МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Конспект лекцій

для студентів напряму підготовки 6.030510 «Товарознавство і торговельне підприємництво» освітнього ступеня бакалавр

Харків
ХДУХТ
2017

Конспект лекцій для студентів освітнього ступеня бакалавр за напрямом підготовки 6.030510 «Товарознавство і торговельне підприємництво» з дисципліни «Методи дослідження товарів» [Електронний ресурс] / укладачі Т. В. Щербакова, Г.В. Дейниченко. – Електрон. дані. – Х. : ХДУХТ, 2017. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. – Назва з тит. екрана.

Укладачі: Т. В. Щербакова, канд. техн. наук, доц. кафедри товарознавства та експертизи товарів,
Г. В. Дейниченко, д-р техн. наук, проф. кафедри товарознавства та експертизи товарів

Рецензент: д-р. техн. наук, проф. кафедри холодильної та торговельної техніки і прикладної механіки В. О. Потапов

Кафедра товарознавства та експертизи товарів

Схвалено методичною комісією вищого навчального закладу за напрямом підготовки (спеціальністю) 6.030510 «Товарознавство і торговельне підприємництво»
(шифр, назва)

Протокол від «19» червня 2017 року № 5

Схвалено вченою радою ХДУХТ

Протокол від «03» липня 2017 року № 16

Схвалено редакційно-видавничою радою ХДУХТ

Протокол від «30» червня 2017 року № 6

© Щербакова Т. В.,
Дейниченко Г. В.,
укладачі, 2017
© Харківський державний
університет харчування
та торгівлі, 2017

ВСТУП

Поява на українському ринку товарів з новими функціональними властивостями, а також товарів, що раніше не пропонувалися вітчизняному споживачеві, потребує посилення контролю за їх якістю та безпечністю у відповідності до Закону України «Про захист прав споживачів».

Особливого значення набуває проблема проведення компетентної товарознавчої експертизи вже під час закупівлі товару іноземного виробництва на території країни-постачальника або на митниці під час перетинання партії товару кордону України.

Мета навчальної дисципліни – оволодіння студентами-товарознавцями основами сучасних методів дослідження якості товарів, які необхідні в подальшому освоєнні їх кваліфікації. Саме ці методи дають можливість оперативно та достовірно визначати хімічний якісний і кількісний склад, а також структуру товарів, що сприяє більш обґрунтованій експертній оцінці їх якості.

Завдання курсу:

– формування у студентів необхідних знань з теоретичних питань щодо загальних закономірностей, що лежать в основі методів дослідження товарів;

– визначення мети аналізу і постановки аналітичної задачі;

– усвідомлення сутності пробопідготовки і проведення аналізу товарів за допомогою різних методів;

– використання сучасних методів аналізу товарів;

– ознайомлення з принципами роботи сучасних приладів;

– застосування сучасних методів обробки результатів;

– визначення критеріїв вибору методів аналізу для оцінки рівня якості та безпечності товарів.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

знати:

– методологічні основи оцінки якості та визначення показників якості товарів;

– визначення критеріїв оцінки рівня якості та ступеню якості товарів;

– класифікацію і характеристику сучасних методів дослідження якості споживчих товарів, принципів застосування методів дослідження у діяльності товарознавців-експертів;

– класифікацію чинників, що впливають на вибір методів дослідження споживних властивостей товарів;

– узагальнення наявного досвіду, практики наукової діяльності з вивчення закономірностей походження продуктів харчування і речей широкого вжитку у формі товарів;

уміти:

– визначати властивості і показники якості матеріалів та виробів, що впливають на рівень забезпечення вимог споживачів;

– контролювати й оцінювати якість товару згідно з нормативними документами;

– використовувати сучасні методи дослідження якості товарів, які необхідні в подальшому освоєнні кваліфікації товарознавця-експерта;

– оперативно та достовірно визначати хімічний якісний і кількісний склад, а також структуру товарів, що сприяє більш обґрунтованій експертній оцінці їх якості.

В результаті опанування дисципліни студент набуває компетенції щодо сучасних методів дослідження якості споживчих товарів, принципів застосування методів дослідження товарів у діяльності товарознавців-експертів.

Дисципліна викладається після вивчення студентами фундаментальних навчальних дисциплін, що є для них базовими, а саме: неорганічна і аналітична хімія, органічна хімія, фізична і колоїдна хімія, біохімія та фізіологія харчування, теоретичні основи товарознавства.

Програма дисципліни складається з чотирьох взаємопов’язаних розділів: підготовка проб до проведення досліджень, фізико-хімічні методи дослідження товарів (фотометричні, електрохімічні, хроматографічні та спектральні), фізичні методи дослідження товарів, хімічні та біохімічні методи дослідження товарів.

Програма дисципліни передбачає курс лекцій, лабораторні заняття, самостійну та індивідуальну роботу студентів.

РОЗДІЛ 1. ПІДГОТОВКА ПРОБ ДО ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тема 1. Підготовка проб до проведення досліджень

Питання до теми

1. Мета аналізу і постановка аналітичної задачі.
2. Аналітичний сигнал як прояв будь-яких хімічних та фізичних властивостей об’єктів аналізу.
3. Способи приготування розчинів, визначення їх концентрацій.
4. Способи очищення речовин та розчинів від домішок.
5. Відбір та підготовка проб до проведення вимірювань
6. Значення хімічної метрології для оцінки якісного та кількісного складу споживчих товарів.

1. Мета аналізу і постановка аналітичної задачі

Людина оточена об’єктами природного і штучного походження. Повітря, вода, ґрунт, гірські породи, рослини і тварини складають природне довкілля. Штучне довкілля складається з будівель, предметів одягу, харчових продуктів, машин, книг і інших виробів, які суспільство створює для життєзабезпечення сучасного суспільства. Усі ці природні і штучні об’єкти складаються з матеріалів, які, у свою чергу, включають різні хімічні речовини.

Для ідентифікації і оцінки якості сировини, матеріалів і виробляємих товарів потрібно відповідні методи. Окрім відомостей про форму, розміри, твердість, колір і інші фізичні властивості навколишніх предметів людині потрібна інформація і про їх хімічний склад і властивості.

Природа аналізуємого об’єкта може бути різною.

У промисловості для забезпечення якості сталі – одного з основних конструкційних матеріалів – потрібні методи аналізу сталей і сплавів.

Клінічний аналіз життєво потрібний в охороні здоров’я. Сучасні лікарні повинні мати у розпорядженні кошти для проведення надійних аналізів для достовірної діагностики захворювань. Спорідненими областями є фармакологічний і біологічний аналіз. Останнім часом широко розвивається

аналіз об’єктів довкілля – повітря, природних вод, ґрунтів, біологічних матеріалів.

Сучасні методи аналізу (зокрема, спектроскопічні) отримали такий широкий розвиток, що їх можна використовувати для вирішення найрізноманітніших завдань.

Крім того, існують гострі потреби у зовнішньому лабораторному аналізі – експрес-контроль або тест-методи. Ось неповний список областей, де такий аналіз або вже проводиться в широких масштабах, або абсолютно потрібний:

- експрес-контроль технологічних процесів;
- визначення монооксиду вуглецю в автомобільних вихлопах;
- контроль харчових продуктів на ринках;
- оперативний аналіз питної води;
- аналіз повітря в робочій зоні і на вулицях;
- виявлення наркотиків в аеропортах, при обшуках;
- виявлення вибухонебезпечних та отруйних речовин.

Застосування аналітичної методології в суміжних галузях, таких як біотехнологія, хімічна промисловість, матеріалознавство, товарознавство у поєднанні з новітніми технологіями інформаційної ери відкриває нові перспективи.

У результаті технологічного розвитку до аналізу увійшли локальні комп’ютерні мережі, що об’єднують аналітичні прилади, методи, що використовують фурьє-перетворення спектроскопічних даних, системи порівняльного пошуку аналітичних даних для ідентифікації невідомих речовин. Адже перш, ніж інформацію зібрати, зберегти, обробити і передати, її необхідно отримати. А саме отримання достовірної інформації і є, по суті, метою аналізу. Для досягнення цієї мети необхідно точно сформулювати завдання, притягнути для її вирішення, якщо це необхідно, безліч методів (у тому числі із суміжних наук) і довести, що отримані результати правильні і відтворні.

Рисунок 1.1 – Схема оцінки якості, ідентифікації і фальсифікації товарів

Роль спеціаліста-товарознавця за останній час докорінним чином змінюється: змінюються задачі і змінюються методи їх вирішення. Для того, щоб успішно працювати, товарознавець сьогодні, окрім знань із класичних

методів дослідження якості та властивостей товарів, повинен мати навички та вміння з фізико-хімічних, більш об'єктивних методів вимірювання, а також мати навички володіння комп'ютером (хоча б на рівні користувача), щоб використовувати зручні програми статистичної обробки результатів вимірювання для отримання необхідної інформації.

Сучасний фахівець повинен володіти технікою експерименту і теоретичними знаннями в об'ємі, необхідному для того, щоб осмислено користуватися розробленими методиками і отримувати точні результати. Запорукою успіху є оволодіння знаннями теоретичних основ кожного використовуваного методу. Без таких знань фахівець не може творчо підходити до рішення проблем.

Дуже важливо чітко розуміти, для яких завдань той чи інший метод може бути використаний з максимальною віддачою і, навпаки, які його принципові недоліки, обмеження. Фахівець повинен не просто уміти працювати на приладі, але і ясно розуміти, чи достатні його характеристики (наприклад, відношення сигнал/шум або роздільна здатність) для вирішення цього конкретного завдання. Для цього однаково потрібні і теоретична освіта, і лабораторна практика, одне без іншого втрачає сенс. Практична робота вчить не лише самостійно думати, але і самостійно діяти. Це уміння особливо є цінним в умовах швидкого розвитку нових методів аналізу.

Якість як характеристика суті об'єктів і їх властивостей завжди мала і має для людей велике практичне значення, тому питання оцінки якості усього, з чим має справу людина, були і залишаються серед найважливіших.

Перші відомі випадки оцінки якості продукції відносяться до XV століття до н.е. Тоді гончарі острова Крит маркували свої вироби спеціальним знаком, який ідентифікує виробника і високу якість його продукції. Це була оцінка якості за так званою шкалою найменувань або за адресною шкалою.

Прадавнім прикладом експертної оцінки якості є дегустація вин.

Всезростаюча необхідність визначення відповідності продуктів праці потребам споживачів привела до виникнення спеціальної наукової дисципліни – товарознавство. Це було обумовлено появою на споживчому ринку великої кількості різноманітних товарів, що вимагають класифікації, а також оцінки їх якості і вартості.

Розвиток міжнародної торгівлі вимагає класифікації продукції за якісними категоріями, а для цього потрібно вимірювати не лише окремі властивості продукції, але й кількісно оцінювати її якість за сукупністю усіх основних споживних властивостей.

2. Аналітичний сигнал як прояв будь-яких хімічних та фізичних властивостей об’єктів аналізу

В аналізі об’єктів дослідження найчастіше необхідно зробити висновки відносно великої партії товару. Дослідним об’єктом може бути:

1) індивідуальна сполука, якщо її вміст досягає 95 – 99% – цукор, сіль, спирт; барвник, розчинник, волокно, лаки;

2) складна речовина або суміш складних речовин – соки, молоко, жири, згущувачі, природні полімери, конструкційні матеріали та ін.

Важливим в аналізі є агрегатний стан дослідного об’єкта:

- газоподібний;
- рідкий;
- твердий.

Для дослідження будь-яких проблем зазвичай використовують аналітичний підхід. Це означає, що проблему спочатку розчленовують на простіші складові і вивчають їх окремо. Потім, після об’єднання отриманих таким шляхом окремих порцій інформації, проблема може бути, нарешті, осягнута в цілому.

Аналіз речовини виконують схожим чином. Спочатку зразок розділяють на хімічні компоненти, такі, як атоми, молекули, іони. В той же час сучасні фізичні методи аналізу часто дозволяють досліджувати речовину in situ в його початковому стані, без попереднього розділення або руйнування.

Первинне завдання аналізу – встановити природу і кількості хімічних компонентів, присутніх в системі.

Після цього можливе встановлення складу і будови початкового досліджуваного об’єкту в цілому.

Отже, означені проблеми приводять до необхідності використовувати методи, які спроможні дати одностайну відповідь на ці питання.

Аналітичний сигнал – це будь-який прояв хімічних чи фізичних властивостей визначаємого компоненту, що його можна зафіксувати і виміряти, тобто використати для встановлення якісного складу і кількісних оцінок.

Для одержання аналітичного сигналу використовують фізичні і хімічні властивості визначаємих компонентів чи продуктів їх реакцій.

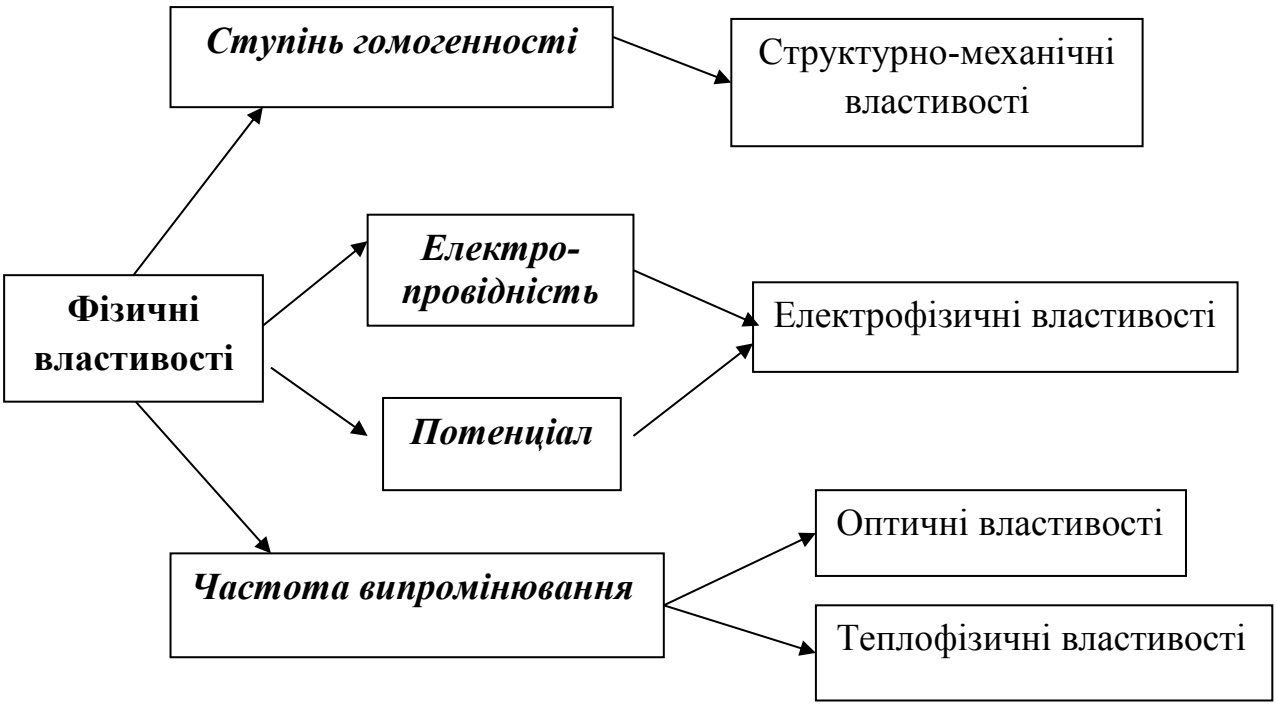


Рисунок 1.2 – Основні фізичні властивості об’єктів дослідження

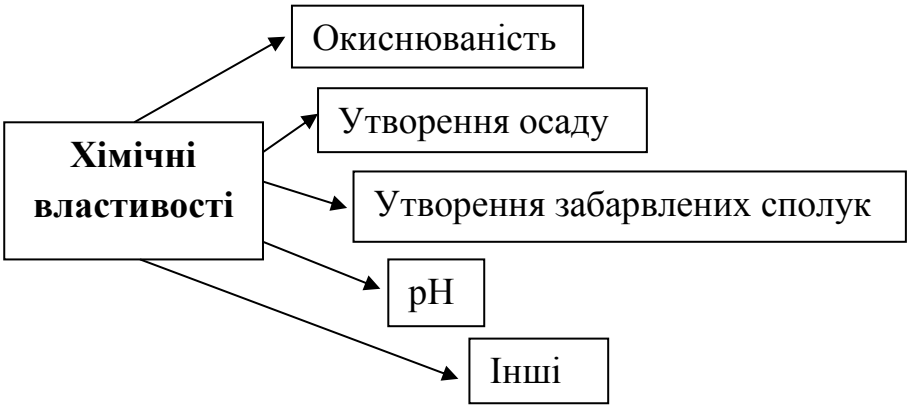


Рисунок 1.3 – Основні хімічні властивості об’єктів дослідження

Екстенсивні властивості є адитивними, тобто їх можна сумувати, звісно, у межах однієї і тієї ж розмірності.

3. Способи приготування розчинів, визначення їх концентрацій

Розчин – це однофазна гомогенна система, яка складається з двох або більше компонентів і продуктів їх взаємодії. Розчини бувають ненасиченими, насиченими, перенасиченими.

Насиченим називається розчин, який знаходиться в динамічній рівновазі з кристалами розчиненої речовини. В ненасиченому розчині концентрація розчиненої речовини менша, ніж у насиченому, а в перенасиченому – більша, ніж у насиченому.

Розчини характеризуються концентрацією. Способи вираження концентрації розчинів такі:

1. *Масова частка розчиненої речовини або відсоткова концентрація.*

Масова частка розчиненої речовини виражається відношенням маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$\omega = \frac{m(р-ни)}{m(р-ну)} \cdot 100\% .$$

(1.1)

Масова частка розчиненої речовини, виражена у відсотках, вказує, скільки масових частин розчиненої речовини міститься у 100 масових частинах розчину.

2. *Молярна концентрація.* Молярна концентрація визначається відношенням кількості речовини n (числа молів) до об'єму розчину, вираженого в літрах:

$$C_M = \frac{n(речовини)}{V(розчину)}. \quad (1.2.)$$

Молярна концентрація вказує, скільки молів розчиненої речовини знаходиться в одному літрі розчину.

3. *Нормальна концентрація.* Нормальна концентрація визначається відношенням числа еквівалентів ν розчиненої речовини до об'єму розчину, вираженого у літрах:

$$C_N = \frac{\nu(р-ни)}{V(розчину)}. \quad (1.3.)$$

Нормальна (еквівалентна) концентрація вказує, скільки еквівалентів розчиненої речовини міститься в одному літрі розчину.

4. *Моляльна концентрація.* Моляльна концентрація визначається відношенням кількості речовини до маси розчинника, вираженого в кілограмах:

$$C_m = \frac{n(р-ни)}{m(розчинника)}, C_m = \frac{m(р-ни)\cdot 1000}{m(р-ка)\cdot M}. \quad (1.4)$$

Моляльна концентрація вказує, скільки молів розчиненої речовини міститься в 1 кг (1000 г) розчинника.

5. *Мольна частка розчиненої речовини* N_2. Мольна частка розчиненої речовини визначається відношенням числа молів розчиненої речовини до загального числа молів розчиненої речовини і розчинника.

Нехай n_1 – число молів розчинника:

n_2 – число молів розчиненої речовини;

N_1 – мольна частка розчинника;

N_2 – мольна доля розчиненої речовини.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}. \tag{1.5}$$

Сума мольних часток розчинника і розчиненої речовини у розчині дорівнює одиниці: $N_1 + N_2 = 1$.

4. Способи очищення речовин та розчинів від домішок

Перекристалізація – один з найважливіших методів очистки твердих речовин як у лабораторних, так і в промислових умовах. Він ґрунтується на різній розчинності речовин залежно від температури. Забруднену речовину при нагріванні розчиняють у відповідному розчиннику й одержують насичений розчин. Гарячий розчин фільтрують, звільняючи від нерозчинних домішок, потім фільтрат охолоджують. При охолодженні насиченого розчину розчинність речовин зменшується. Частина розчиненої речовини випадає у вигляді осаду, що містить менше домішок, ніж вихідна речовина. Метод застосовується для речовин, в яких розчинність яких істотно зростає з підвищенням температури.

Результат кристалізації залежить великою мірою від вибору розчинника. Основна речовина має погано розчинятися в розчиннику на холоді і добре при нагріванні. Забруднювальні домішки мають важко розчинятися або бути нерозчинними в цьому розчиннику. Розчинник не повинен вступати в хімічну реакцію з речовиною, що розчиняється. В окремих випадках для перекристалізації застосовують суміші розчинників, наприклад:

- вода – діоксан;
- вода – спирт;
- хлороформ – петролейний етер.

У кожному конкретному випадку суміші розчинників обирають індивідуально.

Перегонка – це процес розділення багатокомпонентних рідких сумішей на окремі, що відрізняються за складом. У результаті випаровування над рідиною встановлюється певний тиск пари і рівновага між парою і рідиною. При підвищенні температури пружність пари над рідиною зростає, а коли тиск пари стає рівним зовнішньому тиску, рідина закипає.

Перегонка ґрунтується на різниці у складі сумішей рідини і пари, що утворюється з неї. Процес здійснюється частковим випаровуванням рідини і конденсацією пари. Дистилят (відігнана фракція) збагачується більш летким (низько киплячим) компонентом і відокремлюється після конденсації, а менш леткий компонент (високо киплячий) залишається у невідігнаній рідині.

Перегонка широко використовується для виділення й очищення органічних сполук. Для оцінки можливості розділення речовин перегонкою користуються графічними методами, діаграмами рівноважного стану пари і рідкої фази при різних молярних концентраціях бінарних сумішей. В основі теорії перегонки лежать закони фазової рівноваги.

Залежно від умов проведення процесу розрізняють просту і молекулярну перегонку.

Проста перегонка проводиться при тискові, коли довжина вільного пробігу молекул у багато разів менша, ніж відстань між поверхнями випаровування рідини і конденсації пари.

Молекулярна перегонка виконується при температурах, значно менших за температури кипіння рідини і при низьких тисках (менше 0,13 Па). У цих умовах швидкості випаровування речовин залежать від їх молекулярної маси.

За способами проведення розрізняють прямоточну і протиточну перегонку.

Прямоточна (проста) перегонка передбачає розділення речовин при одноразовому випаровуванні і конденсації. Процес, за якого частина конденсованої пари повертається назад у колбу для перегонки або стікає у вигляді флегми назустріч висхідній парі, тобто багаторазово повторюється

випаровування і конденсація, називається протиточною перегонкою. До неї відносять фракційну (дрібну) перегонку і ректифікацію.

За умовами проведення розрізняють такі види перегонки:

- при атмосферному тиску;
- при зменшеному тиску (у вакуумі);
- з водяною парою або інертним газом.

Сублімацією називається процес випаровування твердої речовини з наступною конденсацією його парів безпосередньо у тверду речовину, минаючи рідку фазу. Сублімація можлива для речовин, тиск парів яких над твердою фазою порівняно великий. Цю властивість мають речовини з молекулярними кристалічними ґратками, в яких діють порівняно слабкі вандерваальсові сили. Сублімацію застосовують для очищення тих органічних речовин, кристалізація яких утруднена.

Для сублімації невеликої кількості речовини при атмосферному тиску її поміщають у фарфорову чашку і накривають кружечком фільтрувального паперу з дрібними отворами. Зверху поміщають перекинуту скляну лійку, носик якої щільно закривають ватяним тампоном. Чашку обережно нагрівають. Пари речовини, що сублімується, проходять крізь отвори на фільтрі і конденсуються на внутрішніх стінках лійки. Перегородка з фільтрувального паперу захищає кристали чистої речовини від падіння в зону нагрівання.

Швидкість сублімації обернено пропорційна зовнішньому тиску. Для збільшення швидкості процесу можна підвищувати температуру, пропускати над речовиною слабкий струмінь повітря або знижувати тиск.

Проведення сублімації у вакуумі дозволяє також понизити температуру, що дуже важливо для речовин, які розкладаються. Як і при будь-якому випаровуванні, швидкість сублімації пропорційна площі поверхні, що випаровується, тому речовину перед сублімацією необхідно ретельно подрібнити і не допускати її плавлення.

Вадами сублімації є відносно велика тривалість процесу й обмеженість застосування. Однак цей метод очищення вигідно відрізняється від перегонки за нижчою температурою проведення процесу, а від перекристалізації – відсутністю контакту речовини з розчинником і високим кінцевим виходом.

Екстракція (витяжка) – переведення речовини з однієї фази (твердої або рідкої), в якій вона розчинена або суспендована, в іншу рідку фазу. Процес проводять за допомогою обраних розчинників – екстрагентів.

Витяжку речовини розчинником застосовують для концентрування й очищення однієї речовини або для розділення й очищення всіх компонентів суміші.

Екстракцію частіше проводять при відносно невисокій температурі, іноді – при охолодженні. Це дозволяє працювати з термічно нестійкими речовинами. Існує кілька видів екстракції, які відрізняються між собою особливостями проведення процесу в системі «тверде тіло – рідина» або в системі «рідина – рідина».

Мацерація – це проста екстракція, при якій речовину з твердої фази багаторазово виділяють окремими порціями розчинника при кімнатній температурі.

Дигерування – екстрагування речовини з твердої фази окремими порціями розчинника при нагріванні.

Перколяція – вид екстракції, при якому речовину з твердої фази екстрагують розчинником протитечним методом при кімнатній температурі.

Перфорація – витяжка речовини з розчину безперервно циркулюючим розчинником. Протитечна перфорація здійснюється при використанні протитечії.

Масообмін при всіх способах розподілу речовини між двома будь-якими фазами можливий тільки на поверхні поділу цих фаз. Для прискорення наближення системи до стану рівноваги площу контактуючої поверхні прагнуть збільшити.

При проведенні екстракції це досягається за допомогою струшування або змішування при продавлюванні через пористі фільтри рідин, а для твердих тіл – за допомогою їхнього подрібнення перед екстрагуванням.

Вибір екстрагентів має важливе значення для збільшення ефективності екстракції. При доборі екстрагента керуються такими основними вимогами:

– екстрагент має обмежено розчинятися в тих розчинниках, які вже містять екстраговану речовину;

– екстрагована речовина має краще розчинятися в екстрагенті, ніж у розчиннику, з якого її добувають;

– екстрагент має бути безпечним у поводженні й інертним стосовно системи, в яку його додають;

– екстрагент має бути досить чистим і стійким при зберіганні;

– екстрагент повинен не утворювати емульсій;

– екстрагент повинен легко видалятися з екстракту.

5. Відбір та підготовка проб до проведення вимірювань

Вибір методики дослідження має вирішальне значення. Методика визначає загальні витрати на виконання аналізу, що включають як вартість устаткування, так і оплату праці персоналу. Вибір методики неминуче обмежений деякими рамковими умовами, такими, як кількість зразка, допустимий час аналізу, а також, можливо, додатковою інформацією.

Нині є настільки широке коло засобів, що вибір відповідного методу аналізу нерідко є важким завданням, що вимагає великого досвіду. Єдиного найкращого методу аналізу не існує; кожна конкретна проблема вимагає свого підходу. Тому передусім слід навчитися систематичному підходу до вибору методики, що ґрунтується на глибокому розумінні суті найбільш важливих методів. Для цього необхідно мати в розпорядженні об’єктивні характеристики можливостей аналітичних методик. Крім того, слід сформулювати поставлену задачу з точки зору необхідних аналітичних характеристик.

На практиці важливу роль можуть грати і додаткові обмеження, зокрема, доступність устаткування, необхідність проведення експертизи, наявність підготовленого персоналу. Оптимальним є метод аналізу, здатний забезпечити необхідні аналітичні характеристики з урахуванням можливих обмежень.

Процедура пробовідбору є ключовою ланкою будь-якої методики.

На практиці достовірність результатів аналізу часто визначається якістю пробовідбору. Іноді аналізують увесь об'єкт цілком (наприклад, ювелірна прикраса) за допомогою неруйнівного рентгенфлуоресцентного методу. Проте у більшості випадків пробовідбір потрібний.

Пробовідбір складається з двох стадій:

а) розробка плану пробовідбору;

б) відбір проб як такий.

Ніколи не слід приступати до аналізу, не з'ясувавши передісторію зразка (як виконували відбір, зберігання і консервацію проби, чи піддавали пробу попередній обробці і т. д.), а також наскільки він представницький по відношенню до усього об'єкта.

Залежно від способу пробовідбору, природи визначаємого компонента і його вмісту, складу матриці залежать заходи, які необхідно прийняти, щоб уникнути будь-якої зміни складу проби.

Для твердих матеріалів проба має бути представницькою, але за економічних міркувань її розмір не має бути більший, ніж це необхідно.

Розмір проби залежить від необхідної точності аналізу, ступеню неоднорідності матеріалу і розміру його часток. Іноді для забезпечення представництва необхідні проби масою у декілька кілограмів. Таку пробу необхідно подрібнити, просіяти і гомогенізувати перед зменшенням її до лабораторної проби необхідних розмірів.

З метою визначення якісних показників товарів проводиться відбір проб партії товару. Для лабораторних випробувань відбір зразків (проб) проводиться безпосередньо у місці знаходження партії товару. В обов'язковому порядку

оформлюється акт відбору зразків (проб), який разом з відібраним зразком (пробою) відправляється на випробовування до спеціалізованої лабораторії.

В акті зазначається кількість відібраних зразків товарів (за масою, мірою, обсягом), для якого виду досліджень вони відібрані та за якими показниками проводитиметься їх дослідження, а також робиться запис про заборону реалізації (відвантаження) партії товарів, з якої відібрано зразки, до отримання результатів дослідження.

Акт складається у трьох примірниках і підписується службовою особою, яка проводила відбір зразків товарів, а також продавцем (виконавцем) і представником суб'єкта господарювання у разі його присутності під час перевірки.

Перший примірник залишається у службової особи, другий додається до відібраних зразків товару, третій залишається у продавця (виконавця) чи представника суб'єкта господарювання.

Продавець або представник суб'єкта господарювання мають право під час підписання акту письмово оформити свою незгоду з результатами перевірки і дати відповідні пояснення. У разі відмови продавця (виконавця) чи представника суб'єкта господарювання підписати акт службова особа, яка проводила відбір зразків товару, робить запис в акті про те, що зазначені особи ознайомлені зі змістом акту і від його підписання відмовилися. Відібрані зразки (проби) мають супроводжуватися оформленою етикеткою із вказівкою найменування товару, дати відбору зразків (проб), номер партії та інших даних, які вказують на приналежність відібраних зразків (проб) до пред'явленої на експертизу партії. Зразок (проба) має бути опломбований або опечатаний особистим штампом експерта, або іншим чином, що забезпечить схоронність зразків (проб) від підробки (заміни).

Обсяг вибірки (кількість зразків, маса чи міра проб), засоби упаковки та зберігання відібраних зразків (проб) мають відповідати вимогам нормативно-технічної документації.

Наприклад, у відповідності до державного стандарту виїмки зерна з автомобілів щупами і пробовідбірниками відбираються у чотирьох точках кузова з поверхні або по всій глибині насипу на відстані 0,5 м від бортів.

Загальна маса виїмок повинна бути не менше 1 кг (ДСТУ 7044:2009).

Із двовісних вагонів виїмки відбирають щупом в п’яти точках поверхні насипу зерна: в чотирьох кутах вагону на відстані 5075 см від стін і посередині вагону, в чотиривісному вагоні – в одинадцяти точках поверхні насипу зерна в шаховому порядку.

В кожній точці виїмки відбирають з трьох шарів насипу: з верхнього на глибині до 10 см, середнього – на глибині, яка дорівнює половині насипу зерна, нижнього – біля підлоги вагону.

Загальна маса виїмок зерна при завантаженні або розвантаженні двовісного вагону повинна бути біля 2 кг, а чотиривісного – біля 4 кг. Виїмки з партії зерна у тарі відбирають з мішків конусним щупом в трьох місцях: зверху, зсередини і знизу.

Багато проб можуть бути дійсно невідомими зразками (наприклад, при ідентифікації барвників, підсилювачів смаку і аромату), а пробовідбір сам по собі привносить нову невизначеність.

Отримання представницької проби може бути майже таким же важким, як і сам аналіз. Пробовідбір і пробопідготовку слід вважати життєво важливою частиною аналізу.

6. Значення хімічної метрології для оцінки якісного та кількісного складу споживчих товарів

Статистика може бути потужним інструментом, необхідно, принаймні, знати різницю між правильністю і відтворюваністю, а також, чим відрізняються аналіз і визначення. Тому загальна методологія вирішення завдань включатиме:

- розуміння теоретичних основ аналізу, що використовуватиметься;

- правильні пробовідбір і пробопідготовку;
- уміння використовувати методи розділення;
- відповідний рівень градуювання і вибір стандартів;
- уміння вибрати кращий метод для конкретного етапу аналізу;
- інтерпретувати отриману інформацію і кінцевий результат.

Мета якісного аналізу – виявити, які елементи, іони або хімічні сполуки містяться в об’єкті дослідження.

Завдання кількісного аналізу – визначити кількісні співвідношення між складовими частинами об’єкта дослідження, тобто визначити процентний вміст кожного елемента в ньому. Результати аналізу дають можливість встановити хімічні формули синтетичних і природних сполук, оцінити відповідність різноманітних матеріалів вимогам виробництва.

Якісний та кількісний методи аналізу тісно пов’язані між собою. Вони мають спільну теорію, у них часто використовуються однакові схеми попереднього розділення елементів, а для виявлення і кількісного визначення окремих іонів застосовуються ті самі хімічні реакції.

Метрологія (від грец. Metron – міра, logos – вчення) – наука про вимірювання, методи і засоби забезпечення їхньої єдності і способи досягнення необхідної точності.

Предметом метрології є отримання кількісної інформації про властивості об'єктів із заданою точністю і достовірністю. Засобом метрології є сукупність вимірювань і метрологічних стандартів, що забезпечують необхідну точність.

У Законі України «Про метрологію та метрологічну діяльність», який набрав чинності з 01.01. 2016 року, визначені основні терміни:

– вимірювання – відображення фізичних величин їх значеннями за допомогою експерименту та обчислень із застосуванням спеціальних технічних засобів;

– метрологічна діяльність – діяльність, яка пов'язана із забезпеченням єдності вимірювань;

– методика виконання вимірювань – сукупність процедур і правил, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань з гарантованою точністю;

– засіб вимірювальної техніки – технічний засіб, який застосовується під час вимірювань і має нормовані метрологічні характеристики;

– повірка засобів вимірювальної техніки – встановлення придатності засобів вимірювальної техніки, на які поширюється державний метрологічний нагляд, до застосування на підставі результатів контролю їх метрологічних характеристик.

До основних метрологічних характеристик методу аналізу належать:

- чутливість визначення;
- інтервал визначених концентрацій;
- відтворюваність вимірювань;
- збіжність результатів;
- похибка вимірювання.

Чутливість визначення характеризується коефіцієнтом чутливості (S – sensitivity) – перша похідна градуювальної функції і визначається в залежності від реєстрованого аналітичного сигналу.

Інтервал визначених концентрацій – це передбачена використаною методикою область значень визначених концентрацій.

Межа виявлення (визначення) – найменший вміст (концентрація $C_{min.}$), при якому за даною методикою можна виявити присутність визначаємого компонента з заданою довірчою ймовірністю P.

Вимірювання – це багаторазове спостереження величини, що вимірюється. При цьому одержують сукупність вимірів, які необхідно сумісно обробити для одержання результату. Уточнений результат вимірювання одержують шляхом вилучення систематичних і випадкових похибок.

Відтворюваність вимірювань – характеристика якості вимірювань, що відображає близькість результатів вимірювань однієї й тієї самої величини, виконаних у різних умовах (у різний час, у різних місцях, різними методами і

засобами), але приведені до однакових умов вимірювання (температура, тиск, вологість та ін.).

Збіжність вимірювань – характеристика якості вимірювань, що відображає близькість повторних результатів вимірювань однієї і тієї ж величини в однакових умовах

Точність вимірювань – характеристика ступеня наближення результату вимірювання до істинного значення вимірюваної величини. Для конкретних умов і цілей вимірювання існує свій раціональний рівень точності, котрий недоцільно перевищувати через зростання складності відповідних вимірювань.

Похибка вимірювання – відхилення виміряного значення величини від її справжнього (дійсного) значення. Похибка вимірювання є характеристикою точності вимірювання.

Похибка вимірювання – відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної фізичної величини:

$$\Delta = x - x_{іст.}, \tag{1.6}$$

де x – результат вимірювання величини,

$x_{іст}$ – її істинне значення.

Похибка вимірювання є кількісною характеристикою точності вимірювання.

На практиці істинне значення величини невідоме, тому неможливо точно визначити і величину відхилення результату вимірювання від нього. Тому на практиці доводиться користуватися не похибками, а їх оцінками або характеристиками. Оцінку похибки (приблизне значення) можна знайти за формулою:

$$\Delta \approx x - x_d, \tag{1.7}$$

де x – результат вимірювання величини;

x_d – дійсне значення вимірюваної фізичної величини, тобто її значення, знайдене експериментально і настільки близьке до істинного, що може бути використане замість нього. Фактично за таке значення приймають значення міри фізичної величини, еталона або визначене за допомогою точнішої методики.

Наприклад, результат зважування деякого тіла на вагах становив 1 кг. Для визначення похибки зважування була використана еталонна гиря, номінальної маси 1 кг. Її дійсна маса, встановлена під час її калібрування і вказана в свідоцтві про калібрування, рівна 1,00003 кг. При зважуванні вказаної гирі на цих же вагах, за тим же методом і за тих же умов, що і тіла, одержали значення 0,99998 кг. Тоді оцінка похибки зважування еталонної гирі $\Delta \approx$ (0,99998 – 1,00003) кг = – 0,00005 кг. Оскільки результат зважування тіла близький до результату зважування гирі, це розраховане значення похибки можна прийняти за оцінку похибки результату зважування тіла.

Таке значення, зазвичай, обчислюється як середньостатистичне значення, отримане при статистичній обробці результатів серії вимірювань. Це отримане значення не є точним, а лише найбільш вірогідним. Тому в вимірах необхідно вказувати, яка їхня точність. Для цього разом з отриманим результатом вказується похибка вимірювань.

Наприклад, запис $T = 2{,}8 \pm 0{,}1\,^{o}C$ означає, що істинне значення величини T знаходиться в інтервалі від 2,7 до $2\,^{o}C$ з деякою обумовленою імовірністю.

Абсолютна похибка вимірювання – абсолютна різниця між результатом вимірювання та умовно істинним значенням вимірюваної величини. Є ознакою якості вимірювання величини. Розмірність абсолютної похибки є такою ж, як і у вимірюваної величини.

Величина похибки залежить від умов проведення вимірювання: засобу вимірювання, умов вимірювання тощо.

Відносна похибка вимірювання – це похибка вимірювання, виражена як відношення абсолютної похибки до результату вимірювання. Відносну похибку у частках вимірюваної величини або у відсотках знаходять із співвідношень:

$$\delta = \frac{\Delta}{x} \quad \text{або} \quad \delta = \frac{\Delta}{x} 100\%, \qquad (1.8)$$

де x – результат вимірювання.

Випадкова похибка – складова похибки вимірювання, що змінюється випадковим чином в серії повторних вимірювань однієї і тієї ж величини, проведених в одних і тих же умовах.

Систематична похибка – може бути пов'язана з помилками приладів (неправильна шкала, калібрування і т. ін.), які не враховані експериментатором.

Груба похибка (промах) – похибка, що виникла внаслідок недогляду експериментатора або несправності апаратури (наприклад, якщо експериментатор неправильно прочитав номер поділу на шкалі приладу або якщо сталося замикання в електричному ланцюзі).

Залежно від характеристик вимірюваної величини для визначення похибки вимірювань використовують різні методи.

Запитання для самоперевірки

1. Надайте визначення поняттю «Аналітичний сигнал» як прояву будь-яких хімічних та фізичних властивостей об'єктів аналізу.
2. Назвіть фізичні властивості, які використовують для одержання аналітичного сигналу.
3. Назвіть хімічні властивості визначаємих компонентів чи продуктів їх реакцій, які використовують для одержання аналітичного сигналу.
4. Визначте поняття «екстенсивні властивості».
5. Назвіть способи приготування розчинів.
6. Назвіть способи визначення концентрацій розчинів.
7. Охарактеризуйте способи очищення речовин та розчинів від домішок.
8. Назвіть види перегонки, які використовують для очищення речовин та розчинів від домішок.
9. Назвіть етапи підготовки проб до проведення вимірювань.

РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Тема 2. Фотометричні методи дослідження товарів

Питання до теми

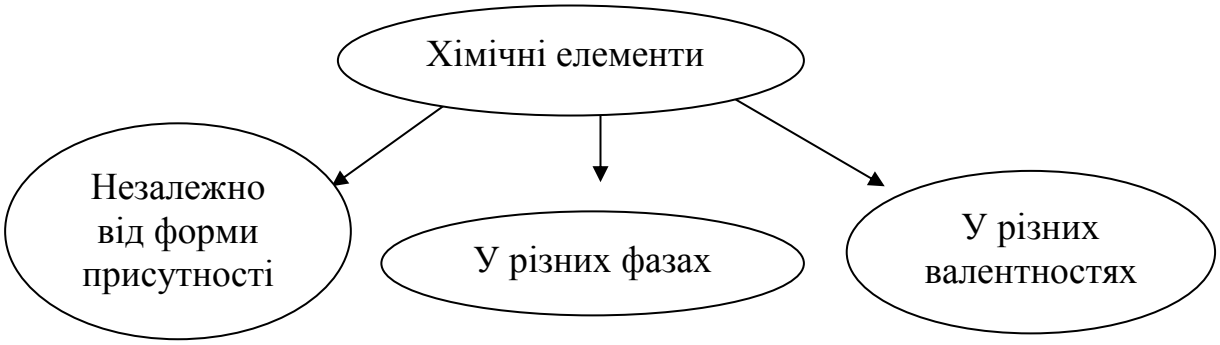
1. Загальна характеристика методів аналізу.
2. Теоретичні основи фотометричних методів дослідження.
3. Основний закон фотометрії.
4. Рефрактометричний метод аналізу в дослідженні харчових продуктів.
5. Нефелометричні та турбідиметричні методи дослідження.

1. Загальна характеристика методів дослідження

Вимірювальні методи широко застосовуються для встановлення хімічного складу, доброякісності, фізичних та інших властивостей харчових продуктів. Залежно від способів отримання результатів ці методи підрозділяють на фізичні, фізико-хімічні, хімічні, біохімічні, мікробіологічні. При дослідженні якості товарів рідко використовують всі методи аналізу; частіше обмежуються тими, які відповідають меті дослідження. Здійснюють їх за допомогою приладів і хімічних реактивів, тому отримані результати висловлюють конкретними величинами, що відрізняються великою точністю. Однак про якість товарів не можна судити лише за результатами лабораторних досліджень, об’єктивна оцінка буде отримана тільки тоді, коли вони будуть доповнені органолептичними аналізом.

Недоліком вимірювальних методів є те, що для їх виконання необхідні значний час, спеціальна апаратура і робоче місце. Втім, нині завдяки стрімкому розвитку інструментальних методів аналізу стало можливим отримання різноманітної інформації про дослідний об'єкт з використанням інтегрованих аналітичних систем.

По-перше, треба чітко уяснити цілі виконання аналізу: який показник треба виміряти, щоб зробити певні висновки. Далі – що саме містить інформацію про цей показник , тобто що вимірювати в пробі. Наприклад:



Компонентом, що необхідно визначити, може бути атом, або іон, молекула, тощо. Він проявляється через аналітичний сигнал – це виявлення будь-яких властивостей компоненту, які можна використати для встановлення якісного складу, або кількісного вимірювання.

Завдання повного аналізу – визначення усіх речовин, що містяться в пробі; в цьому випадку сумарна маса визначених компонентів має дорівнювати масі початкової проби.

В той же час, часто необхідно визначати тільки деякі компоненти (речовини або окремий елемент), що входять до складу проби. Сучасний елементний аналіз дозволяє визначати усі елементи в неорганічних і органічних речовинах.

При аналізі об’єктів довкілля дуже важливо уміти визначати такі специфічні компоненти, як оксиди азоту і сірки, озон, поліхлорбіфеніли, діоксин. Завдання визначення діоксину ускладнює та обставина, що вони є сумішшю безлічі ізомерів, що значно розрізняються по своїй токсичності.

Очевидно, наскільки важливе значення для суспільства має визначення радіонуклідів, таких, як ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{235}U, ^{249}Pu, що входять до складу матеріалів атомної енергетики або продуктів їх ділення.

Ця класифікація може виглядати наступним чином: ізотопний аналіз, елементний, структурно-груповий (наприклад, функціональний),

молекулярний, речовий (оцінка форм існування компонентів і їх вмісту), фазовий.

Аналіз досліджуємого об’єкта може бути якісним і кількісним. Завдання якісного аналізу – встановити, чи є присутнім в пробі цей компонент.

Кількісний аналіз – це сукупність експериментальних методів, що дозволяють визначати в зразку досліджуваного матеріалу кількісний вміст (концентрацію) окремих складових частин та домішок. Метою кількісного аналізу є визначення кількісних співвідношень хімічних сполук, іонів та елементів, які входять до складу зразків досліджуваних речовин. Кількісний аналіз вирішує різні питання сучасної науки та виробництва. З його допомогою визначаються оптимальні умови проведення різних технологічних процесів, контролюється якість сировини, ступінь безпечності продукції, що випускається, встановлюється вміст компонентів у сумішах, зв’язок між хімічним складом і фізичними властивостями речовини.

У обох випадках необхідно зібрати усю інформацію, що має відношення до завдання. Потім необхідно розробити аналітичний план для вирішення поставленого завдання.

Аналітичний сигнал можна використовувати для встановлення якісного складу досліджуваного об’єкта або для кількісної оцінки його компонентів.

За походженням аналітичного сигналу всі методи можна розділити на хімічні, фізико-хімічні і фізичні, хоча чіткої межі між хімічними і фізико-хімічними, фізико-хімічними і фізичними методами немає.

Хімічні методи побудовані на використанні різних типів хімічних реакцій, які кількісно відбуваються в розчинах, розплавах, твердих тілах або газах. Ці методи поділяються на:

– газовий аналіз;

– гравіметричні (вагові) методи аналізу;

– титриметричні (об’ємні) методи аналізу.

Хімічні методи аналізу часто називають класичними методами. Це найбільш розроблені методи аналізу, які продовжують розвиватися. Вони точні, прості у виконанні, не вимагають спеціальної апаратури. Але їх застосування іноді пов’язане з деякими труднощами (виділення компонентів складних сумішей тощо) та порівняно невеликою межею чутливості.

Фізичні методи аналізу побудовані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваних речовин або їх розчинів, які є функцією їх кількісного складу. До них належать методи, що ґрунтуються на вимірюванні:

- величин показника заломлення;
- оптичного обертання;
- інтенсивності флуоресценції та ін.

Фізичні методи характеризуються експресністю, низькою межею визначення, об’єктивністю результатів, можливістю автоматизації процесу. Але вони не завжди специфічні, тому що на фізичну величину впливає не тільки концентрація досліджуваної речовини, але й присутність інших речовин та домішок. їх застосування часто потребує використання складної апаратури.

Фізико-хімічні методи кількісного аналізу побудовані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваної системи, які з’являються або змінюються в результаті проведення хімічних реакцій. Ці методи характеризуються низькою межею виявлення та швидкістю виконання.

Фізичні і фізико-хімічні методи називають інструментальними методами, тому що вони потребують застосування певних приладів.

Аналітичний сигнал фізико-хімічних методів аналізу одержують за допомогою приладів. Це можуть бути:

– сила струму;

– потенціал;

– інтенсивність випромінювання або поглинання світла (однопараметровий сигнал).

Вони залежать від часу, об’єму розчину, довжини хвилі (двопараметровий сигнал).

Можуть бути навіть трипараметрові сигнали. Чим більша розмірність сигналу, тим більша його інформативність, але тим складніший прилад.

Слід розрізняти методи, засновані на вимірі інтенсивності сигналу в єдиній вимірювальної позиції (наприклад, вимірювання світлопоглинання при одній довжині хвилі) одновимірні, і методи, в яких використовують декілька вимірювальних позицій (реєстрація повного спектру поглинання в оптичних методах аналізу) – двовимірні. Методи першої групи придатні лише для однокомпонентного аналізу. Двовимірні методи, можна використовувати і для багатокомпонентного аналізу.

Для кількісного аналізу використовується параметр аналітичного сигналу, який залежить від кількості або від концентрації речовини.

Для одержання результату аналізу аналітичний сигнал відповідним чином необхідно обробити. В хімічних методах якісного аналізу візуальне спостереження аналітичного сигналу дозволяє відразу зробити висновок про наявність або відсутність певної речовини. В кількісному хімічному аналізі результати аналізу розраховують за нескладними формулами.

2. Теоретичні основи фотометричних методів дослідження

Фотометричні методи засновані на взаємодії променевої енергії з аналізованою речовиною. Вони дозволяють визначати компоненти хімічного складу товарів, визначати свіжість, доброякісність та безпечність харчових продуктів. До цих методів належать фотоколориметрія, спектрофотометрія, люмінесцентний аналіз та ін.

За забарвленням розчинів забарвлених речовин можна визначати концентрацію того чи іншого компонента або візуально, або за допомогою фотоелементів – приладів, що перетворюють світлову енергію в електричну.

Відповідно до цього розрізняють фотометричний візуальний метод аналізу, який часто називають колориметричним, і метод аналізу із застосуванням фотоелементів – власне фотометричний метод аналізу.

Фотометричний метод є об'єктивним методом, оскільки результати його не залежать від здібностей спостерігача, на відміну від результатів колориметричного - суб'єктивного методу.

Фотометричний метод аналізу – один з найстаріших і поширених методів фізико-хімічного аналізу. Його поширенню сприяли порівняльна простота необхідного обладнання, особливо для візуальних методів, висока чутливість і можливість застосування для визначення майже всіх елементів періодичної системи і великої кількості органічних речовин. Відкриття все нових і нових реагентів, що утворюють забарвлені сполуки з неорганічними іонами і органічними речовинами, робить в даний час застосування цього методу майже необмеженим.

Фотометричний метод аналізу може застосовуватися для великого діапазону визначаємих концентрацій. Його використовують як для визначення основних компонентів різних об'єктів з вмістом до 20–30% визначаємого компонента, так і для визначення мікродомішок в цих об'єктах, які містяться у межах 10^{-3}–10^{-4}%. Комбінування фотометричних методів з деякими методами - хроматографічним, екстракційним – дозволяє на 1–2 порядки підвищити чутливість визначення, довівши його до 10^{-5}.

У деяких випадках фотометричний метод може бути застосований для одночасного визначення в розчині декількох іонів або речовин, хоча його можливості обмежені.

У фотометричних методах використовують вибіркове поглинання світла молекулами аналізованої речовини. Відповідно до квантової механіки світло являє собою потік часток – квантів чи фотонів. Енергія кожного кванта визначається довжиною хвилі випромінювання. У результаті поглинання випромінювання молекула поглинаючої речовини переходить з основного

стану з мінімальною енергією E_1 у більш високий енергетичний стан E_2. Електронні переходи, викликані поглинанням певних квантів світлової енергії, характеризуються наявністю відповідних визначених смуг поглинання в електронних спектрах поглинаючих молекул. Причому, поглинання світла відбувається тільки в тому випадку, коли енергія кванта, що поглинається, збігається з різницею енергій ΔE між квантовими енергетичними рівнями в кінцевому (E_2) і початковому (E_1) станах поглинаючої молекули:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1, \qquad (2.1)$$

де h – постійна Планка ($h = 6{,}625 \cdot 10^{-34}$ Дж · с);

ν – частота випромінювання, що поглинається, яка визначається енергією поглиненого кванта і виражається відношенням швидкості поширення випромінювання (швидкості світлової хвилі у вакуумі $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с) до довжини хвилі λ: $\nu = c/\lambda$.

Частота випромінювання ν вимірюється у зворотних секундах ($с^{-1}$), герцах (Гц): 1 Гц = 1 $с^{-1}$.

Довжина хвилі λ вимірюється:

– в ангстремах ($1\ А = 1 \cdot 10^{-8}$ см),

– мікрометрах чи мікронах (1 мкм = 1 мк = $1 \cdot 10^{-6}$ м),

– нанометрах чи мілімікронах (1 нм = 1 ммк = $10\ А = 1 \cdot 10^{-9}$ м).

Енергія випромінювання характеризується електромагнітним спектром, що охоплює область від кілометрових радіохвиль до десятих часток ангстрема γ-випромінювання і космічних променів. Для характеристики ділянки спектра часто використовують також хвильове число θ, що показує, яке число довжин хвиль приходиться на 1 см шляху випромінювання у вакуумі, і визначається співвідношенням: $\theta = 1/\lambda$.

Природа смуг поглинання в УФ- (10–400нм) і видимій (400–700 нм) областях спектра однакова і пов’язана головним чином з числом і

розташуванням електронів у поглинаючих молекулах і іонах. В інфрачервоній області (0,8–1000 мкм) вона більшою мірою пов’язана з коливаннями атомів у молекулах поглинаючої речовини.

Залежно від використовуваної апаратури у фотометричному аналізі розрізняють:

– спектрофотометричний метод – аналіз за інтенсивністю поглинання монохроматичного світла;

– фотоколориметричний метод – аналіз за інтенсивністю поглинання поліхроматичного (немонохроматичного) світла у видимій області спектра.

Обидва методи засновані на пропорційній залежності між світлопоглинанням і концентрацією поглинаючої речовини.

Спектр поглинання, чи, більш коректно, абсолютний спектр поглинання речовини, являє собою залежність кількості поглиненого світла від довжини хвилі.

Такі спектри для барвних речовин у видимій області (400–700 нм) мають іноді кілька максимумів. Спектри поглинання в ультрафіолетовій (200–400 нм) і видимих областях відображають переходи зв’язаних і незв’язаних електронів у молекулі. Це звичайно делокалізовані π-електрони подвійних C=C зв’язків і неподілені пари азоту і кисню. Оскільки, як правило, усі електрони в молекулі при кімнатній температурі знаходяться на нижньому енергетичному рівні, спектри в цій області подають інформацію про основний і перший збуджений електронні стани молекули.

Через те, що довжина хвилі поглиненого світла відповідає визначеному переходу, піки на спектрах поглинання речовини обумовлені присутністю в ньому відомих структур. Довжина хвилі, при якій спостерігається максимальне поглинання світла, позначається через λ_{max}. Положення максимуму спектра поглинання є важливою оптичною характеристикою речовини, а характер і вид спектра поглинання характеризують його якісну індивідуальність.

Група в молекулі, що дає внесок у спектр її поглинання, називається хромофором. Такою групою є, наприклад, карбонільна група >C=O, що присутня в усіх амінокислотах. Іншим хромофором є пептидна група поліпептидних ланцюгів. До основних хромофорів білка відносяться залишки ароматичних кислот: триптофан і в меншому ступені тирозин і фенілаланін.

Спектр поглинання триптофану, обумовлений його індольним кільцем із системою сполучених зв'язків, володіє двома смугами поглинання з максимумами при 220 і 280 нм. У нуклеїнових кислотах основними хромофорами є пуринові і пиримідинові азотисті основи нуклеотидів. При утворенні сполучених зв'язків у молекулі енергія збудженого стану електронів зменшується, і, отже, хромофор починає поглинати світло більшої довжини хвилі.

Такий зсув у спектрах поглинання називається батохромним. Навпаки, зсув спектра у короткохвильову область іменується гіпсохромним. Гіперхромний і гіпохромний ефекти – це відповідно збільшення і зменшення екстинкції.

Знайти дуже близько розташовані лінії коливальних і обертальних переходів на спектрах молекул вдається лише при високій роздільній здатності (роздільною здатність називається здатність приладу розрізняти дві близько розташовані лінії).

3. Основний закон фотометрії

Закон Бугера–Ламберта. Якщо світловий потік з інтенсивністю I_0 падає на кювету, що містить досліджуваний розчин, то частина цього потоку Ік відбивається від стінок кювети і поверхні розчину, частина його Іа поглинається молекулами речовини, що міститься в розчині, і витрачається на зміну електронної, обертальної і коливальної енергії цих молекул, частина Ia_1 поглинається молекулами самого розчинника.

Якщо в розчині присутні тверді частинки у вигляді мутей або суспензій, то частина світлової енергії Ir відбивається і від цих частинок і, нарешті, частина енергії It проходить через кювету. На підставі закону збереження енергії можна написати рівняння:

$$I_0 = Iк + Ia + Ia_1 + Ir + It \qquad (2.2)$$

При аналізі прозорих розчинів в рівнянні (2.2) член Ir дорівнює 0. При роботі на протязі всього дослідження з одним розчинником член Ia_1 можна вважати постійним. Крім того, розчинники завжди підбирають так, щоб вони самі в досліджуваній області спектра володіли мінімальним поглинанням, яким можна знехтувати. При використанні однієї і тієї ж кювети значення відбитого світлового потоку Ік дуже мало і їм можна знехтувати. Тому рівняння (2.2) можна спростити:

$$I_0 = Ia - It \qquad (2.3)$$

Безпосередніми вимірами можна визначити інтенсивність падаючого світлового потоку (I_0) та пройшов через аналізований розчин (It). Значення Ia може бути знайдено по різниці між I_0 і It.

На підставі численних експериментів П. Бугером, а потім і І. Ламбертом, був сформульований закон, який встановлює, що шари речовини однакової товщини, при інших рівних умовах, завжди поглинають одну і ту ж частину падаючого на них світлового потоку. Два розчину однієї сполуки різної концентрації однакові за відтінками кольору, але розрізняються за інтенсивністю забарвлення. Інтенсивність забарвлення вимірюють за величиною ослаблення енергії світлового потоку певної довжини хвилі. Інтенсивність вхідного світлового потоку позначають зазвичай I_0, а інтенсивність ослабленого поглинанням світлового потоку через І. Величину поглинання світла можна визначати різницею цих двох величин, або їх

відношенням. Для різних фотометричних досліджень найбільш зручно виражати інтенсивність світлопоглинання величиною:

$$D=\lg\frac{I_0}{I} \tag{2.4}$$

Ця величина називається оптичною щільністю і застосовується в різних розрахунках. Зручність застосування саме цієї функції обумовлено прямою пропорційністю між оптичною щільністю і концентрацією, а також товщиною шару розчину забарвленої сполуки.

Розглянемо поглинання світла розчином речовини, що знаходиться в кюветі з паралельними стінками. Товщину шару розчину, що поглинає світло, позначимо через *l*, а інтенсивність світлового потоку, що входить через розчин, через I_0. Поділимо довжину, займану розчином в кюветі, на l ділянок. Коли світло пройде через першу ділянку розчину, що поглинає світло, інтенсивність світла послабиться в n разів і в кінці першої ділянки буде дорівнює:

$$I_1=\frac{I_0}{n} \tag{2.5}$$

де n – число більше одиниці.

Кінець першої ділянки є в той же час початком другої. Отже, на другу ділянку розчину потрапляє потік світла з інтенсивністю I_1. Під час проходження світла через другу ділянку знову відбудеться ослаблення світла в такій же мірі, тобто в n раз. Таким чином, в кінці другої ділянки інтенсивність світлового потоку дорівнює:

$$I_2=\frac{I_1}{n} \tag{2.6}$$

Беручи до уваги рівняння (2.6), отримаємо:

$$I_2=\frac{I_1}{n}=\frac{I_0}{n} \tag{2.7}$$

Таким чином, коли потік світла пройде через всю товщину (тобто згідно з умовою через *l* ділянок), інтенсивність вихідного потоку дорівнює:

$$I=\frac{I_0}{nl} \tag{2.8}$$

Звідси:

$$\frac{I_0}{I} = n^l \tag{2.9}$$

або, логарифмуючи і вводячи отримане значення в рівняння (2.4), знаходимо вираз, що зв'язує оптичну щільність D з товщиною шару:

$$D = \lg\frac{I_0}{I} = l \lg n \tag{2.10}$$

де lgn - постійна величина, яка характерна для даної речовини.

Як видно з рівняння (2.10), числове значення lgn можна знайти, встановивши оптичну щільність розчину в кюветі довжиною 1 см (l = 1). Залежність між оптичною щільністю і товщиною шару, що виражається рівнянням (2.10), називається законом Бугера–Ламберта. Залежність (2.9) можна також вивести з величини поглинання в нескінченно малому шарі, інтеграцією на всю товщину кювети. Для цього розглянемо поглинання монохроматичного світла тілом з паралельними стінками. Нескінченно тонкий шар поглинає частку енергії паралельного монохроматичного пучка світла, що входить в нього, пропорційну товщині шару dl. Тоді відносне зменшення інтенсивності світлового потоку $\frac{dI}{I}$ пропорційно товщині шару dl, через який пройшов світловий потік:

$$\frac{dI}{I} = k dl \tag{2.11}$$

де k – коефіцієнт, що характеризує поглинання світла даним тілом і залежить від властивостей даного тіла.

Цей коефіцієнт у широких межах не залежить від інтенсивності світлового потоку, тільки при дуже великих її значеннях k перестає бути постійним і спостерігається залежність k від I, тобто виникає нелінійність поглинання і k перестає бути пропорційним I. Якщо проінтегрувати рівняння (2.11), отримаємо:

$$I = I_0 * 10^{-kl} \tag{2.12}$$

Логарифмуючи рівняння (2.12), отримаємо:

$$\lg\frac{I_0}{I} = kl \tag{2.13}$$

Постійний коефіцієнт k аналогічний величині lgn з рівняння (2.10), тобто k = lgn.

Розглянутий закон Бугера – Ламберта визначає:

– відношення інтенсивності світлового потоку, що пройшов через шар розчину, до інтенсивності вхідного світлового потоку не залежить від абсолютної інтенсивності вхідного світлового потоку;

– якщо товщина шару розчину збільшується в арифметичній прогресії, інтенсивність світлового потоку, що пройшов через нього, зменшується в геометричній прогресії.

Закон Бера. Ослаблення інтенсивності світлового потоку при проходженні через розчин залежить від кількості центрів на шляху світлового потоку, що поглинають світло. Розглянемо поглинання світла розчином забарвленої сполуки за умови, що склад і структура цієї сполуки не змінюється зі зміною її концентрації. Прикладом такого розчину може бути хромат калію; для сталості pH при розведенні до розчину додають тетраборат натрію.

Якщо налити трохи цього розчину у високий циліндр і вимірювати поглинання світла зверху, тобто в повному шарі, то загальна кількість центрів, що поглинають світло, залишається постійною при розведенні розчину, тому загальне світлопоглинання також не змінюється. При розведенні розчину в n раз концентрація розчину зменшиться в n раз, а товщина шару в циліндрі в стільки ж разів відповідно збільшиться, тому загальна оптична щільність не зміниться. Отже:

$$D = kCl \qquad (2.14)$$

де k – коефіцієнт пропорційності.

Нехай розчин, концентрація якого C_1, при товщині шару l_1 має таку ж оптичну щільність, як і розчин тієї ж речовини при більшій товщині шару l_2. Очевидно, у другому розчині концентрація C_2 речовини менше, ніж в першому розчині відносно:

$$C_1 : C_2 = l_2 : l_1 \qquad (2.15)$$

$$C_1 l_1 = C_2 l_2 \quad (2.16)$$

Цю залежність встановив в 1852 р. Бер і експериментально перевірив її вимірами оптичної щільності газоподібного хлору при різних тисках.

Об'єднуючи рівняння (2.10) і (2.14), можна записати:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C l \quad (2.17)$$

Ця залежність називається законом Бугера–Ламберта–Бера і застосовується при різних розрахунках в фотометричному аналізі.

Якщо концентрація С виражена в молях на літр, а товщина шару l – у сантиметрах, то коефіцієнт єназивають молярним коефіцієнтом поглинання; він являє собою постійну величину, що залежить від довжини хвилі вхідного світла, природи розчиненої речовини, температури розчину, і відповідає світлопоглинанню молярного розчину аналізованої речовини.

Також потрібно зазначити, що джерелами помилок при фотометрії можуть бути відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера і особливості отримання забарвлення. Відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера можуть бути викликані і сторонніми речовинами, присутніми в розчині.

При графічному зображенні залежності оптичної щільності від концентрації (при постійному значенні l) виходить пряма лінія. Ця пряма проходить через початок координат за відсутності поглинання світла розчинником і систематичними похибками.

Рівняння виведені для монохроматичного світла, тобто світла певної довжини хвилі, що може бути виділений за допомогою спеціального оптичного пристрою – монохроматора. У фотоколориметрі вимір інтенсивності світлових потоків проводять не в монохроматичному, а в поліхроматичному світлі, тобто на досить широкій ділянці спектра – в інтервалі довжин хвиль 20–100 нм.

Фотометричні методи визначення концентрації розчинів засновані на порівнянні поглинання при пропусканні світла стандартними і досліджуваними розчинами. Ступінь поглинання світла розчином вимірюють за допомогою фотоколориметрів і спектрофотометрів. Вимір величини світлопоглинання

(абсорбції) стандартного і досліджуваного забарвлених розчинів завжди проводять відносно розчину порівняння - нульового (контрольного) розчину. В якості розчину порівняння можна використовувати аліквотну частину досліджуваного розчину, що містить усі додані компоненти, крім реагенту, що утворює з обумовленою речовиною забарвлену сполуку. Якщо реагент, що додається, і всі інші компоненти розчину порівняння безбарвні і, отже, не поглинають променів у видимій області спектра, то як розчин порівняння можна використовувати дистильовану воду або інший розчинник, що використовується. Наприклад, для вилучення каротиноїдів з моркви можна використати спирт, гексан та ін. органічні розчинники, в цьому випадку такий розчинник і є нульовим (контрольним) розчином.

Для визначення вмісту речовини методом градуювального графіка готують серію з 5–9 стандартних розчинів різних концентрацій. При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

а) він повинен охоплювати область можливих змін концентрації досліджуваного розчину; бажано, щоб величина світлопоглинання (абсорбції) досліджуваного розчину відповідала приблизно середині градуювальної прямої;

б) бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій при обраних товщині кювети l і аналітичній довжині хвилі λ, (у більшості випадків $\lambda = \lambda_{макс}$ світлопоглинаючої сполуки) дотримувався основний закон світлопоглинання, тобто графік $A = f_{(C)}$ був лінійним;

в) інтервал робочих значень λ, що відповідає інтервалу стандартних розчинів, повинний забезпечувати максимальну відтворюваність результатів вимірів.

При сукупності перерахованих умов вимірюють величини світлопоглинання (абсорбції) стандартних розчинів щодо розчинника і будують графік залежності $A = f_{(C)}$. Отримана лінія називається градуювальною і має вид прямої, що виходить з початку координат. Екстраполювати градуювальну

пряму до значень величин світлопоглинання (абсорбції), що лежать вище останньої експериментально отриманої крапки, не рекомендується.

Періодично (раз у тиждень чи рідше) градуювальну пряму перевіряють за допомогою свіжоприготовлених стандартних розчинів. Градуювальні графіки, побудовані з реактивами різних партій, як правило, не збігаються. Тому при зміні реактивів графік необхідно побудувати знову. Графік, побудований при роботі на одному приладі, не можна використовувати для розрахунків результатів, отриманих на іншому. Визначивши величину світлопоглинання (абсорбції) дослідного розчину A_x, знаходять її значення на осі ординат, а потім на осі абсцис – відповідне їй значення концентрації C_x.

Цей метод застосовують при виконанні серійних фотометричних аналізів. Він дає гарні результати при дотриманні основного закону світлопоглинання.

На відміну від інших фотометричних методів, метод градуювального графіка дозволяє визначити концентрацію забарвлених розчинів навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не дотримується. Для побудови градуювальної кривої в цих випадках готують значно більше стандартних розчинів, що відрізняються за концентрацією не більше ніж на 10%. Такий градуювальний графік, що має кут нахилу не менш 15°, дозволяє проводити фотометричні виміри, незважаючи на те, що між концентрацією розчину і його величиною світлопоглинання (абсорбції) немає лінійної залежності. Відтворюваність визначень у цьому випадку нижче, ніж у випадку лінійної залежності $A = f_{(C)}$.

Для визначення концентрації речовини методом порівняння величин світлопоглинання (абсорбції) стандартного і досліджуваного розчинів беруть аліквотну частину досліджуваного розчину, готують з неї забарвлений розчин для фотометрування і вимірюють його величину світлопоглинання (абсорбції). Потім аналогічно готують 2–3 стандартних забарвлених розчини дослідної речовини відомої концентрації і вимірюють їхні величини світлопоглинання (абсорбції) за однакової товщині шару.

Значення величин світлопоглинання (абсорбції) досліджуваного розчину дорівнює:

$$A_x = \varepsilon_\lambda C_x l \quad (2.18)$$

Значення величини світлопоглинання (абсорбції) стандартного розчину дорівнює:

$$A_{ст} = \varepsilon_\lambda C_{ст} l \quad (2.19)$$

Розділивши одне вираження на інше, одержимо:

$$A_x/A_{ст} = \varepsilon_\lambda C_x l/\varepsilon_\lambda C_{ст} l \quad (2.20)$$

$$C_x = C_{ст} A_x/A_{ст} \quad (2.21)$$

Метод порівняння застосовують при однократних визначеннях; він вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Існує й інший більш точний спосіб визначення невідомої концентрації C_x - метод обмежуючих розчинів. Готують два стандартних розчини з концентраціями C_1 і C_2 таким чином, щоб величина світлопоглинання (абсорбції) першого з них A_1 була б менше величини світлопоглинання A_x досліджуваного розчину, а величина світлопоглинання A_2 другого стандартного розчину була б, навпаки, більше, ніж A_x.

Невідому концентрацію досліджуваної речовини розраховують за формулою:

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1)(A_x - A_1)/(A_2 - A_1) \quad (2.22)$$

Абсорбция – екстенсивна властивість речовини. Тому абсорбція суміші компонентів у розчині дорівнює сумі абсорбций кожного компоненту:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 \ldots + A_m = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \varepsilon_3 c_3 l \ldots + \varepsilon_m c_m l \quad (2.23)$$

Цей закон адитивності світлопоглинання (абсорбції) широко використовується у дослідженнях.

Фотометричне титрування – це різновид титриметрії, в якому кінець титрування визначають за вимірюванням величини світлопоглинання розчину. Фотометричне титрування застосовують тоді, коли оптично активним (поглинає світловий потік) є один з компонентів реакції утворення забарвленої речовини:

$$A + B \rightarrow AB \qquad (2.24)$$

Якщо жоден з компонентів не поглинає, то до розчину додають індикатор, який утворює забарвлену сполуку з будь-яким учасником реакції. Для знаходження точки кінця титрування за даними титрування будують криві титрування в координатах A–V, мл (об'єм доданого титранту). Можливе використання реакцій комплексоутворення, осадження та ін. Важливою умовою забезпечення належної точності титрування є правильний вибір спектральної ділянки чи довжини хвилі монохроматичного потоку стосовно оптично активного компонента. Точність титрування визначається крутістю ділянок кривих, яка залежить від величини молярного коефіцієнта поглинання проби, титранту чи продукту реакції. Щоб кінцева точка титрування була чіткою, система, яка поглинає, чи системи повинні відповідати основному закону світлопоглинання, бо в протилежному випадку лінійність ділянок не зберігатиметься і екстраполяція стане неможливою.

Фотометричне титрування має особливості та переваги перед титриметрією і звичайною фотометрією:

1. Використання реакцій з невеликими значеннями $K_{рівн.}$, бо беруться дані в точках, достатньо віддалених від кінцевої, тобто немає потреби титрувати до точки кінця титрування.

У зв'язку з цим відпадає вимога стосовно повноти перебігу реакції і вимірювання сигналу коло кінцевої точки (звичайне візуальне титрування з індикатором, потенціометричне титрування). У зв'язку з зазначеним можливе титрування розведених розчинів аж до 10^{-5} М.

2. Визначення речовини в забарвлених і каламутних розчинах, аналізу багатокомпонентних систем (комплексонометричне титрування сумішей Bi(III) + Cu(II) та Bi(III) + Pb(II)).

3. Точність фотометричного титрування вища, ніж прямого фотометричного визначення, бо остаточний результат формується на підставі декількох вимірів об'єму титранту.

4. Можливість автоматизації аналізу.

4. Рефрактометричний метод аналізу в дослідженні харчових продуктів

Рефракція (лат. Refractus – заломлений) – викривлення напрямку поширення світлових, звукових, радіохвиль через неоднорідність середовища (напр., оптичної неоднорідності, змін температури, діелектричної проникності та ін.).

Термін «рефрактометрія» означає вимірювання заломлення світла. Рефрактометрія (лат. Refractus – переломлений + грец. metreo – виміряю) – оптичний метод аналізу, заснований на вимірюванні показника заломлення (n) досліджуваної речовини за допомогою рефрактометра.

Абсолютний показник заломлення – це відношення швидкості проходження світла у вакуумі до швидкості проходження світла в речовині, що досліджується.

На практиці визначають відносний показник заломлення – відношення швидкості проходження світла в повітрі до швидкості проходження світла в речовині або відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення:

$$n = v_1/v_2 = \sin \alpha / \sin \beta, \qquad (2.25)$$

де v_1 – швидкість проходження світла в повітрі;

v_2 – швидкість проходження світла в речовині;

α – кут падіння;

β — кут заломлення.

Показник заломлення залежить від довжини хвилі світла, температури, агрегатного стану, а також від концентрації речовини і природи розчинника, якщо визначають розчини. Показник заломлення є однією з найважливіших індивідуальних констант речовини і присутність домішок може помітно вплинути на його значення. Вміст домішок може бути встановлено кількісно. Визначення величини показника заломлення надає велику допомогу при необхідності ідентифікації – встановленні природи речовини, розпізнаванні, з якою речовиною має справу аналітик. Крім визначення показника заломлення, додатково потрібно визначити температуру кипіння, густину тощо. Потім знайдені величини порівнюються з табличними і природа речовини таким чином встановлюється.

Рефрактометрію використовується для ідентифікації речовини; для кількісного визначення одно-, дво- та багатокомпонентних сумішей; для визначення якості розчинів речовин та термінів їх зберігання. Прилади, що використовують для визначення показника заломлення, називають рефрактометрами. Визначення найчастіше проводять при температурі 20^{o}C і довжині хвилі D лінії спектра атома натрію (λ = 589,3 нм). Показник заломлення, визначений у таких умовах, позначають n^{20}_{D}.

Рисунок 2.1 – рефрактометр Аббе

Зазвичай вимірювання показника заломлення виконують на рефрактометрах типу Аббе, дія яких ґрунтується на визначенні кута повного внутрішнього відбиття при проходженні світлом межі між двома середовищами з різними показниками заломлення. Діапазон вимірювання показника заломлення від 1,3 до 1,7, а точність визначення $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Менш поширені на практиці рефрактометри типу Пульфриха, дія яких побудована на вимірюванні

кута заломлення монохроматичного світла, що забезпечує високу точність визначення показника заломлення $\pm 2 \cdot 10^{-5}$, але потребує значної кількості досліджуваного розчину і монохроматора світла. Перевагами рефрактометричного метода аналізу є: простота, точність (до сотих часток процента аналізованої речовини), швидкість, можливість проводити аналіз, маючи дуже малу кількість речовини (0,05–0,5 г).

Рефрактометричний метод використовують на практиці для кількісного визначення концентрації речовин водних та неводних розчинів, органічних та мінеральних кислот, солей, концентрації етилового спирту, для визначення вмісту білка в крові та ін.

Рефрактометрія широко застосовується для кількісного аналізу різних бінарних систем (водних і неводних розчинів речовин, сумішей двох рідин). Звичайними об'єктами аналізу є розчини спиртів, цукрів, гліцерину, кислот, основ, солей. Велике значення має рефрактометричний метод для аналізу різноманітних складних систем: біологічних і харчових продуктів, медичних препаратів тощо.

5. Нефелометричні та турбідиметричні методи дослідження

У нефелометричному та турбідиметричному методах дослідження використовуються явища розсіювання світла твердими частинками, що знаходяться у непрозорому розчині - суспензії. Розсіювання світла відбувається за схемою:

вхідне світло + молекули (атоми) + $h\nu$ → поляризація молекул (атомів) → виникнення диполів → випромінювання кванта світла $h\nu_1$.

Розсіювання світла характерно для діелектричних, оптично однорідних і прозорих частинок. Концентрація часток повинна бути незначна. Для малих часток $a < \lambda/10$ виникає релеєвське розсіювання. Довжина хвилі видимого світла лежить у межах 380–760 нм, отже, розмір частинок, здатних до

релеєвського розсіювання, не перевищує 76 нм. Особливістю релеєвського розсіювання є рівність частот падаючого і розсіяного світла. При розсіюванні змінюється кут поляризації, або тілесний кут. Якщо r – відстань до спостерігача, α – поляризованість молекул, то закон розсіювання поляризованого світла для малих часток – закон Релея – виглядає наступним чином:

$$\mathbf{R = \frac{I_p r^2}{I_0} = \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \sin^2 \varphi} \qquad (2.26)$$

Можливі два випадки: ослаблення світла не відбудеться (фази збігаються); ослаблення відбувається (фази протилежні).

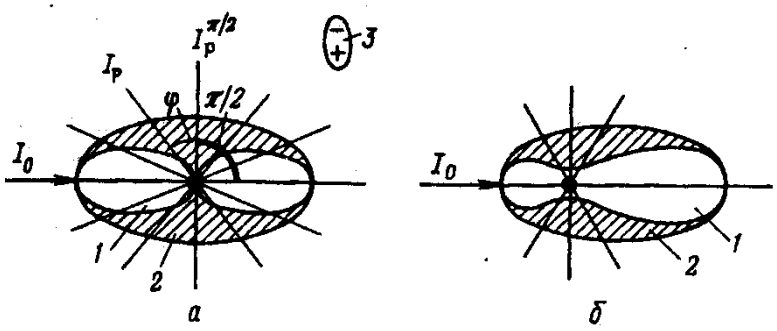


Рисунок. 2.2 – Розсіювання світла малою (а) і великою (б) частинкою:
1 – неполяризована, 2 – поляризована частині світла; 3 – диполь, утворений у результаті електричної поляризації

Також закон Релея можна записати і в такій формі:

$$\mathbf{I_p = 24\pi^3 \frac{\upsilon \cdot V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0 \text{, Дж / м}^3} \qquad (2.27)$$

де ν – часткова концентрація дисперсної фази;

V - об’єм частинок;

n_1 і n_2 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Як видно з рівняння Релея, інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна довжині хвилі, тому світло коротких хвиль розсіюється сильніше. Якщо показники заломлення середовища і фази рівні, то розсіювання не відбувається. Максимальна інтенсивність розсіювання світла спостерігається в

тому випадку, коли він спрямований перпендикулярно падаючому світлу $I_P^{\pi/2}$. В інших випадках I_P залежить від φ і змінюється за рівнянням:

$$I_P^{\varphi} = I_P^{\pi/2}(1 + \cos^2 \varphi) \qquad (2.28)$$

Пробу освітлюють потоком світла з інтенсивністю I_0, а потім за аналогією з молекулярною абсорбційною спектроскопією вимірюють інтенсивність випромінювання I_t, що пройшло через розчин суспензії, або визначають інтенсивність випромінювання, що розсіюється під певним кутом (наприклад, I_{90} при 90^o). Коли зростає кількість частинок суспензії, відношення I_t/I_o зменшується, а відношення I_{90}/I_o зростає.

Метод, в якому використовують інтенсивність світла I_t, що пройшло через розчин, називають турбідиметрією.

Метод вимірювання інтенсивності світла під кутом 90^o (або іншим кутом) називають нефелометрією.

Під час турбідиметричних вимірюваннях величина, що зветься мутністю, відповідає світлопоглинанню і може бути визначена від співвідношення, аналогічному основному закону світлопоглинання:

$$S = \lg (I_o / I) = k\ b\ N, \qquad (2.28)$$

де S – мутність;

k – коефіцієнт пропорційності, що називається коефіцієнтом мутності;

b – довжина шляху;

N – число частинок, що розсіюють світло, в одиниці об’єму.

Для вимірювання інтенсивності розсіяного світла використовують спеціальні прилади – нефелометри, в яких вирівнюють два світлових потока: один – від досліджуваної системи, що розсіює світловий потік, другий – від матового (молочного) скляного розсіювача приладу.

Для турбідиметричних вимірювань також можна використовувати фотометр або спектрофотометр. Якщо розчинник та частинки, що розсіюють

світло, безбарвні, максимальна чутливість можлива при використанні випромінювання блакитної або ближньої ультрафіолетової області спектру. Для забарвлених систем оптимальну довжину хвилі необхідно визначати експериментально. В нефелометрії використовують наступне співвідношення:

$$I = K_a C I_o , \qquad (2.29)$$

де K_a – емпірична константа системи (а – кут, за яким виконують вимірювання);

С – концентрація.

Використання методів, що базуються на вимірюванні розсіювання світла, достатньо обмежене, оскільки на вимірювальний сигнал суттєво впливає розмір частинок. Тому необхідно дотримуватися ідентичності умов побудови градуювального графіку та аналізу дослідного розчину. Чутливість методу складає 10^{-4}%, похибка вимірювання 5–10%. Нефелометрія використовується переважно для визначення:

– хлоридів – у вигляді AgCl,

– сульфатів – у вигляді $BaSO_4$;

– при аналізі руд, мінералів.

Запитання для самоперевірки

1. Як класифікують методи аналізу за походженням аналітичного сигналу?
2. Яким з перелічених фізичних величин придатні екстенсивні властивості?
3. Яку інформацію несе електронний спектр поглинання молекул у розчині?
4. Яке значення даних спектра для фотометричного визначення?
5. Які основні причини відхилення від основного закону світлопоглинання та засоби їх мінімізації?
6. Які основні закони світлопоглинання?
7. Які способи визначення концентрацій застосовують при фотометричних визначеннях?
8. В яких випадках використовують фотометричне титрування?
9. Від яких чинників залежить показник заломлення?
10. Які явища використовуються у нефелометричному та турбідиметричному методах дослідження?
11. У чому полягає закон Релея?

Тема 3. Електрохімічні методи дослідження товарів

Питання до теми

1. Загальна характеристика електрохімічних методів аналізу.
2. Електрохімічна комірка.
3. Потенціометричний метод вимірювання.
4. Кулонометричний метод дослідження та його застосування для контролю якості товарів.

1. Загальна характеристика електрохімічних методів аналізу

В основі електрохімічних методів аналізу і дослідження речовин лежать процеси, що відбуваються на електродах та в міжелектродному просторі.

При виконанні аналізу використовують або функціональну залежність струму, потенціалу, електричного опору від концентрації визначаємої речовини, або використовують їх для індикації кінцевої точки титрування визначаємої речовини будь-яким титрантом.

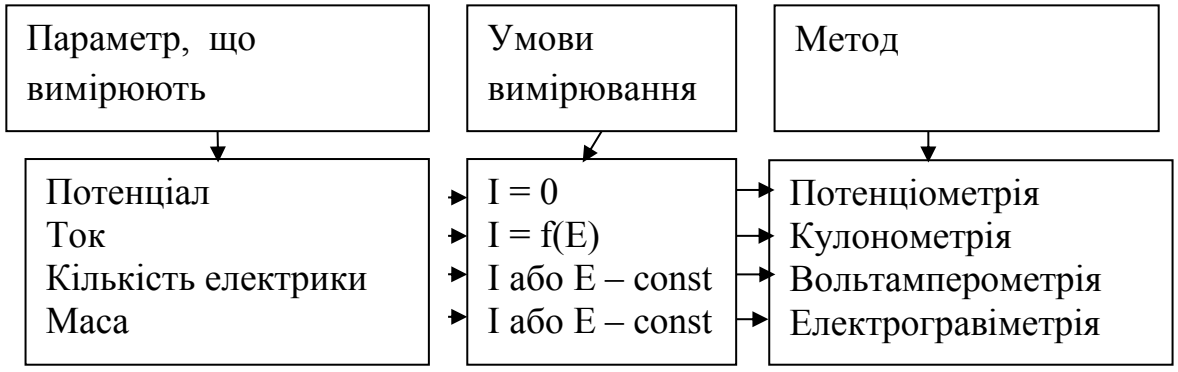


Рисунок 2.3 – Характеристика електрохімічних методів аналізу

Інтенсивно розвиваються різноманітні електрохімічні методи, але особливо вольтамперометрія в різних варіантах (полярографія), потенціометрія і кулонометрія.

Досліджувані процеси відбуваються в посудині, яку називають електрохімічною коміркою. Вона містить два електроди, занурені у розчини. На

них виникають певні потенціали, тобто надлишок або недостача електронів. Розчини відокремлені один від одного за допомогою електролітичного містка, в якому електрони можуть переходити від одного електрода до іншого. Якщо зовні з'єднати електроди металевим дротом та вимірювальним інструментом, то матимемо повний електричний ланцюг, в якому протікає електричний струм. Вимірювальний прилад у зовнішньому ланцюгу може бути «пасивним» чи «активним».

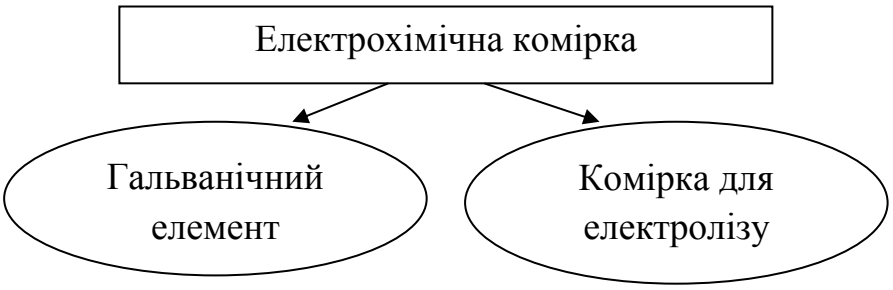
У першому випадку він тільки контролює силу струму, а у другому – може регулювати напрямок струму і кількість електрики, споживаючи електрику від зовнішнього джерела.

У першому випадку електрохімічну комірку називають гальванічним елементом, а у другому – електролітичною коміркою.

2. Електрохімічна комірка

Незалежно від режиму роботи комірки один з електродів реагує на зміну концентрації визначаємого компонента в міжелектродному просторі. Цей електрод називають індикаторним.

Другий електрод, що відокремлений від першого електролітичним містком, не змінює свого потенціалу: його призначення – бути надійною точкою відрахунків для вимірюваного параметру індикаторного електрода. Він називається електродом порівняння.



Індикаторні електроди бувають:

– металеві – активні та інертні. Потенціал, що виникає на поверхні активних при зануренні їх в розчин, залежить в решті решт, від концентрації власних іонів, або іонів, що з власними в рівновазі. Потенціал інертних залежить від окисно-відновних процесів в розчині, бо він виконує роль передатчика електронів;

– мембранні – іонселективні. Їх потенціал залежить, в решті решт, від концентрації іону, до якого вони селективні.

Найбільш поширений мембранний іоноселективний електрод - скляний електрод. Він використовується для вимірювання pH розчинів.

Існують іоноселективні електроди, потенціали яких залежать від концентрації аніонів (Cl^-, F^-, NO^-_3) або катіонів (H^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}). Їх використовують в електрохімічних комірках для вимірювання концентрацій відповідних іонів.

Для свідомого володіння методом необхідно знати типи і конструкцію електродів порівняння та умови, за яких при використанні та збереженні вони зберігають сталим свій потенціал. Найбільш уживаний – це хлорсрібний електрод.

Для кожної пари електродів можна записати схему електрохімічної комірки. Наприклад, для вимірювання pH за допомогою індикаторного скляного електрода та електрода порівняння хлорсрібного електрохімічний елемент записується таким чином:

Скляний електрод	розчин H^+ (pH)	сольовий місток	Ag, AgCl KCl (нас. розчин)

Потенціал E кожного електроду може бути описаний рівнянням Нернста:

– для скляного електрода: $E_1 = E^o_1 - 0{,}059 \lg c(H^+)$,

– для хлорсрібного електрода: $E_2 = E^o_2 - 0{,}059 \lg c(Cl^-)$.

Електрорушійна сила цього елементу дорівнює, як завжди:

$$E_р = E_{катоду} – E_{аноду} \quad (2.30)$$

$$E_р = E^{o"+} (0,059/n)\lg c \text{ (іона)}, \quad (2.31)$$

де E^o – константа, що складається із стандартного потенціалу скляного електрода. потенціалу єлектрода порівняння (у данному випадку – хлорсрібного), дифузійного потенціалу і інших констант, сталість яких обумовлена сталими умовами вимірювання;

n – заряд визначаємого іона з його знаком.

3. Потенціометричні методи аналізу

Потенціометрія – це вимірювання потенціалу індикаторного електрода в розчині, що містить будь який іон, відносно електрода порівняння.

Такий спосіб вимірювання називають прямою потенціометрією, самим відомим його використанням є визначення концентрації іонів водню за допомогою скляного індикаторного електрода (pH-метрія).

Методи прямої потенціометрії ґрунтуються на безпосередньому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації речовини, що визначає перебіг електродної реакції, за експериментальними даними вимірювання ЕРС гальванічного елемента. Найбільшого застосування серед прямих потенціометричних методів набув метод визначення pH, хоча створення в останні десятиріччя надійних іонселективних електродів значно розширило практичні можливості прямих методів.

Прямі потенціометричні методи аналізу називають іонометричними методами або іонометрією. У цьому методі використовують іоноселективні електроди. Застосовують вказані методи в аналізі іонного складу різноманітних хімічних систем, природних об’єктів.

У pH-метрії використовують водневий, скляний, металоксидний, хінгідронний електроди.

Ці електроди застосовують для визначення pH середовища, констант кислотності та лужності, констант стійкості координаційних сполук.

У редоксиметрії використовують інертні електроди, застосовують для визначення стандартних та реальних потенціалів, кількості електронів, що переходять у хімічних і електрохімічних реакціях.

Другий напрямок потенціометрії – потенціометричне титрування. Особливо – титрування:

– у забарвлених розчинах;

– у неводних розчинах.

Потенціометричне титрування ґрунтується на визначенні точки еквівалентності за результатами вимірювання потенціалу індикаторного електрода у процесі титрування.

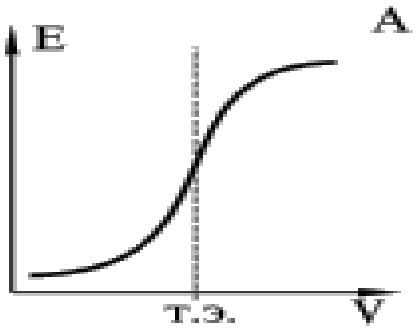
Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це простежується лише тоді, коли хоча б один із компонентів реакції, задіяний в електродному процесі, тобто індикаторний електрод повинен бути чутливим або до визначаємого іона, або до іона-титранту, або до продукту реакції.

Реакції, які використовують у потенціометричному титруванні, повинні задовольняти таким вимогам: висока швидкість перетворення, його повнота і строга стехіометричність.

У точці еквівалентності відбувається різка зміна ЕРС, що пов’язано з різкою зміною потенціалу індикаторного електрода.

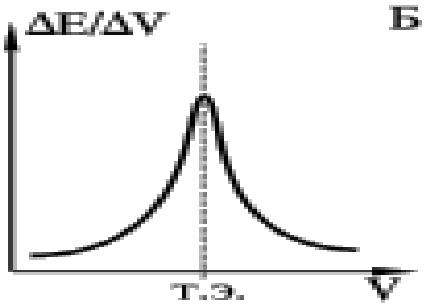
Для визначення точки еквівалентності у потенціометричному титруванні можна використати декілька способів.

Найпростіший з них полягає у побудові залежності потенціалу індикаторного електрода (ЕРС гальванічного елемента) від об’єму доданого титранту:



З цього стрибка можна визначити точку еквівалентності (Т.Э.) і потім розрахувати вміст досліджуваної речовини.

Для знаходження точки еквівалентності часто будують диференціальну криву в координатах dE / dV – V:



На точку еквівалентності вказує максимум отриманої кривої, а відлік по осі абсцис, що відповідає цьому максимуму, дає обсяг титранту, витраченого на титрування до точки еквівалентності. Визначення точки еквівалентності по диференціальної кривої значно точніше, ніж з простої залежності E – V.

Практичне значення мають потенціометричні методи аналізу для визначення pH розчину зі скляним чи іншими елктродами; прямі потенціометричні визначення (іонометрія) концентрації (активності) інших іонів з використанням іоноселективних електродів (Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+}, Ca^{2+}, Na^{+}, Cl^{-}, S^{2-}, NO^{3-} тощо).

Методи іонометрії успішно використовують:

– для аналізу об’єктів довкілля;

– у медико-біологічних дослідженнях;

– клінічній медицині та ін.

Особливо перспективні в цих визначеннях потенціометричні датчики та сенсори на основі іоноселективних електродів.

Другою важливою особливістю потенціометричного титрування є визначення кислот, основ, солей та інших речовин у різноманітних технологічних розчинах. Потенціометричні методи успішно використовують в аналізі каламутних, забарвлених розчинів і розчинів, утворених на основі змішаних і неводних розчинників.

4. Кулонометричний метод дослідження та його застосування для контролю якості товарів

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на тому, що досліджуваний розчин піддають електролізу і вимірюють кількість електрики, яку витрачають на електрохімічне перетворення речовини. Назва методу пов'язана з одиницею вимірювання електричного заряду – кулоном, Кл.

Електроліз – це розкладання речовини під дією електричного струму. У 1834 р. англійський учений М. Фарадей сформулював два фундаментальні закони електролізу.

Перший закон М. Фарадея – маса речовини, яка виділяється на електроді, прямопропорційна кількості електрики, що проходить через розчин (m~Q). Другий закон М. Фарадея – однакові кількості електрики виділяють (осаджують) на електродах різні речовини в кількостях, пропорційних їхнім електрохімічним еквівалентам. Вираз об'єднаного закону Фарадея, який зв'язує в єдину формулу кількість електрики та масу продукту електролізу, виглядає так:

$$m = \frac{ItM}{nF} = \frac{QM}{nF}, \qquad (2.32)$$

де m – маса речовини, яка виділяється на електроді, г;

I – сила струму, А;

t – час електролізу, с;

M – молярна маса речовини, що перетворюється на електроді;

n – кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі;

F – постійна (число) Фарадея, що дорівнює ~96500 Кл/моль;

Q – кількість електрики, Кл.

Число Фарадея – аналітичний стандарт у кулонометрії, є добутком заряду електрона $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл на число Авогадро $6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ і становить 96487 Кл/моль (~96500 Кл/моль).

Основні принципи кулонометрії. Закони електролізу покладено в основу кулонометричного методу аналізу, в якому вимірюють кількість електрики Q, що витрачається в процесі електрохімічної реакції. За технікою виконання кулонометричний аналіз поділяють на потенціостатичну кулонометрію (або кулонометрію при контрольованому потенціалі, коли потенціал робочого електрода залишається сталим протягом усього часу електролізу або змінюється за певним законом) та амперостатичну або гальваностатичну кулонометрію (кулонометрію при постійному значенні сили струму в процесі електролізу).

До потенціостатичної кулонометрії належать пряма потенціостатична кулонометрія і метод внутрішнього електролізу. Електроліз при контрольованому потенціалі використовують переважно для електрохімічного розділення металів. Гальваностатична кулонометрія об’єднує пряму гальваностатичну кулонометрію, інверсійну гальваностатичну кулонометрію та кулонометричне титрування.

Різновидом кулонометрії є електрогравіметрія, яка реалізується в обох варіантах – гальваностатичному та потенціостатичному.

Залежно від електрохімічних процесів, які відбуваються у розчині, розрізняють два головні методи кулонометрії: пряму кулонометрію і непряму, вторинну або кулонометричне титрування.

Пряма кулонометрія – метод, у якому визначувана речовина безпосередньо піддається електрохімічному перетворенню на електроді.

Метод кулонометричного титрування ґрунтується на взаємодії визначуваної речовини з електрогенерованим титрантом. У процесі кулонометричного титрування визначувана речовина реагує з титрантом, який одержують на електроді у результаті електрохімічної реакції. Такий титрант називають електрогенерованим, а електрод, на якому він утворюється, – генераторним.

У кулонометричному титруванні можна використовувати чотири типи хімічних реакцій: протолітичні, осадження, комплексоутворення, окиснювально-відновні. Вимоги до реакцій у кулонометричному титруванні аналогічні до інших методів титриметрії: реакція повинна відбуватися до кінця і не ускладнюватись побічними явищами.

Метрологічні характеристики методу:

1. Визначення малих кількостей речовин (10^{-11} г-екв речовини).

2. Висока чутливість, правильність і відтворюваність.

Переваги кулонометричного титрування:

− чутливість – найвища із відомих титриметричних методів;

− неможлива підготовка стандартних розчинів, електрогенерація кулонометричних титрантів дає змогу використовувати нестійкі реагенти, з якими важко працювати методами звичайного титриметричного аналізу, проте вони мають високу реакційну здатність;

− чистота допоміжних реагентів має невелике значення, бо домішки можна усунути переделектролізом;

− можливість кількаразового повторення аналізу;

− використання сенсорів допомагає автоматизувати процес визначення.

Запитання для самоперевірки

1. Зазначити переваги та недоліки потенціометричного титрування перед титриметричними методами аналізу з візуальною індикацією моменту еквівалентної взаємодії.
2. Що є причиною лужної помилки в pH-метричних вимірюваннях із скляним електродом?
3. Чим відрізняються електроди I і II, II і III роду ?
4. Подати порівняльну характеристику методів визначення прямої потенціометрії.
5. Чому в прямих і непрямих кулонометричних методах аналізу треба забезпечити 100 % вихід за струмом?
6. У чому виявляється відмінність між електролітичними комірками в методах кулонометрії і потенціометрії?
7. Як можна визначити кількість електрики в кулонометричному титруванні?
8. Які переваги та недоліки методу прямої кулонометрії?
9. Які причини обмеження можливостей використання методу прямої кулонометрії?
10. Які переваги має метод кулонометричного титрування порівняно з іншими титриметричними методами?

Тема 4. Хроматографічні методи дослідження товарів

Питання до теми

1. Загальна характеристика хроматографічних методів.
2. Класифікація хроматографічних методів.
3. Тонкошарова хроматографія.
4. Газова хроматографія.
5. Рідинна хроматографія.

1. Загальна характеристика хроматографічних методів

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення і аналізу сумішей газів, парів, рідин або розчинених речовин сорбційними методами в динамічних умовах. Він ґрунтується на різниці у швидкості розподілу досліджуваних речовин між двома контактуючими фазами, одна з яких частіше нерухома (сорбент із розвиненою поверхнею), а друга має постійний напрямок руху (елюент). Потік рухомої фази (газу чи рідини) фільтрується через шар сорбенту або переміщається вздовж нього.

Рухомою фазою може бути рідина або газ, нерухомою фазою – тверда речовина, яку називають носієм. При русі рухомої фази вздовж нерухомої, компоненти суміші сорбуються на нерухомій фазі. Кожен компонент сорбується відповідно до спорідненістю до матеріалу нерухомої фази (внаслідок адсорбції або інших механізмів). Тому нерухому фазу називають також сорбентом. Захоплені сорбентом молекули можуть перейти в рухому фазу і рухатися з нею далі, потім знову сорбуватися.

Таким, чином, хроматографію можна визначити як процес, заснований на багаторазовому повторенні актів сорбції та десорбції речовини при переміщенні його в потоці рухомої фази вздовж нерухомого сорбенту. Чим сильніше спорідненість компонента до нерухомої фази, тим сильніше він сорбується і довше затримується на сорбенті; тим повільніше його просування разом з рухомою фазою.

Оскільки компоненти суміші володіють різною спорідненістю до сорбенту, при переміщенні суміші вздовж сорбенту відбудеться розподіл: одні компоненти затримаються на початку шляху, інші просунуться далі. У хроматографічному процесі поєднуються термодинамічний (встановлення рівноваги між фазами) і кінетичний (рух компонентів з різною швидкістю) аспекти.

Таким чином, в основі хроматографічного розподілу лежить різниця в сорбційної активності компонентів суміші по відношенню до даного сорбенту.

Розрізняють 4 види сорбції:

1) абсорбція – поглинання газів, парів, розчинених речовин всім обсягом твердої або рідкої фази;

2) адсорбція – поглинання речовин поверхнею твердого або рідкого сорбенту;

3) хемосорбція – поглинання речовин рідким або твердим сорбентом з утворенням хімічних сполук;

4) капілярна конденсація – утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту при поглинанні парів речовин.

2. Класифікація хроматографічних методів

Хроматографічні методи класифікують за різними ознаками:

1) за агрегатним станом суміші, в якому проводять її поділ на компоненти:

– газова;

– рідинна;

– газо-рідинна хроматографія;

2) за механізмом розподілу:

– адсорбційна розподільна;

– іонообмінна;

– осадова;

– окислювально-відновна;

– адсорбційно-комплексоутворювальна хроматографія;

3) за формою проведення хроматографічного процесу:

– колоночна;

– капілярна;

– площинна:

- паперова;
- тонкошарова;
- мембранна.

Залежно від типу сорбційного процесу хроматографічні методи підрозділяють на групи:

– для газоадсорбційної хроматографії - переважаючим є процесс адсорбції;

– для хроматографії на папері - процес капілярної конденсації;

– для іонообмінної хроматографії - процес хемосорбції і т. д.

Хроматографічні методи мають варіанти в залежності від агрегатного стану сорбенту і аналізованої суміші:

- сорбент може бути – твердим або рідким,
- аналізуєма суміш – газоподібною чи рідкою (у вигляді розчину).

Сучасна практика хроматографії налічує кілька десятків різновидів.

3. Тонкошарова хроматографія

Тонкошарову хроматографію дуже зручно використовувати для якісного визначення складу харчових, смакових продуктів та підсилювачів властивостей.

В тонкошаровій хроматографії нерухому фазу тонким шаром наносять на металеву (алюмінієву) або скляну прямокутну платівку. На відстані приблизно 1 см від однієї сторони прямокутника намічають так звану лінію старту. Над нею розміщають плямку - краплину (об’ємом приблизно 1 мкл) досліджуваного

розчину суміші визначаємих компонентів. Цю сторону прямокутника на невеличку глибину занурюють в рідину – рухому фазу. Завдяки капілярним силам рухома фаза (рідина) піднімається вздовж нерухомої фази і тягне із собою компоненти суміші, що містяться в плямці. Залежно від індивідуальних властивостей компонентів деякі з них просуваються швидше разом із рухомою фазою, а деякі відстають на різні відстані. Тобто відбувається розділення суміші, а на платівці спостерігають появу по вертикалі декількох плямок на різних висотах від лінії старту.

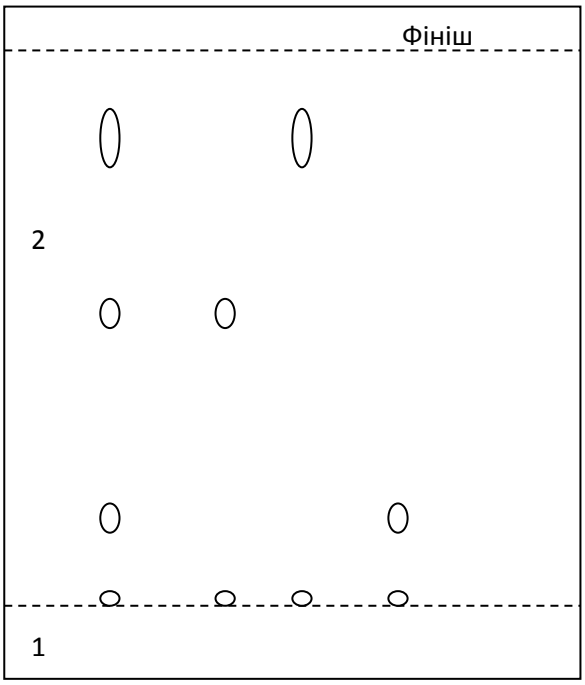
Якщо поруч із досліджуваною речовиною на лінії старту нанести плямки речовин-стандартів, то матимемо градуювання.

Вимірюваною характеристикою є коефіцієнт рухомості:

$$R_f = l_p / l_r, \qquad (2.33)$$

де l_p та l_r - – відстані, на які просунулися плями визначаємого компоненту та рухомої фази відповідно.

Від техніки експерименту залежить кінцевий результат та висновки з аналізу: нанесення проби, проявлення хроматограм, тощо. Приклад тонкошарової хроматограми із градуюванням наведено нижче:



4. Газова хроматографія

Газова хроматографія можлива, якщо визначаємі компоненти летючі, тобто перетворюються на газ при розумних температурах.

Газова хроматографія потребує складних пристроїв, від якості яких залежать результати аналізу.

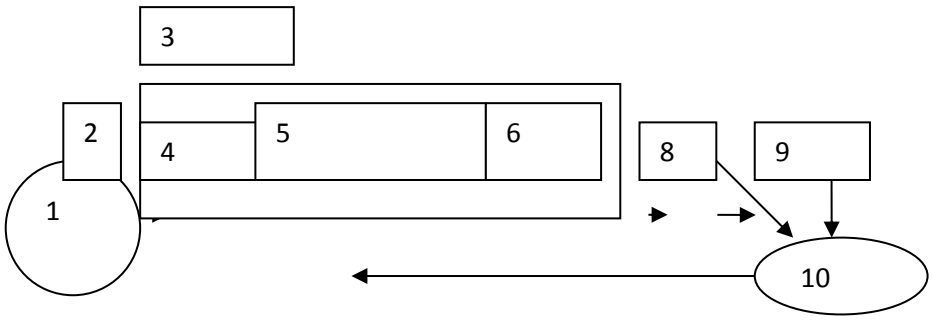


Рисунок 2.4 – Принципова схема кожного хроматографа складається з таких блоків: 1, 2 – блоки підготовки і подачі рухомої фази, 3 – блок увода досліджуваної проби; 4 – випаровувач; 5 – хроматографічна колонка; 6 –детектор, прилад, де утворюється аналітичний сигнал; 7 – термостати; 8 – підсилювач сигналу; 9 – регістратор; 10 – ЕОМ

Газова хроматографія є колоночною. В колонці відбувається тільки розподіл речовини на компоненти, а безпосереднє вимірювання відбувається поза межами колонки – в детекторі.. В детекторі виникає аналітичний сигнал, що реєструється у вигляді хроматограми – кривої залежності величини аналітичного сигналу від часу хроматографування.

Якісною характеристикою визначаємого компоненту є час утримання t_r, який співпадає з абсцисою максимуму піку компонента на хроматограмі, а кількісною – висота або площа цього піку.

Фактори, що впливають на хроматографічний процес:

- полярність нерухомої фази,
- властивості компонентів,
- швидкість подачі рухомої фази,
- швидкість рухомої фази в колонці,

- температура колонки.

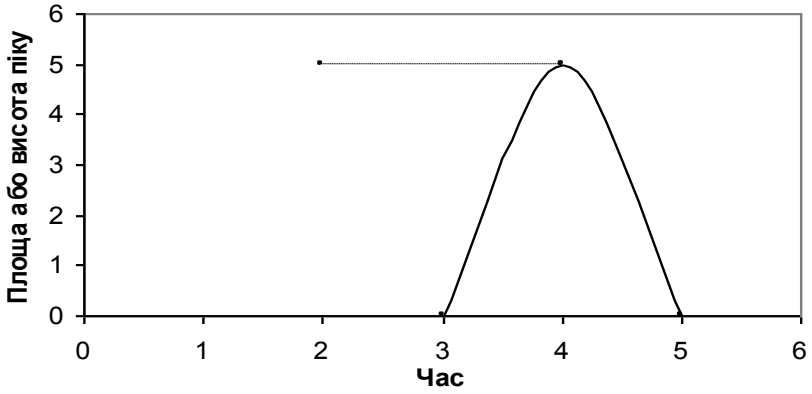
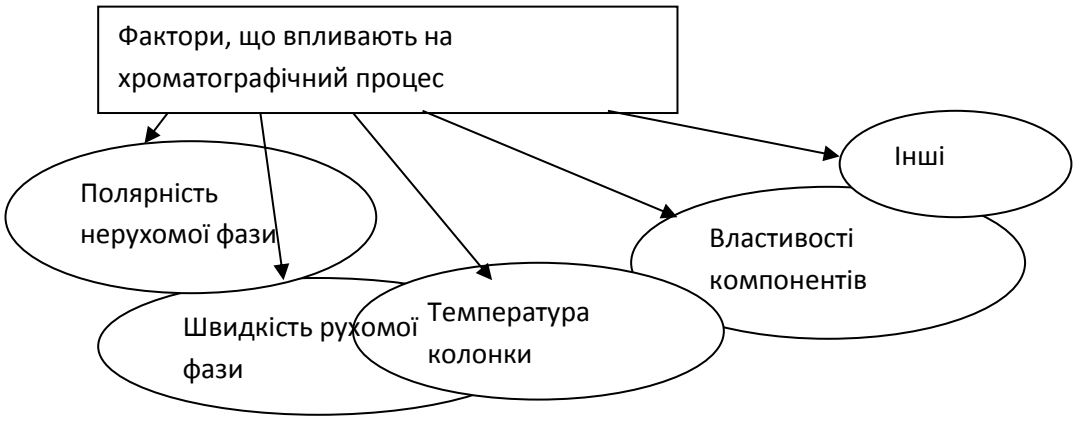


Рисунок 2.4 – Хроматографічна крива залежності величини аналітичного сигналу від часу хроматографування

Залежність хроматографічного процесу від основних факторів: полярності нерухомої фази, об'ємної швидкості подачі рухомої фази, температури колонки тощо представлена на схемі:



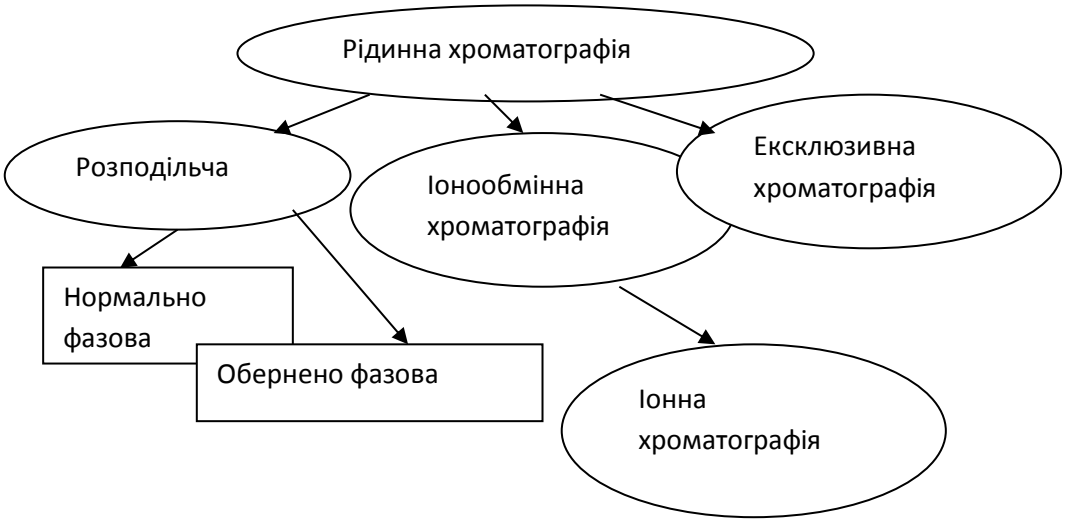
5. Рідинна хроматографія

В рідинній хроматографії рухомою фазою є рідина, найчастіше це органічні розчинники чи їх суміш. Нерухомою фазою являється, як і в газовій хроматографії, або твердий сорбент, або зафіксована рідина.

Із загальних уявлень ясно, що хроматографічний розподіл можливий лише в тому випадку, коли компоненти аналізуємої проби при уводі в колонку, по-перше, будуть розчинятися в рухомій фазі, по-друге, будуть взаємодіяти (утримуватися) з нерухомою фазою. Якщо якісь компоненти не розчиняються в нерухомій фазі, то вони будуть відфільтровані і не візьмуть участь у хроматографічному процесі. Як висновок треба відмітити, що в рідинній хроматографії рухома фаза не тільки переносять компоненти вздовж шару нерухомої фази, а й відіграє суттєву роль в механізмі розподілу.

Техніка хроматографування в рідинній хроматографії мало відрізняється від газової, але швидкість подачі рухомої фази тут набагато менша. Крім того, великі можливості дає багатий вибір розчинників, що можуть служити рухомою фазою.

Залежно від процесів, що забезпечують розподіл, рідинна хроматографія має декілька варіантів, що застосовуються з аналітичними цілями:



Запитання для самоперевірки

1. Яка роль нерухомої фази в хроматографічному процесі?
2. Яка роль рухомої фази в тонкошаровій хроматографії? В газовій хроматографії?
3. Яке обладнання необхідне для реалізації тонкошарового хроматографічного процесу?
4. Яку вимірювану величину можна вважати якісною характеристикою при тонкоаровому розділенні суміші?

5. Які існують способи проявлення тонкошарових хроматограм?

6. Як експериментально визначити кількість теоретичних тарілок в конкретному хроматографічному досліді?

7. Як впливає швидкість подачі рухомої фази на вигляд хроматограми?

8.Чи впливає температура на хроматографічне розділення?

9. Де саме виникає аналітичний сигнал в хроматографічному комплексі?

10. Які два процеси, що завжди присутні в аналітичній хімії, поєднує в собі хроматографічний метод аналізу?

11. Як класифікують хроматографічні методі за агрегатним станом рухливої та нерухливої фаз?

17.Яка роль нерухливої фази в хроматографічному розподілі суміші речовин?

18. Яка роль рухливої фази в газохроматографічному процесі? В рідиннохроматографічному процесі?

Тема 5. Спектральні методи дослідження товарів

Питання до теми

1. Спектроскопічні методи дослідження.
2. Атомна спектроскопія.
3. Атомізатори в атомній спектроскопії.
4. Фотометрія полум’я.

1. Спектроскопічні методи дослідження

До спектроскопічних належить низка методів, які ґрунтуються на отриманні та вивченні спектрів атомів, молекул, іонів, які є найважливішими характеристиками здатності цих частинок до випромінювання чи поглинання електромагнітного випромінювання. Спектр може бути дискретним чи суцільним. Дискретні спектри характерні для атомів та іонів, суцільні – для молекул і радикалів. Спектр зображають графічно, відкладаючи на осі ординат відповідну характеристику випромінювання чи поглинання, а на осі абсцис – величину, яка характеризує енергію (частота, довжина хвилі, хвильове число).

В основу класифікації можна покласти природу частинок, які випромінюють чи поглинають світлову енергію. Відповідно розглядають методи атомної та молекулярної спектроскопії. За типом спектрів розрізняють методи емісійної й абсорбційної спектроскопії.

Можлива класифікація методів за енергією фотонів, яківипромінюються чи поглинаються, поділивши спектральний діапазон на ділянки, кожна з яких характеризує певний процес. Спектри емісії і поглинання використовують для якісного (ідентифікація речовин) та кількісного (визначення вмісту речовини) аналізу.

Для якісного аналізу найважливішою характеристикою є положення лінії, смуги в спектральному діапазоні (вісь абсцис, довжина хвилі λ, частота коливань ν). Вони визначаються природою речовини і не залежать від її концентрації. Селективність виявлення залежатиме від ширини лінії та смуги.

Внаслідок розширення ліній чи смуг можливе накладання сусідніх ліній і смуг сторонніх речовин.

Для кількісного аналізу використовують інтенсивність атомних ліній (емісії і абсорбції) чи максимум поглинання смуг молекул (вісь ординат), які є функціями концентрації речовини.

Значення ширини лінії і смуг теж має значення для правильності визначення.

2. Атомна спектроскопія

Методи атомної спектроскопії ґрунтуються на використанні спектрів атомів та електронних переходів у них – зовнішніх (оптичних) і внутрішніх. Відповідно розрізняють методи оптичної (оптичний діапазон в УФ- та видимій ділянці спектра) та рентгенівської спектроскопії (зміна енергії внутрішніх електронів атома).

Інформативність і фундаментальні властивості атомних спектрів (якісний і кількісний склад речовини) дає змогу проводити визначення одночасно декількох елементів.

1. Атомно-емісійна спектроскопія. ґрунтується на реєстрації спектра емісії атомів, збуджених термічним шляхом. Для зміни енергії електронів зовнішніх рівнів потрібна енергія в декілька еВ, яка відповідає емісії в УФ-, видимій та ІЧ–ділянках. Для атомів того самого елемента набір енергетичних рівнів (станів) однаковий, тому спектр цього елемента однаковий, специфічний для заданого елемента і відмінний від спектрів інших елементів. У незбудженому стані атом має найменшу енергію. Щоб атом випромінював, його треба перевести у збуджений стан, коли його енергія (Езб) перевищуватиме енергію у незбудженому стані Е0 .

Наприклад, для атома К його збудженню відповідає перехід 4s електрона на 4p, 4d чи 5s рівні. Ці рівні енергії дискретні, тому перехід атома К на

незбуджений рівень може супроводжуватись випромінюванням. Дискретність рівнів і відповідних переходів зумовлюють лінійчастий спектр атома. Отже, емісійна спектральна лінія атома – відображення переходу атома (його оптичного електрона) між дискретними рівнями енергії, який супроводжується випромінюванням. Кожна лінія атома характеризується енергією (потенціалом) збудження (Е зб). З віддаленням електрона від ядра енергія переведення його на вищий енергетичний рівень (Езб заданого рівня) зменшується. Найвищий рівень енергії відповідає відриву електрона від ядра і називається енергією (потенціалом) іонізації (Е іон). Енергія збудження, як і енергія іонізації, зменшується в ряді Na → Cs від 2,1 до 1,3 еВ та 5,1 до 3,9 еВ відповідно. Для лужних металів ці величини найменші. Лінії з низькими Езб найінтенсивніші, оскільки відповідні їм переходи найімовірніші. Однак, незважаючи на низькі значення Езб , деякі лінії в спектрах атомів не інтенсивні або їх немає взагалі. Ці лінії заборонені, тому що не підлягають певним правилам відбору.

Головні положення цих правил:

1. Переходи дозволені з s-рівнів на p, з p- на d і s, з d- на p і f, тобто значення орбітального моменту змінюється на ±1. Це правило можна схематично подати так:

$$s \leftrightarrow p \leftrightarrow d \leftrightarrow f.$$

2. Переходи дозволені тільки для рівнів однієї мультиплетності M=2s+1. Це правило може не виконуватись для атомів з великим зарядом ядра. Лінії заборонених переходів завжди слабкі за інтенсивністю. Лінії, дозволені правилами відбору, зникають після інших ліній у спектрі зі зменшенням місту елемента в пробі, тому їх називають останніми. Їх найчастіше вибирають для визначення малих концентрацій. Спектральні лінії, які відповідають переходам з найлегше збуджуваного рівня на незбуджений, називають резонансними. Іншими словами, це найлегше збуджувані лінії. Більшість з них – останні.

Розглянемо приклад походження спектра алюмінію. Для атома Al нульовим рівнем є 3p-рівень, а найближчим збудженим – 4s. Для переходу 3p → 4s потрібна енергія 3,1 еВ. З рівня 4s електрон повертається на нижній рівень 3p, який виявляється розщепленим на 2 рівні з однаковою енергією. Такий перехід супроводжується випромінюванням з $\lambda = 394,4$ та 396,1 нм.

Отже, якщо енергію в 3,1 еВ надати всім атомам Al, в спектрі будуть лише дві лінії, бо інші відповідають більшим значенням Езб. Інші лінії для визначення Al: 308,2 і 309,3 нм (перехід 3d → 3p).

Складність спектра визначається електронною структурою атома, а також джерела збудження атомів: чим простіша електронна структура і нижча температура джерела збудження, тим простіший спектр.

Наприклад, спектри лужних металів у видимій ділянці містять декілька десятків ліній, тоді як d– і f–елементів – декілька тисяч. Дуговий спектр заліза містить близько 5 тис. ліній.

Якісний і кількісний аналіз передбачає такі етапи єдиного процесу: підготовка проби для аналізу; атомізація проби; збудження спектра; вилучення спектральної лінії і її реєстрація, яка може бути візуальною, фотоелектричною чи фотографічною; за спектральною лінією проводять якісну та кількісну характеристику об’єкта.

Проба для аналізу може бути різною, тому і різними є способи введення її в атомізатор. Порошкоподібну пробу після попереднього змішування з наповнювачем, яким найчастіше є графітовий порошок, безпосередньо вносять у кратер одного з електродів.

Якщо пробою є металічний зразок, то його можна використати як один з електродів атомізатора.

Розчини або розпилюються в полум’я (атомізатор), або застосовують спосіб фульгуратора, який забезпечує змочування одного з твердих електродів. Рівномірність подачі забезпечується його вібрацією. Часто розчин випаровують до сухого залишку, який вносять у джерело атомізації і збудження.

3. Атомізатори в атомній спектроскопії

Середовище з зарядженими частинками (іони, електрони) та нейтральними атомами при високій температурі називають плазмою. Температура її змінюється в широких межах від «м'якого» (полум'я, дуга) до високотемпературного «жорсткого» режиму іскрового та високочастотного розряду.

Найважливіша характеристика атомізатора – температура, за якої відбувається атомізація речовини; від неї здебільшого залежить стан речовини, її перетворення в атомну пару. Кожен з атомізаторів має свої особливості та переваги.

Полум'я було першим джерелом збудження в спектральному аналізі.

Варіант АЕС, в якому для атомізації речовини використовують полум'я, називається емісійною фотометрією полум'я (ЕФП). Такий атомізатор – це пальник, а досліджувану пробу у вигляді розчину подають розпилюванням у полум'я. Полум'я широко використовують в аналізі, тому що воно доступне, просте у використанні і дешеве. Перевагою полум'я, як атомізатора, є висока стабільність, наслідком чого є добра відтворюваність результатів.

Дуговий розряд сталого чи змінного струму застосовують в АЕС найчастіше. Розряд в дузі відбувається за невеликої напруги на електродах в 25–80 В і силі струму 10–15 А. Температура досягає 8000 К. Атомізатор складається з двох електродів (переважно вугільних), між якими виникає електричний неперервний розряд.

Будова іскрового розряду така сама, як і дугового атомізатора. Це – короткочасний переривчастий розряд за великих напруг на електродах і густинах струму. Структура його відрізняється від дугового розряду. За кожною «пробою» повітряного простору між електродами утворюється вузький канал плазми з $T \sim 10^4$ К та з'являються лінії N_2, O_2 і суцільного фону. Здебільшого використовують для аналізу твердих проб. В іскровому

атомізаторі немає термодинамічної рівноваги між частинками. Висока температура атомізатора забезпечує збудження навіть важко збуджуваних елементів – фосфору, галогенів та ін.

Сучасний і ефективний атомізатор – індуктивно зв'язана плазма (ІЗП), яка за аналітичними та метрологічними показниками перевищує описані вище атомізатори. Конструктивно містить три концентричні кварцеві трубки, в які з великою швидкістю подається високочистий аргон.

Зовнішній потік охолоджує плазму, середній виконує роль джерела плазми – іонів і молекул аргону та електронів. Внутрішнім потоком надходить досліджуваний розчин. Джерелом плазмоутворення є іскровий розряд, який стабілізується високочастотною індукційною катушкою у верхній частині пальника. Для аналізу використовують верхню частину плазмового факела на відстані ~10 см від катушки. Температура плазми змінюється з висотою плазми в межах 6–10 тис. К.

ІЗП має багато переваг перед традиційними джерелами атомізації: висока чутливість визначення, менше хімічних перешкод через відсутність кисню, широкий інтервал визначаємих концентрацій (3–4 порядки).

Він забезпечений відсутністю явища самопоглинання, бо немає «холодної» периферичної зони. Доведено, що в плазмі менший вплив складу проби, тому є змога повторно використовувати попередньо отриманий градуювальний графік. Велика кількість іонних ліній у джерелі має позитивне та негативне значення. Головний недолік методу ІЗП випливає з практичного боку – велика вартість обладнання та чистого Ar.

4. Фотометрія полум'я

Фотометрія полум'я – різновид спектрального аналізу, в якому джерелом атомізації речовини є полум'я. В ньому атоми чи молекули можуть збуджуватись і випромінювати (емісійний варіант фотометрії полум'я).

Незбуджені атоми здатні поглинати характеристичне випромінювання, що є основою атомно-адсорбційного варіанта методу.

Розрізняють два види полум'я: такий, в якому горючий газ попередньо змішується з газом-окиснювачем, і полум'я, де горіння газу відбувається за рахунок дифузії кисню з навколишнього середовища (так зване дифузійне полум'я). Такий поділ умовний.

Якщо швидкість горіння відносно велика, то застосовують полум'я другого виду, в протилежному випадку – першого. За спокійного потоку газів отримують ламінарне полум'я, яке здебільшого і використовується. З'ясовано, що стабільний контур полум'я визначається співвідношенням швидкостей горіння (чи швидкості поширення фронту полум'я, V г) і швидкості подачі газової суміші (V п). Стабільним полум'я буде за умови, коли співвідношення V п :V г =(2-3):1. Якщо V п >>V г , то полум'я гасне, якщо ж V п <V г , то полум'я заскакує всередину пальника.

Співвідношення компонентів газової суміші може бути стехіометричним і нестехіометричним. Для суміші першого типу мольне співвідношення кисню і вуглецю близьке до 1. За інших співвідношень полум'я матиме окиснювальні чи відновні властивості.

Найважливішою характеристикою полум'я є його температура, яка впливає насамперед на ступінь дисоціації молекул, які вводять у полум'я, а отже, і на концентрацію вільних атомів в одиниці об'єму. Температура залежить від складу горючої суміші, а також від стехіометрії полум'я.

Полум'я ацетилен–повітря має високу пропускну здатність, починаючи з 200 нм, слабку власну емісію і високу ефективність атомізації сполук понад 30 елементів. Іонізації зазнають Li – 1%, Na – 4%, K – 30%, Pb – 40%, Cs – 65%.

Найвищу атомізуючу здатність має полум'я C_2H_2 – N_2O. Сполуки всіх елементів, потенціал збудження яких не перевищує 6,5 еВ, повністю атомізуються. Проте це полум'я має власну емісію і високий ступінь іонізації елементів з потенціалом іонізації <5,0 еВ.

Емісійна фотометрія полум’я. За схемою визначення методом емісійної фотометрії полум’я досліджуваний розчин у вигляді дрібних краплин аерозолю (розмір краплин до 10 мк) за допомогою пневматичного розпилювача вводять у полум’я, де відбуваються складні фізико-хімічні процеси.

Частина атомів збуджується і випромінює характеристичне випромінювання, яке відокремлюється від стороннього за допомогою селектора – світлофільтра чи монохроматора – і потрапляє на фотодетектор – фотоелемент чи фотопомножувач. Фотострум, який виникає, підсилюється і реєструється вимірювальним пристроєм. Отже, аналітичним сигналом у емісійній полуменевій фотометрії є величина фотоструму і, яка пов’язана з концентрацією розчину.

Іонізація атомів призводить до зменшення концентрації вільних атомів і є небажаним для аналізу процесом. Ступінь іонізації залежить від природи атома (потенціал іонізації), температури полум’я та концентрації атомів. Вона зростає, наприклад, від Li до Cs та зі зменшенням концентрації розчину.

Для усунення іонізації до розчину додають так звані іонізаційні буфери – розчини солей металів, атоми яких добре іонізують у полум’ї і зсувають рівновагу процесу іонізації в бік вільних атомів.

Основою якісного аналізу в емісійній полуменевій фотометрії є характер випромінювання, тобто розташування лінії чи смуги у спектрі. Інтенсивність випромінювання служить мірою концентрації. Як вже зазначалось, температура полум’я як атомізатора та джерела збудження порівняно невисока, тому в спектрі з’являються лише легко збуджувані лінії, які називають резонансними. Вони здебільшого дуже інтенсивні, бо відповідають переходам зі значною імовірністю.

Кількість таких ліній незначна для кожного елемента, тому спектр досить простий.

Метод емісійної полуменевої фотометрії особливо ефективний для визначення елементів з низькими потенціалами збудження в межах 1,6–3,0 еВ. Це лужні та лужноземельні метали.

За молекулярними спектрами емісії визначають Ca, Sr (смуги CaO, CaOH, SrO, SrOH), деякі РЗЕ та B (смуга BO_2). Ліній іонів елементів I–II груп періодичної таблиці в полум'ї немає.

За апаратурним оформленням і умовами технічної експлуатації метод простий, що дає змогу використовувати його в польових умовах, лабораторіях підприємств тощо.

Метод емісійної фотометрії полум'я – різновид атомної емісійної спектроскопії і до нього можна застосувати залежність між аналітичним сигналом і концентрацією розчину у вигляді уже згаданого вище рівняння Ломакіна–Шайбе:

$$I = a\,C^b, \qquad (2.34)$$

де I – інтенсивність спектральної лінії в полум'ї або пропорційна їй величина фотоструму, і, мкА;

a – стала для конкретних умов аналізу, яка залежить від типу полум'я і властивостей проби;

C – концентрація елемента в розчині;

b – коефіцієнт, який набуває значення ≤ 1.

За способом градуйованого графіка готують серію стандартних розчинів у передбачуваних концентраційних межах і фотометрують послідовно ці розчини і досліджуваний по 2–3 рази, йдучи від розчину з найменшою концентрацією, і навпаки.

Будують залежність і – C, якщо вона лінійна, то розраховують параметри прямої:

$$I = a + bC \qquad (2.34)$$

способом найменших квадратів.

Спосіб добавок дає змогу врахувати вплив сольового фону на результати визначення, тому його застосовують переважно у визначенні домішок у різноманітних об'єктах, зокрема чистих матеріалах, металах, солях, біологічних об'єктах, реагентах.

Запитання для самоперевірки

1. Чому спектри мають лінійний характер?
2. Сформулювати головні положення правил відбору.
3. Дати характеристику атомізаторів в атомно-емісійній спектроскопії.
4. Які перешкоди в атомно-емісійній спектроскопії належать до хімічних?
5. Які головні характеристики спектральної лінії атома?
6. Від чого залежить інтенсивність спектральної лінії?
7. Назвати причини розширення контуру спектральної лінії атома.
8. Що враховують, вибираючи спектральну лінію для якісного та кількісного аналізу?
9. На чому ґрунтується якісний аналіз за спектрами атомів та які його головні види?
10. Яка пара ліній атомів називається гомологічною?
11. Абсолютна та відносна інтенсивність спектральних ліній.
12. Що таке характеристична крива фотографічного шару?
13. Способи кількісного спектрального аналізу у фотометричному та фотографічному варіантах.
14. Які суміші газів застосовують для отримання полум'я?
15. У чому полягає суть емісійної фотометрії полум'я?
16. Дати коротку характеристику полум'я як атомізатора речовини.
17. Головні процеси, які відбуваються в полум'ї при внесенні в нього розчину.
18. Які частинки можна детектувати у полум'ї?

РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Тема 6. Фізичні методи дослідження товарів

Питання до теми

1. Загальна характеристика фізичних властивостей товарів.
2. Визначення відносної густини та питомої ваги.
3. Електрометричні методи дослідження.

1. Загальна характеристика фізичних властивостей товарів

Фізичні процеси не тільки суттєво впливають на властивості товарів, а й активізують інші процеси, які можуть відбуватися з харчовими продуктами та непродовольчими товарами. Попередити ці зміни можливо, якщо регулювати температуру, опромінення, стан повітря (відносну вологість, газовий склад, силу тиску на товар, механічні об’єкти) з урахуванням виду упаковки товару.

Для якісної оцінки товарів необхідно знати не тільки властивості компонентів хімічного складу, але і фізичні властивості товарів: структурно-механічні, оптичні, теплофізичні, сорбційні властивості, електропровідність та інші.

Фізичні методи аналізу побудовані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваних речовин або їх розчинів, які є функцією їх кількісного складу. Фізика базується на основному методі дослідження – досвіді, тобто спостереження явищ природи у відповідних умовах. Для пояснення експериментальних фактів створюються гіпотези – наукові припущення, що дають змогу пояснити явище та вимагають перевірки на досліді і теоретичного обґрунтування для того, щоб стати науковою теорією.

Наукові теорії базуються на фізичних законах – стійких, повторюваних, об’єктивних закономірностях, які існують в природі та підтверджуються експериментальними фактами або дослідами. Фізичні закони встановлюють зв’язки між фізичними величинами, які необхідно вміти вимірювати. Фізичні

величини вимірюються за допомогою різних засобів, вимірювальних приладів у відповідних одиницях виміру.

Фізика досліджує властивості твердих тіл, рідин, газів, плазми, окремих молекул, атомів, атомних ядер, елементарних частинок і одночасно форми їх взаємодії завдяки електромагнітним, гравітаційним, ядерним полям. Фізичні методи дослідження базуються на фізичних законах, явищах та широко застосовуються в різноманітних областях техніки та будівництва:

- для встановлення оптимальних параметрів технологічних процесів;
- при розробці нових технологій;
- при створенні нових та удосконаленні відомих будівельних матеріалів.

Фізичні методи дослідження дають можливість отримувати значення різноманітних характеристик властивостей речовин та виробів, які можна класифікувати, наприклад, для будівельних матеріалів та виробів за окремими групами. Фізичні властивості сировини, матеріалів та вироблених товарів можна поділити на такі підгрупи:

1. Структурно-фізичні – характеризують особливості фізичного стану матеріалу: маса, об’єм, істинна густина, питома вага, середня густина, насипна густина, пористість, порожнистість, структура.

Густина речовини характеризує масу речовини, що міститься в одиниці об’єму.

Щільність маси – це маса у одиниці об'єму, яка характеризує сортність, стиглість, тощо.

Насипна маса – маса товару в об'ємі 1 м³ при вільному укладанні (овочів, фруктів) з урахуванням порожнин між окремими екземплярами.

Шпаруватість характеризує наявність у масі продукту пустот, які заповнені повітрям.

2. Гідрофізичні – зумовлюють реакцію матеріалу на дію вологи: гігроскопічність, капілярне всмоктування, водопоглинання, водостійкість, вологість, водовіддача, водо- та паропроникність, гідрофільність,

гідрофобність, деформації при зміні вологи (набухання та усадка), морозостійкість

3. Теплофізичні – визначають реакцію матеріалу на дію тепла та вогню: теплопровідність, теплоємність, теплостійкість, термічна стійкість, температурні деформації, вогнестійкість, вогнетривкість, жаростійкість.

4. Оптичні – характеризують особливості зорового сприйняття сировини, матеріалів або виробів: колір, відтінок, блиск, прозорість, відбиття проміння тощо.

Фізико-механічні властивості – характеризують здатність матеріалу чинити опір руйнуванню під дією різних механічних навантажень: міцність (при стиску, розбігу та вигині), твердість, опір удару, опір зношуванню, деформація (пружність, пластичність, крихкість, повзучість, утома, релаксація).

Пластичність – здатність системи до необоротних деформацій, які не відновлюються і після зняття напруги

Пружність – здатність тіл швидко відновлювати попередню форму або об'єм після зняття деформуючих сил.

Еластичність – здатність системи поступово відновлювати форму або об'єм протягом певного часу.

Твердість (механічна міцність) – це властивість товарів протистояти деформації і механічному руйнуванню, які мають місце при їх збиранні, транспортуванні, сортуванні, калібруванні, пакуванні, особливо механізованому.

В’язкість – характеризує внутрішній опір рідини, який виникає при деформації течії.

Структурно-механічні властивості характеризують здатність товарів протистояти дії зовнішньої енергії.

Електричні властивості – характеризують відношення матеріалів до проходження через них електричного струму: електропровідність, електричний опір та ін.

Якщо проаналізувати надану вище класифікацію матеріалів, то можна стверджувати, що всі властивості базуються виключно на фізичних параметрах, які розглядаються та вивчаються у курсі фізики (наприклад, абразивність залежить від кристалічної будови тіла, звукоізоляція – від пористої структури матеріалу, морозостійкість – від капілярної будови тощо).

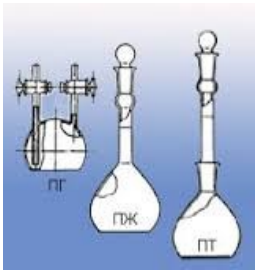
2. Визначення відносної густини та питомої ваги

Густина речовини характеризується масою цієї речовини, що міститься в одиниці об'єму. Цей показник залежить від хімічної природи і концентрації розчиненої речовини, від температури розчину і навколишнього середовища.

У відповідності до Міжнародної системи одиниць (СІ) густина вимірюється в кілограмах на 1 метр кубічний (кг/м^3), в системі СГС одиниця вимірювання густини – г/см^3.

Іноді при аналізі харчових продуктів використовують таке поняття, як відносна густина. Це відношення густини досліджуваної речовини до густини стандартної речовини. В якості стандартної речовини використовують дистильовану воду при 4^{o}С.

Відносна густина є безрозмірною величиною, її прийнято позначати буквою d, а густину– буквою ρ. Оскільки густина залежить від температури, то необхідно вказувати умови, при яких проводилося вимірювання. Так, запис d означає, що відносна густина визначалася для речовини при 1,5^{o}С по відношенню до густини води при 4^{o}С. При користуванні довідковими даними необхідно звертати увагу на температуру, до якої вони належать.



У практиці проведення аналізу зазвичай визначають густину рідин за допомогою пікнометра або ареометра.

Визначення густини рідини за допомогою пікнометра. Пікнометр (від дав.-гр. πυκνός – «щільний» и μετρέω – «вимірюю») – скляний

посуд невеликої ємності (кілька $см^3$) та спеціальної форми для визначення густини газоподібних, рідких або твердих речовин. Чистий сухий пікнометр зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г. Потім заповнюють його дистильованою водою трохи вище мітки, закривають пробкою і поміщають в термостат. Після 20-хвилинної витримки в термостаті при температурі $20 \pm 0{,}1^{o}C$ рівень води в пікнометрі швидко доводять до мітки, відбираючи надлишок води піпеткою, капіляром або згорнутої смужкою чистої неволокнистого фільтрувального паперу. Пікнометр знову закривають пробкою, термостатують ще 10 хв, перевіряють відповідність рівня рідини мітці, протирають зовні насухо чистою м'якою тканиною або фільтрувальним папером і залишають на 10 хв за склом коробки аналітичних ваг, а потім знову зважують. Після цього пікнометр звільняють від води, споліскують послідовно спиртом і ефіром, потім видаляють залишки ефіру продуванням повітря, заповнюють пікнометр випробуваної рідиною і проводять ті ж операції, що і з дистильованою водою.

Відносну густину рідини розраховують за формулою:

$$d = \frac{(m_2 - m)\ 0{,}99703}{m_1 - m} + 0{,}0012, \qquad (3.1)$$

де d – відносна густина випробуваної рідини;

m – маса порожнього пікнометра, г;

m_1 – маса пікнометра з дистильованою водою, г;

m_2 – маса пікнометра з випробуваної рідиною, г;

0,99703 – значення відносної густини дистильованої води при 20°С з урахуванням щільності повітря;

0,0012 – щільність повітря при 20°С і тиску 760 мм рт. ст.

Значення 0,0012 треба додати до розрахованої густини, так як пікнометр перед заповненням рідини містив повітря. Слід звертати увагу на те, щоб при

витиранні пікнометра на його стінках не залишалися волокна фільтрувального паперу або тканини. Не можна сушити пікнометр шляхом нагрівання. Застосування пікнометра дозволяє визначати відносну густину з точністю до 0,001.

Густину рідини в грамах на 1 мл при температурі 20°С розраховують, виходячи з маси 1 мл аналізованої речовини, і додають поправку на зважування в повітрі у відповідності з наступною таблицею:

Маса 1 мл, г	Поправка
0,60-1,03	0,0011
1,04-1,72	0,0010
1,73-2,00	0,0009

Масу 1 мл рідини визначають діленням вираженої в грамах маси в повітрі, що заповнює пікнометр рідини при 20°С, на об'єм пікнометра, виражений в мілілітрах. Об'єм пікнометра встановлюють аналогічно описаному вище, виходячи з того, що 1 л води при 20°С має масу 997,18 г.

Основні переваги пікнометричного методу визначення густини:

– висока точність вимірювань (до 10−5 г/см³);

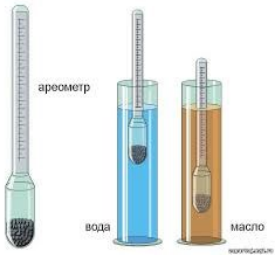
– можливість використання малих кількостей речовини (0,5–100 см³);

– мала площа вільної поверхні рідини в пікнометрі, що практично виключає випаровування рідини і поглинання вологи з повітря;

– роздільне проведення операцій термостатування і подальшого зважування.

Визначення густини рідини за допомогою ареометра. Ареометр (від грец. araiós – негустий, рідкий та metréō – вимірюю) являє собою скляний тонкостінну циліндричну посудину, що розширюється внизу і має на кінці скляний резервуар, заповнений дробом. Баласт знижує центр ваги ареометра і забезпечує плавання його у строго вертикальному положенні при стійкій рівновазі. У верхній частині ареометра є шкала з розподілами, відповідними відносної густини рідини, і зазначенням температури, при якій слід проводити визначення. Як правило, градуювання ареометрів проводять при 20°С і відносять до густини води при 4°С, тому показання дають величину d. Якщо

відповідно до вказівок стандарту температура аналізованої рідини відрізняється від температури, яка вказана на шкалі ареометра, то слід внести поправку на різницю температур. Принцип дії ареометра ґрунтується на законі Архімеда для плавання тіл: на тіло, занурене у рідину, діє виштовхувальна сила, прикладена до центру мас частини тіла, що знаходиться у воді. Тіло, занурене у рідину, буде спливати доти, поки не виконається умова:



$$M < F_A \quad \text{або} \quad M < \rho_p \, g \, V_з, \tag{3.2}$$

де M – вага тіла;

F_A – сила Архімеда;

ρ_p – густина рідини;

$V_з$ – об’єм зануреної частини тіла.

Ареометричний метод зводиться до визначення густини розчину (кг/м^3). Робота з ареометром полягає в наступному: ареометр занурюють у циліндр з розчином таким чином, щоб він не торкався стінок; через 3–4 хв встановлюють ареометр в нерухомому положенні і визначають за шкалою густину, або градуси ареометра, по нижньому меніску рідини. У разі визначення густини темнозабарвленої рідини відлік виробляють по верхньому меніску. Після визначення ареометр миють, витирають і прибирають в спеціальний футляр.

Густина для деяких продуктів є показником якості. У діючих стандартах на молоко, рослинні олії вона регламентується: густина молока – повинна бути в межах від 1027 до 1034 кг/м^3.

Ці значення зумовлені вмістом сухих речовин молока. Збільшення сухих речовин (за винятком жиру) обумовлює збільшення густини, і навпаки. Крім того, за густиною розсолів, екстрактів, сиропів, водно-спиртових розчинів можна визначити концентрацію сухих речовин у цих розчинах: за довідковими таблицями відповідне значення густини переводять у сухі речовини.

Є ареометри для рідин легше і важче води, для сірчаної кислоти, їдких лугів, а також ряд спеціальних ареометрів для вимірювання густини спирту (спиртометр), молока (лактоденсиметр) і ін. Для підвищення точності вимірювання промисловість випускає набори ареометрів, шкали яких охоплюють певний діапазон щільності. Перевагами цього методу є швидкість визначення і можливість використання для аналізу в'язких рідин. До недоліків методу, крім невисокої точності, слід віднести необхідність використання великої кількості аналізуємої рідини.

Перспективним напрямом в харчовій промисловості є впровадження багатокомпонентних аналізаторів хімічного складу харчових продуктів, які дозволяють визначити масову частку сухої речовини, вологи, білка, жиру, вуглеводів у спеціально підготовленій пробі продукту. Багатокомпонентні аналізатори створені на основі ультразвукового, спектроскопічного і спектрофотометричного методів аналізу.

Питома вага – величина, що чисельно дорівнює вазі тіла в одиниці об'єму:

$$\gamma = G/V \qquad (3.3)$$

У Міжнародній системі одиниць питому вагу вимірюють у $Н/м^3$.

Питома вага рідини відносна – безрозмірна величина, що дорівнює відношенню питомої ваги рідини до питомої ваги дистильованої води, взятої при температурі +4°С. Питома вага води залежить від кількості розчинених у ній солей. Про питому вагу сильно мінералізованої води можна судити по її щільності, виражається в градусах Боме. За один градус Боме приймають таку солоність води, яка відповідає розчиненню 10 г хлористого натрію в 1 л води. Слабо мінералізовані підземні води зазвичай мають питому вагу, рівний одиниці. Питома вага води та інших рідин в залежності від температури наводиться в довідковій літературі.

Між густиною і питомою вагою існує взаємозв'язок:

$$\gamma = \rho g, \qquad (3.4)$$

де ρ - густина об'єкту дослідження,

g - прискорення вільного падіння.

3. Електрометричні методи дослідження

Кондуктометричний аналіз – найпростіший і найменше селективний метод, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

Під електропровідністю розуміється здатністю матеріалу проводити електричний струм. Електропровідність (Ом/м) залежить від питомої електричного опору. Чим менше питомий електричний опір матеріалу, тим краще він проводить електричний струм. За цим показником всі матеріали поділяються на провідники й ізолятори.

На практиці використовують питому та еквівалентну електропровідність. Питома електропровідність (χ) – це електрична провідність 1 $м^3$ розчину, який перебуває між паралельними електродами площею 1 $м^2$ (кожний), відстань між якими 1 м. Вимірюється питома електропровідність в См/м або См/см.

Питома електропровідність розчину залежить від концентрації електроліту, тому використовують молярну (λ_m) (еквівалентну) електропровідність (λ). Це провідність розчину, який містить 1 моль (1 моль еквівалента) речовини і перебуває між двома паралельними електродами, відстань між якими дорівнює 1 см. Вимірюється молярна електропровідність у См$\cdot$ $см^2$ /моль, а еквівалентна – у См$\cdot$ $см^2$ /моль-екв.

Між питомою і молярною (еквівалентною) провідністю існує взаємозв'язок:

$$\lambda = 1000\ \chi / C, \qquad (3.5)$$

де С – молярна (еквівалентна) концентрація електроліту.

При використанні числових значень λ_m важливо зазначити, молярну концентрацію якої частинки використовували. Наприклад, концентрацію сульфатної кислоти можна виразити через концентрацію іонів гідроксонію $[H_2SO_4]=1/2[H_3O^+]$. Тому у розрахунках використовують переважно еквівалентну електропровідність.

Іони з різними розмірами і зарядами рухаються в електростатичному полі з різними швидкостями. Мольна й еквівалентна електропровідності визначаються величинами рухливостей u_+ , u^- іонів електроліту. Добутки Fu_+ і Fu^- називають еквівалентними електропровідностями відповідних іонів λ_+ і λ^-. Їхня сума дорівнює еквівалентній електропровідності розчину електроліту:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda^- . \qquad (3.6)$$

Зі зменшенням концентрації електроліту питома електропровідність зменшується, а еквівалентна –зростає, досягаючи при безмежному розведенні граничного значення. Для будь-якого іона величина еквівалентної електропровідності при безмежному розведенні розчину не залежить від умов експерименту і називається граничною еквівалентною електропровідністю (λ_0). За невеликих концентрацій сильних електролітів ($\leq$0,01 М) залежність еквівалентної електропровідності від концентрації добре описується законом:

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C_o}, \qquad (3.7)$$

де λ_0 – гранична еквівалентна електропровідність сильного електроліту;

а – емпірична константа, яка має своє значення для кожного електроліту.

Питома й еквівалентна електропровідності зростають із підвищенням температури. З підвищенням температури на 1°С електропровідність водних розчинів зростає на 1,5–2,5%. Це зумовлено збільшенням швидкості руху іонів, зменшенням сольватації і в’язкості розчинів. Природа розчинника також

впливає на електропровідність електролітів. Переважно це пов'язано з в'язкістю і діелектричною проникністю розчинників. Оскільки природа розчинника визначає константу дисоціації електроліту, то у розчинниках з низькою діелектричною проникністю порівняно з водою константи дисоціації електролітів зменшуються.

Метод прямої кондуктометрії ґрунтується на тому, що в розведених і помірковано концентрованих розчинах електропровідність зростає зі збільшенням концентрації електроліту. У практичній роботі використовують заздалегідь побудований градуювальний графік залежності електропровідності розчину від концентрації певного електроліту. Оскільки значення рухливостей іонів досить близькі, то прямі кондуктометричні вимірювання дають інформацію про загальну концентрацію іонів у розчині. Це є причиною низької селективності прямої кондуктометрії і, відповідно, обмеженого її застосування.

Пряма кондуктометрія – простий, ефективний і експресний метод контролю різноманітних хіміко-технологічних процесів. Зокрема, пряму кондуктометрію активно використовують для контролю процесів очищення води. Питома електропровідність дуже чистої води, отриманої перегонкою у вакуумі, становить (4–6) $\cdot 10^{-8}$ См$\cdot$ см$^{-1}$. У лабораторіях використовують воду з електропровідністю порядку 10^{-6} См $\cdot$ см$^{-1}$.

Кондуктометричний метод використовують у контролі стічних і технічних вод, для визначення зальної кількості солей у природних водах, для контролю якості вин, молока, різних напоїв і харчових продуктів, для характеристики чистоти органічних розчинників (ацетону, дихлоретану та ін.). Кондуктометричні датчики з успіхом використовують в автоматизованих системах контролю виробництва в деяких галузях хімічної, текстильної, харчової промисловості, гідроелектрометалургії та ін. Це також розповсюджений метод детектування у рідинній і газовій хроматографії. Залежно від умов похибка прямого кондуктометричного визначення може становити 0,2–2%.

Вимірювання електропровідності розчину широко використовують у титриметричному аналізі для визначення моменту еквівалентної взаємодії – це метод кондуктометричного титрування.

Передумовою використання кондуктометрії для визначення точки еквівалентності є заміна іонів з малою рухливістю на іони з більшою рухливістю (або навпаки), а також зміна кількості іонів у процесі титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють електропровідність розчинів після додавання кожної порції титранту і будують криву титрування в координатах χ–$V_{титранта}$. Точку еквівалентності знаходять за зламами на кривих.

При титруванні суміші речовин кількість зламів повинна дорівнювати кількості компонентів суміші. У кондуктометричному титруванні використовують реакції кислотно-основної взаємодії, осадження і комплексоутворення.

Окисно-відновні реакції переважно не використовують. Це зумовлено тим, що окисно-відновні реакції відбуваються в сильнокислих середовищах у присутності великої кількості електроліту. У звичайних умовах такі реакції відбуваються з невеликою швидкістю.

Практичне значення має кондуктометричне титрування етаноламінів ацетатною кислотою, солей амонію розчинами лугу, амінокислот (гліцин, аланін, валін та інші) сильними основами і солей слабких кислот (ацетатів, фенолятів тощо) сильними кислотами.

Успішно титрують суміші слабких кислот і основ.

Методами кондуктометричного титрування визначають численні катіони й аніони. Титрування в середовищі 90% етанолу розчином барію ацетату або барію хлориду використовують для визначення SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, оксалат-, цитрат- та інших іонів.

Запитання для самоперевірки

1. Які методи аналізу відносяться до фізичних?
2. Які властивості товарів відносяться до фізичних властивостей?

3. Що таке густина? Одиниці виміру?

4. Як пов’язані між собою густина і питома вага?

5. Які чинники впливають на електропровідність розчинів ?

6. У чому полягає різниця між методами прямої та непрямої кондуктометрії?

7. Які методи кондуктометричного титрування найчастіше використовують?

8. Які прикладні аспекти кондуктометричних методів аналізу?

РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Тема 7. Хімічні методи дослідження товарів

Питання до теми

1. Характеристика хімічних методів дослідження, заснованих на протіканні хімічних реакцій.
2. Кількісний гравіметричний метод дослідження (ваговий аналіз).
3. Кількісний титриметричний аналіз.

1. Характеристика хімічних методів дослідження, заснованих на протіканні хімічних реакцій

Хімічні методи застосовуються для визначення природи речовин, вмісту шкідливих домішок, поведінки матеріалу під впливом різних середовищ. Цими методами встановлюють хімічний склад харчових продуктів, визначають показники, що характеризують якість сировини.

За допомогою хімічних методів можна судити про зміни, що відбуваються в товарах при транспортуванні, зберіганні та реалізації. Такі методи, як правило, засновані на хімічних реакціях досліджуваної речовини з певними реактивами з використанням прийомів вагового та об'ємного аналізів.

Хімічними методами визначають вміст у харчових продуктах мінеральних речовин, води, цукрів, жирів, а також вітамінів і інших компонентів.

Хімічні методи засновані на хімічних перетвореннях (реакціях) аналізуємої сполуки, що протікають у розчинах і призводять до утворення нової сполуки, що володіє характерними властивостями: колір, специфічний запах, або до утворення осадів чи газоподібних речовин.

Вони включають в себе методи якісного і кількісного аналізу продовольчих і непродовольчих товарів. Якісний аналіз показує тільки присутність чи відсутність досліджуваної речовини в зразку, що аналізується. Кількісний аналіз дозволяє встановити кількісний вміст речовини в зразку.

Реакції, які використовуються у кількісному аналізі, повинні відповідати в першу чергу таким вимогам: мати високу чутливість, селективність, чіткий аналітичний сигнал, добру відтворюваність, простоту виконання.

До хімічних методів кількісного аналізу належать:

1. Гравіметричний (ваговий).
2. Титриметричний (об’ємний).
3. Газовий аналіз.

Гравіметричні методи засновані на законі збереження маси речовини при хімічних перетвореннях. В ході дослідження проводиться визначення маси досліджуваної речовини або його складових частин, виділених в чистому вигляді або у вигляді сполук точно відомого складу. Різновидами гравіметричних методів є методи осадження, відгонки, трьох зважувань та ін. При проведенні масових аналізів гравіметричні методи використовуються рідко, так як витрачається багато праці і часу.

2. Кількісний гравіметричний метод дослідження (ваговий аналіз)

Гравіметричні методи поділяють на три групи:

– метод відгонки;

– метод осадження;

– метод виділення.

Метод відгонки використовують для визначення вмісту летких сполук. Наприклад, для визначення вологості хліба, вмісту кристалізаційної води в солях.

В методах відгонки дослідну складову частину аналізуємого об’єкта відганяють. Методи відгонки можуть бути прямими і опосередкованими (непрямими). Прямий метод – коли безпосередньо вимірюють масу відігнаного продукту.

Непрямий (опосередкований) метод – леткий компонент відганяють із наважки досліджуваної речовини і за зменшенням її маси судять про вміст леткого компоненту. Так можна визначити процентний вміст кристалізаційної води в солях, висушуючи наважку солі при фіксованій температурі.

Методи осадження застосовують частіше ніж методи відгонки. Метод осадження складається з наступних етапів: 1) наважку об'єкта дослідження переводять в розчин; 2) визначуваний елемент осаджують у вигляді малорозчинної сполуки (осаджувана форма); 3) отриманий осад відокремлюють від розчину; 4) визначають масу.

Після осадження осаду його промивають на фільтрі, висушують та прожарюють. Розмір фільтра визначається кількістю осаду. Воронку вибирають такого розміру, щоб краї фільтра були на 0,5–1 см нижче від країв воронки.

Щоб маса фільтру не впливала на масу осаду, як правило використовують спеціальні знезолені паперові фільтри. Фільтри випускають різних діаметрів та різної щільності. Для зручності фільтри різної щільності обгортують стрічками різного кольору. Дрібнозернисті осади фільтрують крізь найщільніший фільтр (синя стрічка на пачці), більшість осадів крізь фільтри середньої щільності (біла стрічка на пачці), аморфні осади – крізь менш щільні.

Промивання осаду на фільтрі проводять не менше 3–4 разів доки промивні води не перестануть давати реакцію на відмивні іони.

Для прожарювання осадів використовують фарфорові або платинові тиглі. Для висушування та прожарювання осадів використовують сушильні шафи та муфельні печі. Сушильні шафи дозволяють висушувати при температурі від 100 до 250^{o}C, муфельні печі – від 100 до 900^{o}C.

Для охолодження тиглів з осадами використовують ексикатори – товстостінні двохповерхові скляні посудини, які закриваються пришліфованою кришкою. На першому поверсі ексикатора розташовується речовина, що вбирає вологу. На другому – тигель з визначаємою речовиною.

За даними зважування обчислюють масу або масову частку досліджуваної речовини. Для точної визначення маси застосовують спеціальні аналітичні терези. Це терези, що мають точність 0,0001 – 0,002 г. Існують механічні демпферні аналітичні терези та електронні.

Осаджувана форма – нерозчинна речовина, в яку перетворюється речовина, що аналізується. Гравіметрична форма – речовина, для якої визначається точна маса. Осаджувана та гравіметрична форма можуть як співпадати, так і не співпадати. Наприклад, при визначенні іонів купруму осаджуваною формою може бути купрум гідроксид, а гравіметричною купрум оксид, який утворюється після промивання та прожарювання купрум гідроксиду.

Вимоги до осаджуваної форми: для того щоб результати аналізу були точними осад має бути практично нерозчинним (дуже низька розчинність). Повинні утворюватися крупнокристалічні осади, що легко відфільтровуються, не утворюють колоїдних систем та не адсорбують інших речовин.

Вимоги до гравіметричної форми:

– осад повинен відповідати певній хімічній формулі,

– сполука повинна бути стійкою до повітря, не окилюватись та не відновлюватись не бути гігроскопічною,

– для збільшення точності молярна маса повинна бути значною.

Основна перевага гравіметричного аналізу – висока точність.

Кожен метод аналізу характеризують чутливістю та точністю. Чутливість гравіметрії визначається точністю вимірювання маси на аналітичних терезах: 0,0001–0,0002 г. Якщо візьмемо середню молярну масу гравіметричної форми М = 100 г/моль, одержимо мінімальну концентрацію Сн :

$$C_{мін} = 10^{-4} \text{ г} / 100 \text{ г /моль } 1\text{л} = 10^{-6} \text{ моль}\cdot \text{ л}$$

Гравіметричний аналіз характеризується дуже високою точністю: Якщо маса наважки – m = 0,1000 г, точність аналітичних терезів $10^{-4} – 2\cdot10^{-4}$ г.

Таким чином, гравіметричний аналіз є досить чутливим і високо точним методом. Недолік - значна затрата часу на виконання.

3. Кількісний титриметричний аналіз

Титриметричні методи ґрунтуються на титруванні – змішуванні відомого обсягу аналізованого розчину з поступово додаються стандартним розчином реагенту (титранта) при одночасному спостереженні за змінами, що відбуваються в системі. Більшість титриметричних методів полягають у застосуванні хімічних реакцій. За обсягом стандартного розчину, витраченого на повне протікання реакції, тобто до точки стехіометричності, обчислюють вміст дослідної речовини (іонів металів, груп речовин – цукрів, кислот і ін). Досягнення точки стехіометричності встановлюють візуально за допомогою індикаторів.

Основне значення в титриметричному аналізі має приготування робочих розчинів і точне вимірювання їх об’ємів. Робочий або титрований розчин (титрант) – це розчин реактиву точно відомої концентрації. Назва титрований розчин походить від терміну титр; титр є одиницею вимірювання концентрації розчину і означає кількість речовини в грамах, яка міститься в 1 мл розчину.

Титрування – це процес додавання робочого або титрованого розчину до розчину визначуваної речовини. Зазвичай титрування ведуть до досягнення точки еквівалентності.

Точка еквівалентності – це момент титрування, коли кількість моль-еквівалентів додано до титранту (n(T)) дорівнює кількості моль-еквівалентів визначуваної речовини (n(A)), що міститься в аналізованому об’ємі розчину.

Не всі реакції можна застосовувати в титриметрії, до них висуваються наступні вимоги:

1. Реакції повинні проходити стехіометрично, тобто згідно з рівнянням, це значить, що в реакції aA + bB → продукти реакції між коефіцієнтами a і b

повинно зберігатися певне співвідношення, побічні реакції не повинні протікати.

2. Реакції повинні мати достатньо великі константи рівноваги, тобто перебігати майже до кінця (повнота проходження реакції має складати не менше 99,9% в момент додавання еквівалентної кількості титранту).

3. Реакції між титрантом і визначуваною речовиною повинні відбуватися швидко.

4. Титрант повинен реагувати тільки з дослідною речовиною, тобто, реакція повинна бути селективною, а краще специфічною.

5. Повинен існувати спосіб фіксації (визначення) точки еквівалентності.

6. Розчин аналіту не повинен містити речовин, які б заважали перебігу реакції або фіксації точки еквівалентності.

При титриметричних визначеннях можна застосовувати реакції окиснення-відновлення, комплексоутворення та кислотно-основні, тобто всі типи реакцій, які відповідають вимогам, наведеним вище.

Залежно від типу хімічної реакції, що лежить в основі визначення, існує така класифікація методів титриметричного аналізу:

1. Методи протолітичного (кислотно-основного) титрування – базуються на використанні кислотно-основних реакцій (реакцій нейтралізації):

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Якщо титрант кислота, то метод називають ацидиметрія, якщо основа – алкаліметрія.

2. Методи осадження – базуються на використанні реакцій утворення малорозчинних сполук:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \text{ (метод аргентометрії)}$$

3. Методи комплексоутворення – базуються на використанні реакцій утворення комплексних сполук:

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow [HgCl_2] \text{ (метод меркуріметрії)}$$

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow CaY^{2-} + 2H^+ \text{(метод комплексонометрії)}$$

4. Методи окиснення-відновлення - базуються на використанні окисно-відновних реакцій:

$5Fe^{2+} + MnO^{4-} + 8H^{+} \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ (перманганатометрія)

Способи стандартизації робочих розчинів в титриметрії. Робочі розчини в титриметрії – це розчини з відомою концентрацією. Приготування робочих або титрованих розчинів є однією з найвідповідальніших операцій титриметричного аналізу.

За способом приготування розрізняють розчини вихідні і стандартизовані. Вихідні розчини готують з вихідних речовин шляхом зважування потрібної кількості реактиву і розчиненні взятої наважки в певному об'ємі розчинника. Хімічні сполуки, які придатні для приготування титрованих розчинів цим способом, називаються вихідними речовинами або первинними стандартами.

Вихідні речовини повинні відповідати певним вимогам:

1. Речовина повинна бути хімічно чистою (домішки < 0,05–0,1 %)

2. Склад вихідної речовини повинен відповідати її хімічній формулі. Ця відповідність може порушуватись внаслідок присутності в препараті різних домішок і забруднень.

3. Речовина повинна бути стійкою при збереженні в твердому стані і розчині.

4. Бажано, щоб вихідні речовини мали велику еквівалентну масу.

У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку препарату, в наслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Порівняно невелика кількість хімічних сполук повністю відповідає усім переліченим вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як: калій біхромат $K_2Cr_2O_7$, калій бромат $KBrO_3$, калій оксалат $K_2C_2O_4$, оксалатна кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, натрій карбонат $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, натрій тетраборат (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Більшість речовин, які застосовують в титриметричному аналізі не є вихідними речовинами. Тому при приготуванні таких робочих розчинів їх доводиться стандартизувати. Стандартизовані розчини готують приблизної концентрації, а точну концентрацію встановлюють за вихідними речовинами або іншими стандартизованими розчинами. Готують робочі розчини також за фіксаналами (стандарт-титрами). Фіксанал – ампула, в якій міститься точна кількість речовини (найчастіше 0,1 моль–еквівалента). Стандартизувати робочі розчини (титранти) можна способом окремих наважок або способом піпетування.

Спосіб окремих наважок. Розраховують наважку стандартної речовини за відповідною формулою. На аналітичних терезах зважують окремі, близькі за величиною, наважки стандартної речовини (на титрування кожної з них повинно витрачатись близько 20 $см^3$ стандартного розчину), розчиняють у зручному для титрування об'ємі води і титрують розчином, який стандартизують. Метод окремих наважок найбільш точний, але потребує більших витрат часу, ніж спосіб піпетування.

Використання різноманітних типів хімічних реакцій є великою перевагою титриметричного методу аналізу порівняно з гравіметричним методом. Титриметричний аналіз є більш універсальним методом, бо дозволяє аналізувати значно більше коло об'єктів, потребує менше часу для виконання, тобто є практично універсальним. Швидкість і універсальність методів титриметричного аналізу обумовлює їх широке застосування при аналізі різноманітних матеріалів. Переваги титриметричного аналізу в порівнянні з гравіметрією: експресність, універсальність (використання всіх типів реакцій). До недоліків слід віднести низьку чутливість 10^{-3}–10^{-1} моль/л, у деяких випадках невисоку селективність.

Титрування використовують для визначення вмісту речовин і елементів у продуктах харчування. У товарознавчій практиці ці методи широко використовують для встановлення відповідності хімічного складу харчових

продуктів вимогам стандартів. Наприклад, вміст вологи в харчових продуктах може бути встановлено висушуванням, електрометричним та іншими методами. Визначення вмісту цукрів засноване на їхній здатності окислюватися в лужному середовищі солями важких металів.

Вміст мінеральних речовин визначають спалюванням і прокалюванням органічної частини продукту в муфельних печах.

Найбільш поширеним методом визначення кухонної солі в продукті є метод Мора, заснований на титруванні іона хлору розчином азотно-кислого срібла.

Кислотність продуктів встановлюють титруванням розчином їдкого лугу в присутності індикатора, а в забарвлених розчинах за допомогою pH-метра.

Визначення вмісту вітаміну С заснована на його здатності окислюватися 2,6-діхлорфеноліндофенол.

Запитання для самоперевірки

1. Які методи аналізу відносяться до хімічних?
2. Які властивості товарів відносяться до хімічних властивостей?
3. На які групи поділяють гравіметричні методи?
4. Які недоліки гравіметричних методів?
5. Яка класифікація методів титриметричного аналізу залежно від типу хімічної реакції?
6. Яким вимогам повинні відповідати вихідні речовини для приготування стандартних розчинів?
7. Які переваги титриметричного аналізу в порівнянні з гравіметрією?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна література

1. Зінчук В. К. Фізико – хімічні методи аналізу : навч. посіб. / В. К. Зінчук, Г. Д. Левицька, Л. О. Лубенська. – Л. : Видав, центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2008.

2. Кельнер Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Р. Кельнер. – М. : Мир, 2004. – Т. 1., – Т. 2.

Додаткова література

3. Врублевська Т. Я. Методи розділення та концентрування речовин в аналізі / Т. Я. Врублевська. – Львів : ВЦ ЛНУ ім. І. Франка, 2002.

4. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – К. : Либідь, 2000.

5. Справочное руководство по применению ион-селективных электродов / Пер. с англ. Ред. О. М. Петрухин. – М. : Мир, 2000.

6. Айвазов Б. В. Введение в хроматографию / Б. В. Айвазов. – М. : Высшая школа, 2003.

7. Булатов М. И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинкин. – Л. : Химия, 2000.

8. Пасальський Б. К. Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів : навч. посіб. / Б. К. Пасальський ; за ред. А. А. Мазаракі. – К. : КНТЕУ, 2005.

9. Душейко В. А. Фізико – хімічні методи дослідження сировини і матеріалів : навч. посіб. / В. А. Душейко. – К. : КНТЕУ, 2003.

10. Штокало М. И. Молекулярно – абсорбційний спектральний аналіз : навч. посіб. / М. И. Штокало, Є. Є. Костенко, О. М. Бутенко. – Вінниця : Нова книга, 2005.

11. Коренман Я. П. Практикум по аналитической химии. Хроматографические методы анализа : учеб. пособ. / Я. П. Коренман. – В. : Воронеж, госуд. технол. акад., 2000.

12. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин. – М. : Мир, 2003.

ЗМІСТ

ВСТУП 3

РОЗДІЛ 1. ПІДГОТОВКА ПРОБ ДО ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тема 3. Підготовка проб до проведення досліджень 5

РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Тема 2. Фотометричні методи дослідження товарів 26

Тема 3. Електрохімічні методи дослідження товарів 50

Тема 4. Хроматографічні методи дослідження товарів 60

Тема 5. Спектральні методи дослідження товарів 68

РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Тема 6. Фізичні методи дослідження товарів 78

РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Тема 7. Хімічні методи дослідження товарів 91

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 100

Навчальне електронне видання
комбінованого використання
Можна використовувати в локальному та мережному режимах

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОВАРІВ

Конспект лекцій

для студентів напряму підготовки 6.030510 «Товарознавство і торговельне підприємництво» освітнього ступеня бакалавр

Укладачі:

ЩЕРБАКОВА Тетяна Віталіївна
ДЕЙНИЧЕНКО Григорій Вікторович

Відповідальна за випуск зав. кафедри товарознавства та експертизи товарів
д-р техн. наук, проф. А.А. Дубініна

Техн. Редактор Н.А. Кобилко

План 2017 р., поз. 90 /__
Підп. до друку 26.12.2017 р. Один електронний оптичний диск (CD-ROM); супровідна документація. Об'єм даних __ Тираж 20 прим.

Видавець і виготівник
Харківський державний університет харчування та торгівлі
вул. Клочківська, 333, Харків, 61051.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4417 від 10.10.2012 р.