценції здорової картоплі змінюється від яскраво-жовтого (сорт «Камера») до жовто-коричневого (сорт «Білоруський») або сіруватого (сорт «Лорх»). Бульби будь-якої картоплі, уражені фітофторою, люмінесціюють яскраво-блакитним кольором. При сильній поразці бульби в потоці УФ-променів на яскраво-блакитному фоні з'являються коричневі і чорні плями.

Аналіз яєць. Люмінесцентний метод дає можливість оцінювати якість яєць без розкриття їх шкарлупи. По зміні кольору люмінесценції шкарлупи з достатньою достовірністю можна визначати якість і термін зберігання яєць. Цей колір у процесі зберігання змінюється від малинового до блакитно-сірого, що зумовлено змінами у стані пігменту – овопорфірину.

Лекція № 5

Потенціометричний метод аналізу

План лекції

1. Електрохімічні процеси та класифікація електродів
2. Техніка виконання потенціометричних досліджень
3. Прилади та обладнання для потенціометричних досліджень
4. Дослідження харчових продуктів потенціометричними методами

5.1. Електрохімічні процеси та класифікація електродів

Електрохімічними називаються процеси, що протікають в розчині під впливом електричного струму, або процеси, перебіг яких супроводжується виникненням електричного струму в зовнішньому ланцюгу. Електрохімічні методи дослідження базуються на електродних реакціях, що відбуваються на межі поділу фаз, або на процесах перенесення електричного струму через розчини електролітів.

За природою джерела електричної енергії в системі розрізняють дві групи електрохімічних методів аналізу. Це потенціометричні методи, в яких джерелом електричної енергії є сама електрохімічна система, і методи із застосуванням зовнішніх джерел струму. До останніх методів відносяться кондуктометричний, кулонометричний, вольтамперометричний, та ін.

Для визначення компонентів у пробах потенціометричними методами користуються вимірювальною схемою, що складається з електрохімічної комірки (електроди, які містяться у досліджуваному середовищі) і зовнішнього ланцюга (металеві провідники та вимірювальний пристрій).

Електродом називають сукупність двох контактуючих фаз, одна з яких є провідником II-го роду (електролітом), а інша (матеріал електроду) – провідником I-го роду, наприклад металом. У таких системах має місце некомпенсований обмін іонами між електродом і електролітом, внаслідок чого між ними виникає різниця потенціалів яку називають електродним потенціалом. Виникнення потенціалу обумовлено просторовим розділенням зарядів, які мають протилежні знаки на межі поділу фаз, і утворюють подвійний електричний шар (ПЕШ). Електродний потенціал залежить від природи електроду і концентрації іонів в електроліті: його розраховують за допомогою рівняння Нернста. Електроди поділяють на такі групи.

Електроди I-го роду за будовою являють собою метал, занурений в розчин, що містить катіони цього металу. Рівняння Нернста для електродів I-го роду має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{+n}}, \quad (5.1)$$

де ε – потенціал електроду, В; ε° – 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 в розчині.

Прикладом електроду I-го роду є мідний дротик, занурений у розчин CuSO_4 . Схема запису такого електроду має вигляд: $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ або $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$. На поверхні електроду перебігає реакція: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$. Електроди I-го роду застосовують для вимірювання концентрації відповідних катіонів у розчинах.

До електродів I-го роду відносять водневий електрод, що являє собою платиновий дротик, занурений у розчин хлоридної або сульфатної кислоти, через який пропускають водень. Схема електроду має такий вигляд – $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+$. На поверхні електроду перебігає оборотна реакція: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$. За стандартних умов рівняння Нернста для водневого електроду має такий вигляд:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH} . \quad (5.2)$$

Потенціал водневого електроду, що працює за таких умов вважають рівним нулю. Потенціал будь-якого електроду відповідно водневій шкалі електродних потенціалів дорівнює різниці потенціалів електродів, один з яких – стандартний водневий, а інший – електрод, потенціал якого визначають.

Електроди II роду за будовою являють собою метали, вкриті малорозчинною сполукою цих металів і занурені в електроліт, що містить аніони цієї сполуки. Електроди II-го роду застосовують для вимірювання концентрації у розчинах. Найбільше поширення з електродів II-го роду знайшов хлорсрібний електрод (ХСЕ). Рівняння Нернста для ХСЕ має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (5.3)$$

Стандартний електродний потенціал ХСЕ дорівнює +0,222 В.

Електроди II-го роду відзначаються доступністю, високою стабільністю та відтворюваністю значень електродних потенціалів, тому їх широко застосовують, як електроди порівняння у потенціометричному аналізі.

Окисно-відновні електроди за будовою являють собою пластину 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:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ok}}{a_e} , \quad (5.4)$$

де a_{ok} – активність речовини-окисника; a_e – активність речовини-відновника.

Процеси одержання й віддачі електронів відбуваються в розчині електроліту. Сама платина в електродному процесі не приймає участі, виконуючи роль переносника електронів. Фактично ОВП є рівноважним потенціалом платинового електроду в розчині, що містить окисники й відновники. Позначають ОВП символом Eh і виражають в мілівольтах [мВ].

Іонселективні електроди (ІСЕ) – чутливі електроди, потенціал яких залежить від логарифму активності певних іонів у розчині. На цей час виготовляють ІСЕ з твердими, рідинними, плівковими та скляними мембранами. Мембрана розділяє два електроліти: зовнішній досліджуваний

розчин та внутрішній розчин з відомою концентрацією іона, вміст якого необхідно визначити в досліджуваному розчині. Між розчинами виникає різниця потенціалів, яка називають електродним потенціалом ІСЕ. На цей час існують ІСЕ для визначення іонів Br^- , Cd^{2+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , Cu^{2+} , CN^- , F^- , I^- , NO_3^- , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Одним з перших був створений нітратний ІСЕ, мембрана якого виготовлена з ПВХ, що містить тетрадециламмоній. Його корпус заповнений розчином, що містить по 0,1 моль/л KNO_3 та KCl . На рис. 5.1 наведено електрод ЭМ-NO3-07СР, що здатен визначати вміст іонів NO_3^- в інтервалі від $2 \cdot 10^{-5}$ до 0,45 моль/л. Принцип роботи електрода ґрунтується на обміні іонами NO_3^- між поверхнею мембрани і розчином, внаслідок чого між ними виникає різниця потенціалів, величина якої пропорційна $p\text{NO}_3$ у розчині.



Рисунок 5.1. – Нітрат-селективний електрод

Серед ІСЕ зі скляними мембранами найпоширенішим є електрод для вимірювання $p\text{H}$, що являє собою скляну трубку, до якої припаяна кулька, виготовлена з електродного скла (див. рис. 5.2). Як внутрішній електроліт в електроді використовують 0,1М розчин HCl з добавкою KCl . Іони H^+ розподіляються між склом і розчином таким чином, що між ними утворюється ПЕШ з протилежних зарядів і виникає різниця потенціалів, значення якої визначається активністю іонів H^+ у досліджуваному розчині, тобто від $p\text{H}$ цього розчину. Величину потенціалу скляного електрода обчислюють за рівнянням Нернста, яке після чисельних підстановок значень R і F має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - 0,059p\text{H}, \quad (5.5)$$

де ε° – стандартний потенціал скляного електрода, який залежить від сорту вибраного електродного скла, В.



Рисунок 5.2 – Скляний $p\text{H}$ -електрод фірми Езодо

Скляний електрод зазвичай використовують в парі з ХСЕ, при чому широкого застосування набули електроди, суміщені з ХСЕ в одному корпусі.

5.2. Техніка виконання потенціометричних досліджень

Електрорушійну силу (ЕРС) системи, що складається з двох електродів, розраховують за різницею їх потенціалів: $E = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$, де ε_+ і ε_- – потенціали позитивного та негативного електродів відповідно. Електрод, потенціал якого залежить від активності досліджуваних іонів, називають індикаторним.

Зазвичай як індикаторні електроди застосовують ІСЕ. Вибір індикаторного електрод обумовлюється типом електродної реакції, природою іону, який визначають, та умовами аналізу. Так, у реакції нейтралізації як індикаторні електроди застосовують скляні електроди, в ОВР – окисно-відновні, в реакціях комплексоутворення – ІСЕ або електроди І-го роду. Для визначення потенціалу індикаторного електроду в розчин занурюють електрод порівняння, як правило ХСЕ, і вимірюють ЕРС між індикаторним електродом та електродом порівняння за відсутності струму в зовнішньому ланцюгу.

Розрізняють два види потенціометричних досліджень: пряма потенціометрія (іонометрія) і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія ґрунтується на вимірюванні потенціалів індикаторних електродів і розрахунку активності іонів за рівнянням Нернста. Поява ІСЕ призвела до виникнення іонометрії. При роботі з ІСЕ встановлюють залежність між потенціалом електроду та величиною $pX = -\lg a_x$, де a_x – активність іона X , який приймає участь в електродній реакції. Графічно цю залежність виражає прямолінійний графік. Для побудови графіку застосовують стандартні розчини. Після вимірювання потенціалу ІСЕ в розчині за графіком знаходять значення $\lg a_x$ і розраховують активність іону в цьому розчині.

Потенціометричне титрування ґрунтується на вимірюванні ЕРС системи, в якій відбувається електрохімічна реакція, і знаходженні точки еквівалентності шляхом титрування. Точку еквівалентності фіксують за різким стрибком потенціалу електроду. Це дуже точний метод, оскільки поблизу точки еквівалентності навіть незначна зміна концентрації іонів призводить до стрімкої зміни потенціалу індикаторного електроду. Для встановлення кінцевої точки зазвичай будують криву титрування в координатах « $E - V$ », де V – об'єм титранту. 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. 5.3 наведені зразки кривих титрування, побудовані на припущенні, що перегин кривої відповідає точці еквівалентності.

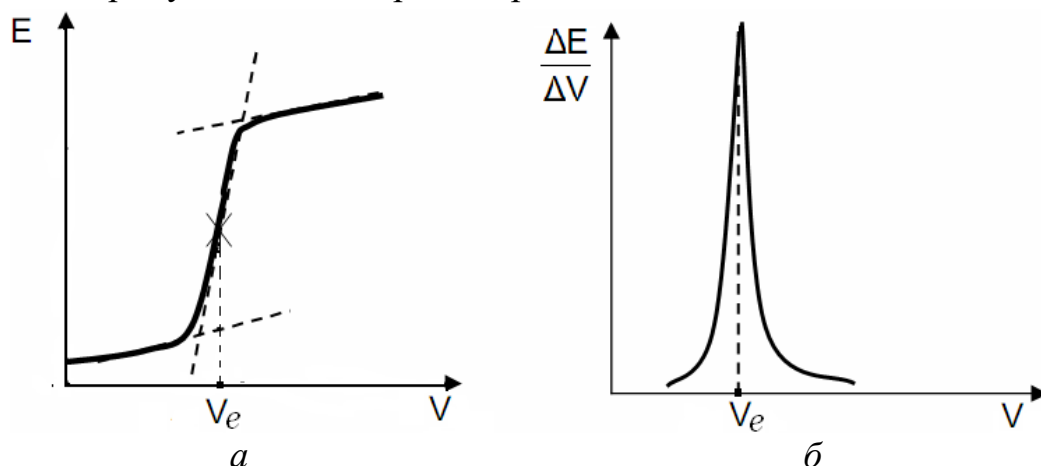


Рисунок 5.3 – Криві потенціометричного титрування: *a* – інтегральна; *б* – диференціальна; V_e – еквівалентний об'єм титранту

Схема установки для потенціометричного титрування наведена на

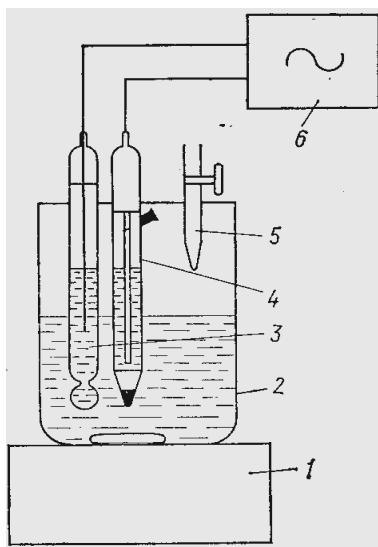


рис. 5.4. При проведенні титрування в стакан відбирають досліджуваній розчин, в який занурюють ХСЕ та ІСЕ. Бюретку заповнюють розчином титранту. Далі включають магнітну мішалку і починають титрувати розчин, додаючи титрант у стакан малими порціями (~0,5 мл). Після кожного додавання титранту вимірюють ЕРС (або pX) середовища в стакані. При наближенні до точки еквівалентності, коли величина ЕРС починає стрімко зростати, титрант додають по краплям. Після проходження стрибка значень pX титрант додають, доки значення не стабілізуються. Для знаходження точки еквівалентності будують криві титрування, як це показано на рис. 5.3.

Рисунок 5.4 – Схема потенціометричного титрування: 1 – магнітна мішалка; 2 – хімічний стакан; 3 – ІСЕ; 4 – ХСЕ; 5 – бюретка; 6 – іонометр

5.3. Прилади та обладнання для потенціометричних досліджень

Іонометри та pH -метри. На цей час існують численні моделі лабораторних pH -метрів та іонометрів, призначених для вимірювання концентрації іонів у будь-якому середовищі. Перелік таких приладів включає безліч моделей, це насамперед: pH -305, И-160, ЭВ-74, SX 711, KL-03, Ezodo 6011AF, цілі серії приладів «Hanna HI», «SevenGo», «Meter» та ін. Їх відрізняє висока точність, надійність роботи та простота керування. Наприклад, іонометр И-160.1МП суміщається з будь-якими ІСЕ і дозволяє вимірювати вміст іонів H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- у діапазоні pX від $-20,0$ до $+20,0$ одиниць.



Потенціометричні титратори. Під час проведення масових аналізів часто застосовують потенціометричні титратори – прилади для автоматичного проведення процесу титрування. 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 заданої точки. На ринку пропонують титратори ZD-3A, БАТ-15.2, АТ-710S, АТП-02 та ін. Титратор АТП-02 (рис. 5.5.) дозволяє проводити всі види потенціометричного титрування.

Рисунок 5.5 – Автоматичний титратор АТП-02

Титратор здійснює подачу титранту в діапазоні 0,1...90 мл/хв при об'ємі дозатору до 50 мл. Передбачена автоматична зміна швидкості подачі титранту при наближенні до точки еквівалентності. Він складається з блоку титрування, бюретки, *pH*-електроду, термометру, магнітної мішалки, стакану з пробєю і ємності з титрантом. Результати аналізів титратор здатен видавати у вигляді графіків кривих титрування, значень еквівалентного об'єму титранту, величин ЕРС або концентрації розчину. АТП-02 має такі технічні характеристики: мінімальна порція титранту 0,02 мл, погрішність дозування – 0,15 %; діапазон вимірювання потенціалу –2...+2В; діапазон вимірювання *pX* від –20 до +20.

Прилади для вимірювання ОВП. Окисно-відновний потенціал – *Eh* визначають як потенціал, що виникає на інертному електроді в розчині, що містить окиснену й відновлену форми речовини. Для вимірювання *Eh* в рідких системах зручно користуватися портативними ОВП-метрами серії ОРР. Так, ОВП-метр ОРР-200, вигляд якого наведено на рис. 5.6, дозволяє вимірювати *Eh* рідин з вмістом алкоголю до 50 % та питомою електропровідністю не менше 10 мСм. Прилад застосовують для контролю якості води, визначення вмісту антиоксидантів в продуктах, оцінки санітарно-гігієнічного стану на харчових виробництвах. Інтервал вимірювання ОВП становить ± 1000 мВ з погрішністю 0,5%. В ОВП-метрі застосовують змінні скляний та платиновий електроди.



Рисунок 5.6 – ОВП-метр ОРР-200

Електроди для вимірювання *pH* і *Eh*. Для аналізів харчових продуктів розроблено низку *pH*-електродів, найбільш відомі з яких такі серії, як «Hanna», АТ», «WTW», «Hamilton», «ЭС» та ін. Так, фірмою «Hanna Instruments» створено пакет ICE «Foodpacket». До складу пакету входять низка *pH*-електродів серії FC, у тому числі: FC 200, FC 201, FC 202 – електроди загального призначення; FC 210 – електрод для молока, йогуртів, кремів; FC 220 – електрод для вина і соків; FC 240, FC 250 – електроди для твердих і м'яких сирів. На рис. 5.7 наведений електрод FC 230 для вимірювання *pH* у м'ясі, м'ясних продуктах, твердому сири, фруктах. Електрод можна застосовувати для роботи із замороженими продуктами, оскільки він оснащений змінним ножом з нержавіючої сталі, що дозволяє без зусиль розрізати волокна м'яса й занурювати електрод усередину надрізів. Діапазон вимірюваних значень *pH* становить 0...12.



Рисунок 5.7 – *pH*-електрод FC230

Для вимірювання ОВП застосовують електроди з платиного дроту. Більш точні результати забезпечують платинові електроди «гудзикового» типу зі значною поверхнею. Розповсюджені також полімерні, керамічні та скляні



електроди з *Red-Ox* функцією. Як електроди порівняння для них застосовують ХСЕ. На рис. 5.8 наведено електрод ID 4521E, корпус якого виготовлено з тефлону. Електрод працює в інтервалі температур 0...80° С і вимірює E_h в діапазоні ± 1500 мВ.

Рисунок 5.8– ОВП-електрод ID 4521E

5.4. Дослідження харчових продуктів потенціометричними методами

Потенціометричні методи дають можливість проводити дослідження в каламутних та забарвлених розчинах і навіть в твердих продуктах без застосування операцій екстракції та фільтрації. Це одні з найпоширеніших методів дослідження харчової продукції. За їх допомогою визначають вміст білків, цукрів і соди в молочних продуктах, калію в зерні, крохмалю та кальцію в м'ясних продуктах, йодне и перекисне число олій і жирів та інші показники. Потенціометричні методи стандартизовані для визначення кислотності харчових продуктах, вмісту в них нітратів, нітритів та важких металів.

Визначення титрованої кислотності молока. Потенціометричним методом визначають кислотність хлібобулочних виробів, молочних продуктів, жирів та олій. Як відомо, розрізняють активну і титровану кислотність. Першу величину визначають методом прямої потенціометрії за допомогою *pH*-метрів. Другу визначають потенціометричним титруванням і виражають в градусах Тернера. Під градусом кислотності розуміють об'єм 1 М розчину NaOH (в мл), що потрібен для нейтралізації речовин кислотної природи в 100 г продукту.

Кислотність є одним з основних показників якості молока, яка показує наявність в ньому кислих солей, молочної та лимонної кислот, білків у формі аніонів, карбонатної кислоти. Унаслідок життєдіяльності бактерій кислотність молока з часом зростає. Титрована кислотність характеризує свіжість і чистоту молока. Допустимі значення кислотності для нормального молока знаходяться в інтервалі 16...21° Т. Визначення кислотності молока здійснюють за такою методикою. У склянку вносять 30 мл молока. Склянку встановлюють на мішалку і ретельно розмішують пробу. Далі в пробу опускають скляний та хлорсрібний електроди. Бюретку заповнюють 1М розчином NaOH і починають титрування до значення *pH* = 8,9, яке відповідає точці еквівалентності (ТЕ). Починаючи з *pH* = 4 титрант додають по краплях. Через 30 с після досягнення ТЕ фіксують об'єм розчину NaOH (в мл), що пішов на нейтралізацію, який численно дорівнює кислотності продукту в градусах.

Визначення вмісту нітратів у м'ясних продуктах. Нітрати – токсичні сполуки, вміст яких у м'ясних продуктах не повинен перевищувати 400 мг/кг.

Для побудови графіку готують розчини KNO_3 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 дорівнюють 2, 3, 4 і 5 відповідно. У 4 стакани наливають по 50 мл приготовлених розчинів і по 1 мл 1 М розчину калій сульфату. У розчини занурюють ХСЕ та нітратний ІСЕ і вимірюють ЕРС елементу (E , мВ). За одержаними даними будують калібрувальний графік в координатах « $E - pNO_3$ ».

Виконання аналізу. У колбу ємністю 250 мл вносять наважку здрібненого продукту масою 10 г, додають 100 мл теплої дистильованої води і при перемішуванні екстрагують нітрати протягом 30 хв, після чого екстракт фільтрують. У фільтраті осаджують білки, додаючи 2,5 мл 0,1 М розчину NaOH і 10 мл 0,45%-го розчину цинк сульфату і витримуючи колбу на киплячій водяній бані протягом 5 хв. Після охолодження розчин фільтрують. Фільтрат і промивну воду збирають в мірну колбу ємністю 100 мл і доводять до мітки 1 М розчином калій сульфату. Одержаний розчин наливають в стакан і вимірюють ЕРС елементу, утвореного ХСЕ та нітратним ІСЕ. За одержаними значеннями ЕРС користуючись калібрувальним графіком знаходять вміст нітратів в екстракті. Вміст нітратів (у %) у продукті розраховують за формулою:

$$w_1 = \frac{C_1 \cdot M_1 \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (5.6)$$

де M_1 – молярна маса нітрат-іонів, г/моль; C_1 – концентрація нітрат-іонів, визначених за калібрувальним графіком, моль/л; V – об'єм фільтрату (ємність мірної колби), мл; m – маса наважки здрібненого продукту, г.

Визначення якості питної води та соків. Величина ОВП напряму пов'язана з чистотою води і є одним з основних параметрів під час контролю її якості. Значення ОВП питної води звичайно коливаються в інтервалі +50...+350 мВ. У той же час ОВП внутрішнього середовища організму здорової людини завжди менше нуля і перебувають у межах від -200 до -100 мВ. Якщо вода, що поступає в організм, має ОВП, близький до значень ОВП середовища організму, то вона легко засвоюється, оскільки має біологічну сумісність по даному параметру. Якщо ОВП води має більш негативні значення, ніж ОВП середовища людини, то вода набуває антиоксидантних властивостей. Такі значення ОВП характерні для підземних гірських водних джерел, поталої води. У результаті їх дії в людини підвищується імунітет, поліпшується обмін речовин, з організму виводяться токсини і біологічні шлаки. Якщо ж ОВП води досягає значень +800...+1000 мВ, то вона набуває властивості антисептика, але контакт живих кліток з такою водою призводить до пошкодження їх мембран.

Вимірювання ОВП плодово-ягідних соків дозволяє слідкувати за зміною їх якості під час зберігання та здійснювати непрямий контроль свіжості. Так, значення Eh овочевих соків із свіжих овочів коливаються в інтервалі +20...+60 мВ, а після зберігання плодів протягом доби зростає до +50...+120 мВ.

Техніка вимірювань Eh за допомогою ОВП-метрів типу ORP дуже проста: необхідно зняти захисний ковпачок, помістити прилад у рідину, легенько її перемішати і через ~30 секунд зняти показання з дисплею.

Лекція №6

Кондуктометричний та кулонометричний методи аналізу

План лекції

1. Електропровідність розчинів електролітів.
2. Техніка виконання кондуктометричних досліджень.
3. Дослідження харчових продуктів кондуктометричними методами.
4. Кулонометричний метод аналізу.

6.1. Електропровідність розчинів електролітів

Здатність електролітів проводити електричний струм характеризується питомою та молярною електропровідністю. Питома електропровідність – це провідність розчину, що міститься між двома електродами площею 1 см^2 , які знаходяться на відстані 1 см . Вимірюють питому електропровідність в $[\text{См/м}]$, де См (Сіменс) дорівнює Ом^{-1} . Питома електропровідність залежить від зарядів і швидкості руху іонів, які складають електроліт. При збільшенні температури та концентрації питома електропровідність розчину зростає.

Молярна електропровідність – це провідність розчину, що знаходиться між двома паралельними електродами, розташованими на відстані 1 м , і містить 1 моль речовини. Молярну електропровідність вимірюють в $[\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}]$. Рівняння, що зв'язує питому і молярну електропровідності, має такий вигляд:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot W}{C}, \quad (6.1)$$

де λ і W – молярна і питома електропровідності, відповідно; C – молярна концентрація розчину, моль/л.

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, які дорівнюють добутку їх абсолютної швидкості руху на число Фарадея. Молярна електропровідність електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі рухливості катіону і аніону:

$$\lambda_0 = \lambda_a + \lambda_k, \quad (6.2)$$

де λ_a і λ_k – рухливості аніону і катіону відповідно.

У табл. 6.1 наведені рухливості іонів у гранично розбавлених розчинах.

Таблиця 6.1 – Рухливості іонів у гранично розбавлених водних розчинах

Іон	H^+	Li^+	Na^+	Ag^+	K^+	NO_3^-	Cl^-	Br^-	J^-	OH^-
$\lambda_0 \cdot 10^4, \text{См}\cdot\text{м}^2/\text{моль}$	350	38,6	50,1	61,9	73,5	71,4	76,4	78,1	76,8	197,6

6.2. Техніка виконання кондуктометричних досліджень

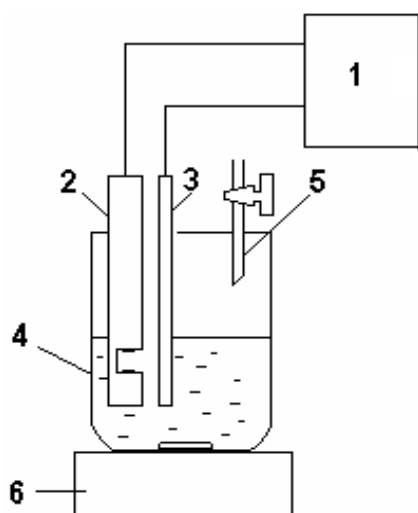
Метод, що ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів, називають кондуктометриєю, а прилади, що її вимірюють – кондуктометрами.

До переваг кондуктометричного методу відносять високу чутливість і точність; простоту обладнання; можливість аналізувати забарвлені і каламутні розчини.

Існує декілька видів кондуктометричного аналізу, а саме пряма кондуктометрія, кондуктометричне та високочастотне титрування та деякі інші.

Пряма кондуктометрія ґрунтується на безпосередньому вимірюванні електропровідності розчинів. Під час аналізу будують графік залежності електропровідності стандартного розчину від його концентрації. Користуючись цим графіком та результатами вимірювання електропровідності досліджуваного розчину знаходять концентрацію останнього. Вимірювання проводять на перемінному струмі. У комплект кондуктометра входить комірка, мішалка, амперметр. Кондуктометрична комірка являє собою скляну посудину з жорстко закріпленими в ній платиновими електродами. Чим меншою є електропровідність розчинів, тим більшою має бути площа поверхні електродів і меншою відстань між ними. Для визначення електропровідності необхідно знати константу комірки, величина якої залежить від площі електродів, відстані між ними, форми комірки, об'єму розчину і температури. Константу комірки визначають вимірюючи в ній електропровідність стандартного розчину КСІ з відомим значенням електропровідності. Пряма кондуктометрія надає інформацію лише про загальний вміст іонів у розчині. Наявність в продуктах мінеральних домішок спотворює результати аналізу.

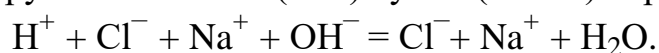
Кондуктометричне титрування полягає у вимірюванні провідності розчинів після додання до них певних порцій титранту. При цьому будують криву титрування в координатах « $W-V$ », де V – об'єм титранту, що пішов на титрування. Точку еквівалентності визначають за різкою зміною ходу кривої.



Константу комірки при цьому визначати не потрібно, оскільки під час аналізу вона не змінюється. Схема установки для титрування наведена на рис. 6.1. Аналіз здійснюють за такою методикою. У комірку – 4 вносять досліджуваний розчин, щоб він покривав електроди датчику – 2. Включають мішалку – 6 і через 1 хв за допомогою кондуктометра – 1 вимірюють провідність розчину. Далі з бюретки – 5 починають додавати титрант, реєструючи електропровідність після кожної порції, доки не буде досягнута точка еквівалентності даної реакції, якій відповідає екстремальне значення електропровідності.

Рисунок 6.1 – Схема установки кондуктометричного титрування

Кондуктометричне визначення точки еквівалентності здійснюють в реакціях нейтралізації, ОВР, реакціях, що перебігають з утворенням осадів. Наприклад, при титруванні кислоти (HCl) лугом (NaOH) перебігає така реакція:



Електропровідність розчину HCl дуже значна внаслідок наявності в ньому дуже рухливих іонів H^+ (див. табл. 6.1). При додаванні до кислоти розчину NaOH іони OH^- взаємодіють з іонами H^+ , утворюючи молекули води. Замість іонів H^+ в розчині з'являються менш рухливі іони Na^+ . Електропровідність розчину при цьому буде зменшуватися, доки усі іони H^+ не будуть замінені на іони Na^+ . Мінімальне значення електропровідності досягається в точці еквівалентності – моменту повної нейтралізації кислоти лугом. Подальше додання лугу призводить до зростання електропровідності розчину внаслідок появи в ньому рухливих іонів OH^- . Для знаходження точки еквівалентності користуються графіком, як це показано на рис. 6.4.

6.2.1. Прилади та обладнання для кондуктометричних досліджень

Для досліджень харчової продукції застосовують кондуктометри, які випускаються цілими серіями, найбільш відомими з яких є: PAL, DIST, SSX, HANNA HI, Ezodo, Combo, Delta, PWT, AMT, КПЦ, «Експерт» та інші.

Кондуктометри серії PAL – це компактні, зручні в експлуатації прилади, що не потребують підготовки зразків. Солемір PAL-ES3 (рис. 6.2) застосовують



для вимірювання вмісту солі в соусах, маринадах, супах, майонезі тощо. Солемір PAL-FM1 дозволяє визначати ступень засолювання м'яса, риби, сирів та інших продуктів. При визначенні ступеня солоності продукту спеціальний щуп просто прикладається до його поверхні. Діапазон вимірювання вмісту солі в продуктах становить 0...10 %. Прилади здатні працювати при температурах – 10...40° С. Калібрують їх по порожній комірці, тобто калібрувальні рідини їм не потрібні.

Рисунок 6.2 – Солемір PAL-ES3

На цей час дуже поширеними є мультифункціональні прилади, які дозволяють здійснювати вимірювання pH , ОВП, вміст кисню (DO) та іонів в розчинах та їх електропровідність. При цьому для проведення різних вимірювань, достатньо просто замінити електроди, а не купувати декілька приладів різного призначення. Для досліджень харчової продукції створені серії таких приладів, а саме AMT, Ezodo, Edge, ProLab, Hanna, WTW та ін. На рис. 6.3 наведений прилад MP-551, що являє собою систему, яка містить іонометр, потенціометр, кондуктометр, оксиметр. До комплекту MP-551 входить набір скляних ICE, pH -електрод, електрод для вимірювання кисню, датчик електропровідності. Діапазони вимірювання MP-551 становлять для: pH – 0...14; Eh – -2...+2 В; електропровідності – 0...500 мСм/см; DO – 0...40 мг/л; T – -10...+110° С, концентрації іонів – 5...20 мкг/л, TDS – 0...100 ppt. TDS характеризує загальну кількість часточок електроліту, розчиненого в 1 кг води.

6.3. Дослідження харчової продукції кондуктометричними методами

Кондуктометричні методи застосовують для контролю якості води, соків, молочних виробів, фруктів та інших продуктів. Вологоміри-кондуктометри застосовують для вимірювання вологості сипучих продуктів (крохмалю, борошна, кави), солеміри-кондуктометри – для визначення солоності продуктів. Нижче наведені методики дослідження деяких видів харчової продукції кондуктометричними методами.

6.3.1. Визначення вмісту лимонної кислоти у цитрусовій сировині

У цитрусах основною харчовою кислотою є лимонна кислота, тому визначення кислотності цитрусових соків фактично є визначення вмісту в них лимонної кислоти. Аналіз здійснюють за такою методикою. У мірну колбу ємністю 500 мл, вносять наважку соку масою 50 г і доводять вміст колби дистильованою водою до мітки. Піпеткою відбирають 50 мл розчину, поміщають його в комірку і титрують 0,1 М розчином NaOH, реєструючи показання кондуктометра. Будують криву титрування в координатах « $W-V_{\text{NaOH}}$ ». По перелому на графіку знаходять еквівалентний об'єм NaOH.



Рисунок 6.3 – Мультифункціональний прилад MP-551

Вміст лимонної кислоти в зразку (в мас.%) розраховують за формулою:

$$w = \frac{0,007 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m}, \quad (6.3)$$

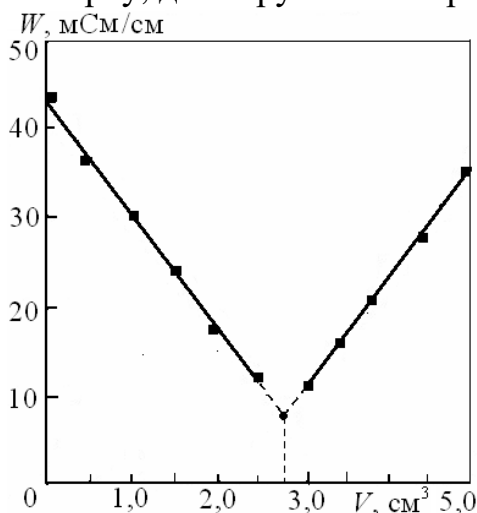
де V_1 – об'єм мірної колби, мл; V_2 – еквівалентний об'єм розчину NaOH, мл; V_3 – об'єм фільтрату, узятий для титрування, мл; m – маса наважки, г; 0,007 – титр розчину NaOH по лимонній кислоті, г/мл.

6.3.2. Методи контролю якості питної води

Природна вода – це складна система, яка містить в собі іони K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , мікроелементи Pb, Sr, Cu, Fe, Ni, Cr, Mn, мікрофлору, промислові відходи. У ході підготовки природна вода стає водопровідною. Остання вимагає ретельної уваги з погляду контролю її безпеки. Нижче наведені приклади методів, які застосовують під час її аналізу.

Визначення вмісту сульфат-іонів. Сульфат-іони мають проносні властивості, тому їх вміст у воді строго регламентується: ГДК іонів SO_4^{2-} в питній воді становить 250 мг/л. Вміст сульфат-іонів у питній воді визначають методом кондуктометричного титрування проби води розчином барій ацетату.

Для приготування титранту наважку $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ масою 12,767 г розчиняють в дистильованій воді, розчин переносять в мірну колбу ємністю 200 мл і доводять водою до мітки. Дистильовану воду попередньо кип'ятять для видалення іонів CO_3^{2-} . Доданням 1 М розчину CH_3COOH рН розчину доводять до 7. Для встановлення титру розчину барій ацетату до 200 мл 0,05М розчину Na_2SO_4 додають 2 мл 1 М розчину CH_3COOH і переносять вказаний розчин у комірку, де титрують його розчином барій ацетату.



При визначенні вмісту іонів SO_4^{2-} у комірку наливають 200 мл досліджуваної води і порціями по 0,5 мл додають титрант, фіксуючи кожного разу значення провідності. Титрування припиняють після початку зростання електропровідності. Вміст сульфат-іонів знаходять по графіку титрування, де одержують дві прямі лінії, місце перетинання яких є точкою еквівалентності (рис. 6.4). Абсциса цієї точки вказує на еквівалентний об'єм барій ацетату. У даному випадку він дорівнював 2,75 мл.

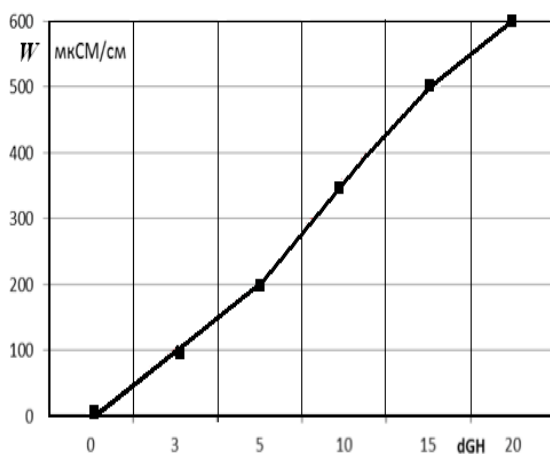
Рисунок 6.4. – Визначення точки еквівалентності методом кондуктометричного титрування

Масу SO_4^{2-} у пробі розраховують за формулою:

$$m = \frac{1000 \cdot M \cdot C \cdot V_e}{V_0} \quad (6.4)$$

де M – молярна маса сульфат-іонів, 96 г/моль; C – молярна концентрація розчину барій ацетату, моль/л; V_e – еквівалентний об'єм розчину барій ацетату, що пішов на титрування, мл; V_0 – об'єм проби води, мл.

Визначення твердості питної води. Числовим вираженням твердості води є вміст в ній катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} в мг-екв/л. На практиці для вимірювання твердості води використовують градуси твердості. У країнах ЄС одиницею вимірювання твердості води є градус «°dGH», який відповідає вмісту



1 частини CaO у 100000 частинах води. У прісній воді вміст іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} значною мірою переважає вміст всіх інших іонів, що дозволяє оцінювати твердість води методом прямої кондуктометрії. На рис. 6.5 показано залежність провідності прісної питної води від вмісту в ній солей твердості. Більш точним є метод кондуктометричного титрування, що ґрунтується на взаємодії іонів кальцію і магнію з трилоном Б.

Рисунок 6.5. – Залежність електропровідності прісної води від її твердості

6.4. Кулонометричний метод аналізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на розрахунках вмісту в розчині компонентів по кількості вимірної електрики, що пішла на їх утворення або перетворення. Кулонометричний аналіз здійснюють на установці, що складається з джерела сталого електричного струму, комірки, в яку поміщають розчин і приладу для вимірювання кількості електрики, наприклад амперметру. Джерелом електричного струму є випрямляч з регульованою вихідною напругою або струмом. При подачі на електроди потенціалу відбувається електрохімічне відновлення або окиснення речовин.

В основі розрахунків у кулонометричному аналізі лежать закони Фарадея, які встановлюють взаємозв'язок між кількістю електрики, що проходить через розчин електроліту, і масою речовини, яка виділяється на електродах. Об'єднана формула законів Фарадея має такий вигляд:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{F \cdot n}, \quad (6.5)$$

де m – маса речовини, що прореагувала на електроді, г; I – сила струму, А; τ – час електролізу, с; M – молярна маса речовини, г/моль; n – число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції; F – число Фарадея, 96500 Кл/моль.

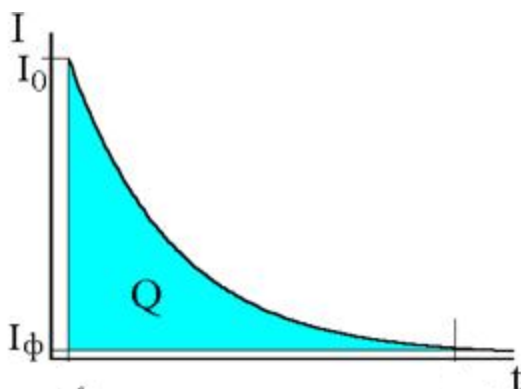
За технікою виконання кулонометричний метод аналізу поділяється на потенціостатичну кулонометрію, коли процес перебігає за сталої напруги, і амперостатичну кулонометрію, коли процес перебігає за сталої сили струму електролізу. Склад електроліту і потенціал робочого електроду вибирають такими, щоб електрохімічні реакції перебігали з 100%-ним виходом за струмом. Побічні реакції на електроді мають бути відсутні, інакше маса речовини, яка дійсно прореагувала на електроді, буде меншою за масу, розраховану за формулою 6.5. Відношення цих мас називається виходом за струмом. Розрізняють пряму кулонометрію, коли в електрохімічній реакції бере участь досліджувана речовина, та кулонометричне титрування, коли утворюється речовина, яка кількісно реагує з цією речовиною.

Пряма кулонометрія передбачає вимірювання кількості струму, які витрачені на окисно-відновні процеси, що перебігають на електродах, з обчисленням маси речовини, що приймала участь в реакції, користуючись рівнянням 6.5. Пряму кулонометрію проводять в потенціостатичному режимі в триелектродній комірці, що містить робочий електрод, на якому перебігає реакція, допоміжний електрод та електрод порівняння, за допомогою якого вимірюють потенціал робочого електроду. Під час електролізу концентрація вихідного електроліту зменшується, а значить зменшується і кількість носіїв заряду в розчині, що призводить до зниження сили струму в ланцюгу. Залежність сили струму від часу електролізу в розчинах звичайно виражається експоненціальною кривою, вигляд якої наведено на рис. 6.6.

При проведенні електролізу залишається фоновий струм – I_f , зумовлений перетворенням домішок, які завжди містяться в розчинах електролітів, тому електроліз вважають закінченим, коли сила струму зменшиться на 2 порядки порівняно з вихідним значенням. Кількість електрики – Q , затрачену на

перетворення речовини, визначають інтегруванням виразу, що описує зміну сили струму, як функції часу. Використовують також інші розрахункові способи визначення площі під зареєстрованою кривою, яка пропорційна кількості витраченої на електроліз електрики.

Кількість електрики можна визначають також за допомогою кулонометрів – приладів, що являють собою комірки з двох електродів, що включають в ланцюг послідовно з електрохімічною коміркою, де здійснюється аналіз. Через комірку і кулонометр проходить однакова кількість електрики, що дозволяє визначити її величину в досліджуваному процесі. Для кулонометра



підбирають процеси, які перебігають з 100%-ним виходом по струму і супроводжуються виділенням речовини, кількість якої можна легко і точно встановити. Відомі три основних типи кулонометрів: вагові, об'ємні та титраційні. Найбільш точними з них є вагові (срібний і мідний), в яких визначається маса металу, що виділяється під час електролізу на катоді.

Рисунок 6.6. – Зміна величини струму з часом при потенціостатичній кулонометрії

Амперостатичну кулонометрію застосовують у випадках, коли речовина, що визначається, знаходиться на поверхні робочого електроду у вигляді металу. Після повного розчинення речовини, яка вкриває електрод, потенціал останнього стрімко зростає. Стрибок потенціалу дозволяє зафіксувати час розчинення речовини і розрахувати кількість електрики, що йде на цей процес.

Висока точність вимірювання величини струму забезпечує кулонометрії високу точність та унікальну чутливість (погрішність результатів аналізу не перевищує 0,01%, а нижня межа визначення сягає 10^{-5} моль/л). До певних недоліків методу відносяться його певну трудомісткість і тривалість.

Кулонометричне титрування відрізняється від інших видів титрування тим, що під час аналізу на робочому електроді відбувається електролітичне генерування титранту в тому ж розчині, де знаходиться й досліджуваний компонент. Генерування титранту здійснюють при сталому значенні генераторного струму. Оскільки генерований реагент є продуктом електролізу, то його кількість, що пішла на титрування компоненту, а відповідно, і кількість останнього визначають по кількості електрики, яка витрачена за час титрування. Замість обсягу доданого титранту в кулонометричному титруванні вимірюють час електролізу і силу струму. Поява в розчині надлишку титранту свідчить про досягнення точки еквівалентності, яке фіксується передбаченою для цього індикаторною системою. Точку еквівалентності визначають за допомогою хімічних індикаторів або фіксуванням зміни сили струму, величини ОВП, оптичної густини.

Переваги кулонометричного титрування порівняно з іншими титрометричними методами аналізу полягають в тому що: титрант не треба готувати і зберігати; можна одержувати і використовувати під час аналізу нестабільні титранти; титранти дуже легко дозуються; розчин у процесі титрування не розбавляється.



Процес кулонометричного титрування легко автоматизується. Ця особливість використана при створенні автоматичних кулонометричних титраторів – чутливих приладів, таких як 899 КФ Coulometer, 851 Titrando, МКС-710S, С20D і С30D, ПЭ-9210 та ін. На рис. 6.7 наведений автоматичний кулонометричний титратор С20D, який працює, як і більшість інших титраторів, по методу Карла Фішера. Він дозволяє аналізувати зразки продуктів з вмістом води від 1 ppm до 5 %. За допомогою кулонометричних титраторів здійснюють хлорометричне, бромометричне, перманганатометричне та інші види титрування.

Рисунок 6.7. – Кулонометрический титратор С20D

Кулонометричний аналіз застосовується для визначення в харчових продуктах мікроелементів та речовин, що утворюються при їх псуванні. Методом прямої кулонометрії визначають вміст іонів металів, (при катодному відновленні) та аніонів Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- (при анодному окисненні). Кулонометричне титрування застосовують для визначення антиоксидантної активності продуктів: чаю, кави, соків, алкогольних напоїв. Працівниками ХДУХТ під керівництвом проф. В.В. Євлаш кулонометричний метод адаптовано для визначення антиоксидантної активності дієтичних добавок «Редгем», «Калгем», «Фітогем». Метод кулонометричного титрування дозволяє визначати дуже малі кількості токсичних домішок у продуктах, а саме і аміни, нітросполуки, феноли, синтетичні азобарвники. Титруванням з електрично генерованим бромом визначають аскорбінову і сорбінову кислоти – консерванти в овочевих і плодово-ягідних консервах та багато інших речовин. Кінцеву точку титрування при цьому встановлюють потенціометрично.

Кулонометричний метод є стандартизованим методом визначення вмісту загального сульфур(IV) оксиду та сульфідів у продуктах переробки фруктів, овочів, грибів, горіхів після сульфитації відповідної рослинної сировини. Суть методу полягає у прямому кулонометричному титруванні SO_2 електрично генерованим йодом. Титрування здійснюють в гальваностатичному режимі в інтервалі струмів 1...50 мА. Сульфур(IV) оксиду попередньо відганяють з продуктів. Кінцеву точку титрування встановлюють біамперометрично з двома поляризованими платиновими електродами. Діапазон вимірювання загального SO_2 становить від 0,01 до 10 г/кг.

Лекція №7

Хроматографічні методи дослідження

План лекції

1. Класифікація хроматографічних методів аналізу.
2. Розподільна колонкова хроматографія.
3. Розподільна паперова хроматографія.
4. Метод тонкошарової хроматографії.
5. Дослідження харчової продукції хроматографічними методами.

7.1. Класифікація хроматографічних методів аналізу

Хроматографія – фізико-хімічний метод розділення та ідентифікації речовин, який ґрунтується на розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою (НФ) та рухомою (РФ). Як НФ звичайно використовують тверді сорбенти або плівки рідини на їх поверхні. РФ, яку часто називають елюатом, – це рідина або інертний газ, що протікає через НФ. Хроматографія – вельми ефективний метод, який дозволяє виділяти компоненти з сумішей у чистому вигляді, ідентифікувати їх та визначати кількісний склад цих сумішей. За механізмом розділення компонентів розрізняють адсорбційну, осадову, іонообмінну та розподільну хроматографію.

Адсорбційна хроматографія ґрунтується на виборчій адсорбції компонентів досліджуваної суміші відповідними сорбентами. При застосуванні цього методу розчин пропускають через стовпчик (колонку), заповнений дрібними часточками сорбенту. Застосовують адсорбційну хроматографію для розділення неелектролітів та газів.

Осадова хроматографія ґрунтується на різній розчинності осадів, утворених компонентами досліджуваного розчину з реактивами, нанесеними на порошок. Розчин пропускають через стовпчик носію, просочений реактивом-осаджувачем. Утворені при цьому осади, залежно від своєї розчинності, розташовуються в певній послідовності по висоті стовпчика.

Іонообмінна хроматографія базується на різній здатності іонів до обміну з НФ, яку в таких випадках називають іонітом. РФ являє собою розчин електроліту, а НФ – полімерну матрицю з хімічно закріпленими на ній функціональними групами, які містять замінні іони. Іоніт, що обмінюється з розчином катіонами, називають катіонітом, а іоніт, що обмінюється аніонами – аніонітом. Катіоніти містять катіони металів, H^+ та функціональні групи – $COOH$, $-SO_3H$, $-SH$, аніоніти – аніони OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} та групи $-NH_2$, $-NH$.

Іонообмінну хроматографію проводять в колонках, виготовлених зі скляних трубок, заповнених подрібненою іонообмінною смолою. Перед початком аналізу іоніт активують: катіоніт переводять в *H*-форму, аніоніт – в *ОН*-форму. Для цього через колонку пропускають відповідно розчин кислоти або лугу. В іонообмінній хроматографії використовують кондуктометричні детектори, за допомогою яких вимірюють електропровідність елюату.

Розподільна рідинна хроматографія ґрунтується на різниці коефіцієнтів розподілення компонентів досліджуваної суміші між двома рідкими фазами. Одна з рідин (НФ) розміщена в пористій матриці носію, а інша

(РФ) – це розчинник, що не змішується з НФ. Цей розчинник пропускають через стовпчик пористого носія з невеликою швидкістю. Відмінності в коефіцієнтах розподілу забезпечують різницю в швидкостях руху компонентів суміші та їх наступне розділення. Чим більшим є коефіцієнт розподілу речовини, тим швидше вона рухається в розчиннику. Техніка розділення компонентів при цьому дуже проста. Суміш речовин розчиняють у воді і вводять в колонку, заповнену стовпчиком носія, наприклад силікагелем. Після того як розчин збереться у верхній частині носія, його ретельно промивають органічним розчинником, здійснюючи перерозподіл компонентів суміші між водою і розчинником. При цьому на стовпчику носія утворюються окремі зони чистих речовин, які піддають аналізу. Розподільну хроматографію здійснюють на папері, на тонкому шарі сорбенту або на хроматографічних колонках.

7.2. Розподільна колонкова хроматографія

7.2.1. Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ)

Розділення речовин у рідинній хроматографії базується на механізмах сорбції, розподілу, іонного обміну і здійснюється завдяки різній полярності, розмірів та інших властивостей їх молекул. Технічною особливістю ВЕРХ є використання заповнених сорбентом колонок, куди під високим тиском подається рідина. Це дозволяє швидко розділяти складні суміші.

Типовий рідинний хроматограф складається з системи подачі РФ, блока вводу проби, хроматографічної колонки, детектора і пристрою-реєстратора. Схема будови рідинного хроматографа наведена на рис. 7.1. Рідка РФ подається із заданою швидкістю і протікає через блок вводу проби, колонку і детектор. Насоси при цьому повинні забезпечити швидкість потоку від 0,1 до 10 мл/хв. Сигнал від детектора підсилюється і реєструється у вигляді хроматограм. Для вводу проби використовують спеціальні дозатори.

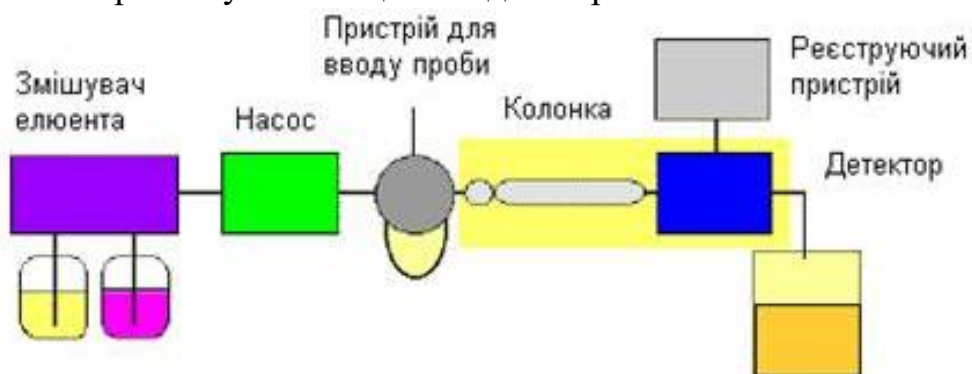


Рисунок 7.1. – Схема будови рідинного хроматографа

Колонка для ВЕРХ являє собою сталю трубку діаметром 5...25 мм і довжиною 100...250 мм наповнену силікагелем з розмірами часточок до 5 мкм. Для визначення складу елюату, що витікає з колонки, застосовують кондуктометричні та люмінесцентні детектори, УФ-детектори, рефрактометри, мас-спектрометри. Ідентифікацію речовин у ВЕРХ проводять шляхом порівняння одержаної хроматограми проби з хроматограмами стандартних розчинів речовин, наявність яких передбачається в пробі. Хроматограма графічно відображує зміну сигналу детектора під час аналізу і являє собою

базову лінію, на якій розташовуються піки, кожен з яких відповідає певному компоненту суміші.

Вимоги щодо підготовки зразків перед ВЕРХ залежать від стану і складності матриці харчового продукту. У більшості випадків достатньо піддати зразок екстракції водою.. Якщо зразок містить значну кількість жиру, то проводять його очистку



петролейним ефіром. Білки усуваються стандартним способом освітлення, методика якого була приведена у попередніх лекціях.

Рідинний хроматограф складніший за газовий хроматограф. Це пов'язано з тим, що система подачі елюенту містить деякі додаткові вузли: блок дегазації, пристрій для створення градієнту та ін. На рис. 7.2 наведено хроматограф «Хромос».

Рисунок 7.2 – Хроматограф «Хромос» ЖХ-301

7.2.2. Газова та газорідинна хроматографія

Газову хроматографію (ГХ) застосовують для аналізу газів та пари летких рідин. Як РФ у ГХ використовують азот, аргон, водень та інші гази, які переносять пробу через хроматографічну колонку. Розділення ґрунтується на відмінностях у летучості, розчинності або адсорбційній здатності компонентів суміші. Розрізняють газорідинну (ГРХ) та газоадсорбційну (ГАХ) хроматографію. У ГРХ роль НФ виконує нанесена на твердий носій рідина, в якій розчиняються компоненти суміші. Суть методу полягає в тому, що зразок речовини у вигляді пари виноситься з випарника інертним газом і проходить через рідку НФ, яка покриває часточки твердого носія (кізельгуру або цеоліту). Розподіл відбувається між рідкою та газоподібною фазами.

У ГАХ як НФ застосовують тверді сорбенти – алюміній оксид, цеоліти, силікагель, вугілля, синтетичні полімери. За допомогою ГАХ аналізуються газоподібні, рідкі та тверді речовини з молярною масою до 400 г/моль, які можна перевести в парову фазу і знову сконденсувати без зміни їх складу. Досліджувані речовини мають бути летучі та термостабільні. Цим вимогам повною мірою задовольняють органічні речовини, що дозволяє застосовувати ГХ як серійний метод дослідження харчових продуктів.

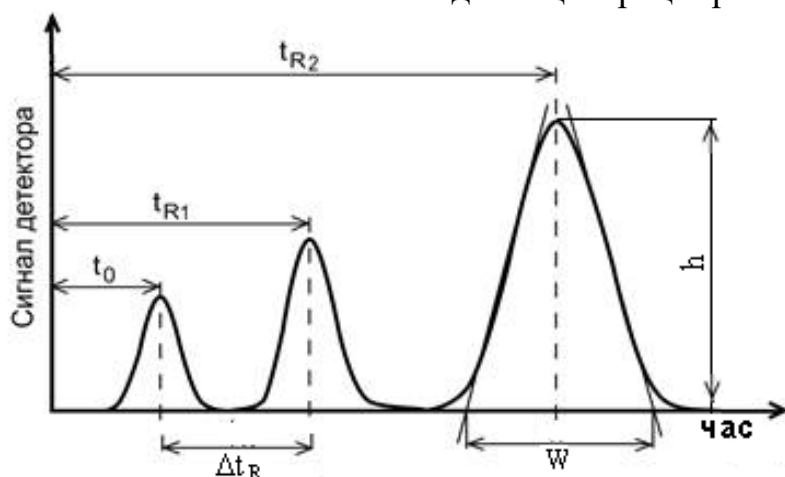
Незважаючи на різні технічні рішення принцип будови і основні технічні характеристики газових хроматографів однакові. У кожному з них є система подачі газу-носія, пристрій для введення проби, хроматографічна колонка, термостат, детектор та регістратор сигналів. Джерелом газу-носія в хроматографі є балон з газом. Тиск на виході з балону знижують до робочого тиску 4...10 атм, під яким і працюють хроматографи. Пробу за допомогою дозатора вводять в потік газу-носія, який транспортує її у хроматографічну

колонку. Метод ГХ дуже чутливий: для його проведення достатньо декілька мл газу або мкл рідини чи мкг легкої речовини.

У ГХ застосовують два типи колонок – капілярні і насадкові. Діаметр капілярних колонок становить 0,15...0,53 мм, а їх довжина – 15...100 м. Матеріалом для виготовлення колонок служить скло, нержавіюча сталь, мідь, фторопласт. Найбільше поширення одержали кварцові капілярні колонки, довжина яких колонок може досягати сотень метрів. Для точного регулювання і підтримання температури в колонці застосовують термостат.

Газ, що надходить в колонку, рухається уздовж поверхні сорбенту і внаслідок багатократної сорбції і десорбції зазнає перерозподілу у фазах, що дозволяє в потоці чітко виділяти компоненти. Тобто суміші газу-носія і кожного з компонентів послідовно з певним інтервалом виходять з колонки і реєструються детектором, сигнали якого записуються у вигляді хроматограми. Газові хроматографи оснащують чутливими детекторами: полум'яно- та фотоіонізаційними, катарометрами, ІЧ-спектрометрами, мас-спектрометрами.

На рис. 7.4 представлена хроматограма суміші двох речовин. На осі абсцис відкладають час хроматографування, на осі ординат – сигнал детектора, величина якого залежить від концентрації речовин в елюаті, що виходить з



колонки. Час від моменту вводу проби до реєстрації максимуму піка називають часом утримання – t_R . Більш точною характеристикою є приведений час утримання $\Delta t_R = t_R - t_0$, де t_0 – час проходження через колонку компонента, що зовсім не адсорбується в колонці.

Рисунок 7.4. – Хроматограма суміші двох речовин

Ідентифікацію компонентів суміші проводять шляхом зіставлення часу їх утримання з часом утримання еталонів аналогічної будови. Збіг часу утримання еталона і досліджуваної речовини вказує на їх ідентичність. Суть кількісного визначення складу суміші полягає в тому, що площа піка компонента пропорційна його абсолютному вмісту в газовій суміші. Обчислюють площу піку як добуток основи – w на половину його висоти – h .

З появою чутливих хроматографів з автоматичним детектуванням ГХ стала найефективнішим методом дослідження органічних компонентів, який застосовується при контролі якості і сертифікації харчової продукції. Недоліками ГХ є дорожнеча і складність приладів, необхідність проводити заздалегідь спеціальну тривалу підготовку зразків для аналізу.

7.3. Розподільна паперова хроматографія

У рідин-рідинної ПХ застосовують папір, приготовлений з бавовни, що здатна міцно утримувати воду, яка виконує роль НФ. Папір має бути однорідним, хімічно чистим та інертним до розчинників та компонентів, що розділяються. Якщо паперову смужку опустити в неполярний розчинник (РФ), то під впливом капілярних сил розчинник буде поступово просуватися по паперу, а молекули речовин, нанесених на папір, будуть розподілятися між фазами відповідно до їх коефіцієнтів розподілу. Відстань, на яку переміщуються молекули речовин, залежить тільки від їх природи.

За технікою виконання розрізняють одномірну, двомірну та радіальну ПХ. Найбільш простим є метод одномірної висхідної хроматографії. На смужку хроматографічного паперу на «лінії старту» наносять ~0,02 мл проби. Поруч на відстані ~2 см наносять таку ж кількість стандартного розчину – «свідка» з відомою концентрацією компоненту, що визначають. У скляну камеру наливають шар розчинника товщиною ~4 см. Смужки підвішують в камері вертикально, щоб їх кінчик був занурений у розчинник на 0,5 см, а нанесені краплі розташовують на 1 см вище розчинника. Камеру закривають кришкою і залишають, доки розчинник не просунеться на необхідну висоту. Смужки виймають з камери, висушують і оббризкують реактивом-проявником: на смужках виступають дві плями – «свідка» та компоненту.

Далі вимірюють фронт розчинника – m , тобто відстань від лінії старту до висоти, на яку піднявся розчинник і відстань від лінії старту до місця розташування плями компоненту – n . За однакових умов висота підйому розчинника по паперу і висота підйому компоненту будуть величинами сталими. Їх співвідношення називається «фронтом розгонки»:

$$R_f = \frac{n}{m}. \quad (7.1)$$

Якщо фронт розгонки плями речовини співпадає з фронтом розгонки «свідка», це значить, що в досліджуваному розчині міститься та ж речовина, що й в стандартному. Якщо R_f цих плям не співпадають, то в розчині міститься не ідентифікована речовина. Кожна речовина має своє значення R_f , яке визначається лише природою речовини і розчинника.

7.4. Метод тонкошарової хроматографії

ТШХ – один з найпростіших хроматографічних методів, що поєднує в собі високу вибірковість і універсальність, простоту і швидкість виконання аналізу, наочність і чіткість розділення речовин. Розділення компонентів суміші в ТШХ здійснюють в тонкому шарі сорбенту. Під час аналізу на стартову лінію пластинки наносять краплю досліджуваної суміші, а край пластинки занурюють в розчинник. Під час просування розчинника по пластинці розділення компонентів відбувається під дією адсорбційних сил (адсорбційна ТШХ), завдяки розподілу компонентів в різних фазах (розподільна ТШХ) або унаслідок іонного обміну (іонообмінна ТШХ).

Для розділення речовин методом ТШХ застосовують такі сорбенти, як силікагель, алюміній оксид, крейду, етилцелюлозу, кізельгур, поліаміди та ін. При розподільному механізмі розділення шар сорбенту попередньо просочують гідрофільною або гідрофобною речовиною. Найбільше застосування знайшов силікагель – інертна речовина, має гарну адгезію до скла, металів, полімерів, що дає можливість одержувати тонкі, рівні, міцні шари на різних поверхнях. Як загусник, що зв'язує компоненти в сорбенті, застосовують гіпс або крохмаль.

Тонкий шар сорбенту товщиною ~0,5 мм одержують шляхом нанесення на поверхню пластинки кашоподібної суміші сорбенту, води і загусника. Пластини для ТШХ звичайно мають розміри 5×20; 10×20 або 20×20 мм. Їх виготовляють з алюмінієвої фольги, скла або полімерних матеріалів.

Вибір розчинника здійснюють залежно від природи сорбенту і полярності досліджуваних компонентів та розчинників. Як НФ звичайно беруть воду, а як РФ – органічний розчинник, що не змішується с нею, до якого у свою чергу часто додають воду. У хроматографії використовують ряд, в якому розчинники розташовані в напрямку зростання полярності: гексан→циклогексан→бензол→хлороформ→етилацетат→ацетон→етанол→вода.

Техніка розділення сумішей. На шарі сорбенту на відстані 10 мм від краю пластинки шпателем проводять стартову лінію, вздовж якої наносять краплі суміші, які утворюють плями діаметром ~3 мм. Після чого пластинку поміщують в скляну камеру для проявлення. Розчинник наливають на дно камери у кількості, достатній для утворення шару глибиною ~1 см. Камеру закривають, оскільки вона повинна бути насичена парами розчинника. Під час аналізу розчинник рухається вздовж сорбенту і переносить компоненти суміші, які рухаються по пластинці з різною швидкістю, що й зумовлює їх просторове розділення. Після закінчення процесу пластинку виймають з камери, вимірюють «лінію фронту розчинника» і висушують.

Ідентифікацію компонентів суміші здійснюють за допомогою R_f або «по свідкам», як і в ПХ. Більшість сполук, які аналізують методом ТШХ, безбарвні. Тому основний метод їх детектування – це обробка хроматограм реагентами, які утворюють з компонентами проби забарвлені сполуки. Існує низка загальних реагентів, до яких належать суміш калій дихромату і сульфатної кислоти, розчин йоду в етанолі або хлороформі.

Кількісне визначення компонентів суміші зазвичай здійснюють безпосередньо на пластинці. На пластинці вимірюють площу плями і за калібрувальним графіком знаходять вміст речовини. Для побудови графіка на пластинку наносять краплі стандартних розчинів, що містять різні кількості досліджуваної речовини. Далі проводять хроматографування, проявляють забарвлені плями і вимірюють їх площу. Залежність між масою речовини q і площею плям – S носить нелінійний характер і є логарифмічною:

$$S = b + a \cdot \lg q, \quad (7.2)$$

де S – площа плями на пластині, мм²; q – маса речовини в досліджуваному розчині, мкг; a і b – емпіричні коефіцієнти.

7.5. Дослідження харчової продукції хроматографічними методами

Хроматографічні методи застосовують для дослідження усіх видів харчових продуктів. Метод ВЕРХ застосовують для визначення вмісту в харчових продуктах консервантів, зокрема бензойної кислоти, встановлення наявності в сировині мікотоксинів, зокрема афлатоксинів, для ідентифікації і кількісного визначення замінників цукру (сахарину, цикламату та ін.). ВЕРХ є арбітражним методом при визначенні вмісту цукрів у меді. ГХ застосовується для визначення небезпечних ксенобіотиків (пестицидів та інсектицидів), які містяться в продуктах у незначній кількості.

За допомогою ПХ розділяють і кількісно визначати суміші споріднених або близьких за своїми властивостями речовин: цукрів, амінокислот, жирних кислот тощо. Так, за допомогою ПХ можна розділяти різні форми вітамінів *A*, *D*, *E*, *K* та ін. Методом ТШХ визначають наявність мікотоксинів та залишків пестицидів в зерні, овочах, фруктах, альдегідів та сивушних масел у лікеро-горілчаних виробках, проводять ідентифікацію каротиноїдів, фракційний склад жирів, що дозволяє виявляти факти фальсифікації виробів м'ясної продукції.

7.5.1. Ідентифікація амінокислот методом паперової хроматографії

Метод ґрунтується на нінгідриновій реакції, під час якої амінокислоти взаємодіють з нінгідрином з утворенням сполуки фіолетового забарвлення. Метод дозволяє виявити в м'ясних виробках наявність м'яса птиці, субпродуктів, соєвих білків, а також визначити специфічні білки в м'ясі.

Аналіз здійснюють за такою методикою. На кінці смужки на відстані 1 см від краю проводять стартову лінію, на яку наносять капіляром досліджуваний розчин амінокислот. Смужку підсушують і опускають в пробірку, що містить 2 мл бутанолу, до контакту з елюентом. Смужки повинна висіти вертикально на нитці і поринати в розчинник на 2 мм. Аналіз проводять, доки елюент не пройде відстань в 10 см, після чого смужку виймають з пробірки і поміщають на 5 хв у сушильну шафу. Висушену смужку занурюють у 0,25%-ний розчин нінгідрину в бутанолі і знову поміщають в шафу на 5 хв. Далі вимірюють відстані від стартової лінії до середини плями і до фронту розчинника і розраховують фронти розгонок компонентів суміші – R_f . За одержаними значеннями R_f плям проби проводять якісний аналіз суміші амінокислот. Для ідентифікації білків користуються фронтами розгонок амінокислот, значення деяких з них наведені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – 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

7.5.2. Визначення бензойної кислоти методом ТШХ

Бензойну кислоту застосовують як консервант фруктових і плодово-ягідних соків. Визначення її вмісту в соках здійснюють за такою методикою.

У посудину поміщають 10 мл соку, додають 10 мл H_2SO_4 і 10 г Na_2SO_4 та перемішують. Бензойну кислоту екстрагують тричі, по 10 хв кожного разу, додаючи бутилацетат порціями по 5 мл. Об'єднані екстракти сушать в ексікаторі над прожареним порошком Na_2SO_4 масою 1 г. Після чого екстракт упарюють в порцеляновій чашці до об'єму 1 мл.

Елюент, що являє собою суміш петролейного ефіру, хлороформу, діетилового етеру і мурашиної кислоти, взятих в об'ємному співвідношенні 20,0 : 8,0 : 2,8 : 1,2, заливають в хроматографічну камеру. На стартовій лінії пластинки «Силуфол УФ 254» олівцем відмічають 4 точки на рівній відстані одна від одної. У точки «1» і «4» вносять по 2 і 4 мкл стандартного розчину, так щоб кількість бензойної кислоти в плямах становила 4 и 8 мкг. У точки «2» і «3» вносять 3 і 10 мкл екстракту. Пластинку опускають в камеру і чекають доки лінія фронту розчинника підніметься на 15 см від лінії старту. Далі пластинку виймають з камери, підсушують і досліджують в УФ-променях з довжиною хвилі 254 нм. Плями, утворені екстрактом і стандартними розчинами, обводять олівцем в УФ-світлі. Наявність плям в екстракті, які за величиною R_f відповідають плямам у стандартному розчині свідчить про наявність бензойної кислоти. Розміри плям екстракту візуально порівнюють з плямами, утвореними стандартними розчинами, і оцінюють вміст у пробі бензойної кислоти.

7.5.3. Визначення вмісту солі у вершковому маслі методом іонообмінної хроматографії

Метод ґрунтується на обміні іонів Na^+ , що містяться в зразку, на іони H^+ катіоніту та аналізі елюату титрометричним методом. Перед аналізом катіоніт КУ-2 переводять в активну форму, пропускаючи через колонку 30 мл 0,1М розчину HCl з швидкістю 2 краплі за секунду. Активованій катіоніт промивають дистильованою водою об'ємом 200 мл до повної нейтралізації елюату. Реакцію елюату перевіряють метиловим оранжевим. Над катіонітом постійно повинен знаходитися шар рідини висотою не менш 2 см.

У стакані ємністю 100 мл зважують 5 г масла, додають 50 мл дистильованої води і нагрівають стакан на водяній бані до розплавлення масла. Вміст стакану перемішують і залишають до розшарування води і жиру. У застиглому шарі жиру роблять отвір, через який відбирають 10 мл витяжки, яку пропускають через колонку з катіонітом з швидкістю 4 краплі за секунду. Далі через колонку з такою же швидкістю пропускають 50 мл дистильованої води. Елюат і промивну воду збирають в конічну колбу і титрують розчином $NaOH$ за присутності індикатору. Вміст солі (ω , мас. %) розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{58,5 \cdot V \cdot N}{10 \cdot m}, \quad (7.3)$$

де 58,5 – молярна маса $NaCl$, г/моль; N – кількість грам-еквівалентів $NaOH$, моль/л; V – еквівалентний об'єм титранту, мл; m – маса наважки масла.

Лекція №8

Дослідження реологічних властивостей харчових продуктів

План лекції

1. Структурно-механічні характеристики харчових продуктів
2. Віскозиметричний метод дослідження
3. Дослідження реологічних властивостей харчових продуктів

8.1. Структурно-механічні характеристики харчових продуктів

Піддаючи харчові продукти дії зовнішнього навантаження можна давати кількісну оцінку їхніх структурно-механічних характеристик. Структурно-механічні характеристики продуктів залежать від температури, структури та інших параметрів, тому порівняння зазначених характеристик з нормативними вимогами викликає певні труднощі. Структурно-механічні властивості безпосередньо визначають агрегатний стан, дисперсність, консистенцію, тип структур і взаємодій в продуктах. Ці властивості обумовлюють якість харчових продуктів, а також смакові якості і засвоюваність їжі. Нижче наведено коротку характеристику деяких структурно-механічних показників харчових продуктів.

Деформація – зміна форми, розмірів або структури тіла під дією зовнішніх сил без порушення цілісності тіла. Величина й характер деформації залежать від способу прикладення сили, властивостей, форми і структури матеріалу. Деформації можуть бути оборотними й необоротними (залишковими). При оборотній деформації вихідні розміри, форма й структура продуктів повністю відновлюються після зняття навантаження, при необоротній – не відновлюються. Деформація, що залишається після припинення дії зовнішніх сил називається залишковою або пластичною. Якщо зовнішні сили, прикладені до тіла, будуть настільки великі, що часточки під час деформації, втратять взаємний зв'язок, то має місце руйнування тіла.

Розрізняють два види деформації – стиснення (розтягання) і зсув. У першому випадку навантаження діє перпендикулярно поверхні зразка, у другому – по дотичній (тангенціально). Результати досліджень при цьому виражають графічно у вигляді кривих кінетики деформації.

Напруга – інтенсивність сил взаємодії між часточками тіла при його деформації. Після припинення дії зовнішніх сил напруга в тілі зникає внаслідок теплового руху молекул. Процес зниження напруги в часі називають релаксацією. Період релаксації – один з найважливіших показників матеріалів. Чим більше період релаксації тіла, тем більшою мірою виявляються його пружні й високоеластичні властивості. Для твердих тіл період релаксації досить значний, для рідин він мінімальний, так для води він дорівнює 10 с.

Зсув – це дуже важливий вид деформації. Простий зсув розглядається як плоска деформація, яка паралельна нерухомій площині, внаслідок дії на гранях паралелепіпеду дотичних напружень. Простий зсув представляє собою особливий випадок ламінарного потоку, при якому можна вважати, що тіло складається із безперервних тонких шарів. Ці шари не деформуються, а тільки ковзають один по одному.

Харчові продукти – це, як правило, складні гетерогенні системи, яким властива пружна, еластична або пластична деформації. Існують матеріали, які залежно від умов навантаження здатні проявляти різні властивості. Так, макаронне тісто при миттєвому навантаженні поводить себе як пружне тіло, а при поступовому навантаженні виявляє пластичні властивості. Іноді в процесі технологічної обробки або під час зберігання продукт переходить з одного реологічного стану в інший, часто протилежний за властивостями першому. Так, харчові жири, маргарин, масло за низьких температур мають відносно високу міцність, а при підвищених температурах – це пластичні вироби.

У кожному матеріалі зазвичай проявляються різні види деформацій, але одним продуктам більшою мірою властиві пружні деформації, а іншим – пластичні. Пружні деформації властиві системам, що мають кристалічну структуру, еластичні – продуктам, що складаються з біополімерів (білків, крохмалю тощо), пластичні – структурам, які мають слабкі зв'язки між часточками. При пружних і еластичних деформаціях змінюється відстань між часточками тіла, а при пластичних – їхнє взаємне розташування. У результаті тривалої зовнішньої дії пружна деформація може перейти в пластичну: при цьому продукт частково або повністю втрачає здатність відновлювати свою форму. Прикладом може служити деформація плодів і овочів під впливом сили тяжіння верхніх шарів або свіжовипеченого хліба при ударах або тиску.

Пластичність – властивість тіл змінювати форму під дією навантаження, а після припинення дії зовнішніх сил зберігати нову форму. Пластичність сировини й напівфабрикатів використовують при формуванні готових виробів. Так, завдяки пластичності пшеничного тіста можна надавати певну форму хлібобулочним, борошняним кондитерським і макаронним виробам. Пластичними є гарячі карамельні, цукеркові і шоколадні маси. Після випічки й остигання вироби втрачають пластичність, набуваючи еластичності і твердості.

Повзучість – властивість матеріалу безупинно деформуватися під дією сталого навантаження. Цей випадок пластичної деформації характерний для морозива, вершкового масла та ін. У цих продуктах повзучість проявляється дуже швидко, із чим доводиться рахуватися при їх виготовленні та зберіганні.

В'язкість – властивість рідин опиратися відносному переміщенню їх шарів, яке здійснюється під дією зовнішніх сил. В'язкість є показником якості продуктів з рідкою або густою консистенцією (сиропів, меду, олій, соків, напоїв тощо), ступеню їх готовності. В'язкість залежить від хімічного складу (вмісту води, біополімерів, жиру) і температури харчових продуктів. При підвищенні температури, вмісту води або жиру в'язкість продуктів знижується, а при збільшенні ступеню дисперсності часточок – збільшується.

Плинність – характеристика рідких систем, яка дорівнює зворотній величині їх в'язкості. Плинність характерна також для порошкоподібних харчових продуктів (борошна, крохмалю), незважаючи на те, що їх часточки знаходяться в контакті між собою. Плинність порошків звичайно визначають за часом їх витікання через калібрований отвір діаметром 1,5...4,0 мм. Плинність порошків оцінюють також за допомогою кута природного відхилення – кута,

утвореного порошком, насипаним у вигляді конусу, і горизонтальною площиною. Чим менший кут відхилення, тим більшою є плинність порошку. На величину плинності впливають густина, розмір і форма часточок, стан їх поверхні та вологість порошку.

Міцність – здатність твердого тіла пручатися механічному руйнуванню під час прикладення до нього зовнішніх сил. Міцність матеріалів залежить від їх структури й пористості. Як показник, зворотний крихкості, міцність, має важливе значення для оцінки якості багатьох харчових продуктів: макаронів, печива, сухарів, плодів, цукру-рафінаду й ін. Якщо продукти недостатньо міцні, збільшується кількість лому, крихти.

Пружність – здатність тіл пручатися зміні їх об'єму та форми під дією зовнішніх сил та миттєво відновлювати свою вихідну форму або об'єм після зняття напруги, яка викликала деформацію. Цей показник часто застосовується як показник якості хлібобулочних і кондитерських виробів.

Еластичність – здатність матеріалу при незначних зусиллях зазнавати пружні оборотні деформації без руйнування структури. Еластичні тіла здатні відновлювати форму протягом деякого часу після припинення дії зовнішніх сил. Відмінність еластичності й пружності полягає в тому, що пружність проявляється миттєво, а еластичність – протягом певного часу. Еластичність використовують при оцінці якості м'яса й риби, де вона служить показником свіжості: при псуванні м'язова тканина розм'якшується й втрачає еластичність.

Твердість – поверхнева міцність тіла, яка характеризується опором проникненню в нього іншого більш твердого тіла. Твердість продуктів залежить від їх природи, форми, структури, сил міжмолекулярного зчеплення. Твердість визначають при оцінці ступеня зрілості плодів і овочів.

Адгезія – здатність різних за природою твердих тіл і рідин злипатися при контакті. Розрізняють два види адгезії: специфічну і механічну. Перша є результатом сил зчеплення між поверхнями матеріалу. Інша виникає при проникненні речовин у пори матеріалу, де вони утримуються внаслідок механічного заклинювання. Адгезію визначають як питому силу відриву від продукту пластини інертного матеріалу. Відрив може бути трьох видів: адгезійний – по границі контакту, когезійний – по шару продукту або змішаний.

Липкість – це здатність харчових продуктів проявляти певні сили взаємодії з поверхнею обладнання, посуду або з тарою, в якій вони перебувають. Здатність продукту прилипати до твердої поверхні залежить від його пластичності і вологості, товщини шару продукту, природи поверхні та її шорсткості, величини притиснення та багатьох інших факторів. Підвищення температури, тиску і тривалості контакту сприяють прилипанню

Липкість характерна для таких продуктів як сир, масло, м'ясний фарш, тісто й ін. Вони прилипають до леза ножа при розрізанні, до зубів – при розжовуванні. Необхідність визначати липкість продуктів пов'язана з тим, що липкість може порушувати роботу обладнання в процесах виробництва. Як антиадгезійні покриття застосовують фторопласт, вініпласт й ін.

Тиксотропія – здатність дисперсних систем і розчинів ВМС самочинно відновлювати структуру, зруйновану механічною дією. Більшість драглів здатні багаторазово ізотермічно розріджуватися і переходити в розчин при механічній дії на них (перемішуванні або струшуванні). Цей процес зворотний, оскільки в стані спокою через певний час у стані спокою розчин знову драгліє. До тиксотропних змін здатні шоколадна маса, маргарин, тісто та ін.

Густина – маса речовини, що міститься в одиниці об'єму. Густина часто застосовують як показник якості харчових продуктів. За її величиною судять про вміст спирту в горілці, сахарози – в розчині цукру, солі – в розсолі; вимірюють густина за допомогою ареометрів або пікнометрів.

Для низки харчових продуктів (зерна, круп, овочів, фруктів) дуже важливим показником є насипна густина. Під цим показником розуміється маса продукту в одиниці об'єму при вільному наповненні цього об'єму. Так, насипна густина картоплі становить 640 кг/м^3 , капусти – 430 кг/м^3 . Показник насипної густини харчових продуктів використовується для визначення необхідної кількості тари або транспортних засобів. Насипну густина визначають як масу одиниці об'єму порошку, вільно насипаного у мірну ємність.

Консистенція – сукупність реологічних властивостей, які визначають фізичний стан харчових продуктів у відношенні їх м'якості або твердості, в'язкості і густини, зернистості. Слово «консистенція» (texture) застосовують також в значенні сумарних властивостей продукту, які сприймаються очима, шкірою і чутливими м'якими м'язами рота. На практиці фахівці користуються більш вузьким визначенням консистенції: «змішане відчуття, яке залишається в роті після проковтування». З точки зору якості харчових продуктів основними показниками консистенції вважають в'язкість (для рідких продуктів), еластичність (для желеподібних продуктів), крихкість (для твердих продуктів).

На цей час існує багато різних класифікації харчових продуктів. За типом сировини, з яких отримано продукти їх поділяють на рибні, м'ясні, фруктові і т. п. За хімічним складом продуктів класифікація проводиться на підставі переважного вмісту в продукті поживних речовин: білкові, крохмальні та інші. Головними труднощами в застосуванні цієї класифікації є те, що можливі випадки взаємного «перекривання» між окремими компонентами продуктів. Крім того, компоненти, які мають більший вплив на консистенцію, можуть міститися в дуже малих кількостях.

За структурою харчові продукти поділяють на волокнисті, желеподібні, грузлі тощо. Класифікація досить прийнятна для продуктів, які істотно різняться за своєю консистенцією. Але, також, можливе деяке «перекривання», оскільки у більшості випадків переважна структура може бути встановлена лише за суб'єктивними органолептичними показниками.

Необхідно розглядати також продукти, що змінюють консистенцію під час споживання, а саме: жирні легкоплавкі продукти; пухкі або ламкі структури, які руйнуються при розжовування, утворюючи дрібні частинки; склоподібні продукти, що повільно розчиняються в роті; пористі і пінисті продукти та комбінації вищевказаних структур без переваги однієї з них.

8.2. Віскозиметричний метод дослідження

Реологія – наука, що вивчає течію та деформацію різних речовин та матеріалів, використовуючи при цьому положення механіки й теорії пружності. Безперервне переміщення часточок рідких систем під дією зовнішніх сил називається течією. Для рідин характерні два основні режими течії: ламінарний й турбулентний. Ламінарна течія являє собою впорядкований рух рідини, при якому вона рухається шарами, паралельними до напрямку течії. Такий режим течії існує, доки градієнт швидкості незначний. При збільшенні швидкості руху рідини її шари починають взаємно перемішуватися, утворюючи завихрення. У таких випадках ламінарний потік переходить у турбулентний.

Закон течії рідин у ламінарному режимі сформулював Ньютон: «Сила внутрішнього тертя, що виявляється під час взаємного переміщення шарів рідини, прямо пропорційна градієнту відносної швидкості цього переміщення і площині поверхні шарів». Математично закон записується так:

$$F = \eta S \frac{dw}{dx}, \quad (8.1)$$

де F – сила тертя, що діє на поверхню шару рідини в напрямку протилежному його руху; w – відносна швидкість двох шарів рідини площиною S , що знаходяться на відстані x ; η – динамічна в'язкість рідини.

Будь-яка реальна рідина здатна чинити опір при переміщенні одного її шару відносно іншого. Ця властивість виявляється у двох випадках: під час руху твердого тіла в рідині або під час руху рідини щодо твердого тіла. У першому випадку сила опору рідини руху тіла (наприклад, сила опору води руху човнів) характеризується динамічною в'язкістю. Якщо ж рідина рухається щодо твердого тіла (наприклад, під час течії води у трубах), то сила опору руху, що виникає між шарами рідини, характеризується кінематичною в'язкістю.

Динамічна в'язкість – це сила опору, що виникає при переміщенні двох шарів рідини площею $S = 1 \text{ см}^2$ з швидкістю $w = 1 \text{ см/с}$, за умов, що вони знаходяться на відстані $dx = 1 \text{ см}$. Динамічну в'язкість вимірюють в [Па·с]. Використовують також позасистемну одиницю – [Пуаз], яка дорівнює 0,1 Па·с.

Реологічні властивості рідин описують також значеннями кінематичної в'язкості – ν , яка дорівнює відношенню динамічної в'язкості рідин – η до їх густини – ρ . Своїм походженням ця характеристика завдячує класичним методам вимірювання в'язкості, при яких рідина витікає з вузького каліброваного отвору. При рівних вихідних об'ємах рідин, час витікання прямо пропорційний їх кінематичній в'язкості. У Міжнародній системі одиниць (СІ) кінематичну в'язкість вимірюють в $[\text{м}^2/\text{с}]$. Застосовують також позасистемну одиницю – Стокс [Ст]; $1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

При зростанні температури на 1° С в'язкість рідин знижується на 2 %, тому під час вимірювань підтримують сталість температури з точністю $\pm 0,1^\circ \text{ С}$.

Реологічні характеристики розчинів виражають у вигляді відносної, питомої або приведеної в'язкості. Відносна в'язкість – безрозмірна величина, що визначається як відношення в'язкості розчину до в'язкості розчинника:

$$\eta_{\text{від}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (8.2)$$

де η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника; τ – час витікання розчину з капілярного віскозиметру; τ_0 – час витікання з віскозиметру розчинника.

Питома в'язкість показує збільшення в'язкості розчину по відношенню до в'язкості чистого розчинника:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{від}} - 1. \quad (8.3)$$

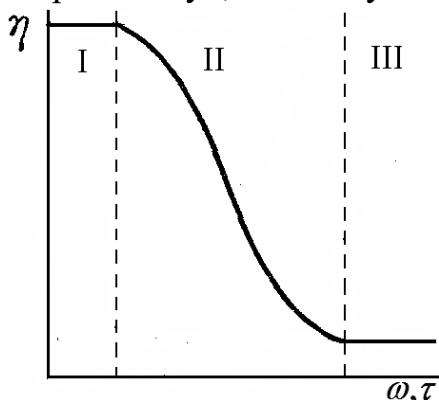
Приведена в'язкість – це питома в'язкість, віднесена до одиниці концентрації розчину:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}, \quad (8.4)$$

де C – концентрація розчину.

За своїми реологічними властивостям усі рідкі системи поділяються на дві групи: ньютонівські або ідеально-в'язкі та неньютонівські. До перших відносяться низькомолекулярні розчинники та розчини на їх основі. В'язкість ньютонівських рідин є сталою величиною, яка в умовах рівномірного ламінарного режиму не залежить від швидкості їх течії.

Рідини, для яких закон Ньютона не виконується, а величина в'язкості змінюється при зміні швидкості їх руху, називають неньютонівськими. Більшість дисперсних систем відносяться до неньютонівських рідин і відрізняються підвищеними значеннями в'язкості порівняно з в'язкістю дисперсійного середовища. Відносно висока відносна в'язкість розчинів ВМС пов'язана з тим, що макромолекули ВМС здатні асоціювати одна з одною. У результаті в розчині утворюється структура із сполучених між собою макромолекул, яка і зумовлює високі значення в'язкості цього розчину. На



реологічних кривих розчинів ВМС, приклад якої наведено на рис. 8.1, спостерігаються дві ділянки зі сталою величиною в'язкості. Одна з них, що позначена цифрою – I, відповідає незруйнованій структурі макромолекул ВМС. Друга, позначена цифрою – III, відповідає повністю зруйнованій структурі. Між ними знаходиться ділянка змінної в'язкості, позначена цифрою – II, яка відповідає різним ступеням руйнування системи.

Рисунок 8.1. – Залежність в'язкості розчинів ВМС від швидкості їх руху і напруги зсуву

За низьких швидкостей руху рідини або за незначної напруги зсуву зчеплення між макромолекулами під час їх переміщення встигає відновитися. Тобто під час течії розчинів ВМС доводиться знову і знову руйнувати утворені зв'язки між макромолекулами. В'язкість системи у таких випадках виявляється

дуже значною. У той же час висока швидкість руху розчинів ВМС запобігає відновленню зв'язків між макромолекулами. За таких умов молекули зберігають повну свободу переміщення, а в розчині відсутня будь-яка упорядкована просторова структура. При повністю зруйнованій структурі в розчині ВМС об'єм нерухомої рідини в ньому, як і його в'язкість, будуть мінімальними.

8.3. Дослідження реологічних властивостей харчових продуктів

Сукупність методів вимірювання в'язкості рідин називається віскозиметрією. Для вимірювання в'язкості розроблено декілька типів віскозиметрів: вібраційних, кулькових, ротаційних, капілярних, ліквових.

У кулькових віскозиметрах в'язкість рідин вимірюють за швидкістю руху в них кульки певного об'єму та маси. В'язкість в таких віскозиметрах визначається за часом проходження кулькою певної відстані. До цього ж типу приладів відносяться бульбочкові віскозиметри, в яких в'язкість рідин визначають по параметрам руху пухирця газу, що спливає в рідині. Діапазон вимірювань в'язкості кульковими віскозиметрами становить $1 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^2$ Па·с.

Ротаційні віскозиметри включають в себе систему співвісних циліндрів, конусів або дисків які можуть обертатися з різною кутовою швидкістю. В'язкість у ротаційних віскозиметрах оцінюють за величиною моменту опору деформації або кутовій швидкості обертання робочого тіла, зануреного у рідину. Тільки ротаційні віскозиметри дозволяють виміряти абсолютну в'язкість структурованих розчинів полімерів. За їх допомогою можна вимірювати динамічну в'язкість рідин у діапазоні від 1,0 до 10^5 Па·с.

У капілярних віскозиметрах визначення в'язкості ґрунтується на вимірюванні часу протікання заданого об'єму рідини через вузький отвір або капіляр при заданій різниці тисків. Найчастіше рідина з верхнього резервуару витікає під дією власної ваги. За цим принципом працює віскозиметр Оствальда. Це простий прилад, що складається з вертикального капіляру довжиною 10...20 см і діаметром 0,3...0,4 мм та градуйованого кулеподібної вимірювальної ємності. Капілярні віскозиметри застосовують для вимірювання в'язкості усіх без винятку рідин, які здатні текти за будь-якої напруги зсуву. Режим руху рідини у капілярі має бути рівномірним і ламінарним, а час витікання рідини складати не менше 100 с.

8.3.1. Визначення в'язкості згущених молочних консервів

Визначення в'язкості згущених молочних консервів здійснюється за допомогою кулькового віскозиметру Гепплера відповідно методики, наведеної в ДСТУ 8573:2015 «Консерви молочні. Метод визначення в'язкості».

Віскозиметр Гепплера дозволяє визначати динамічну в'язкість рідин у діапазоні 0,5...105 мПа·с в інтервалі температур $-20 \dots +120^\circ$ С з точністю до 1%. Для неньютонівських рідин віскозиметр забезпечує одержання відтворюваних величин, які у більшості випадків відповідають вимогам, щодо визначення показників якості харчової продукції. Принцип дії віскозиметру Гепплера (див. рис.8.2) ґрунтується на законі Стокса. Під час аналізу вимірюється час падіння

кульки в циліндричній трубці, нахиленій під кутом 10° по відношенню до вертикальної площини, і заповненій рідиною, яка є предметом дослідження.

В'язкість зразка пропорційна часу проходження кульки між двома відмітками на трубці. Зворотний рух кульки при повороті вимірювальної трубки на 180° застосовують для додаткових вимірювань. Результат вимірювань перераховують в одиниці динамічної в'язкості – $[\text{Па}\cdot\text{с}]$. До комплекту віскозиметра входить набір кульок різної густини, виготовлених з борсилікатного скла та залізо-нікелевого сплаву.



Перед початком вимірювань проводять очистку поворотної трубки органічними розчинниками. З метою перевірки якості очистки трубку обробляють дистильованою водою, яка повинна рівно стікати по внутрішній стінці трубки. Поворотну трубку закривають з боку нижньої пластини за допомогою пробки та герметичного ковпачка. Через скляну фільтрувальну трубку заливають рідину в поворотну трубку до рівня приблизно на 25 мм нижче верхнього краю трубки і вводять вибрану кульку за допомогою пінцету. Після чого поворотну трубку зверху також закривають герметичною пробкою.

Рисунок 8.2. – Віскозиметр Гепплера KF3.2

Перед початком роботи віскозиметр слід встановити по рівню перед світловим екраном. Молочний продукт з метою видалення газів нагрівають до температури $30\pm 2^\circ\text{C}$, енергійно перемішують протягом 1 хв та охолоджують до температури $20\pm 1^\circ\text{C}$. Для цього у водяній оболонці віскозиметра заздалегідь встановлюють температуру $20\pm 1^\circ\text{C}$ за допомогою термостату.

Пробу продукту обережно наливають по стінці в поворотну скляну трубку віскозиметра, заповнюючи її на 95% об'єму. Залежно від консистенції продукту підбирають кульку з розрахунком, щоб час її падіння знаходився в діапазоні 25...120 с. Час проходження середини кульки між верхньою і нижньою кільцевими відмітками вимірюють секундоміром до одержання різниці між трьома послідовними результатами не більше 1 с. Динамічну в'язкість продукту в $[\text{Па}\cdot\text{с}]$ розраховують по формулі:

$$\eta = K \cdot (\rho_k - \rho_p) \cdot \tau \cdot 10^{-3}, \quad (8.5)$$

де K – стала для кожної кульки віскозиметра, $\text{Па}\cdot\text{с}/\text{г}$; ρ_k – густина матеріалу кульки, $\text{г}/\text{см}^3$; ρ_p – густина згущених молочних консервів при 20°C , $\text{г}/\text{см}^3$; τ – середнє арифметичне значення часу падіння кульки між двома відмітками, с.

Рекомендована література

1. Черевко О.І. Методи контролю якості харчової продукції : навчальний посібник. Ч.1/ О. І. Черевко [та інші]. – Х. : ХДУХТ, 2005. – 230 с.
2. Черевко О.І. Методи контролю якості харчової продукції : навчальний посібник. Ч.2/ О. І. Черевко [та інші]. – Х. : ХДУХТ, 2008. – 242 с.
3. Євлаш В.В. Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів : навчальний посібник / В. В. Євлаш, С. О. Самойленко, Н.О. Отрошко, І. А. Буряк. – Х. : ХДУХТ, 2016. – 335 с.
4. Черевко О.І. Актуальні проблеми контролю якості кулінарної продукції : монографія / О. І. Черевко [та інші]. – Х. : ХДУХТ, 2011.– 224 с.
6. Скоробогатий Я.П. Фізико-хімічні методи аналізу / Я. П. Скоробогатий.– Львів : Каменяр, 1993. – 162 с.
7. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
8. Димань Т.М. Безпека продовольчої сировини і харчових продуктів : підручник / Т. М. Димань, Т. Г. Мазур. – К. : ВЦ Академія, 2011. – 520 с.
9. Дубініна А.А. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення / А. А. Дубініна [та інші]. – К. : Професіонал, 2007. – 384 с.
10. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : учеб. пособие / Я. И. Коренман, Р. П. Лисицкая. – Воронеж : ВГТА, 2002. – 408 с.
11. Карпенко Ю.В. Реологія харчової сировини та продуктів: навчально-методичний посібник / Ю. В. Карпенко. – Запоріжжя: ЗНУ, 2013. – 89с.
12. Горальчук А.Б. Реологічні методи дослідження сировини і харчових продуктів та автоматизація розрахунків реологічних характеристик: навчальний посібник / А. Б. Горальчук [та інші]. – Х. : ХДУХТ, 2006. – 63 с.

Навчальне видання

**САМОЙЛЕНКО Сергій Олексійович
ГУБСЬКИЙ Сергій Михайлович**

**СУЧАСНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ
ТА ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

Конспект лекцій

Відповідальна за випуск: Зав. кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування
Техн. редактор

План 2018 р., поз. 56

Підп. до друку

Супровідна документація. Об'єм даних 1.8 Мб. Тираж прим. 30

Видавець та виготовлювач

Харківський державний університет харчування та торгівлі

610051 Харків-51, вул. Клочківська, 333

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4417 від 10.10.12 р.