

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЧЕРНІГІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

БЕЗПЕЧНІСТЬ ПРОДОВОЛЬЧОЇ СИРОВИНИ ТА ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня
спеціальності 181 «Харчові технології»

Обговорено і рекомендовано
на засіданні кафедри
харчових технологій
Протокол № 3
від 21.10. 2021 р.

Чернігів НУЧП 2021

Безпечність продовольчої сировини та продуктів харчування. Методичні вказівки до лабораторних робіт для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 181 «Харчові технології» / Укл.: Буяльська Н.П., Челябієва В.М., Денисова Н.М. – Чернігів: НУЧП, 2021.– 112 с.

Укладачі: БУЯЛЬСЬКА НАТАЛІЯ ПАВЛІВНА, кандидат технічних наук,
доцент
ЧЕЛЯБІЄВА ВІКТОРІЯ МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук,
доцент
ДЕНИСОВА НАТАЛІЯ МИКОЛАЇВНА, кандидат технічних наук,
доцент

Відповідальний за випуск: Хребтань Олена Борисівна, завідувач кафедри харчових технологій, кандидат технічних наук, доцент

Рецензент: Замай Ж. В., кандидат технічних наук, доцент кафедри харчових технологій Національного університету «Чернігівська політехніка»

Зміст

Стор.

Вступ	4
Лабораторна робота № 1. Мінералізація харчових продуктів.....	6
Лабораторна робота № 2. Визначення вмісту важких металів у питній воді та продуктах харчування.....	27
Лабораторна робота № 3. Визначення ступеня окиснювального псування топленого жиру.....	48
Лабораторна робота № 4. Лабораторні методи досліджень якості та безпечності ковбасних виробів та копченостей.....	55
Лабораторна робота № 5. Експрес-методи визначення харчових добавок у продуктах харчування.....	66
Лабораторна робота № 6. Санітарно-хімічне дослідження виробів, виготовлених із полімерних та інших синтетичних матеріалів або з їх застосуванням.....	75
Лабораторна робота № 7. Визначення вмісту аспартаму в безалкогольних напоях	101
Лабораторна робота № 8. Визначення питомої активності харчових продуктів.....	105
Рекомендована література	112

Вступ

Безпечність харчових продуктів і продовольчої сировини відносять до основних факторів, що визначають здоров'я населення України і збереження його генофонду. Як відомо, до 70% шкідливих речовин людина отримує через продукти харчування та воду, тому забезпечення споживачів доброякісними продуктами сприятиме значному покращенню здоров'я населення, особливо це стосується підростаючого покоління.

Проблема негативного впливу шкідливих речовин на здоров'я у сучасних умовах життєдіяльності людини стає все більш актуальною. В останній час внаслідок інтенсивного розвитку промисловості та транспорту, хімізації сільського господарства забруднення навколишнього середовища досягло критичного рівня. Результати контролю якості продуктів харчування свідчать про високі рівні забруднення продуктів токсичними хімічними сполуками, біологічними агентами і мікроорганізмами. У цілому по Україні від 12 до 15% молочної продукції, рибної продукції; від 7 до 12 % м'ясопродуктів не відповідають вимогам стандартів за бактеріологічними показниками. Від 1,5 до 10 % проб харчових продуктів містять важкі метали, з них від 2,5 до 5 % у - концентраціях, що перевищують граничнодопустимі. В даний час загострилася і проблема забруднення продовольства токсинами, що мають імунодепресивну дію та здатність викликати злоякісні утворення. Використання медичних антибіотиків як харчової добавки, їхнє застосування у ветеринарній практиці призводять до того, що вони виявляються в 15 – 26 % продукції тваринництва і птахівництва.

Європейський Союз визначив безпечність харчових продуктів одним з головних пріоритетів своєї політики. Вирішити ці завдання спроможні висококваліфіковані фахівці, здатні розв'язувати принципово нові завдання вивчення якості харчових продуктів.

Метою курсу є формування сучасного наукового світогляду в області безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини, формування необхідних в майбутній практичній діяльності спеціаліста умінь та навичок щодо визначення небезпечних речовин у продуктах харчування та способів протидії їх шкідливому впливу.

Під час вивчення дисципліни здобувач вищої освіти має набути або розширити наступні загальні та фахові компетентності, передбачені освітньою програмою:

- Знання і розуміння предметної області та професійної діяльності.
- Здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями.
- Здатність виявляти ініціативу та підприємливість.
- Здатність до пошуку та аналізу інформації з різних джерел.
- Здатність оцінювати та забезпечувати якість виконуваних робіт.
- Здатність працювати в команді.
- Здатність працювати автономно.
- Здатність впроваджувати у виробництво технології харчових продуктів на основі розуміння сутності перетворень основних компонентів продовольчої сировини впродовж технологічного процесу.

- Здатність організувати та проводити контроль якості і безпеки сировини, напівфабрикатів та харчових продуктів із застосуванням сучасних методів.

- Здатність забезпечувати якість і безпеку продукції на основі відповідних стандартів та у межах систем управління безпекою харчових продуктів під час їх виробництва і реалізації.

- Здатність проводити дослідження в умовах спеціалізованих лабораторій для вирішення прикладних задач.

- Здатність формувати комунікаційну стратегію в галузі харчових технологій, вести професійну дискусію.

Завдання дисципліни «Безпечність продовольчої сировини та продуктів харчування» навчити ЗВО:

- надавати оцінку потенційним небезпекам в харчових продуктах;

- правильно використовувати нормативну документацію й оцінювати безпеку конкретних видів продовольчої сировини та продуктів харчування;

- розумінню концепції безпеки на сучасному розвитку виробництва та її ролі як елемента конкурентної боротьби на світовому ринку.

Результати навчання. Під час вивчення дисципліни ЗВО має досягти або вдосконалити наступні програмні результати навчання:

- Знати і розуміти основні концепції, теоретичні та практичні проблеми в галузі харчових технологій.

- Виявляти творчу ініціативу та підвищувати свій професійний рівень шляхом продовження освіти та самоосвіти.

- Проводити пошук та обробку науково-технічної інформації з різних джерел та застосовувати її для вирішення конкретних технічних і технологічних завдань.

- Впроваджувати системи управління якістю та безпекою харчових продуктів.

- Визначати відповідність показників якості сировини, напівфабрикатів і готової продукції нормативним вимогам за допомогою сучасних методів аналізу (або контролю).

- Підвищувати ефективність роботи шляхом поєднання самостійної та командної роботи.

Виконання лабораторних робіт є обов'язковою умовою цілісного розуміння курсу «Безпечність продовольчої сировини та продуктів харчування» та встановлення логічних зв'язків між теоретичним та практичним циклами.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Мінералізація харчових продуктів

1.1 Мета роботи: ознайомитися з особливостями та прийомами мінералізації проб харчових продуктів при визначенні вмісту токсичних елементів.

1.2 Короткі теоретичні відомості

Підготовка проби до аналізу – одна з найважливіших стадій аналітичного циклу багатьох аналітичних методів. Різноманітність матеріалів, що аналізуються, постійно зростаючі вимоги до методів розкладання, які викликані необхідністю аналізу речовин особливої чистоти, роботою з малими кількостями проби, зумовили розробку численних способів переведення аналізованих матеріалів в розчин і створення для цього спеціальної апаратури. Пробопідготовча стадія, як правило, лімітує тривалість аналізу і його метрологічні параметри. Основним завданням пробопідготовки є кількісне переведення визначених елементів у розчин, виключення втрат летких компонентів, і, що дуже важливо, раціональне поєднання з використовуваною апаратурою.

Матриця аналізованих харчових об'єктів зазвичай містить велику кількість органічних складових, склад яких сильно змінюється залежно від типу продукту. Процес повного окислення і видалення органічної частини матриці називають *мінералізацією або озоленням*. У більшості випадків для розкладання органічної матриці аналізованої проби харчових продуктів використовують два основних способи: 1) високотемпературне сухе озолення з наступним розчиненням залишку в мінеральних кислотах; 2) мокре озолення в концентрованих мінеральних кислотах і окислювачах. Вибір методу розкладання органічної матриці залежить від природи визначених елементів та аналітичної проби. При цьому вирішальне значення мають такі характеристики, як летючість елементів, що визначаються та хімічний склад органічної матриці проби.

У цій лабораторній роботі узагальнено літературні дані про особливості і прийоми мінералізації харчових продуктів у відкритих системах при визначенні вмісту токсичних елементів. Докладно розглянуті способи пробопідготовки харчових продуктів для визначення вмісту в них цинку, кадмію, свинцю, міді і миш'яку.

1.2.1 Суха мінералізація проб

Суху мінералізацію проводять прожарюванням проби на повітрі. Метод простий у виконанні і, в більшості випадків, дає надійні результати при визначенні нелетких неорганічних компонентів. Маса аналізованої проби становить 0,5-10,0 г, обсяг рідкої проби залежить від очікуваного вмісту солей і чутливості застосовуваного інструментального методу аналізу.

Вологий матеріал перед озоленням висушують в сушильній шафі за 100-105 С, а летючі розчинники видаляють випарюванням на водяній бані. Щоб окислення органічної речовини відбувалося без розбризкування, тигель з пробкою краще поміщати в холодну муфельну піч і повільно нагрівати до потрібної температури (зазвичай зі швидкістю 100°С на годину). В іншому

варіанті пробу спочатку обвуглюють на плитці за 200-300°C, потім переносять в нагріту муфельну піч.

Температуру при озоленні слід підтримувати, з одного боку, по можливості більш низькою, щоб уникнути втрат летючих неорганічних сполук, з іншого боку, температура повинна бути достатньою для повного окислення всіх органічних речовин. У результаті виділення енергії при окисленні речовини температура зразка може перевищувати температуру печі на кілька сотень градусів. Не слід проводити окислення за температури нижче 450°C, тому що багато речовини за цих умов згорають не повністю. Оптимальна температура озолення становить 500-550°C. При визначенні свинцю і кадмію робоча температура озолення не повинна перевищувати 450°C щоб уникнути втрат елемента. Однак, за такої температури деякі продукти важко озолити повністю (крохмаль, какао).

Тривалість озолення залежить від температури, природи зразка, розміру частинок, кількості і товщини шару проби в тиглі. Доцільно добре подрібнену пробу розміщувати якомога тоншим шаром на дно тигля. Як правило, потрібно кілька годин (іноді до 16) для повного окислення проби. Пробу можна залишити в нагрітій муфельній печі на ніч. У таблиці 1.1 наведені температури, за яких відбувається повне озолення деяких продуктів.

Таблиця 1.1 - Температура озолення продуктів при визначенні загальної зольності

Продукт	Температура, °C
Злаки, какао, мед	600
Борошно, борошняні вироби, сир, м'ясо	550
Крохмаль	800
Фруктовий сік, кофе, чай, цукор, горіхи	525
Прянощі	550-600
Молоко, сливки	500 (макс.)
Желатин	525-850

1.2.2 Суха мінералізація з добавками

Озолення без добавок використовується лише іноді, тому що важко уникнути втрат компонентів. Ефективність сухого озолення підвищується при введенні в пробу речовин, які прискорюють окислення, запобігають випаровуванню деяких компонентів золи і перешкоджають взаємодії компонентів золи з матеріалом тигля.

Зазвичай як добавки використовують окислювачі, такі як нітратна кислота або нітрати, їх вводять у вигляді концентрованих водних розчинів. Нітрати сприяють не тільки окисленню, а й розпушуванню золи. Для прискорення окислення жирів використовують метанольний або етанольний розчин магній нітрату. Пробу спочатку висушують, потім поміщають в муфельну піч для озолення.

Нітратну кислоту можна додавати перед озоленням, але зазвичай нею періодично обробляють частково озолену пробу для швидкого завершення окислення. Нітратну кислоту не можна застосовувати якщо озолення проводиться в кварцових тиглях, а продукт, що озолують містить станум, оскільки утворюється олов'яна кислота, яка взаємодіє з кварцом.

Втрати летючих сполук можуть бути деякою мірою зменшені додаванням сульфатної кислоти: відносно леткі хлориди, такі як $PbCl_2$, $CdCl_2$ та $NaCl$, переходять в малолеткі сульфати, а деякі летючі металоорганічні комплексні сполуки руйнуються. Втратам арсену запобігають додаванням речовин основного характеру – оксидів або гідроксидів лужноземельних металів, карбонатів лужних металів, магній ацетату. В якості спеціальних добавок можна використовувати нітрати лужноземельних металів, які при нагріванні розкладаються до оксидів.

Добавки виконують й іншу важливу функцію, значно збільшуючи обсяг одержуваного зольного залишку. Внаслідок цього зменшується можливість їх контакту зі стінками тигля і зменшуються їх втрати. Добавки можуть сприятливо впливати на склад золи.

Сухе озолення зі спеціальними добавками є одним з найбільш розповсюджених методів розкладання. Цей метод простий у виконанні і відрізняється простотою апаратного оформлення. Сухе озолення з добавками особливо придатне за роботи з більшими партіями проб.

Зразки, що містять **бісмут**, озолують в порцелянових тиглях за $450-550^{\circ}C$ з додаванням нітратної кислоти. При цьому спостерігаються деякі втрати бісмуту. Золю розчиняють в концентрованій хлоридній або нітратній кислоті.

При визначенні **феруму** проби озолують за $450-550^{\circ}C$. Якщо в пробу ввести добавку амоній хлориду перед озоленням, то робочу температуру можна підняти до $600^{\circ}C$. Окислювачі зазвичай не додають, хоча нітратна кислота і нітрати прискорюють окислення.

При озоленні зразків, що містять хлориди, втрачається деяка кількість феруму. Для запобігання втрат феруму до проб додають сульфатну кислоту, кальцію карбонат, натрію гідроксид або калію дигідрофосфат. Проби нелетких рідких масел і жирів треба спочатку обережно обвуглити, якщо можливо, то без займання, а потім озолити без добавок або з додаванням спиртового розчину магнію нітрату, різних нітратів, сульфатної кислоти або цинк оксиду.

Золю обробляють розведеною кислотою, але слід мати на увазі, що безводний заліза (III) сульфат, який утворюється в результаті озолення в присутності сульфатної кислоти, розчиняється дуже повільно. Вміст тигля обробляють розведеною кислотою не менше 10 хвилин або спочатку випарюють насухо з концентрованою хлоридною кислотою, потім обробляють залишок 6 М хлоридною кислотою. Золю, отриману при температурі вище $600^{\circ}C$, слід розчинити з додаванням винної кислоти.

Кадмій хлорид леткий за температури вище $400^{\circ}C$; за $500^{\circ}C$ за 1 годину втрачається 44 % кадмію. Нітрат і сульфат кадмію стійки до $500^{\circ}C$. При сухому озоленні органічних матеріалів без введення добавок можливі втрати кадмію. Для зменшення втрат озолення проводять з добавками HNO_3 , H_2SO_4 і Na_2CO_3 . Золю розчиняють в розведеній кислоті або спочатку випарюють насухо з

концентрованою хлоридною кислотою, потім залишок розчиняють в знесоленій воді.

Оптимальна температура озолення проб при визначенні **мангану** 500-550°C. Для прискорення окислення додають нітратну кислоту або магнію нітрат. Золю обробляють розведеною хлоридною або нітратною кислотою.

Втрати **купруму** відбуваються при озоленні проб вище 500°C, тому рекомендована температура озолення – 450-500°C. Окислення прискорюється в присутності нітратної кислоти, а озоленню сприяє сульфатна кислота. При озоленні в порцелянових тиглях можливе забруднення проби купруму з глазурі. Не можна використовувати старі кварцові тиглі із зруйнованою внутрішньою поверхнею. Сплавлення купруму з матеріалом тигля найбільш ймовірно якщо аналізовані продукти дають дуже невеликі кількості золи, тому для їх озолення доцільно застосовувати добавки, такі як оксид, карбонат, фосфат або нітрат магнію. Золю обробляють кислотою.

При озоленні без спеціальних добавок деяка кількість **арсену** втрачається вже за 400°C. Втратам можна запобігти, додаючи оксид або нітрат магнію, а також натрій карбонат. На початку озолення температуру слід підвищувати повільно: тигель поміщають в холодну муфельну піч, яку поступово нагрівають до кінцевої температури – 500-600°C. Навіть при озоленні з добавками можливі втрати арсену. Це може бути викликано введенням недостатньої кількості добавки, поганим перемішуванням реакційної суміші перед озоленням або швидким нагріванням.

Золю розчиняють в розведеній хлоридній кислоті (1:1) або розведеній сульфатній; можна використовувати концентровану хлоридну кислоту і відновник, при цьому арсен виділяється у вигляді трихлорида арсену, який відокремлюють дистиляцією.

Озолення проб, що містять **нікель** проводять без добавок за температури 450-550°C. Можливі втрати нікелю за 500°C. Золю розчиняють у кислотах.

При сухому озоленні в будь-яких умовах можливі значні, якщо не повні, втрати **меркурію**.

Застосування методу сухого озолення без добавок для **плюмбуму** обмежено з кількох причин. Оксид свинцю взаємодіє за низьких температур з кварцом і силікатами, а також з глазур'ю фарфорових тиглів. Хлорид відносно леткий – можливі його втрати до 22 % за 400°C. Однак, у більшості випадків, плюмбум не втрачається за температури до 450-500°C, якщо зразки не містять великих кількостей хлоридів.

Для прискорення розкладання і зменшення втрат використовують такі добавки: нітратну кислоту, магнію нітрат, кальцію нітрат, натрію карбонат, суміш магнію карбонату з сульфатною кислотою, сульфатну кислоту. Золю розчиняють у кислоті.

При сухому озоленні проб **селен** втрачається в значній мірі або повністю.

Сурма не випаровується в присутності речовин основного характеру за температури до 550°C. Пробу змішують з достатньою кількістю магній оксиду і невеликою кількістю магній нітрату та озолують в кварцових тиглях.

Втрати **хром**у у вигляді його летких сполук не спостерігаються, якщо процес озолення ведеться за температури до 600°C. Добавки, як правило, не

використовуються. Для прискорення розкладання можна додавати нітратну кислоту, карбонат натрію. Додавання кальцію оксиду запобігає спіканню золи. Хром, що міститься в золі, важкорозчинний. Після виділення кремнієвої кислоти осад слід сплавляти з $K_2S_2O_7$ або з сумішшю $NaKCO_3 + KClO_3$. Якщо для розчинення золи застосовують кислоту, то золу слід довго витримувати в концентрованій кислоті.

При сухому озоленні **цинк** втрачається у вигляді летючого хлориду, а також в результаті взаємодії сполук цинку з кварцом і силікатами за відносно низьких температурах. Втрати зменшуються при додаванні до проби магнію нітрату, кальцію карбонату, нітратної або сульфатної кислоти. Температура озолення залежить від речовини і застосовуваної добавки: до $500^\circ C$ – у присутності карбонату кальцію; до $550^\circ C$ - у присутності сульфатної кислоти; до $850^\circ C$ – при додаванні суміші сульфатної кислоти та магнію нітрату. Цинк взаємодіє з глазур'ю порцелянових тиглів, що може призводити до втрат цинку або забруднення проби залишками від попередніх проб.

1.2.3 Мокра мінералізація проб

Спосіб мокрої мінералізації заснований на повному руйнуванні органічних речовин при нагріванні наважки проби в присутності окислювачів, з кислотами або їх сумішами. Застосовують концентровані нітратну або сульфатну кислоти з додаванням хлоридної, хлорної кислоти чи перекису водню. Кислоти обирають так, щоб вони ефективно розкладали дану матрицю. Бажано, щоб кислота утворювала з іоном металу, що визначається розчинну сіль. Суміші кислот обирають відповідно до здатності кожної кислоти ефективно розкласти індивідуальні компоненти певної матриці. Суміші часто обирають виходячи з того, що одна кислота ефективна як агент для розкладання органічної матриці, а інша утворює з певними елементами розчинні у воді солі.

Кислотне розкладання можна використовувати при мінералізації всіх видів харчових продуктів, крім масел і жирів. Розкладання проводять у скляній або кварцовій посуді при нагріванні на електричній плитці або піщаній бані. Кислоти додають невеликими порціями. До недоліків мокрої мінералізації слід віднести велику тривалість розкладання, великі витрати кислот і, внаслідок цього, високе значення холостого досліду, можливість втрат елемента у вигляді легколетучої сполуки.

Нітратна кислота є сильним окислювачем і використовується для переведення в розчин мікроелементів у вигляді розчинних у воді нітратів. Окислення органічних речовин однією нітратною кислотою протікає важко, металоорганічні сполуки окислюються тільки після повторної дії концентрованої кислоти до появи парів. Рідку пробу спочатку необхідно випарувати насухо і залишок обробити нітратною кислотою, додаючи її по краплях при нагріванні.

Через відносно низьку температуру кипіння ($120^\circ C$) розкладання нітратною кислотою у відкритих системах потребує багато часу. Для повного руйнування органічної матриці часто потрібні більш високі температури (понад $120^\circ C$) або додавання інших сильних окислювачів, таких як перекис водню або хлорна кислота.

Концентрована **сульфатна кислота** повністю руйнує майже всі органічні сполуки. Руйнування органічних речовин окисленням при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою широко використовується на практиці, незважаючи на недоліки цього методу, пов'язані з повільним протіканням реакції і можливістю утворення обвуглених залишків, що не розкладаються. Метод окислення органічних речовин концентрованою сульфатною кислотою застосовують при визначенні фосфору, арсену, кремнію і металів.

Суміш **нітратної та сульфатної** кислот є найбільш універсальним реагентом для мокрого озолення. Для безпеки робіт використовують 65-70% нітратну кислоту, хоча реакція протікає повільніше, ніж при використанні більш концентрованої кислоти. Для прискорення реакції рекомендується додавати солі мангану, аргентуму, купруму або ванадію (V) оксид. При окисненні цією сумішшю кислот повністю випаровуються галогени, частково сполуки меркурію, арсену і селену. Миш'як не втрачається, якщо перед окисленням до проби додати велику кількість нітратної кислоти і стежити за тим, щоб під час окислення не утворювалися продукти обвуглювання. Для розкладання проб при визначенні миш'яку і ртуті застосовують колби із зворотним холодильником.

При окисленні сполук, що легко розкладаються (особливо що містять воду) і металоорганічних сполук пробу безпосередньо вводять в суміш кислот і нагрівають до отримання прозорого розчину. Такий спосіб, однак, не придатний для розкладання стійких матеріалів, таких як м'ясо, жири, хліб.

Гаряча концентрована **хлорна кислота** (60-72%) є сильним окислювачем і повністю руйнує органічні матеріали. Через вибухонебезпечність хлорну кислоту рідко використовують для окислення органічних речовин. Зазвичай застосовують її суміші з сульфатною та (або) нітратною кислотами, які використовують не тільки для розведення хлорної кислоти, але також для попереднього розкладання сполук, що легко окислюються за низької температури, до того як хлорна кислота починає проявляти окислювальні властивості за температури вище 160°C. Перевагою окислення хлорною кислотою є висока швидкість процесу, а також її здатність руйнувати стійкі речовини.

Органічні речовини руйнують **перманганатом калію** у водному розчині зазвичай у присутності кислот. Деякі речовини, такі як протеїни і поліспирти, в цих умовах окислюються за кімнатної температури повільно, що може виявитися корисним при визначенні елементів, що дають летючі сполуки. Однак, зазвичай для прискорення реакції розчину нагрівають.

Найбільш важливе застосування окислення з використанням калію перманганата з додаванням сульфатної кислоти для визначення ртуті в ртутьорганічних сполуках і особливо її залишкових кількостей в сечі, крові, харчових продуктах. Проте встановлено, що таким способом не вдається виділити всю ртуть. Більш ефективно пробу окислювати не сульфатною, а нітратною кислотою або сумішшю цих кислот.

Проби харчових продуктів розкладають сумішшю сульфатної кислоти з перманганатом калію; до цієї суміші можна додати нітратну кислоту. Для запобігання втрат ртуті суміш нагрівають не вище 50-60°C або кип'ятять із

зворотним холодильником. Однак, при цьому багато органічних сполук не окислюються або окислюються неповністю.

Перекис водню є найбільш важливим окислювачем як для органічних, так і неорганічних речовин. Окислювальна здатність перекису водню зростає по мірі збільшення кислотності розчину. Часто використовують суміш перекису водню і сульфатної кислоти. Зазвичай пробу обвуглюють нагріванням з концентрованою сульфатною кислотою, потім для повного окислення в гарячий розчин додають по краплях 30%-ий розчин перекису водню. Якщо речовина досить легко окислюється, то перед введенням перекису водню рекомендується охолодити кислоту. Для розкладання продуктів можна використовувати суміші перекису водню з нітратною, а також сульфатною та нітратною кислотами. При розкладанні першою сумішшю їх зазвичай обробляють спочатку тільки однією нітратною кислотою, нагрівають або навіть випарюють насухо, потім додають перекис водню. Іноді пробу відразу обробляють сумішшю нітратної кислоти і перекису водню і нагрівають тільки після припинення реакції. При використанні трикомпонентної окисної суміші пробу спочатку обробляють сумішшю сульфатної та нітратної кислот, а після закінчення реакції додають невелику кількість перекису водню для руйнування залишків органічних речовин.

Можна проводити окислення сумішшю хлорної кислоти з перекисом водню. При використанні хлорної кислоти необхідно дотримуватися запобіжних заходів. Хлорну кислоту і перекис водню слід брати в невеликих кількостях або перед введенням хлорної кислоти проби спочатку обробляють нітратною, сульфатною кислотами, перекисом водню або їх сумішами. Розкладання перекисом водню в кислому середовищі супроводжується можливими втратами у великих кількостях миш'яку, ртуті, селену. Втрати значно збільшуються, якщо в зразку міститься велика кількість хлоридів.

1.2.4 Джерела похибок при мінералізації проб

У процесі підготовки зразків до аналізу, починаючи з відбору проб, можливі як втрати, так і внесення ззовні мікроелементів, що визначаються. В результаті виникають занижені або завищені результати аналізу. Можлива ситуація, коли втрати мікроелементів можуть бути скомпенсовані відповідним забруднювачем проби. У зв'язку з цим найважливішим елементом роботи з аналізованим зразком є ретельний контроль за будь-яким впливом на нього температури, розчинників, окислювачів, відновників тощо. Важливо не тільки знання передісторії проби, умов її відбору, консервації та зберігання, а й дотримання чистоти використовуваних реактивів, посуду, стерильності лабораторного приміщення. Таким чином, необхідно знати основні джерела систематичних похибок з тим, щоб постійно їх враховувати.

Втрати в результаті розбризкування.

Втрати речовини від розбризкування можливі при проведенні як мокрого, так і сухого озолення проби і зазвичай відбуваються при швидкому нагріванні проб, що містять воду, швидкому окисненні органічних рідин, наприклад, масел. Таким втратам легко запобігти, якщо спочатку висушити пробу, а потім вже обережно озолити.

Втрати в результаті розбризування зменшуються при використанні для розчинення колби Кьельдаля або звичайної хімічного склянки, закритої склом.

Якщо в результаті озолення утворюється тонкодисперсна зола, можливі втрати від розпилення. Щоб цього уникнути, перед тим як витягти тигель з муфельної печі, його необхідно закрити кришкою.

Втрати в результаті спінювання.

Якщо при розчиненні проби виділяються бульбашки газу або пробу розчиняють за умов кип'ятіння, то завжди можливо спінювання і розбризування розчину. Втрати залежать від кількості проби, умов розчинення, розміру і форми судини в якій проводять розчинення.

Знизити спінювання можна одним із шляхів:

- додати до проби концентровану нітратну кислоту (4-10 мл на 1 г проби), витримати 15-30 хвилин і випарити до 1/3 об'єму;
- пробу, змочену концентрованою нітратною кислотою, залишити на ніч (1-4 мл кислоти на 1 г проби) ;
- перед розкладанням висушити пробу за температури 200-300°C;
- додати до проби аліфатичні спирти або кремнійорганічні сполуки.

Втрати в результаті взаємодії зі стінками судин

При сухому озоленні і при розкладанні речовин сплавленням виникає небезпека взаємодії деяких компонентів проби з матеріалом тигля. Якщо кінцевий продукт незначно розчиняється у розчиннику, то деяка його кількість, що прилипла до стінок тигля, може бути втрачена. Втрати речовини залежать від температури озолення або сплавлення, матеріалу тигля і складу проби.

Силікати, фосфати та оксиди легко взаємодіють з глазур'ю порцелянових тиглів, тому для роботи з ними краще використовувати посуд з кварцу, який реагує з оксидами тільки за високих температур.

Втрати речовини можуть бути обумовлені неповним розчиненням золи. Відповідно багатьом методикам, золу обробляють кислотою для розчинення одного або більше компонентів і розчин далі аналізують. Часто залишок міцно утримується на стінках посудини внаслідок проникнення речовини в пори поверхні. Сорбції неорганічних катіонів з розчинів можна запобігти додаванням комплексоутворюючих речовин.

Забруднення проби. Холостий дослід.

Забруднення проби може відбуватися погано очищеними реагентом або розчинниками; матеріалом посуду; сполуками, присутніми в повітрі; через використання брудного посуду.

Для виявлення причин забруднення проби і внесення до результатів аналізу поправки проводять холостий дослід. Для цього з чистим порожнім тиглем - холоста проба - проводять всі операції, що і з тиглем з аналізованою пробою, тобто додають такі ж реактиви і в таких же кількостях, піддають такому ж температурному впливу. В отриманому мінералізаті визначають вміст компонентів. Результат холостого дослідження одержують, підставляючи у формули для розрахунку параметри аналізованої проби (маса наважки або об'єм проби, об'єм мінералізату, об'єм аліквоти).

Кислоти, розчини солей і лугів часто дають високий результат холостого досліду. Це пояснюється тим, що ці реагенти (навіть високого ступеня чистоти) застосовують у значно більших кількостях, ніж проба, що аналізується.

Брудний посуд часто є джерелом похибок аналізу. Тиглі можуть містити залишки розчинів від попередніх аналізів. При визначенні мікродомішок слід враховувати можливість десорбції сполук або іонів з поверхні посуду.

1.3 Експериментальна частина

Реактиви: HNO_3 (конц.), перекис водню (30% розчин), концентрована мурашина кислота.

Для аналізу жирів: 10% спиртовий розчину нітрату магнію, HCl (конц.)

1.3.1 Підготовка проб харчових продуктів. Сухе озолення харчових продуктів може призводити до втрат важких металів і арсену через летючість хлоридів. Хлориди ж – звичайні компоненти багатьох продуктів. Вже за $400^\circ C$ спостерігаються втрати хлоридів цинку, кадмію, плюмбуму, меркурію та арсену. Мокре озолення харчових продуктів потребує великих витрат реактивів, а тому зростає небезпека внесення забруднень у пробу.

Способи пробопідготовки харчових продуктів, розглянуті в лабораторній роботі, засновані на поєднанні методу мокрої мінералізації і сухого озолення з добавками. Це дозволяє використовувати переваги двох методів мінералізації і при цьому звести до мінімуму їх недоліки. При цьому зменшується час пробопідготовки за рахунок одночасного використання окислювачів і проведення окислення за високої температури, скорочується число реактивів. Введення добавок в ході мінералізації значно зменшує можливі втрати елементів.

Мокра мінералізація проводиться нітратною кислотою і перекисом водню. Нітратна кислота переводить в розчин мікроелементи у вигляді розчинних у воді нітратів, видаляє хлор-іони у вигляді HCl і $NOCl$. Окислення органічних речовин однією нітратною кислотою відбувається важко. Для прискорення процесу окислення мінералізацію проводять з додаванням перекису водню. Для запобігання спінювання розчину спочатку пробу висушують, потім обробляють концентрованою нітратною кислотою, на наступному етапі мокрої мінералізації – сумішшю нітратної кислоти і перекису водню. Пробу після висушування можна обробити відразу сумішшю нітратної кислоти і перекису водню, але нагрівати краще після припинення реакції окислення речовин, що легко окислюються (витримати за кімнатної температури 30-60 хвилин, можна закрити і залишити на ніч).

Для зручного та ефективного проведення пробопідготовки використовується двокамерна піч ПДП, що програмується (рисунок 1.1). Піч має закриту камеру озолення проб і розміщену на ній напівзакриту камеру – плитку для випарювання проб. Камери озолення і випарювання можуть працювати одночасно і управляються за допомогою програмованого пульта.



Рисунок 1.1 - Двокамерна піч ПДП

Для спрощення пробопідготовки з використанням печі ПДП для кожного методу пробопідготовки необхідно створити програми для камер випарювання і озолення. При установці значень параметрів етапів озолення і випарювання слід керуватися значеннями температур, рекомендованими в методиці аналізу. Коригування встановлених значень слід проводити, виходячи з ефективності процесів озолення і випарювання.

Час і температурний режим пробопідготовки залежать від багатьох факторів: виду продукту, маси проби, температури навколишнього середовища, матеріалу, товщини і форми тигля. Нижче наведено приблизні варіанти програм пробопідготовки для камер випарювання і озолення печі ПДП. У ході аналізу параметри етапів програми для камери випарювання можуть бути змінені. Зменшення часу виконання етапу або примусовий перехід на наступний етап з більш високою температурою проводиться в наступних випадках: не спостерігається навіть слабкого кипіння розчину; досягнута мета етапу – припинено виділення диму, розчин випарений до необхідного об'єму або зола висушена до потрібного стану (сухого або вологого).

Збільшення часу етапу проводиться, якщо мета етапу не досягнута: не припинене виділення диму, розчин не випарувався до необхідного об'єму або зола не висушена до потрібного стану (сухого або вологого). При бурхливому кипінні розчину для запобігання розбризкування необхідно зменшити температуру етапу або, якщо це можливо, примусово перейти на попередній етап з меншою температурою.

1.3.2 Підготовка проб харчових продуктів для визначення цинку, кадмію, плюмбуму та купруму.

Маса наважки для пробопідготовки

Способи пробопідготовки, наведені нижче, були розроблені для подальшого визначення вмісту елементів методом інверсійної вольтамперометрії. Висока чутливість методу дозволяє проводити озолення малих наважок гомогенізованої проби від 0,1 до 5,0 г.

Наважку аналізованої проби беруть у відповідності з даними, наведеними у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Наважка проби при визначенні вмісту Zn, Cd, Pb, Cu

Продукт, що аналізується	Наважка, г
Борошно, борошняні та кондитерські вироби, крупа, зерно, цукерки, овочі, фрукти	1,0 - 1,5
Кава, какао, чай, сублімати, концентрати, БАДи	0,5 - 1,0
М'ясо, риба, продукти їх переробки, молочні продукти	1,0 - 1,5
Напої алкогольні та безалкогольні	5,0
Корми, кормові добавки	0,1 - 0,5

Проведення пробопідготовки

Для проведення пробопідготовки з використанням печі ПДП потрібно дві програми для камери випарювання та одна – для камери озолення. Параметри програм наведені в таблиці 1.3. Схема пробопідготовки харчових продуктів для визначення вмісту Zn, Cd, Pb, Cu наведена в таблиці 1.4.

Таблиця 1.3 - Параметри програм мінералізації харчових продуктів для визначення вмісту Zn, Cd, Pb, Cu

Програма	Етап	Час, хв.	Температура, °С
Програми для камери випарювання			
Програма 1. Висушування проби	1	5	150
	2	10	200
	3	5	250
	4	5	300
Програма 2. Мокра мінералізація проби	1	20	150
	2	20	180
	3	10	200
	4	10	220
	5	5	250
	6	5	350
Програми для камери озолення			
Програма 1. Сухе озолення проби	1	30	450

Провести пробопідготовку, як описано нижче.

1. Стаканчик з пробою встановити в камеру випарювання печі ПДП і запустити програму 1 для камери випарювання. Наважку проби висушити за температурі 150-300°С до припинення виділення диму. Висушування запобігає спінюванню проби при розчиненні.

2. Стаканчик зняти з печі, через 2-3 хвилини додати 2,5-3,0 см³ концентрованої HNO₃. Стаканчик встановити в камеру випарювання печі ПДП, запустити програму 2 для камери випарювання і упарити розчин до третини початкового об'єму. При цьому проба повинна повністю розчинитися. Якщо проба розчинилася частково, стаканчик зняти з печі, через 2-3 хвилини додати 2,5-3,0 см³ концентрованої HNO₃. Пробу встановити в камеру випарювання печі

ПДП і знову запуснути програму 2 для камери випарювання і випарувати знову до третини початкового об'єму. Пробу дещо остудити (витримати 3-4 хвилини за кімнатної температури). Спочатку додати 2-2,5 см³ концентрованої нітратної кислоти, потім по краплях 1-1,5 см³ 30%-ого розчину перекису водню. Запустити програму 2 для камери випарювання. Випарити розчин досуха до припинення виділення диму. Стежити, щоб не відбувалося розбризкування розчину.

3. Стаканчик помістити в камеру озолення, запуснути програму 1 для камери озолення і витримати пробу за температури 450°C 30 хвилин, після чого стаканчик вийняти.

4. Пробу злегка остудити (витримати 5-6 хвилин за кімнатної температури). Спочатку додати 2-2,5 см³ концентрованої HNO₃, потім по краплях 0,5-1,0 см³ 30 %-ого розчину перекису водню. Стаканчик встановити в камеру випарювання печі ПДП і запуснути програму 2 для камери випарювання. Випарити досуха до припинення виділення диму за температури 150-350°C. Не допускати розбризкування проби.

5. Пробу помістити в камеру озолення, запуснути програму 1 для камери озолення (витримати пробу 30 хвилин при температурі 450°C). Стаканчик дістати з печі.

6. Якщо зола чорного кольору або має вугільні включення, повторити операції за пунктами 4, 5. Ці операції повторювати до отримання однорідної золи білого, сірого або рудуватого кольору. Для деяких продуктів доводиться здійснювати повтор до трьох-чотирьох разів.

7. Стаканчик охолодити до кімнатної температури. Перед аналізом золу розчинити в 1,0 см³ концентрованої мурашиної кислоти і 9,0 см³ бідистильованої води, перемішуючи розчин скляною паличкою. Кислоту і воду відміряти з точністю до 0,01 см³. Для аналізу брати аліквоту підготовленої проби.

Таблиця 1.4 - Схема пробопідготовки харчових продуктів при визначенні вмісту Zn, Cd, Pb, Cu

№	Операції	Камера	Про- грама	T, °C	Час, хв
1	Висушування	випарювання	1	150-300	25
2	Окислення 2,5-3,0 см ³ HNO ₃ , розчинення і упарювання до 1/3 об'єму	випарювання	2	150-250	50-60
3	Окислення 2,0-2,5 см ³ HNO ₃ + 1,0-1,5 см ³ H ₂ O ₂	випарювання	2	150-350	60-70
4	Озолення	озолення	1	450	30
5	Окислення 2,0-2,5 см ³ HNO ₃ + 0,5 - 1,0 см ³ H ₂ O ₂	випарювання	2	150-350	60-70
6	Озолення	озолення	1	450	30
7	Повторювати операції 5-6 до отримання однорідної золи білого, сірого або рудуватого кольору				

Можливі втрати і забруднення:

1. Результат аналізу може бути занижений через втрати при пробопідготовці. Втрати можуть бути викликані розбризуванням, спінюванням проби, видаленням летючих форм елементів. Для запобігання втрат необхідно не допускати:

- розбризування проби;
- додавання кислоти в дуже гарячий стаканчик;
- підвищення температури в камері озолення вище 450°C;
- неповного розчинення золи в мінералізаті (воді).

Для пробопідготовки не можна використовувати кварцові стаканчики або порцелянові тиглі з пошкодженою внутрішньою поверхнею.

2. Результат аналізу може бути завищений через внесення в пробу елементів на стадії пробопідготовки. Частіше зустрічається внесення свинцю і міді з нітратної кислоти, цинку – зі стінок брудних стаканчиків або тиглів. Щоб уникнути забруднень проби необхідно користуватися реактивами марки ос.ч. або перегнаними кислотами. Посуд для пробопідготовки повинен бути ретельно вимитий та перевірений на чистоту. Для перевірки на чистоту посуд необхідно ретельно прополоскати водою або фоновим розчином і змив проаналізувати на вміст елементів що визначаються. Для виявлення наявності забруднень проби і з'ясування їх причин необхідно проводити холостий дослід. Результат холостого досвіду віднімається від результату аналізу проби. При цьому результат холостого досвіду повинен бути розрахований на масу наважки аналізованої проби.

1.3.3 Підготовка проб жирів для визначення цинку, кадмію плюмбуму та купрумів.

Для проведення пробопідготовки з використанням печі ПДП буде потрібно три програми для камери випарювання і дві - для камери озолення. Параметри програм наведені в таблиці 1.5.

1 У кварцовий стаканчик (фарфоровий тигель), попередньо перевірений на чистоту, помістити 0,5 г аналізованого жиру або масла, додати 3,0 см³ 10% спиртового розчину магній нітрату.

2. Стаканчик помістити в камеру випарювання і запустити програму 3 для камери випарювання. Наважку проби обвуглити, поступово піднімаючи температуру до 400°C, стежити, щоб не відбувалося розбризування проби. Витримати пробу 30 хвилин за максимальної температури.

3. Стаканчик помістити в камеру озолення печі ПДП та запустити програму 2 для камери озолення. Витримати 30 хвилин за температури 500°C, після чого витягти тигель та охолодити.

4. Додати 2,0-2,5 см³ концентрованої нітратної кислоти та 0,5-1,0 см³ 30 %-ого розчину перекису водню. Стаканчик встановити в камеру випарювання печі ПДП і запустити програму 2. Випарити досуха за температури 150-350°C. Не допускати розбризування проби.

5. Стаканчик помістити в камеру озолення і запустити програму 3 для камери озолення. Витримати пробу 180 хвилин за температури 500°C, після чого стаканчик вийняти.

Таблиця 1.5 – Параметри програм мінералізації жирів для визначення вмісту Zn, Cd, Pb, Cu

Програма	Етап	Час, хв.	T, °C
Програми для камери випарювання			
Програма 3. Обвуглювання проби	1	10	100
	2	10	120
	3	10	150
	4	10	180
	5	10	200
	6	10	220
	7	10	250
	8	10	300
	9	30	400
Програма 2. Мокра мінералізація проби	1	20	150
	2	20	180
	3	10	200
	4	10	220
	5	5	250
	6	5	350
Програма 4. Розчинення золи	1	5	150
	2	10	180
Програми для камери озолення			
Програма 2. Сухе озолення проби	1	30	500
Програма 3. Сухе озолення проби	1	180	500

6. Якщо зола чорного кольору або має вугільні включення, повторити обробку нітратною кислотою (1,0-1,5 см³) з додаванням 0,5 см³ 30%-ого розчину перекису водню. Стаканчик помістити в камеру випарювання і запустити програму 2 для камери випарювання. Випарити розчин досуха до припинення виділення диму. Помістити стаканчик в камеру озолення і запустити програму 3 для камери озолення. Перервати програму 3 через 60-90 хвилин.

7. Операції за пунктом 6 повторювати до отримання однорідної золи білого, сірого або рудуватого кольору.

8. Стаканчик охолодити до кімнатної температури. Перед аналізом золу розчинити в 1,0 см³ концентрованої хлоридної кислоти для переходу сполук елементів у розчинні у воді хлориди. Помістити стаканчики в камеру випарювання. Запустити програму 4 для камери випарювання. Випарити розчин до вологого осаду за температури 150 - 180°C.

9. Осад розчинити в 10 см³ бідистильованої води (мінералізат), перемішуючи розчин скляною паличкою. Воду відміряти з точністю до 0,01 см³.

10 Виміряти індикаторним папером рН отриманого мінералізату: значення рН повинно бути не менше 3. Інакше повторити процедуру випарювання і розчинення осаду в 10 см³ бідистильованої води. Для аналізу береться вся підготовлена проба.

Таблиця 1.6 - Схема пробопідготовки жирів для визначення вмісту Zn, Cd, Pb, Cu

№	Операції	Камера	Про- грама	T, °C	Час, хв.
1	обвуглювання з 3,0 см ³	випарювання	3	100-400	110
2	озолення	озолення	2	500	30
3	окислення 2,0-2,5 см ³ HNO ₃ + 0,5-1,0 см ³ H ₂ O ₂	випарювання	2	150-350	70
4	озолення	озолення	3	500	180
5	повтор операцій 3,4 до отримання однорідної золи білого, сірого або				
6	розчинення в 1 см ³ HCl	випарювання	4	150-180	15

Можливі втрати і забруднення:

Результат аналізу може бути неточним через втрати або внесення елементів, що визначаються при пробопідготовці. Основні втрати можуть бути викликані розбризуванням розчину проби і розпиленням золи при вийманні тигля з печі.

Внесення цинку, кадмію, плюмбуму або купруму найбільш ймовірно з розчину магнію нітрату. Не завжди є можливість знайти чистий реактив. Для врахування можливого забруднення проби необхідно проводити холостий дослід. Результат аналізу холостого дослідження віднімається з результату аналізу проби.

1.3.4 Підготовка проб харчових продуктів для визначення арсену.

Арсен у харчових продуктах може бути присутнім у вигляді летючих арсенорганічних сполук або у вигляді AsCl₃ (леткий вже за 180°C). Навіть при проведенні сухого озолення з добавками спостерігаються втрати арсену. Це робить пробопідготовку харчових продуктів при визначенні арсену досить складною і вимагає особливої уваги.

Для запобігання втрат арсену та видалення хлор-іонів розчинення наважки проби проводять при нагріванні з сумішшю нітратної кислоти і перекису водню в присутності магнію нітрату. При цьому всі форми арсену окислюються до As(5+). Магнію нітрат не тільки прискорює окислення, але і зменшує спінювання розчину проби, а також значно збільшує об'єм одержуваного зольного залишку. Концентрація арсену в золі стає менше,

внаслідок цього зменшується можливість його контакту зі стінками тигля і зменшуються можливі втрати за рахунок випаровування.

Щоб зменшити спінювання при розчиненні, спочатку пробу обробляють нітратною кислотою і магнію нітратом, після чого розчин упарюють до третини початкового об'єму (1,5-2,5 см³) і обробляють сумішшю нітратної кислоти і перекису водню. Для деяких продуктів цього буває недостатньо щоб запобігти сильного спінювання (борошно, чай, какао, спеції та ін.) Наважку проб таких продуктів необхідно залити нітратною кислотою і нітратом магнію і залишити за кімнатної температури не менше ніж на півгодини. Можна накрити суміш кришечкою і залишити на ніч. Початкову температуру розкладання проби на плитці краще встановлювати трохи вище температури кипіння нітратної кислоти, приблизно 140-150°C, тоді нітрогену оксиди, що виділяються не дадуть піні високо підніматися.

Розкласти продукти, що сильно піняться при розчиненні краще в тиглях, які розширюються зверху. Для повного і більш швидкого спалювання органічних речовин після упарювання розчину осад поміщають в муфельну піч і прожарюють за 500°C. Далі поєднують процес мокрої мінералізації і сухого озолення. Таке поєднання призводить до прискорення розкладання органічної матриці. Для переходу As (5+) в електрохімічноактивну форму As(3+) неорганічний осад обробляють відновником (сульфатнокислим гідразином) в концентрованій сульфатній кислоті за нагрівання, після чого надлишок відновника та сульфатної кислоти видаляють короткочасним нагріванням в муфельній печі.

Маса наважки для пробопідготовки.

Наважку аналізованої проби беруть відповідно таблиці 1.7.

Таблиця 1.7 - Наважка проби при визначенні вмісту As

Продукт, що аналізується	Наважка, г
Борошно, борошняні та кондитерські вироби, крупа, зерно, цукерки, овочі, фрукти	0,8 - 1,2
Кава, какао, чай, сублімати, концентрати, БАДи	0,3 - 0,7
М'ясо, риба, продукти їх переробки	1,0 - 1,5
Напої алкогольні та безалкогольні	1,0- 2,0
Молоко та молочні продукти	1,5 - 1,0

Проведення пробопідготовки:

Для проведення пробопідготовки з використанням печі ПДП буде потрібно три програми для камери випарювання і дві – для камери озолення. Параметри програм наведені в таблиці 1.8. Схема пробопідготовки харчових продуктів при визначенні вмісту арсену наведена в таблиці 1.9.

1. Наважку проби помістити у чистий кварцовий або порцеляновий тигель об'ємом не менше 20 см³, додати 0,5 см³ розчину магній нітрату концентрації 0,2 моль/дм³ та 4,0 см³ концентрованої нітратної кислоти. Якщо аналізуються спиртні напої до проби додають 1-2 см³ бідистильованої води.

Якщо є можливість - закрити кришкою та залишити стаканчик на ніч, якщо не має – дати постояти не менше 30 хвилин за кімнатної температури. Стаканчик встановити до камери випарювання та запустити програму 5 для камери випарювання. Упарити розчин до треті об'єму за температури 150-160°C.

Якщо проба повністю не розчинилася, стаканчик зняти з печі та через 2-4 хв. додати 2,5-3,0 см³ концентрованої нітратної кислоти. Стаканчик встановити в камеру випарювання та запустити програму 5. Упарити розчин до треті об'єму за температури 150-160°C.

Таблиця 1.8 - Параметри програм мінералізації харчових продуктів для визначення вмісту As

Програма	Етап	Час, хв.	T, °C
Програми для камери випарювання			
Програма 5. Окислення As (3+) до As (5+)	1	20	150
	2	20	160
Програма 6. Мокра мінералізація	1	5	90
	2	5	120
	3	5	150
	4	5	160
	5	40	180
	6	10	200
	7	5	250
	8	5	300
	9	5	350
Програма 7. Відновлення As(3+) до As (5+)	1	20	220
	2	60	280
Програми для камери озолення			
Програма 4. Сухе озолення проби	1	10	500
Програма 5. Додавання H ₂ SO ₄	1	20	280

2. Стаканчик зняти з печі, через 2-4 хв. додати 3 см³ концентрованої нітратної кислоти та по краплях 1,0 – 1,5 см³ 30%-ого розчину перекису водню. Стаканчик встановити в камеру випарювання печі ПДП і запустити програму 6. Випарити досуха за температури 90 - 350°C до припинення виділення диму.

3. Запустити програму 4 для камери озолення. Коли камера розігріється до 500°C, програму вимкнути, встановити в камеру озолення стаканчик і знову запустити програму 4 для камери озолення. Витримати стаканчик 10 хвилин за 500°C.

4 Якщо після першого прожарювання в осаді будуть присутні частинки чорного кольору, операції за пунктами 2 і 3 повторити. Ці операції повторювати до отримання золи білого, сірого або рудого кольору.

5. До дещо охолодженого білого осаду додати 0,2 см³ концентрованої сульфатної кислоти і 0,2 см³ насиченого розчину сульфатнокислого гідразину. Отриманим розчином промити стінки стаканчика. Стаканчик встановити в камеру випарювання і запустити програму 7 для камери випарювання. Розчин упарити до припинення виділення диму за температури 220-280°C.

6. Запустити програму 5 для камери озолення. Коли камера розігріється до 280°C, програму вимкнути, встановити в камеру озолення стаканчик і знову запустити програму 5 для камери озолення. Витримати стаканчик 20 хвилин за 280°C.

7. Перед проведенням аналізу до золи додати 2,0 см³ розчину трилону Б концентрації 0,01 моль/дм³, омиваючи стінки стакану. Ретельно перемішати скляною паличкою до повного розчинення осаду. Дати розчину відстоятися 5-10 хвилин. Для аналізу використовувати аліквоту розчину.

Таблиця 1.9 - Схема пробопідготовки харчових продуктів при визначенні вмісту As

№	Операції	Камера	Про- грама	Т, °С	Час, хв.
1	Розчинення проби та окислення As(3+) до As(5+) в 4,0 см ³ HNO ₃ та 0,5 см ³ Mg(NO ₃) ₂	випарювання	5	150-160	30-40
2	Окислення 3,0 см ³ HNO ₃ + 1,0 - 1,5 см ³ H ₂ O ₂	випарювання	6	90-350	85
3	Озолення	озолення	4	500	10
4	Повтор операцій 2-3 до отримання попелу білого, сірого чи рудого кольору				
5	Відновлення As(5+) до As(3+)	випарювання	7	220-280	80
6	Додавання H ₂ SO ₄	озолення	5	280	20

1.3.5 Підготовка проб жирових продуктів, маргаринів, олій та БАДів для визначення арсену.

Для проведення пробопідготовки з використанням печі ПДП буде потрібно три програми для камери випарювання і дві – для камери озолення. Параметри програм наведені в таблиці 1.10. Схема пробопідготовки жирів для визначення вмісту As наведена в таблиці 1.11.

1. У кварцовий стаканчик (фарфоровий тигель), попередньо перевірений на чистоту, помістити 0,5 г аналізованого жиру або масла, додати 3,0 см³ 10 % спиртового розчину нітрату магнію.

2. Стаканчик встановити в камеру випарювання і запустити програму 3 для камери випарювання. Наважку проби обвуглити, поступово піднімаючи

температуру від 100°C до 400°C, не допускаючи розбризування. Витримати за максимальної температури 30 хвилин.

3. Стаканчик помістити в камеру озолення печі ПДП і запустити програму 6 для камери озолення. Витримати 10 хвилин за температури 300°C, після чого стаканчик вийняти і остудити.

4. Додати 2,0-2,5 см³ концентрованої нітратної кислоти і 0,5 - 1,0 см³ 30%-ого розчину перекису водню. Встановити стаканчик в камеру випарювання і запустити програму 2. Випарувати розчин за температури 150-350°C, не допускаючи розбризування проби.

Таблиця 1.10 - Параметри програм мінералізації жирів і масел для визначення вмісту As

Програма	Етап	Час, хв.	T, °C
Програми для камери випарювання			
Програма 3. Обвуглювання проби	1	10	100
	2	10	120
	3	10	150
	4	10	180
	5	10	200
	6	10	220
	7	10	250
	8	10	300
	9	30	400
Програма 2. Мокра мінералізація проби	1	20	150
	2	20	180
	3	10	200
	4	10	220
	5	5	250
	6	5	350
Програма 7. Відновлення As(3 +) до As(5+)	1	20	220
	2	60	280
Програми для камери озолення			
Програма 3. Суше озолення проби	1	180	500
Програма 5. Додавання H ₂ S ₀₄	1	20	280
Програма 6. Суше озолення проби	1	10	300

5. Запустити програму 3 для камери озолення. Коли камера розігріється до 500°C, програму вимкнути, встановити в камеру озолення стаканчик і знову

запустити програму 3 для камери озолення. Витримати 180 хвилин за температури 500°C, після чого стаканчик вийняти.

6. Якщо зола чорного кольору або має вугільні включення, повторити обробку нітратною кислотою (1,0-1,5 см³) з додаванням 0,5 см³ 30%-ого розчину перекису водню. Стаканчик помістити в камеру випарювання і запустити програму 2 для камери випарювання. Випарити досуха до припинення виділення диму. Запустити програму 3 для камери озолення. Коли камера розігріється до 500°C, програму вимкнути, встановити в камеру озолення стаканчик і знову запустити програму 3 для камери озолення. Перервати програму 3 через 60-90 хвилин. Стаканчик вийняти з печі і охолодити.

7. Операції за пунктом 6 повторювати до отримання однорідної золи білого, сірого або рудуватого кольору.

8. До дещо охолодженого білого осаду додати 0,2 см³ концентрованої сульфатної кислоти і 0,2 см³ насиченого розчину сульфатнокислого гідразину. Отриманим розчином омий стінки стаканчика. Стаканчик встановити в камеру випарювання і запустити програму 7 для камери випарювання. Розчин упарити насуху до припинення виділення диму за температури 220-280°C.

9. Запустити програму 5 для камери озолення. Коли камера розігріється до 280°C, програму вимкнути, встановити в камеру озолення стаканчик і знову запустити програму 5 для камери озолення. Витримати стаканчик 20 хвилин за 280°C. Вийняти стаканчик з печі.

10. Перед проведенням аналізу до золи додати 2,0 см³ розчину трилону Б концентрації 0,01 моль/дм³, омиваючи стінки стаканчика. Ретельно перемішати скляною паличкою до повного розчинення осаду. Дати розчину відстоятися 5-10 хвилин. Для аналізу використовувати аліквоту розчину.

Можливі втрати і забруднення:

1. У ході пробопідготовки можливі втрати арсену. Втрати найбільш вірогідні при розчиненні проби та переході As(3+) в As(5+). Втрати можуть бути викликані розбризкуванням, спінюванням проби, видаленням летючих форм арсену. Для запобігання втрат необхідно:

- ретельно виконувати процедуру пробопідготовки;
- не допускати розбризкування розчину проби;
- не додавати кислоту в сильно гарячий стаканчик;
- спочатку додавати нітратну кислоту, потім - по краплях перекис водню;
- стаканчики ставити в розігріту до потрібної температури (але вимкнену!) камеру озолення;
- не відкривати камеру озолення в ході виконання програми.

Для пробопідготовки не можна використовувати старі кварцові або порцелянові тиглі з сильно пошкодженою внутрішньою поверхнею.

2. У ході пробопідготовки можливі забруднення проби міддю, цинком, залізом, які заважають вольтамперометричному визначенню миш'яку. Необхідно використовувати нітратну кислоту, перевірену на чистоту; проводити пробопідготовку слід в ретельно вимитій посуді (цинк і мідь можуть залишатися на стінках тиглів від попередніх проб).

Таблиця 1.11 - Схема пробопідготовки жирів при визначенні вмісту As

№	Операції	Камера	Про- грама	Т, °С	Час, хв.
1	обвуглювання з 3,0 см ³ Mg(NO ₃) ₂	випарювання	3	100-400	110
2	озолення	озолення	6	300	10
3	окислення As (3+) до As (5+) 2,0-2,5 см ³ HNO ₃ + 1,0-1,5 см ³ H ₂ O ₂	випарювання	2	150-350	70
4	озолення	озолення	3	500	180
5	окислення 1,0-1,5 см ³ HNO ₃ + 0,5 см ³ H ₂ O ₂	випарювання	2	150-350	70
6	озолення	озолення	3	500	60-90
7	повтор операцій 5-6 до отримання золи білого, сірого або рудуватого кольору				
8	відновлення As (3+) до As (5+)	випарювання	7	220-280	80
9	додавання H ₂ SO ₄	озолення	5	280	20

В звіті про виконання лабораторної роботи повинні бути вказані всі етапи пробопідготовки для харчового продукту, отриманого за індивідуальним завданням.

1.4 Висновок. У висновку обґрунтувати вибір способу пробопідготовки отриманого для аналізу харчового продукту.

Контрольні питання

1. Назвіть методи пробопідготовки харчових продуктів.
2. Обґрунтуйте важливість етапу пробопідготовки харчових продуктів при визначенні токсичних елементів.
3. Вкажіть переваги та недоліки різних методів пробопідготовки харчових продуктів.
4. Що таке мінералізація харчових продуктів?
5. Опишіть особливості проведення сухої мінералізації.
6. Які реактиви використовують при проведенні мокрої мінералізації харчових продуктів?
7. Вкажіть основні причини можливих втрат і забруднення при проведенні пробопідготовки.
8. Назвіть можливі шляхи зменшення можливих втрат і забруднення при проведенні пробопідготовки.
9. В чому полягає пробопідготовка харчових продуктів до визначення важких металів методом інверсійної вольтамперометрії?
10. Перелічіть етапи пробопідготовки харчових продуктів до визначення важких металів методом інверсійної вольтамперометрії.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Визначення вмісту важких металів у питній воді та продуктах харчування

2.1 Мета роботи: визначити масові концентрації Цинку, Кадмію, Плюмбуму й Купруму у питній воді та продуктах харчування методом інверсійної вольтамперометрії на аналізаторах типу ТА.

2.2 Короткі теоретичні відомості

Серед продуктів харчування, що споживає населення України, є такі, що можуть містити у надлишку солі важких металів (Cu, Zn, Pb, Sn, Fe, Hg, Cd). Саме ці речовини становлять реальну загрозу для здоров'я, життя людей, негативно впливають на стан довкілля.

Основними джерелами забруднення харчових продуктів вказаними речовинами є:

- сама вихідна сировина, яка не відповідає необхідним вимогам щодо вмісту в ній хімічних елементів;
- технологічні процеси, що відбуваються під час переробки вихідної сировини;
- обладнання, тара, пакувальні матеріали в яких виробляються, зберігаються, перевозяться продукти харчування, внаслідок міграції отруйних речовин;
- екологічні чинники (забруднення ґрунтів, води, повітря, радіація).

Навіть невеликий вміст важких металів часто спричиняє зміну звичайного кольору харчових продуктів за рахунок комплексоутворення між іонами металів і рослинними пігментами, що є в складі їжі. Так, вишні чорніють від контакту з мідним посудом, теж саме спостерігається, якщо яблучний сік зберігати в залізній тарі; надмірна кількість алюмінію або олова спричиняє потемніння продуктів.

Одним із основних джерел забруднення харчових продуктів є сама вихідна сировина, яка не відповідає вимогам вмісту в ній хімічних елементів.

Підвищений вміст шкідливих елементів у рослинах і організмах тварин може сприяти їх переходу до складу харчових продуктів. Так, Кадмій відкладається у зернах рису внаслідок використання для зрошення промислових стічних вод електролітичних виробництв. Зерна пшениці, подібно до рису, акумулюють Цинк і Плюмбум, тому за недотримання певних вимог борошно може бути забруднене цими металами.

Планктон і риба легко поглинають з морської води Арсен, Меркурій, Плюмбум, Кадмій і при необережному використанні є джерелом забруднення харчових продуктів.

В Україні небезпека забруднення води існує поблизу міст, де розвинуті хімічна, електрохімічна, металургійна, радіотехнічна, промисловість. Це - Черкаси, Кременчук, Дніпропетровськ, Запоріжжя, Кривий Ріг, Одеса, Севастополь, Хмельницький, Вінниця та ін.

Обсяг відходів життєдіяльності людини з кожним роком зростає. Велика частина відходів, що не потрапила у котловани, утворені внаслідок добування будівельних матеріалів, переробляється на міській компост (ґрунтові добрива).

А таке «економічне виробництво» приховує в собі небезпеку забруднення ґрунтів, насамперед Купрумом, Ферумом, Манганом, і, особливо небезпечним: Цинком, Плюмбумом і Меркурієм. Вміст Zn в стічному мулі може бути в 250 разів більший, а Cu - в 60 разів більший, ніж у природних ґрунтах.

Сільськогосподарські хімікати - фунгіциди, інсектициди, гербіциди - містять у своєму складі Купрум, Арсен, Плюмбум, Меркурій. Їх використовують для обробки овочів і фруктів, звідки вони потрапляють до їжі, напоїв, а після вживання - до організму людини.

Підвищений вміст Арсену у м'ясі тварин може спричинити препарат ортоарсенатної кислоти, який використовують як стимулятор приросту маси тварин.

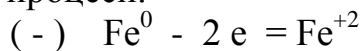
Вихідна харчова сировина потребує технологічної обробки. Якщо процеси миття і чищення відбуваються неякісно, або сировина контактує з металами протягом значного часу - забруднення солями важких металів однозначне.

До готового продукту метали можуть переходити з тари, якщо в хімічному відношенні вона нестійка до того продукту, який у ній зберігається. Таким чином, як продукт, так і тара може бути джерелом хімічного забруднення.

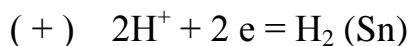
Відомий випадок отруєння дітей дитячого садка домашнім сиром, який зберігався в оцинкованому відрі (Закарпаття, 2001 р). Сироватка сиру з великим вмістом молочної кислоти прореагувала з цинком, внаслідок чого утворилася токсична сполука цинку, що призвела до нещасного випадку.

Металевий посуд, покритий яскраво-жовтими або червоними емалями, може бути джерелом появи в продуктах свинцю та кадмію. Ці речовини можуть також потрапити в харчові продукти з візерунків скляного посуду, поліетиленових обгортки і етикеток.

Солі важких металів можуть потрапити до упаковки в якій зберігають готові продукти. Консервні банки, виготовлені із залізної жерсті і луджені оловом, широко використовують для зберігання м'ясних, рибних, молочних продуктів. Надійність щодо відсутності забруднення може бути гарантована в цьому випадку лише тоді, коли продукти містять малі кількості органічних кислот, нітратів, окисників та відновників, а температура зберігання досить низька. Захисником стінок металевих банок від дії агресивних домішок їжі є харчовий лак, хоча і він сам може бути джерелом потрапляння плюмбуму. Якщо захисне покриття порушене (удар, подряпина), два метали тари - ферум і станум - вступають в контакт з харчовим продуктом. У кислому середовищі одночасно йдуть процеси:



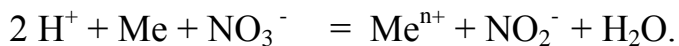
анод



катод

тобто ферум, як більш активний метал, розчиняється і переходить у розчин, а на олов'яному покритті виділяється водень, що зумовлено значенням стандартних електродних потенціалів.

Токсичність металів у харчових продуктах зростає, якщо в їжі містяться нітрати. Тоді можлива реакція відновлення нітратів до нітритів:



Нітрит-іон легко відновлюється до аміної форми, яка є причиною онкологічних захворювань.

Велика кількість речовин (ліки, харчові добавки, продукти забруднення довкілля, хімічної обробки рослин тощо) потрапляють до організму людини. Дія цих речовин впливає не тільки на конкретний організм, а й передається спадково. Сучасні дослідження вказують на те, що навіть незначні зміни концентрації металів, властивих організму людини (біометалів), і тим більше металів, що не властиві організму, призводять до важких захворювань.

Сучасна медицина досліджує взаємозв'язок між вмістом металів в організмі і виникненні різних захворювань. Доведено, що особливо організм людини реагує на зміни концентрації мікроелементів, тобто елементів, що містяться в організмі в концентрації близько 10 г на 70 кг маси тіла. До таких елементів відносять: Купрум, Цинк, Манган, Плюмбум, Кадмій, Ферум, Кобальт, Станум, Арсен, Нікель, Молібден.

Так, на ранній стадії хвороб печінки й селезінки різко змінюється концентрація цинку у крові. У певних видах ракових пухлин вміст Купруму, Мангану, Цинку значно вищий, ніж у здорових тканинах. Порушення нормальних концентрацій мікроелементів в організмі спричиняється також стресовими станами, вагітністю та хірургічними операціями. Збіднення організму на мікроелементи настає і при неповноцінному харчуванні: при вживанні білого хліба замість чорного, при виключенні з раціону харчування овочів і фруктів. Нерідко вміст мікроелементів у продуктах харчування істотно змінюється при термічній і хімічній обробці їжі, а також, коли продукти зберігаються в металевих та синтетичних упаковках, які вилучають з продуктів харчування одні мікроелементи, а забруднюють їх іншими за рахунок хімічного зв'язування та вимивання.

Небезпечним металом, що викликає хронічне отруєння людини є свинець. Якщо в організм потрапляє близько 2-4 мг цієї речовини з їжею, можна говорити про свинцеве отруєння. При хронічному отруєнні Плюмбумом самопочуття людини тривалий час залишається задовільним. Потім з'являється загальна слабкість, головний біль, запаморочення, тремор кінцівок, втрата апетиту, зниження маси тіла, втрата сил. На пізніх стадіях на яснах виявляють блакитно-сіру «свинцеву кайму», яка виникає під впливом PbSO_3 . Виникає гостра анемія.

Солі Купруму і Цинку викликають гострі отруєння у разі неправильного використання мідного і оцинкованого посуду, а також при надмірному вмісті солей даних металів у харчових продуктах. Отруєння настає через 2-3 години після прийняття їжі. При значних концентраціях іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} через кілька хвилин у потерпілих починається блювання, з'являється гострий біль в животі, пронос. Відчувається металічний присмак в роті. Одужання настає при своєчасній медичній допомозі протягом доби в результаті видалення солей цинку і міді внаслідок блювання та з каловими масами.

Контроль за вмістом солей важких металів у харчових продуктах є важливим елементом забезпечення гарантованої якості харчових продуктів. У всіх економічно розвинутих країнах, в тому числі в Україні, контроль

здійснюється в двох напрямках: 1) контроль виробника за якістю своєї продукції; 2) державний нагляд з якості харчових продуктів.

Таблиця 2.1 – Вплив токсичних речовин на організм людини

Елемент	Вплив на здоров'я людини
Плюмбум	Ураження центральної нервової системи, печінки, нирок, статевих органів
Купрум	Пневмонія, гепатити
Арсен	Рак легенів та шкіри, ураження шлунково-кишкового тракту, периферичні неврити, перфорація перегородки носа
Меркурій	Інтоксикація, параліч, неповноцінність новонароджених
Молібден	Порушення центральної нервової системи, подагра
Кадмій	Хвороба нирок, анемія, остеопороз (ламкість кісток), гіпертонія, мутагенна та канцерогенна дія
Нікель	Бронхіальний рак, дерматити, інтоксикація.

2.3 Експериментальна частина

Методика заснована на проведенні інверсійно-вольтамперометричного (ІВ) аналізу водного розчину проби після попередньої пробопідготовки.

Метод ІВ-аналізу ґрунтується на здатності елементів осаджених на ртутно-плівковому електроді, електрохімічно розчинятися при певному потенціалі, характерному для кожного елемента.

Реєстрований максимальний анодний струм елемента лінійно залежить від концентрації елемента.

Процес електроосадження на ртутному електроді проходить при заданому негативному потенціалі електролізу, протягом заданого часу електролізу.

Процес електророзчинення елементів з поверхні електрода і реєстрація аналітичних сигналів на вольтамперограмі проводиться при лінійно змінному потенціалі від 1,2 до +0,05 В відносно хлорсрібного або каломельного електрода при заданій чутливості.

Потенціали максимумів реєстрованих анодних піків (аналітичних сигналів) Zn, Cd, Pb, Cu на фоні соляної або мурашиної кислот відповідно дорівнюють $(-0,9 \pm 0,1)$ В; $(-0,6 \pm 0,1)$ В; $(-0,4 \pm 0,1)$ В; $(-0,05 \pm 0,10)$ В.

Масові концентрації елементів в пробі визначаються методом добавок атестованих сумішей (АС) елементів. Загальна схема аналізу методом ІВ складається з наступних етапів:

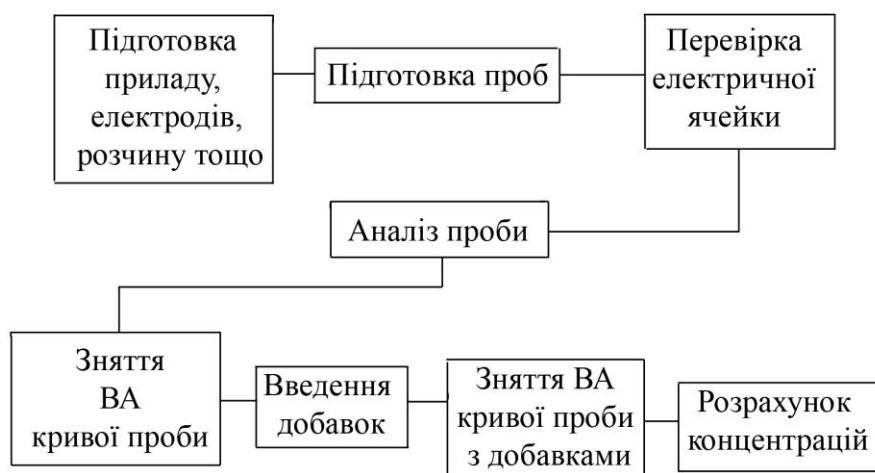


Рисунок 2.1 - Схема аналізу методом ІВ

Аналіз проводиться з використанням програмного забезпечення TA-lab (рисунок 2.2) та сучасного комп'ютеру з відповідним програмним забезпеченням аналізатора.

Аналіз за даною методикою може проводити хімік-аналітик, що володіє технікою ІВ-методу і вивчив інструкцію.

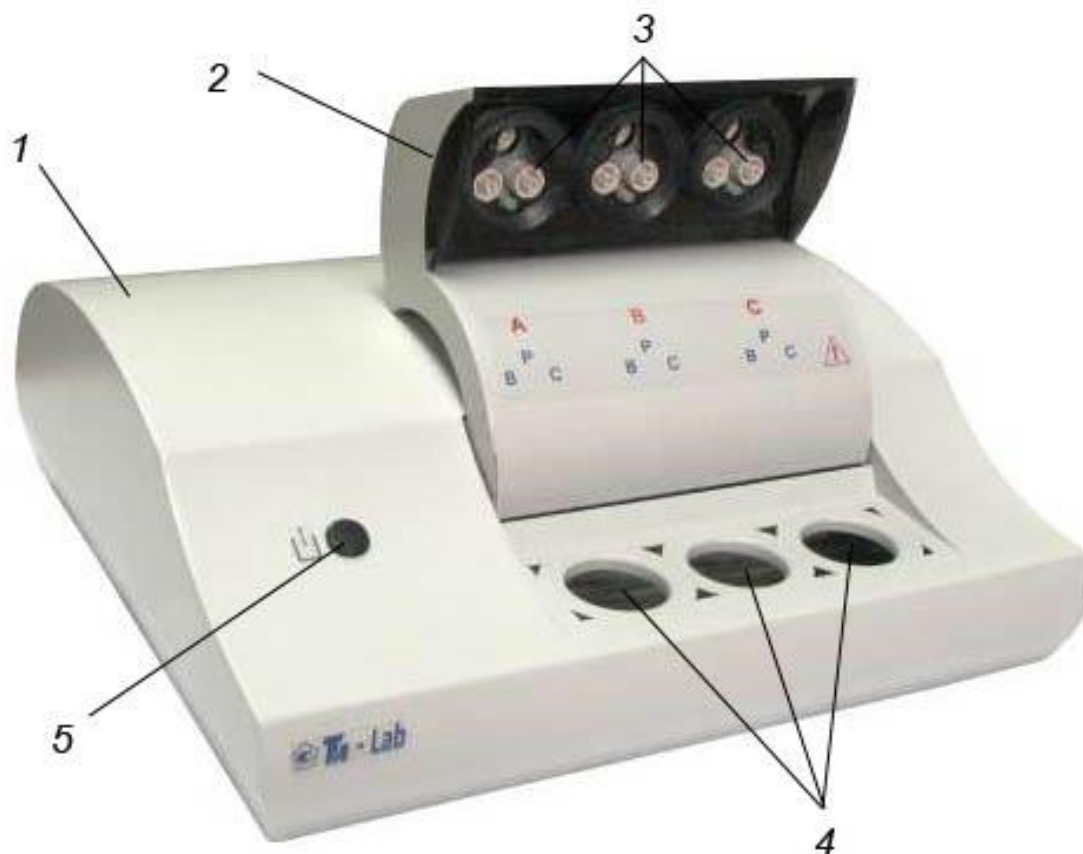
Аналізатор призначений для вимірювання масової концентрації елементів, аніонів та катіонів в питній, природній, стічній воді, ґрунті, продуктах харчування, харчовій сировині, біологічних об'єктах та інших матеріалах.

Електрична комірка має два електроди: індикаторний електрод (ртутно-плівковий на срібній підкладці) і електрод порівняння (хлорсрібний з опором не більш 3,0 кОм).

Підготовка до виконання вимірювання:

Проби готують до аналізу шляхом «мокрої» мінералізації (лабораторна робота № 1).

Управління режимами роботи аналізатора, введення параметрів, підготовка електрохімічних комірок до вимірів і проведення вимірювань здійснюється програмним способом за допомогою ПК відповідно до поточних (завантажених) параметрів вимірювань.



- 1 - корпус; 2 - підйомний кронштейн;
- 3 - комірки для кріплення електродів;
- 4 - комірки для установки стаканчиків з аналізованим розчином;
- 5 - кнопка управління підйомом кронштейна.

Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд аналізатора TA-lab

2.3.1 Настроювання програми.

Перед початком вимірів настроїти програму на вимірювання концентрацій елементів. При першому відкритті програми відразу відкривається вікно вибору параметрів вимірів з назвами методик аналізу.

Якщо програма була відкрита раніше, виконати команду «Параметри вимірів/Завантажити», вибрати з каталогу необхідну методику: «Визначення Cd, Pb у воді», «Визначення Cu у воді» або «Визначення Zn у воді» тощо.

Виконати команду «ОК». За допомогою команди «Параметри вимірювань/Поточні» можна переглянути сторінки з параметрами вимірів поточної методики.

Після перегляду сторінок обраної методики виконати команду «ОК». Якщо дані методики відсутні в каталозі, їх необхідно створити й зберегти.

Для створення виконати команду «Параметри вимірів/Завантажити», вибрати з каталогу будь-яку методику, виконати команду «ОК». За допомогою команди «Параметри вимірів/Поточні» відкрити параметри вимірів обраної методики.

За допомогою команди «Параметри вимірів/Зберегти як» зберегти параметри вимірів створеної методики, указавши в назві файлу назву методики, що зберігається. Виконати команду «Зберегти».

2.3.2 Підготовка електродів.

Підготовка хлорсрібного електрода. Хлорсрібний електрод (ХСЕ) застосовують як електрод порівняння і як допоміжний електрод.

Хлорсрібний електрод має вигляд спіралі зі срібного дроту, вкритого AgCl , розміщений в корпусі із напівпроникною пробкою, який заповнений одномолярним розчином KCl . Кінець срібного дроту має струмовивідний контакт для підключення до аналізатора.

Перед роботою зняти захисний ковпачок, срібну спіраль викрутити проти годинникової стрілки з корпусу електрода. Корпус заповнити за допомогою шприца одномолярним розчином хлориду калію (при заповненні голку шприца опускати до дна корпусу), закрутити за годинниковою стрілкою срібну спіраль у корпус. Електрод треба заповнювати новим розчином KCl не рідше одного разу на тиждень.

ХСЕ, який використовується для амальгамування робочого електрода, перезаповнювати розчином калію хлориду щоразу перед використанням.

Заповнений калію хлоридом ХСЕ зберігати в бідистильованій воді (без захисного ковпачка або в ньому), незаповнений - на повітрі (у захисному ковпачку).

УВАГА! Електроди порівняння й допоміжні електроди не плутати! Для зручності використання електрода порівняння (П) або допоміжні електроди (Д) можна позначити (наприклад, штрихом або маркером).

Підготовка робочого амальгамного електрода (АмЕ)

Амальгамний електрод - полімерний стрижень із запресованим срібним дротом діаметром 1,1 мм, довжиною 7-8 мм.

При використанні в якості робочого амальгамного електрода необхідно нанести на поверхню електрода тонку плівку ртуті для утворення рідкої амальгами срібла. Перед цим зняти захисний ковпачок, робочу поверхню електрода опустити на одну-дві секунди в концентровану азотну кислоту (робоча поверхня електрода стане матовою). Добре промити електрод бідистильованою водою й заамальгамувати «механічним» або «електрохімічним» способом.

Обробку електрода азотною кислотою проводити:

- а) при первинному амальгамуванні електрода;
- б) у випадку негативних результатів перевірки роботи електрода;
- в) при амальгамуванні електрода, що не використовувався більш двох тижнів;
- г) при розчиненні плівки амальгами срібла з поверхні АмЕ.

Механічний спосіб амальгамування електрода.

Опустити частину робочої поверхні електрода (1-2 мм) у металеву ртуть. Потім ртуть на електроді розтерти фільтрувальним папером для рівномірного її розподілу по всій поверхні. У тому випадку, якщо на кінці робочої поверхні «звисає» надлишкова кількість ртуті у вигляді краплі, її необхідно закрити

мокрим фільтрувальним папером або іншим незаамальгованим робочим електродом і повторно розтерти ртуть на електроді фільтрувальним папером. Електрод промити бідистильованою водою.

АМЕ із плівкою амальгами срібла (робоча поверхня електрода має металевий блиск) зберігати в бідистильованій воді (без захисного ковпачка або в ньому). АМЕ без плівки амальгами срібла (робоча поверхня електрода матова) зберігати на повітрі (у захисному ковпачку).

Процедуру амальгамування робочої поверхні електрода повторювати з появою незаамальгованих (матових) ділянок на поверхні електрода. Перед роботою (у наступні дні) робочу поверхню амальгамного електрода протирати фільтрувальним папером.

Електрохімічний спосіб амальгамування електрода.

За допомогою команди «Параметри вимірів/Завантажити» вибрати з каталогу методик «Визначення ВМ у воді». Виконати команду «ОК». Підняти кришку аналізатора. Підготовлений хлорсрібний (П) і амальгамний робочий (Р) електроди за допомогою електродних ковпачків закрутити за годинниковою стрілкою до упору у відповідні гнізда комірки «А».

Стаканчик з 9-11 мл бідистильованої води встановити у комірку «А». Закрити кришку аналізатора. Натиснути кнопку «Відмивання», через 3-5 секунд повторно натиснути кнопку «Відмивання». Підняти кришку аналізатора. Стаканчик з бідистильованою водою замінити на бюкс із насиченим розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (7-8 мл). Виконати команду «Підготовка». В таблиці, що з'явилася на екрані повинна бути вибрана комірка «А»; виділений пункт «Струм»; встановлене значення струму 1,5 мА; встановлений час 240 секунд; значення вібрації 0. Закрити кришку аналізатора.

Виконати команду «Почати підготовку». При цьому у вікні поточного стану процесу підготовки з'явиться поточне значення струму і час підготовки, що залишився. Після закінчення процесу (з'явиться напис «Підготовка закінчена успішно») виконати команду «Закрити». Підняти кришку аналізатора.

Бюкс із розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ замінити на стаканчик з 9-11 мл бідистильованої води. Закрити кришку аналізатора. Натиснути кнопку «Відмивання», через 3-5 секунд повторно натиснути кнопку «Відмивання». Підняти кришку аналізатора.

Підготовлений до роботи амальгамний (Р) електрод за допомогою електродного ковпачка викрутити проти годинникової стрілки з відповідного гнізда аналізатора й протерти робочу поверхню фільтрувальним папером.

АМЕ із плівкою амальгами срібла (робоча поверхня електрода має металевий блиск) зберігати в бідистильованій воді (без захисного ковпачка або в ньому). АМЕ без плівки амальгами срібла (робоча поверхня електрода матова) зберігати на повітрі (у захисному ковпачку).

При необхідності повторити операції амальгамування для другого й третього АМЕ.

Хлорсрібний (П) електрод за допомогою електродного ковпачка викрутити проти годинникової стрілки з відповідного гнізда аналізатора.

Даний ХСЕ використовувати тільки для нанесення плівки ртуті.

Розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ з бюкса не виливати, використовувати для наступних нанесень плівки ртуті. З одного розчину ртуті можливе нанесення плівки приблизно 100 разів.

Процедуру амальгамування робочої поверхні електрода повторювати з появою незаамальгамованих (матових) ділянок на поверхні електрода. Перед роботою (у наступні дні) робочу поверхню амальгамного електрода протирати фільтрувальним папером.

Відмивання стаканчиків і електродів.

Перед аналізом кожної проби необхідно проводити відмивання стаканчиків і електродів.

Оглянути робочу поверхню АМЕ. Робоча поверхня повинна бути рівномірно покрита плівкою амальгами срібла (мати металевий блиск). В іншому випадку провести підготовку АМЕ. Перед роботою робочу поверхню амальгамного електрода протерти фільтрувальним папером.

Підняти кришку аналізатора. Підготовлені хлорсрібні (П і Д) і амальгамні (Р) електроди за допомогою електродних ковпачків закрутити за годинниковою стрілкою до упору у відповідні гнізда аналізатора.

Стаканчики з 9-11 мл бідистильованої води встановити в аналізатор. Закрити кришку аналізатора. Натиснути кнопку «Відмивання». При цьому на індикаторі відмивання (у правому верхньому куті головного вікна програми) з'явиться час відмивання, що залишився. Провести відмивання протягом 60 секунд. Після закінчення відмивання (зникне індикатор відмивання) підняти кришку аналізатора й вилити вміст стаканчиків.

Відмивання електрохімічних гнізд провести 2-3 рази по 60 секунд, міняючи бідистильовану воду в стаканчиках. Після закінчення відмивання вміст стаканчиків вилити.

2.3.3 Перевірка стаканчиків, фонового розчину й електродів на чистоту.

Проводять після відмивання стаканчиків і електродів (відкрита методика «Визначення ВМ у воді», встановлені електроди). У випадку повторної перевірки на чистоту для видалення попередньо знятих вольтамперограм виконати команду «Аналіз/ОК».

При цьому заповнити таблицю, що з'явилася на екрані «Властивості архіву»:

- при необхідності збереження в архів результатів майбутнього аналізу ввести назву проби, ім'я файлу, текст коментарів;
- або відзначити галочкою пункт «Не зберігати в архів», якщо результати майбутнього аналізу не потрібно зберігати в архів.

Виконати команду «Фон/Почати вимір».

У стаканчики внести фоновий розчин, склад якого зазначений у верхній частині висвітленої на екрані таблиці: 9-11 мл бідистильованої води й 0,2 мл концентрованої мурашиної кислоти.

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах повинно бути встановлено: час етапу «Підготовка» 300 секунд; час етапу «Накопичення» 30 секунд.

Підняти кришку аналізатора. Стаканчики з отриманим фоновим розчином встановити в аналізатор. Закрити кришку аналізатора. Виконати команду «ОК».

Встановити масштаб осі струму 10:1-20:1, натиснувши на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда). У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

Після реєстрації 2-3 відтворених вольтамперограм фону припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм. Для цього клацнути правою кнопкою миші по вольтамперограмі фону або по відповідному рядку панелі результатів, розташованому в лівому нижньому куті вікна відповідного гнізда.

Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір фону необхідно повторити.

Усереднити отримані вольтамперограми. Для цього виконати команду «Фон». У меню, що з'явилося, виділити пункт «Середня» вольтамперограма». При цьому в кожному вікні з'явиться усереднена вольтамперограма фону із залишковим струмом. При необхідності за допомогою маркерів поправити автоматичну розмітку вольтамперограм фону.

Стаканчики, фоновий розчин і електроди вважаються чистими, якщо на вольтамперограмах фону відсутні піки важких металів.

При наявності на вольтамперограмах фону піків елементів, які визначаються, підняти кришку аналізатора, вміст стаканчиків вилити, відмити стаканчики й електроди. Повторити реєстрацію вольтамперограм фону.

Якщо не вдається добитися відсутності піків на вольтамперограмах і пік цинку не перевищує 100 нА, пік кадмію - 20 нА, піки свинцю й міді -50 нА, їх слід виміряти і врахувати при розрахунку концентрацій (включити «Врахування фону»).

Подальші виміри проводити в перевірених на чистоту стаканчиках.

Якщо відразу ж після перевірки на чистоту планується перевірка роботи електродів (не пізніше, чим через 3-5 хвилин) розчин зі стаканчиків не виливати й відразу ж приступити до проведення вимірів.

Перевірка роботи амальгамних електродів (АмЕ) методом «введене-знайдене»

Перевірку роботи електродів необхідно проводити:

- а) щодня перед початком роботи;
- б) після амальгамування АмЕ;
- в) при одержанні неприйнятних результатів аналізу;
- г) при відсутності піка Zn на вольтамперограмах проби;
- д) при впровадженні методики аналізу в лабораторії - до повного засвоєння процесу реєстрації аналітичних сигналів елементів.

Проводять після відмивання стаканчиків і електродів і перевірки на чистоту (відкрита методика «Визначення ВМ у воді», встановлені електроди).

1. Виконати команду «Проба/Почати вимір». У верхній частині таблиці, що з'явилася на екрані, внести параметри проби:

Вид проб: без мінералізації.

Розмірність: мг/л.

V проби: 1.0 мл.

Параметри проби можна вносити тільки в гніздо «А». Для переносу цих параметрів у гнізда «В» і «С» відзначити пункт «Все як для гнізда «А».

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах: час етапу «Підготовка» установити 30 секунд; час етапу «Накопичення» - 30 секунд.

2. Підняти кришку аналізатора. У кварцові стаканчики з перевіреною на чистоту фоновим розчином додати 0,04 мл атестованої суміші Zn, Cd, Pb, Cu концентрації 1 мг/л.

Закрити кришку аналізатора.

3. Виконати команду «ОК» і після реєстрації 2-3 відтворених вольтамперограм проби в масштабі 10:1-20:1 припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Для установки масштабу осі струму нажати на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда). У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

4. Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм.

Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір проби необхідно повторити.

5. Усереднити отримані вольтамперограми. Для цього виконати команду «Проба». У меню, що з'явилося, віділити пункт «Середня» вольтамперограма». При цьому в кожному вікні з'явиться усереднена вольтамперограма проби із залишковим струмом. При необхідності за допомогою маркерів поправити автоматичну розмітку вольтамперограм проби.

6. Виконати команду «Добавка/Почати вимір».

У верхній частині таблиці, що з'явилася на екрані, внести параметри добавки атестованої суміші Zn, Cd, Pb, Cu: V - 0.04 мл; концентрація – 1 мг/л.

Параметри V й концентрації можна вносити тільки в гніздо «А». Для переносу цих параметрів у гнізда «В» і «С» відзначити пункт «Все як для гнізда «А».

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах повинно бути встановлене: час етапу «Підготовка» 30 секунд; час етапу «Накопичення» 30 секунд (пункт неактивний).

Підняти кришку аналізатора. Внести в кожне гніздо 0,04 мл атестованої суміші Zn, Cd, Pb, Cu концентрації 1 мг/л.

Закрити кришку аналізатора. Виконати команду «ОК» і після реєстрації 2-3 відтворених вольтамперограм проби з добавкою припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

7. Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм.

Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір проби з добавкою необхідно повторити.

8. Усереднити отримані вольтамперограми. Для цього виконати команду «Добавка». У меню, що з'явилося, відзначити пункт «Середня» вольтамперограма». При цьому в кожному вікні з'явиться усереднена вольтамперограма проби з добавкою і з проведеним залишковим струмом. При необхідності за допомогою маркерів поправити автоматичну розмітку вольтамперограм проби з добавкою.

9. Розрахунки результатів аналізу проводяться в автоматичному режимі. Для цього виконати команду «Розрахунки».

У калькуляторі концентрацій, що з'явився, повинні бути відзначені галочками «Розрахунки за «середнім» і «врахування фону», у пункті «Розрахунки» виділене «За висотою піків», «За добавкою». Обрати спосіб визначення показника точності результату аналізу.

У пункті «Методика аналізу» повинний бути обраний рядок «ні».

10. Якщо отримані результати одиничного аналізу кожного елемента входять в інтервал 0,030-0,050 мг/л, то електроди готові для роботи. Якщо розбіжність між отриманою концентрацією й введеною перевищує 25% (наприклад, 0,057 мг/л - отримана, 0,040 мг/л - введена), перевірку роботи електродів слід повторити з новим фоновим розчином після відмивання за п.5.3.

11. Після розрахунків концентрацій отримані результати можна:

- роздрукувати на принтері;
- оформити у вигляді протоколу аналізу;
- зберегти в архів, якщо перед вимірами при виконанні команди «Аналіз/ОК» був відзначений галочкою пункт «Не зберігати в архів».

Після перевірки роботи АмЕ стаканчики й електроди промити бідистильованою водою за п.3.

Попередня підготовка проб

Одночасно проводять підготовку двох паралельних й однієї резервної проб з відповідним маркуванням.

При аналізі природних або питних вод хімічні добавки, що впливають на результати визначення вмісту елементів у пробах води, усувають у процесі фотохімічної пробопідготовки (ультрафіолетового опромінення - УФО).

При аналізі консервованих вод із рН<4, стічних вод і вод, що містять розчинені органічні речовини, що не руйнуються під впливом УФ-опромінення, на реєстрованих вольтамперограмах проби відсутній пік цинку або вольтамперограми мають великий нахил. У цьому випадку необхідно проводити попередню підготовку проб.

Контроль чистоти реактивів

Контроль чистоти реактивів проводиться для кожної нової партії використовуваних реактивів або при сумнівах у чистоті реактивів.

Провести підготовку «холостої проби» аналогічно пробопідготовці аналізованого об'єкта, доливаючи відповідні реактиви в тих же кількостях і в тій же послідовності в порожній, чистий стаканчик та перевірений на чистоту.

2.3.4 Аналіз підготовленої проби

При аналізі часто вміст Zn і (або) Cu набагато більше вмісту Cd і Pb. Тому загальний принцип аналізу такий: спочатку оцінюють елементи з меншим вмістом (Cd, Pb), а потім - з більшим (Cu; Zn).

При приблизно рівних концентраціях цинку, кадмію, плюмбуму та купруму в пробі проводять одночасне визначення.

Послідовне визначення Cd і Pb:Cu; Zn

Рекомендується одночасно проводити аналіз двох паралельних й однієї резервної проб.

Перед аналізом кожної проби необхідно проводити відмивання стаканчиків і електродів (відкрита методика «Визначення Cd, Pb у воді», встановлені електроди).

У випадку повторного аналізу проби для видалення попередньо знятих вольтамперограм виконати команду «Аналіз/ОК». При цьому заповнити таблицю, що з'явилася на екрані, «Властивості архіву».

Одночасне визначення Cd і Pb

Виконати команду «Фон/Почати вимір».

У стаканчики внести фоновий розчин, склад якого зазначений у верхній частині висвітленої на екрані таблиці: 9-11 мл бідистильованої води та 0,2 мл концентрованої мурашиної кислоти.

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах повинно бути встановлено: час етапу «Підготовка» 300 секунд; час етапу «Накопичення» 60 секунд.

Підняти кришку аналізатора. Стаканчики з отриманим фоновим розчином установити в аналізатор. Закрити кришку аналізатора. Виконати команду «ОК».

Встановити масштаб осі струму 20:1-50:1, натиснувши на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда). У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

Після реєстрації 2-3 відтворених вольтамперограм фону припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм.

Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір фону необхідно повторити.

Усереднити отримані вольтамперограми. Для цього виконати команду «Фон». У меню, що з'явилося, відзначити пункт «Середня» вольтамперограма». При цьому в кожному вікні з'явиться усереднена вольтамперограма фону із залишковим струмом. При необхідності за допомогою маркерів поправити автоматичну розмітку вольтамперограм фону.

Підняти кришку аналізатора.

При аналізі природних або питних вод:

Вміст стаканчиків вилити, внести 10,0 мл проби, додати 0,2 мл концентрованої мурашиної кислоти, стаканчики встановити в аналізатор.

Виконати команду «Проба/Почати вимір».

У верхній частині таблиці, що з'явилася на екрані, вибрати: вид проб - без мінералізації; розмірність - мг/л. Внести параметри проби: об'єм проби – об'єм проби, доданий у кожний стаканчик (10 мл).

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах повинно бути встановлено: час етапу «Підготовка» 300 секунд; час етапу «Накопичення» 60 секунд.

Закрити кришку аналізатора. Виконати команду «ОК» і провести реєстрацію вольтамперограм проби в масштабі 20:1-50:1.

Для установки масштабу осі струму нажати на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда). У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

Якщо буде потрібний більш детальний контроль окремої ділянки вольтамперограми можна його збільшити, виділивши курсором мишки область збільшення.

За величиною піків на першій вольтамперограмі проби прийняти рішення щодо подальшої реєстрації вольтамперограм проби.

Якщо піки елементів зашкалять або більше 3-3,5 мкА припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру). У цьому випадку необхідно зменшити час накопичення в 3-10 раз.

Якщо піки елементів не проявляються або не перевищують піків в масштабі 50:1, припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру). У цьому випадку необхідно збільшити час накопичення до 120-200 секунд (при аналізі без аліквот) або обсяг аліквоти (при аналізі аліквотами).

Повторно виконати команду «Проба/Почати вимір».

Натисканням кнопки «Так» підтвердити, що всі вольтамперограми, записані раніше як «Проба», будуть очищені.

При внесенні додаткової аліквоти проби виправити у верхній частині таблиці параметрів проби обсяг аліквоти на більший з врахуванням уже зробленої.

Виправлення параметрів проби можна вносити тільки в гніздо «А». Для переносу цих параметрів у гнізда «В» і «С» відзначити пункт «Все як для гнізда «А»».

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах: час етапу «Підготовка» установити 30 секунд; при необхідності змінити час етапу «Накопичення».

Виконати команду «ОК» і після реєстрації 2-3 відтворених вольтамперограм проби припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (нажати на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм.

Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинне бути не менш двох. В іншому випадку вимір проби необхідно повторити.

Усереднити отримані вольтамперограми. Для цього виконати команду «Проба».

Виконати команду «Добавка/Почати вимір».

У верхній частині таблиці, що з'явилася на екрані, зазначені параметри рекомендованих добавок атестованих сумішей Cd і Pb; у середині таблиці повинен бути відзначений галочкою пункт «Розрахунки по «середнім»».

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах: час етапу «Підготовка» установити 30 секунд; час етапу «Накопичення» повинний бути встановлений такий ж, як при зйомці серії «Проба» (пункт неактивний).

Підняти кришку аналізатора. Внести рекомендовані добавки атестованих сумішей Cd і Pb у кожне гніздо.

Для зручності в усі гнізда можна внести однакові добавки (по зазначених у таблиці максимальних значеннях в одному із гнізд). При цьому параметри обсягу й концентрації добавок можна внести тільки в гніздо «А». Для переносу цих параметрів у гнізда «В» і «С» відзначити пункт «Все як для гнізда «А»».

Закрити кришку аналізатора.

Виконати команду «ОК» і провести реєстрацію вольтамперограм проби з добавкою в масштабі 20:1-50:1.

Для установки масштабу осі струму нажати на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда). У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

За величині піків на першій вольтамперограмі проби з добавкою прийняти рішення щодо подальшої реєстрації вольтамперограм проби з добавкою.

Якщо добавка виявилася мала (висоти піків збільшилися менш ніж на 50%), припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (нажати на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру). У цьому випадку необхідно підняти кришку аналізатора, зробити ще одну добавку (щоб піки вирости на 50-150%), закрити кришку аналізатора. Повторно виконати команду «Добавка/Почати вимір».

Натисканням кнопки «Так» підтвердити, що всі вольтамперограми, записані раніше як «Добавка», будуть очищені.

Виправити в таблиці «Параметри добавок» об'єм (концентрацію) добавки на більшу з врахуванням уже зробленої (для перегляду попередньо зробленої добавки відзначити пункт «Попередні значення»).

За допомогою команди «ОК» повторити реєстрацію 2-3 відтворених вольтамперограм проби з добавкою й припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм.

Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір проби з добавкою необхідно повторити.

Усереднити отримані вольтамперограми. Для цього виконати команду «Добавка».

Розрахунки результатів аналізу проводяться в автоматичному режимі. Для цього виконати команду «Розрахунки».

У калькуляторі концентрацій, що з'явився, повинні бути відзначені галочками «Розрахунки по «середнім»» і «Врахування фону».

ПРИМІТКА: Якщо при повторній реєстрації проби був змінений час накопичення більш ніж в 2 рази, «Облік фону» не включати.

У пункті «Розрахунки» повинні бути відзначені «За висотою піків», «За добавкою». Вибрати спосіб визначення показника точності результату аналізу.

У пункті «Методика аналізу», натиснув на трикутник, вибрати рядок «Визначення ВМ у воді МУ № 31-03/04», відзначити пункт «Автоматичні розрахунки». Одержати значення концентрацій кадмію та свинцю у вихідній пробі.

Після вимірювання аналітичних сигналів Zn, Cd, Pb і Cu слід виконати команду «концентрація за добавкою». У таблицю рекомендованих добавок внести значення обсягу аліквоти (1 мл для даного випадку), обсягу мінералізату (10 мл) і маси наважки (g).

Після розрахунків концентрацій отримані результати можна:

- роздрукувати на принтері;
- оформити у вигляді протоколу аналізу;
- зберегти в архів, якщо перед вимірами при виконанні команди «Аналіз/ОК» був відзначений галочкою пункт «Не зберігати в архів».

Визначення Cu

УВАГА!

- Вміст стаканчиків не виливати!
- Визначення концентрації купруму проводити в тому ж розчині, у якому визначали кадмій і свинець (проба або аліквота додана при визначенні кадмію й свинцю)!
- У випадку послідовного визначення при розрахунках концентрацій «Врахування фону» не включати (пункт неактивний)!

Для визначення Cu в тій же пробі за допомогою команди «Параметри вимірів/Завантажити» вибрати з каталогу методик «Визначення Cu у воді».

Виконати команду «ОК».

Провести реєстрацію 2-3 відтворених вольтамперограм проби («Проба/Почати вимір/ОК») і проби з добавкою («Добавка/Почати вимір/ОК») атестованої суміші Cu, перевіривши значення параметрів проби. Одержати значення концентрації міді у вихідній пробі.

Визначення Zn

УВАГА!

- Вміст стаканчиків не виливати!
- Визначення концентрації цинку проводити в тому ж розчині, у якому визначали кадмій, свинець і мідь (проба або аліквота додана при визначенні кадмію й свинцю)!
- У випадку роздільного визначення при розрахунках концентрацій «Врахування фону» не включати (пункт неактивний)!

Для визначення Zn у тій же пробі за допомогою команди «Параметри вимірів/Завантажити» вибрати з каталогу методик «Визначення Zn у воді».

Виконати команду «ОК».

Провести реєстрацію 2-3 відтворених вольтамперограм проби («Проба/Почати вимір /ОК») і проби з добавкою («Добавка/Почати вимір /ОК»)

атестованої суміші, перевіривши значення параметрів проби. Одержати значення концентрації цинку у вихідній пробі.

Після проведення аналізу стаканчики й електроди промити бідистильованою водою.

Одночасне визначення Zn, Cd, Pb, Cu

Рекомендується одночасно проводити аналіз двох паралельних й однієї резервної проб.

Перед аналізом кожної проби необхідно проводити відмивання стаканчиків.

У випадку повторного аналізу проби для видалення попередньо знятих вольтамперограм виконати команду «Аналіз/ОК». При цьому заповнити таблицю «Властивості архіву», що з'явилася на екрані.

Виконати команду «Фон/Почати вимір».

У стаканчики внести фоновий розчин, склад якого зазначений у верхній частині висвітленої на екрані таблиці: 9-11 мл бідистильованої води й 0,2 мл концентрованої мурашиної кислоти.

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах: час етапу «Підготовка» повинне бути встановлено 300 секунд; час етапу «Накопичення» встановити 60 секунд.

Підняти кришку аналізатора. Стаканчики з отриманим фоновим розчином установити в аналізатор. Закрити кришку аналізатора.

Виконати команду «ОК».

Установити масштаб осі струму 10:1-20:1, натиснувши на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда). У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

Після реєстрації 2-3 відтворених вольтамперограм фону припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм. Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір тла необхідно повторити.

Усереднити отримані вольтамперограми. Для цього виконати команду «Фон».

Підняти кришку аналізатора.

При аналізі природних або питних вод:

Вміст стаканчиків вилити, внести 10,0 мл проби, додати 0,2 мл концентрованої мурашиної кислоти, стаканчики встановити в аналізатор.

Виконати команду «Проба/Почати вимір».

У верхній частині таблиці, що з'явилася на екрані, вибрати: вид проб - без мінералізації; розмірність - мг/л. Внести параметри проби: об'єм проби - об'єм проби, доданий у кожний стаканчик (10 мл).

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах повинно бути встановлено: час етапу «Підготовка» 300 секунд; час етапу «Накопичення» 60 секунд.

Закрити кришку аналізатора. Виконати команду «ОК» і провести реєстрацію вольтамперограм проби в масштабі 10:1-20:1.

Для установки масштабу осі струму натиснути на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда). У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

За величиною піків на першій вольтамперограмі проби прийняти рішення щодо подальшої реєстрації вольтамперограм проби.

Якщо пік якого-небудь елемента в пробі (зазвичай Zn і (або) Cu) перевищує інші піки (зазвичай Cd і Pb) в 8-10 раз і становить 3-3,5 мкА або пік Zn і (або) Cu зашкалить, припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру). У цьому випадку аналіз проби слід проводити послідовне визначення.

Якщо піки всіх елементів зашкалять або більше 3-3,5 мкА припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру). У цьому випадку необхідно зменшити час накопичення в 3-10 раз.

Якщо піки елементів не проявляються або не перевищують піків у фоні в масштабі 20:1, припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру). У цьому випадку необхідно збільшити час накопичення до 120-200 секунд (при аналізі без аліквотів) або обсяг аліквоти (при аналізі аліквотами).

Повторно виконати команду «Проба/Почати вимір».

Натисканням кнопки «Так» підтвердити, що всі вольтамперограми, записані раніше як «Проба», будуть очищені.

При внесенні додаткової аліквоти проби виправити у верхній частині таблиці параметрів проби обсяг аліквоти на більший з обліком уже зробленої.

Виправлення параметрів проби можна вносити тільки в гніздо «А». Для переносу цих параметрів у гнізда «В» і «С» відзначити пункт «Все як для гнізда «А».

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах: час етапу «Підготовка» установити 30 секунд; при необхідності змінити час етапу «Накопичення».

Виконати команду «ОК» і після реєстрації 2-3 відтворених вольтамперограм проби припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм. Для цього клацнути правою кнопкою миші по вольтамперограмі проби, що виключається (відновлюваної) або по відповідній рядку панелі результатів, розташованої в лівому нижньому куті вікна відповідного гнізда.

Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір проби необхідно повторити.

Усереднити отримані вольтамперограми.

Виконати команду «Добавка/Почати вимір».

У верхній частині таблиці, що з'явилася на екрані, зазначені параметри рекомендованих добавок атестованих сумішей Zn, Cd, Pb, Cu; у середині таблиці повинен бути відзначений галочкою пункт «Розрахунки по «середнім»».

У нижній частині таблиці в підготовчих етапах: час етапу «Підготовка» установити 30 секунд; час етапу «Накопичення» повинний бути встановлений такий ж, як при зйомці серії «Проба» (пункт неактивний).

Підняти кришку аналізатора. Внести рекомендовані добавки атестованих сумішей Zn, Cd, Pb, Cu в кожне гніздо.

Для зручності в усі гнізда можна внести однакові добавки (за зазначеними у таблиці максимальними значеннями в одному із гнізд). При цьому параметри об'єм й концентрації добавок можна внести тільки в гніздо «А». Для переносу цих параметрів у гнізда «В» і «С» відзначити пункт «Все як для гнізда «А»».

Закрити кришку аналізатора.

Виконати команду «ОК» і провести реєстрацію вольтамперограм проби з добавкою в масштабі 10:1-20:1.

Для установки масштабу осі струму натиснути на праву частину кнопки масштабування, відзначену трикутником (у правому верхньому куті вікна відповідного гнізда), У меню, що з'явилося, вибрати потрібний масштаб.

За величиною піків на першій вольтамперограмі проби з добавкою прийняти рішення щодо подальшої реєстрації вольтамперограм проби з добавкою.

Якщо добавка виявилася мала (висоти піків збільшилися менш ніж на 50%), припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру). У цьому випадку необхідно підняти кришку аналізатора, зробити ще одну добавку (щоб піки вирости на 50-150%), закрити кришку аналізатора. Повторно виконати команду «Добавка/Почати вимір».

Натисканням кнопки «Так» підтвердити, що всі вольтамперограми, записані раніше як «Добавка», будуть очищені.

Виправити в таблиці «Параметри добавок» об'єм (концентрацію) добавки на більшу з обліком уже зробленої (для перегляду попередньо зробленої добавки відзначити пункт «Попередні значення»).

За допомогою команди «ОК» повторити реєстрацію 2-3 відтворених вольтамперограм проби з добавкою й припинити вимір на етапі «Очищення» або «Розчинення» (натиснути на червоний хрестик на індикаторі виконання виміру).

Після реєстрації скорегувати, якщо необхідно, результат автоматичного виключення невідтворених вольтамперограм. Кількість відтворених вольтамперограм у кожному вікні повинна бути не менш двох. В іншому випадку вимір проби з добавкою необхідно повторити.

Усереднити отримані вольтамперограми.

Розрахунки результатів аналізу проводяться в автоматичному режимі. Для цього виконати команду «Розрахунки».

У калькуляторі концентрацій, що з'явився, повинні бути відзначені галочками «Розрахунки по «середнім»» і «Облік фону».

ПРИМІТКА: Якщо при повторній реєстрації проби був змінений час накопичення більш ніж в 2 рази, «Облік фону» не включати.

У пункті «Розрахунки» повинні бути відзначені «За висотою піків», «За добавкою». Вибрати спосіб визначення показника точності результату аналізу.

У пункті «Методика аналізу», натиснувши трикутник, вибрати рядок «Визначення ВМ у воді МУ № 31-03/04», відзначити пункт «Автоматичні розрахунки». Отримати значення концентрацій цинку, кадмію, свинцю, міді у вихідній пробі.

Після розрахунків концентрацій отримані результати можна:

- роздрукувати на принтері;
- оформити у вигляді протоколу аналізу;
- зберегти в архів, якщо перед вимірами при виконанні команди «Аналіз/ОК» був відзначений галочкою пункт «Не зберігати в архів».

Після проведення аналізу стаканчики й електроди промити бідистильованою водою.

За кінцевий результат беруть середнє арифметичне результатів двох вимірювань, підрахованих з точністю до другого десяткового знаку.

Результати випробувань заносять в протокол. У протоколі лабораторної роботи повинні бути представлені вольтамперограми аналізованих проб і криві проб з добавками АС. Їх змальовують з екрану монітора або з роздруківки.

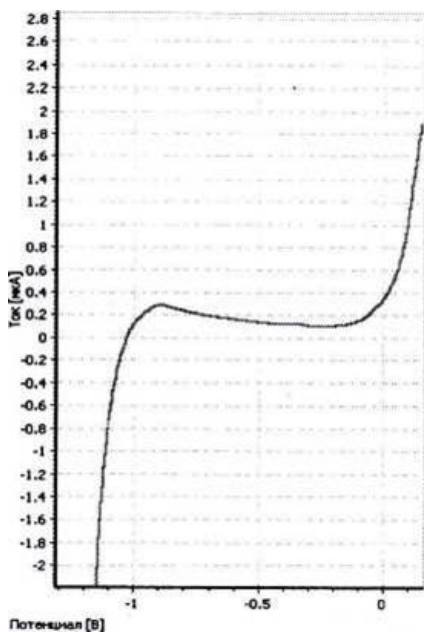


Рисунок 2.3 - Вольтамперограма чистого фону при визначенні ВМ

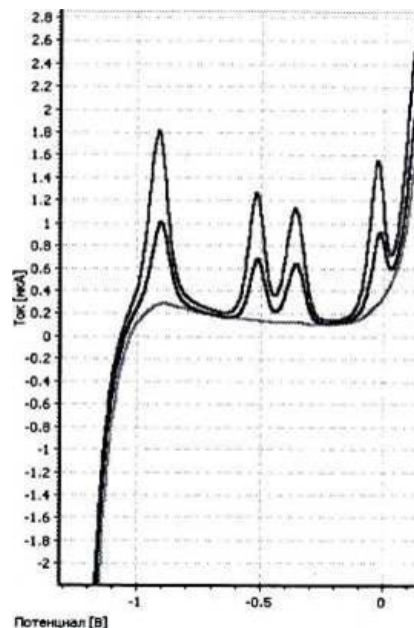


Рисунок 2.4 – Перевірка роботи АмЕ методом «введене - знайдене»

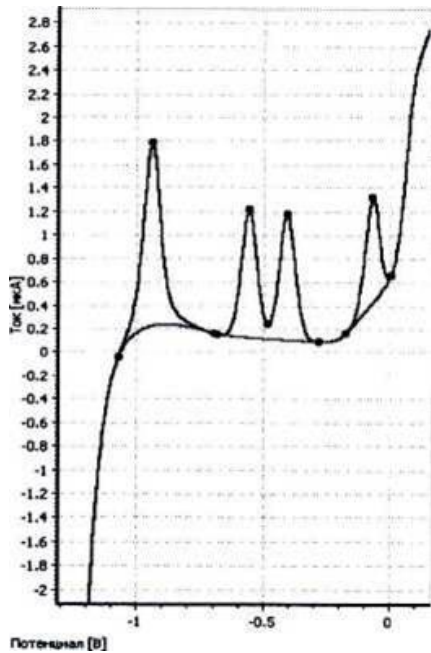


Рисунок 2.5 – Правильна розмітка піків Zn, Cd, Pb, Cu

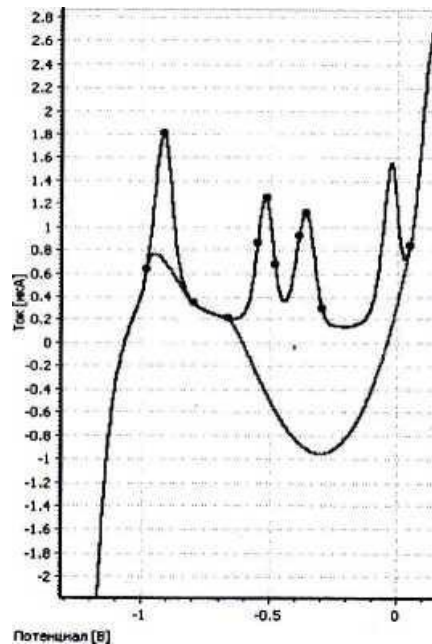


Рисунок 2.6 – Неправильна розмітка піків Zn, Cd, Pb, Cu

2.4 Висновок: Масові частки важких металів (у мг/кг) у харчовій продукції, отримані в результаті хімічних досліджень, порівнюють з максимально допустимою нормою.

Контрольні питання

1. Назвіть джерела забруднення харчових продуктів важкими металами.
2. Які важкі метали особливо небезпечні для здоров'я людини?
3. Назвіть важкі метали, які контролюються в продуктах харчування в Україні.
4. Які фактори впливають на затримання та накопичення важких металів в організмі людини?
5. Які дії можуть викликати важкі метали, потрапляючи в організм людини?
6. Які біологічно активні речовини сприяють виведенню важких металів з організму людини?
7. Які продукти найбільше накопичують важкі метали?
8. Що лежить в основі методу інверсійної вольтамперометрії?
9. Назвіть етапи загальної схеми аналізу методом ІВ.
10. Як визначається концентрація важких металів методом добавок атестованих сумішей?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Визначення ступеня окиснювального псування топленого жиру

3.1 Мета роботи: оволодіння сучасними методами контролю якості жиру-сирцю.

3.2 Короткі теоретичні відомості

Технологія жирів повинна забезпечувати максимальне збереження кількості та якості сировини, її доброякісності, безпеку для здоров'я споживачів.

Інженер-технолог ніколи не повинен забувати, що переробка зіпсованих, недоброякісних продуктів не виправить їх, а лише може приховати шкідливі властивості, що може привести до небажаних наслідків.

Для виробництва тваринних топлених жирів використовують жирову тканину (жир-сирець) і кістки великої рогатої худоби, свиней та іншої худоби і птиці, що залишаються після обробки туш, виготовлення напівфабрикатів, субпродуктів тощо на забійних і м'ясопереробних підприємствах.

Жир-сирець поділяють на яловичий, свинячий, баранячий I і II групи. До першої групи відносять кращу за якістю і властивостями сировину: сальник, жири навколонишковий, навколосерцевий, підшкірний, обрізки свіжого сала, жирові обрізки від зачищення туш, жирне вим'я молодняка, жир з лівера, жирові обрізки з ковбасного і консервного цехів тощо. До другої групи відносять жир шлунку, кишковий жир, жирові обрізки від ручного обряджування туш, міздровий жир (при ручному зачищенні шкіри свиней або на міздрильних машинах) тощо.

Якість жиру-сирцю залежить від віку, статі, вгодованості тварин. З сировини першої групи можна витопити більше жиру вищого сорту, ніж з сировини другої групи.

Для виготовлення жиру використовують кістки усіх видів забійних тварин, але основною сировиною є кістки великої рогатої худоби.

Для тривалішого зберігання жир-сирець консервують заморожуванням і солінням.

Підготовка жиру-сирцю до витоплювання складається з його оборки (зачищення), промивання, охолодження, грубого і тонкого подрібнення.

Витоплювання жиру проводиться на обладнанні періодичної і безперервної дії мокрим і сухим способами.

Під час мокрого витоплювання жирова сировина весь час знаходиться у безпосередньому контакті з водою або парою, внаслідок чого утворюється жир топлений, шквара і бульйон, які розділяються. Топлений жир рафінують (видаляється вода, білкові речовини).

Під час сухого витоплювання жирова сировина контактує з нагрітою поверхнею виварного апарату, внаслідок чого утворюється жир і шквара, які розділяються.

Температура топлення жиру-сирцю впливає на якість готового продукту. Більш високої якості жир отримують за температури топлення 65-70°C. Тому в першій фазі витоплюють жир за цієї температури, переважно

вищого сорту, а в другій фазі при температурі 75-95° С – жир першого сорту. Залишковий жир, що міститься у шкварі, витоплюють за вищої температури – до 120°С і тиску в автоклаві 0,20-0,225 МПа. Таким чином отримують жир низької якості: збірний або технічний.

Для підвищення стійкості жирів, що закладаються на довготривале зберігання, в них до охолодження додають синтетичні антиоксиданти – бутилксианізол (БОА) і бутилксиолуол (БОТ) – до 0,02% та природні антиоксиданти.

Жири тваринні топлені виробляють таких видів: яловичий, свинячий, баранячий, кістковий вищого і першого товарних сортів та збірний, який на товарні сорти не поділяють. В невеликих кількостях виробляють гусячий, курячий, качиний жири, а в країнах Середньої Азії — також кінський.

За біологічною цінністю тваринні топлені жири поступаються оліям, що зумовлено меншим вмістом в них поліненасичених незамінних біологічно цінних жирних кислот, вітамінів і більш високим – насичених жирних кислот. Так, в оліях соняшниковій, соєвій, кукурудзяній міститься від 50,8 до 59,8% лінолевої кислоти, а в тваринних топлених жирах – 1,3 - 9,4%; вміст вітаміну Е в цих оліях коливається від 34 до 114 мг%, а в тваринних топлених жирах – від 0,9 до 1,7 мг%. В оліях міститься більше ніж в тваринних топлених жирах, вітаміну А, каротину, а також фосфоліпідів, яких зовсім немає в тваринних жирах. Тваринні топлені жири засвоюються гірше (73 - 95%), ніж олії (95 - 98 %).

Серед тваринних топлених жирів найвищу біологічну цінність має свинячий жир, бо у ньому міститься більше незамінної лінолевої кислоти (9,4%), вітаміну Е (6 мг%), він має найнижчу температуру топлення (33 - 46°С) і добре засвоюється (90 - 96%).

Кістковий жир з трубчастих кісток має також низьку температуру топлення, засвоюється на 97%. Яловичий і баранячий жири мають найменшу біологічну цінність і засвоюваність (73 - 84%).

Збірний жир отримують з сировини, що залишається після витоплювання жиру вищого і першого сортів, при виробництві ковбасних виробів, копчень, субпродуктів, драглів, варіння м'яса. Цей жир може мати смак і запах спецій, копчень, бульйону, шквари, може бути підсмажений, мати мазеподібну і щільну консистенції. Колір його білий, жовтуватий, темно-жовтий з сіруватим відтінком.

3.3 Експериментальна частина

Матеріали та обладнання: ваги лабораторні, потенціометр, ступка фарфорова, бюретка, стакан, колба мірна, вода дистильована, нейтральний червоний (індикатор), свіжоприготований розчин 10 г/л з рН 7,0–7,2 (для отримання розчину з рН 7,0–7,2 до нього додають з бюретки при постійному перемішуванні краплями 0,01 г/л розчин гідроокису калію або гідроокису натрію (не більше 0,8–1,0 см³).

Колба конічна, бюретка, піпетки, циліндр мірний, секундомір, вага лабораторна, баня водяна.

Натрію тіосульфат, розчин 0,01 моль/л, калій йодистий насичений

свіжоприготований, хлороформ для наркозу. Кислота оцтова льодяна х.ч., крохмаль розчинний, розчин 10 г/л, вода дистильована.

Колба конічна, бюретки, баня водяна, ваги лабораторні загального призначення 2-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г, фенолфталеїн спиртовий розчин 10 г/л (для дослідження харчових і світлих технічних жирів); тимолфталеїн спиртовий розчин 10 г/л (при дослідженні технічних жирів, що мають темне забарвлення); калію гідроксид розчин 0,1 моль/л або натрію гідроксид розчин 0,1 моль/л, ефір етиловий, спирт етиловий ректифікований.

Визначення ступеня окиснювального псування жиру

3.3.1 Реакція з нейтральним червоним

Шматочок топленого жиру масою від 0,5 до 1,0 г поміщають у фарфорову ступку, заливають розчином нейтрального червоного, розтирають протягом 1 хв. і зливають розчин нейтрального червоного. Краплі рідини, що залишилися, якщо вони заважають спостереженню, змивають водою і спостерігають за забарвленням жиру.

Ступінь окислювального псування жиру визначають за таблицею 3.1.

Таблиця 3.1 – ступінь окиснювального псування жиру

Свинячий і баранячий		Яловичий	
Забарвлення	Ступінь окислювального псування	Забарвлення	Ступінь окислювального псування
Від жовтого з зеленуватим відтінком до жовтого	Свіжий	Від коричневого до жовтого	Свіжий
Від темно-жовтого до коричневого	Свіжий, не підлягає зберіганню	Від коричневого до коричнево-рожевого	Свіжий, не підлягає зберіганню
Від коричневого до рожевого	Сумнівної свіжості	Від коричнево-рожевого до рожевого	Сумнівної свіжості
Від рожевого до червоного	Зіпсований	Від рожевого до червоного	Зіпсований

Реакція з нейтральним червоним не придатна для жирів, що піддавалися нейтралізації, і для жирів, витоплених з відходів ковбасного виробництва.

3.3.2 Визначення перекисного числа

Перекисним числом називають кількість грамів йоду, виділеного з

йодистого калію перекисами, що містяться в 100 г жиру. Це кількість первинних продуктів окислення, які виділяють із водного розчину йодистого калію йод.

Вміст перекисів у жирах виявляють до появи неприємного запаху і смаку. Вміст перекисних сполук у жирах незначний, що зумовлено їх швидким перетворенням у речовини, які не містять перекисного кисню. У склад перекисних сполук входять переважно гідроперекиси, перекиси, диакілперекиси.

Проведення дослідження

У конічну колбу з притертою пробкою вносять наважку жиру 0,8-1,0 г, розплавляють на водяній бані і по стінці колби, змиваючи сліди жиру, вливають з циліндра 10 см³ хлороформу, а потім з іншого циліндра – 10 см³ льодяної оцтової кислоти. Швидко вливають 0,5 см³ насиченого свіжоприготованого розчину йодистого калію. Закривають колбу пробкою, змішують вміст колби обертальним рухом і одночасно перевертають пісочний годинник або включають секундомір. Колбу ставлять в темне місце на 3 хв. Потім вливають 100 см³ дистильованої води, в яку попередньо був доданий 1 см³ розчину крохмалю. Титрують розчином тіосульфату натрію до зникнення синього забарвлення.

Для перевірки чистоти реактивів проводять контрольне визначення (без жиру). Реактиви вважають придатними для проведення випробування, якщо на контрольне визначення йде не більш 0,07 см³ розчину тіосульфату натрію.

Обробка результатів:

Перекисне число (X_I) у відсотках йоду обчислюють за формулою:

$$X_I = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,00127 \cdot 100}{m}$$

де V – об'єм 0,01 моль/л розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування при проведенні основного дослід з наважкою жиру, см³;

V_1 – об'єм 0,01 моль/л розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування при проведенні контрольного дослід (без жиру), см³;

m – маса наважки досліджуваного жиру, г;

K – коефіцієнт поправки до розчину тіосульфату натрію для перерахунку на точний 0,01 моль/л розчину;

0,00127 – кількість грамів йоду, еквівалентна 1 мл 0,01 моль/л розчину тіосульфату натрію.

Перекисне число (X_I) в міліеквівалентах ($M_{\text{екв.}}$) активного кисню на кілограм жиру обчислюють за формулою:

$$X_I' = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 1000}{m}$$

де N – нормальність розчину натрію тіосульфату, г/л;

1000 – коефіцієнт переводу грамів в кілограми.

Ступінь окислювального псування жиру, залежно від перекисного числа, визначають за таблицею 3.2.

Таблиця 3.2 – Ступінь окислювального псування жиру, залежно від перекисного числа

Перекисне число		Ступінь окислювального псування
Відсоток йоду	$M_{\text{екв}}$ активного кисню на 1 кг жиру	
До 0,03	До 1,05	Свіжий
Від 0,03 до 0,06	Від 1,05 до 2,10	Свіжий, не підлягає зберіганню
Від 0,06 до 0,10	Від 2,10 до 3,00	Сумнівної свіжості
Більше 0,10	Більше 3,00	Зіпсований

За кінцевий результат випробування беруть середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустима розбіжність між якими не повинна перевищувати, при $Q=0,95$, 12% по відношенню до середнього арифметичного. Обчислення проводять до третього десяткового знаку і округляють до другого.

Допустима розбіжність між результатами досліджень, виконаних в двох різних лабораторіях, не повинна перевищувати 25% по відношенню до середнього арифметичного значення при $P=0,95$.

3.3.3 Визначення кислотного числа

Жири містять в своєму складі незначну кількість вільних жирних кислот, яка збільшується при тривалому зберіганні жиру. Кислотне число характеризує межі збільшення цих вільних кислот і виражається в міліграмах їдкого калію, необхідного для нейтралізації вільних кислот, що входять до складу 1 г досліджуваної речовини. Кислотним числом називають кількість міліграмів гідроксиду калію, необхідної для нейтралізації вільних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру.

Кислотне число є важливим показником якості харчових жирів і нормується усіма ДСТУ та технічними умовами. Значення кислотного числа характеризує товарний сорт та доброякісність. При недотриманні режимів та термінів зберігання кислотне число збільшується, що зумовлено переважно, гідролізом тригліцеридів. Кислотне число може підвищуватись і у результаті біологічного окислення ненасичених жирних кислот гліцеридів під дією ліпоксигеназ.

Підготовка до дослідження

Для проведення дослідження готують суміш етилового ефіру та етилового спирту в співвідношенні 2:1 з відповідним індикатором, нейтралізовану розчином гідроксиду калію або гідроксиду натрію до слабкої зміни забарвлення індикатора. Розчин індикатора додають до спиртово-ефірної суміші з розрахунку, щоб у 250 см³ спиртово-ефірної суміші містилося: 1 мл

розчину фенолфталеїну при дослідженні харчових і світлих технічних жирів; 5 мл розчину тимолфталеїну при дослідженні технічних жирів, що мають темне забарвлення.

Проведення дослідження

Наважку досліджуваного жиру 3–5 г (для технічного жиру 1,0–1,5 г) зважують в конічну колбу, розплавляють на водяній бані, доливають 50 см³ нейтралізованої спиртово-ефірної суміші і збовтують.

Одержаний розчин при постійному помішуванні швидко титрують розчином гідроксиду калію або гідроксиду натрію до чіткої зміни забарвлення, обумовленого присутністю індикатора (фенолфталеїн – рожеве, тимолфталеїн – синє).

Якщо при титруванні рідина мутніє, то в колбу додають 1,5–10 см³ спиртово-ефірної суміші і збовтують до зникнення помутніння; за необхідності колбу можна злегка нагріти на водяній бані, охолодити до кімнатної температури і потім закінчити титрування.

При титруванні 0,1 моль/л водним розчином гідроксиду калію або гідроксиду натрію об'єм спирту, вживаного у складі спиртово-ефірної суміші, з метою уникнення гідролізу мила, повинен перевищувати разів у п'ять кількість витраченого розчину гідроксиду калію або гідроксиду натрію.

Обробка результатів:

Кислотне число (X_2) в мг КОН обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{V \cdot K \cdot 5,61}{m}$$

де V – об'єм 0,1 моль/л розчину гідроксиду калію або гідроксиду натрію, витраченого на титрування, см³;

K – поправка для перерахунку на точний 0,1 моль/л розчин лугу;

5,61 – кількість гідроксиду калію, що міститься в 1 см³ 0,1 моль/л розчину;

m – наважка досліджуваного жиру, г.

За кінцевий результат дослідження беруть середнє арифметичне результатів (\bar{X}) двох паралельних визначень. Допустима розбіжність між результатами досліджень, проведених в двох різних лабораторіях, при $Q=0,95$ не повинна перевищувати 12% відносно середнього арифметичного.

Значення середньоквадратичного відхилення випадкової складової похибки вимірювань кислотного числа однієї і тієї ж проби в різних лабораторіях допускаються методикою при змінах впливаючих факторів і становить 0,042 \bar{X} .

Кислотне число у яловичого та свинячого жиру вищого сорту не більше 1,1; у баранячого та кісткового – 1,2 мг КОН; у всіх видів жирів першого гатунку – не більше 2,2 мг КОН.

3.3.4 Визначення вільних жирних кислот (кислотності)

Вміст вільних жирних кислот визначають розрахунковим шляхом за значенням кислотного числа жиру (X_2). Розрахунок наведений за олеїною кислотою, кількість якої в тваринних жирах складає близько 5 %. Масову частку вільних жирних кислот (X_3) (кислотність) у відсотках обчислюють за

формулою:

$$X_3 = X_2 / n \cdot 100\%$$

де X_2 – кислотне число жиру, мг КОН;

n – число нейтралізації олеїнової кислоти жиру, мг КОН.

Число нейтралізації олеїнової кислоти (n) визначають за формулою:

$$n = \frac{56,11 \cdot 1000}{282,27} = 198,78$$

де 56,11 – кількість г КОН, необхідна для нейтралізації однієї грам-молекули олеїнової кислоти;

282,27 – молекулярна маса олеїнової кислоти, г;

1000 – масова частка олеїнової кислоти, мг.

3.4 Висновок: визначили ступінь окиснювального псування зразка топленого жиру:

- за реакцією з нейтральним червоним зразок...;
- за перекисним числом...;
- кислотне число становить...;
- вміст вільних жирних кислот...

Отже жир (не) придатний для

Контрольні питання

1. Які хімічні процеси призводять до погіршення якості жирів?
2. Ознаки псування тваринних жирів.
3. Що таке кислотне число? Одиниці вимірювання.
4. Що таке перекисне число? Одиниці вимірювання.
5. Що таке йодне число? Одиниці вимірювання.
6. Методика визначення кислотного числа.
7. Методика визначення перекисного числа.
8. Методика визначення йодного числа.
9. Які технологічні фактори впливають на якість тваринних жирів?
10. Охарактеризуйте біологічну цінність тваринних жирів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Лабораторні методи досліджень якості та безпечності ковбасних виробів та копченостей

4.1 Мета роботи: визначити показники якості та безпеки ковбасних виробів – концентрацію повареної солі, нітритів та крохмалю.

4.2 Короткі теоретичні відомості

Застосування нітриту в технології виробництва м'ясних продуктів визначається його комплексною дією на якість готових виробів. Нітрит сприяє утворенню приємного забарвлення, бере участь у формуванні специфічного смаку і аромату м'ясних виробів, особливо солено-копчених, та гальмує життєдіяльність мікроорганізмів.

Нітрити діють на гемоглобін крові, внаслідок чого двовалентне залізо (Fe^{2+}) гемоглобіну перетворюється в тривалентне (Fe^{3+}). Гемоглобін перетворюється в метгемоглобін, який має темно-коричневе забарвлення. При нормальному вмісті в харчових продуктах нітритів в організмі утворюється близько 2% метгемоглобіну, який завдяки ферментам червоних кров'яних тілець дорослої людини перетворюється знову в гемоглобін. У зв'язку з тим, що діти віком від 2 міс. до 1 року мають інший склад гемоглобіну, їх ферментна система не здатна "боротися" з нітритами, вони захворюють на метгемоглобінемію, яка характеризується темно-синім або фіолетовим забарвленням слизової оболонки і шкіри, зниженням кров'яного тиску, серцевою і легеневою недостатністю. Перші ознаки з'являються при вмісті в крові 6-7% метгемоглобіну, легка форма – 10-20, середня – 20-40 і тяжка - при вмісті його більше ніж 40%. Це захворювання спостерігається не тільки у немовлят, а й у дітей старшого віку і дорослих. Метгемоглобінемія у дорослих не має клінічних ознак.

З нітритів можуть утворюватись канцерогенні нітрозосполуки. Доведено, що при достатньому вмісті вітаміну С (аскорбінової кислоти) і Е (токоферолу), пектинових речовин, поліфенолів в їжі людини, які діють як інгібітори утворення метгемоглобіну, можна запобігти розвитку злоякісних пухлин. Клітковина, яка міститься в овочах і плодах, затримує всмоктування нітрузоамінів у кров.

Отже, засобами запобігання утворенню нітрузоамінів в організмі людини можуть бути зменшення вмісту нітратів і нітритів у продуктах харчування, особливо в плодовоовочах, вживання вітамінних препаратів, спеціальна дієта, яка включає такі компоненти їжі, як пектин, клітковину, вітамін Е у певних співвідношеннях.

Враховуючи властивості нітритів і можливість участі їх в синтезі канцерогенних нітрузамінів, кількість нітриту в продуктах суворо лімітується. Беручи до уваги потенційну небезпеку нітрату і складність регулювання реакцій утворення нітрузопігментів, використання солей азотної кислоти при солінні м'яса (фаршу) на сьогодні заборонено.

Якісна фальсифікація ковбасних виробів може досягатися такими способами: підвищенням вмісту води; заміною свіжого м'яса несвіжим; заміною натурального м'яса "ненормальним"; уведенням різної нетрадиційної сировини;

підфарбовуванням ковбасних виробів буряковим соком і іншими червоними барвниками; порушенням рецептури; уведенням чужорідних добавок; введенням консервантів і антибіотиків; порушенням технологічних процесів і режимів збереження.

Уведення різних підфарбовуючих речовин (фуксин, буряковий сік, спеціальні "ковбасні" барвники) у даний час дуже поширено як за кордоном, так і у нас в Україні. Багато хто, напевно, спостерігав в себе на кухні, що коли відварюєш сосиски або сардельки у воді, то вона чомусь фарбується. Це відразу ж вказує на те, що перед вами фальсифікат.

Більш точно можна виявляти барвники за фарбуванням шпику. Якщо в ковбасу додані барвники, особливо анілінові, то вони добре розчиняються в жирі і починають фарбувати шпик.

Оскільки ковбасні вироби містять досить багато води, а у варених ковбасах її вміст може досягати 70 %, у фальсифікаторів є великий простір у цій області. Для утримання підвищеної води в даних виробках в них звичайно вводять водозв'язуючі компоненти: крохмаль, камеді, декстрини, інулін і інші полісахаридні комплекси. Встановлено, що ковбаса із вмістом тільки 3-5 % крохмалю утримує води на 20-25 % більше, ніж ковбаса без домішки крохмалю. Виявити вміст цих комплексів досить просто: капнути на ковбасний розріз розчином йоду. Якщо ви побачите посиніння ковбаси або появу окремих синіх крапок, то це однозначно вказує, що в даний виріб введений крохмаль.

Домішки крохмалю можна установити і такими способами: шматочок досліджуваної ковбаси розрізають на дрібні частини, опускають у пробірку і додають воду, добре збовтують і до отриманої рідини додають декілька крапель йодної настойки; у випадку присутності крохмалю видно синє забарвлення рідини. З тією же метою можна піддавати досліджувану ковбасу мікроскопічному дослідженню: невеликий шматочок ковбаси розтирається з водою, і отримана кашка зі добавленням до неї розчином йодної настойки досліджується під мікроскопом; знаходять крохмальні зерна, пофарбовані в синій колір.

Сіль – смакова добавка, яка використовується дуже давно при виготовленні та зберіганні продуктів харчування. Концентрація солі в ковбасних виробках є одним з найважливіших показників їх якості.

4.3 Експериментальна частина

Матеріали та обладнання: аналітичні терези, водяна баня, хімічні стакани на 200 см³, мірні колби на 50 см³, 100 см³, 250 см³, плитка, азбестова сітка, скляні палички з гумовими накінецьниками, фарфорові тиглі, спиртівки, титрувальна установка, конічні колби ємністю 150-200 см³, піпетки на 2, 5, 25 і 50 см³, фільтрувальний папір, штатив з пробірками, зворотний водяний або повітряний холодильник, фарш досліджуваних ковбас, 0,1 н. NaOH, KNO₃, 0,1н. або 0,05М розчин AgNO₃, 0,01н. розчин NaHCO₃ або 0,01н. розчин оцтової кислоти; 1% розчин фенолфталеїну; 0,05% розчин паранітрофенола; універсальний індикатор; 10% розчин K₂CrO₄, сухий NaNO₂, реактив Грісса (готують наступним чином: а) 0,1 г α-нафтиламіну розчиняють при нагріванні

у 20 см³ дистильованої води, фільтрують і змішують із 150 см³ 12%-ої оцтової кислоти; б) 0,5 г сульфанілової кислоти розчиняють у 150 см³ 12%-ої оцтової кислоти. Зберігають розчини в темних склянках. Для роботи змішують обидва розчини в рівних об'ємах. Придатний реактив Грісса 1 добу); концентрована соляна кислота (HCl), сірчаний ефір (C₂H₅OC₂H₅) і 3 частини 96% етилового спирту (C₂H₅OH); розчин для визначення сірководню (4г оцтовокислого свинцю Pb(C₂H₃O₂) розчиняють в 100 см³ дистильованої води з 30 г їдкою натрію до розчинення утвореного осаду); розчин Люголя (у 100 см³ води розчиняють 2 г калію йодистого і 1,278 г кристалічного йоду); Рідина Фелінга (готують перед використанням змішуванням рівних об'ємів розчинів № 1 і № 2. Розчин № 1 – 40 г перекристалізованої міді сульфату розчиняють у воді і доводять об'єм розчину до 1 дм³. Розчин № 2 – 200 г калію-натрію виннокислого і 150 г натрію гідроксиду розчиняють у воді і доводять об'єм до 1 дм³. Обидва розчини зберігають окремо), 10% соляна кислота, 10% розчин натрію гідроксиду, 15%-го розчину жовтої кров'яної солі, 30%-го розчину цинку сульфату, 30% розчин калію йодистого, 25% розчин сірчаної кислоти, 0,1М розчин натрію тіосульфату, 1% розчин крохмалю у насиченому розчині натрію хлористого.

4.3.1 Визначення концентрації кухонної солі

Концентрація солі в ковбасних виробках є одним з найважливіших показників їх якості. Наважку проби досліджуваних ковбасних виробів подрібнюють у вигляді фаршу, зважують на аналітичних терезах близько 5г з точністю до 1 мг, переносять у хімічний стакан і доливають точно 100 см³ дистильованої води.

При дослідженні варених ковбас, фарш в склянці з водою розмішують скляною паличкою з гумовим наконечником. Через 15 хв., включаючи 5 хв. на відстоювання, зі склянки беруть в колбу для титрування 10-20 см³ водної витяжки.

Якщо досліджують напівкопчені і копчені ковбаси або солоний бекон і копченості, наважку фаршу в склянці з водою нагрівають на водяній бані до температури 30° С і перемішують скляною паличкою з гумовим наконечником, розтираючи великі частинки фаршу. Через 15 хв., включаючи 5 хв. на відстоювання, беруть для титрування 10-15 см³ витяжки. Якщо витяжки виходять темно забарвленими, що ускладнює визначення кінця реакції при титруванні, треба приготувати тоді наважку для аналізу методом сплавлення. За цим методом на технічних вагах у фарфоровому тиглі відважують близько 2 г досліджуваного продукту, додають 2 краплі 0,1 н їдкою натрію (або їдкою калію), 8 г калійної селітри і сплавають суміш на пальнику протягом 5-10 хв. виходить прозорий сплав, легко розчинний в гарячій воді. Після розчинення отриманого сплаву розчин переносять у конічну колбу, охолоджують до 20⁰С, і в ньому визначають вміст кухонної солі.

Порядок проведення аналізу.

Беруть приготовлену вищевказаним способом витяжку і, якщо вона має кислу реакцію, нейтралізують 0,01 н. розчином NaHCO₃ в присутності фенолфталеїну. Якщо витяжка має лужну реакцію, то її нейтралізують 0,01 н. розчином оцтової кислоти в присутності паранітрофенола (або за

універсальним індикатором). Після нейтралізації бікарбонатом розчин повинен залишитися безбарвним (фенолфталеїн знебарвиться), а при нейтралізації оцтової кислотою – слабо-жовтим (рН 6,5-7,5) або жовтий чи зеленувато-жовтий колір універсального індикатору.

50 см³ нейтралізованої витяжки піпеткою переносять у конічну колбу, доливають 1-3 см³ розчину хромату калію і титрують 0,05 М розчином AgNO₃.

На початку титрування слід вести повільно, розчин слід постійно струшувати. Титрування продовжують до появи в колбі загального червонуватого осаду.

Вміст хлористого натрію (X) обчислюють у відсотках до наважки або на суху речовину. При обчисленні вмісту хлористого натрію у відсотках до наважки користуються формулою:

$$X = \frac{0,00292 \cdot K \cdot V \cdot 100 \cdot 100}{V_1 \cdot m}$$

де V – кількість см³ розчину 0,05 М AgNO₃, який пішов на титрування досліджуваного розчину, см³;

K – поправка до титру 0,05 М AgNO₃; K = 1.

0,00292 – кількість хлористого натрію, що еквівалентна 1 см³ 0,05 М AgNO₃, г;

m – наважка досліджуваної речовини, г;

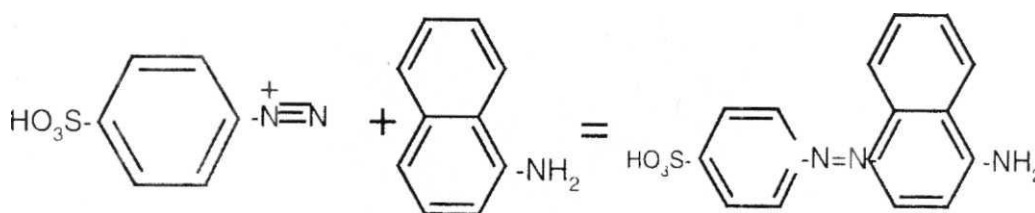
V₂ – об'єм водної витяжки, взятої для титрування, см³.

Вміст кухонної солі у варених ковбасах повинен бути 1,5-4,5%, у напівкопчених – 3-5, у твердокопчених – 3-8, у ліверних – 2,5 - 4,0%. У сирокоченому окості вміст солі не повинний перевищувати 9%, для радянських і сибірських – 8%, для копчено-варених і варених – 7%, для копчених продуктів із свинини – 8%.

4.3.2 Визначення нітритів

Визначення нітритів нітритів в ковбасах та інших м'ясопродуктах спектрофотометричним методом

Метод базується на кількісній реакції між нітрит-іонами і сульфаніловою кислотою з подальшим утворенням червоно-фіалкової діазосполуки із α-нафтиламіном. Хімізм реакції утворення азобарвника:





Заважаючий вплив каламутності та кольоровості екстрактів з м'ясопродуктів усувають освітленням проби, осаджуючи білки.

Нижня межа визначення 0,003 мг/дм³ нітритів. При вмісті нітритів більше 0,3 мг/дм³ пробу треба розбавляти водою. Відносна похибка визначення ±5 %.

Приготування розчинів та підготовка до аналізу

1. Приготування основного стандартного розчину нітриту.

1,4970 г азотистої кислоти натрію NaNO₂, зваженого з похибкою не більше 0,0003 г, розчиняють в мірній колбі місткістю 1 дм³ в невеликій кількості дистильованої води і доводять водою до мітки, перемішують. В 1 см³ цього розчину міститься 1 мг нітритів. Розчин консервують додаванням 1 см³ хлороформу та зберігають в склянці з темного скла протягом кількох місяців.

2. Приготування робочого стандартного розчину нітритів

1 см³ основного стандартного розчину переносять в мірну колбу місткістю 1 дм³ і доводять об'єм до мітки дистильованою водою, перемішують. В 1 см³ цього розчину міститься 0,001 мг нітритів. Розчин використовують свіжоприготований.

3. Приготування ацетатної кислоти із масовою часткою 12 %.

25 см³ крижаної ацетатної кислоти розбавляють дистильованою водою до об'єму 200 см³.

4. Приготування реактиву Грісса.

10 г сухого реактиву Грісса, зваженого з похибкою не більше 0,1 г розчиняють в 100 см³ розчину ацетатної кислоти з масовою часткою 12 %.

Підготовка проби м'ясопродукту

1. Приготування водної витяжки з м'ясопродукту.

В хімічному стакані зважують наважку подрібненого м'ясопродукту масою приблизно 5 г із похибкою не більше 0,001 г, наливають 30 – 40 мл дистильованої води, підігрітої до 60°C, перемішують 10 хв. Трохи відстоюють, щоб над осадом утворилася водна витяжка з м'ясопродукту.

2. Осадження білків.

Водну витяжку переводять в мірну колбу місткістю 50 мл, доводять об'єм до мітки, змиваючи залишки наважки. Перемішують.

В хімічний стакан відміряють піпеткою 20 мл підготовленої водної витяжки, додають 10 мл розчину гідроксиду калію (або натрію) з молярною концентрацією 0,1 моль/л і 40 мл розчину сульфату цинку (ZnSO₄), перемішують. Нагрівають на киплячий водяний бані 7 - 8 хв. Охолоджують, фільтрують в мірну колбу місткістю 100 мл, додають 4 мл реактиву Грісса, доводять до мітки, перемішують. Одержують підготовлену пробу.

Алгоритм аналізу

1. Побудова градуовальної залежності

Мірні колби місткістю 50 мл відповідно нумерують і вносять в них: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 мл робочого стандартного розчину, доливають дистильованою водою приблизно до 40 мл, в кожену колбу додають по 2,0 мл розчину реактиву Грісса, доводять до мітки, перемішують. Одержують розчини з вмістом нітритів: 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30 мг/мл.

Вимірювання

Мірні колби із градуовальними розчинами, а також мірну колбу з підготовленою пробою поміщають у водяну баню, нагріту до 50-60°C, на 10 хв, перемішують, охолоджують і фотометрують при довжині хвилі 520 нм по відношенню до розчину порівняння (з вмістом нітритів 0 мг/мл).

Будують градуовальний графік, або розраховують параметри рівняння регресії. Розраховують концентрацію нітритів у досліджуваному розчині.

Обробка результатів аналізу

Масову частку нітритів ω в досліджуваному м'ясопродукті підраховують за формулою:

$$\omega = \left(100 \times c \times 100 \right) \left(1000 \times m \right), \text{ мг в } 100 \text{ г м'ясопродукту.}$$

За кінцевий результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, якщо розбіжність між ними не перевищує 10 %.

Визначення нітритів за кольоровою шкалою розчинів нітриту натрію.

У хімічний стакан відважують 5 г ковбасного фаршу (так само досліджують солонину), доливають 100 см³ дистильованої води, суміш настоюють 30 хв., помішуючи скляною паличкою через кожні 10 хв. Після настоювання зі склянки беруть 5 см³ розчину в мірну колбу на 100 см³, наливають в колбу дистильовану воду до мітки і після перемішування розчину фільтрують через кілька шарів фільтрувального паперу.

Для візуального дослідження випробуваного розчину готують шкалу розчинів нітриту натрію. Готують основне розведення нітриту з вмістом в 1 см³ розчину 0,0005 мг нітриту натрію. У мірну колбу на 100 см³ відважують 50 мг нітриту натрію і доливають до мітки водою. 10 см³ цього розчину розводять водою у мірній колбі на 100 см³ і 1 см³ знову отриманого розчину ще раз розводять водою в колбі такого ж об'єму.

Відбирають 10 однакових пробірок з безбарвного скла. На всіх пробірках відзначають рисою об'єм 12 см³. У пробірки відміряють кількість розчину нітриту натрію, що відповідає вмісту нітритів у 100 г продуктів (таблиця 4.2):

Таблиця 4.2 - Кількість розчину нітриту натрію, що відповідає вмісту нітритів у 100 г продуктів

№ пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кількість розчину, см ³	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8	5,6	6,4	7,2	8,0
Кількість нітритів в 100 г продуктів, мг	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20

У пробірку такого ж діаметру, як і пробірки шкали розчинів нітриту, наливають 8 см³ екстракту. Потім в усі пробірки швидко наливають по 2 см³ реактиву Грісса і доливають дистильованою водою до мітки, а в пробірку з досліджуваним екстрактом додають 2 см³ води. Вміст усіх пробірок помішують скляною паличкою і залишають стояти 20 хв. Після цього забарвлення випробуваної пробірки порівнюють із забарвленням пробірок стандартної шкали, спостерігаючи колір зверху вниз на білому тлі. Якщо колір розчину досліджуваного екстракту інтенсивніше кольору пробірки шкали з максимальним вмістом нітритів, то екстракт розводять вдвічі і після приготування шкали проводять дослідження кольору вдруге. Число мг нітриту, вказане на пробірці шкали, що відповідає за кольором досліджуваному екстракту, збільшують удвічі. Вміст нітритів у ковбасі (солонина) повинен бути в межах 5 мг.

4.3.3. Визначення аміаку.

Наявність аміаку в ковбасних виробках вказує на несвіжість продукту. Реакції – гіпохлоритнатрієва, реакція Несслера для визначення в ковбасі аміаку неприйнятні тому, що у фарш додають нітрит натрію. Ця сіль азотистої кислоти дає позитивну реакцію на аміак, тому в ковбасних виробках аміак визначають за методом Ебера.

Приготування реактиву. 1 частина соляної кислоти (HCl), 1 частина сірчаного ефіру (C₂H₅OC₂H₅) і 3 частини 96% етилового спирту (C₂H₅OH) змішують і зберігають у посудині з притертою пробкою в темному місці. У широку пробірку наливають 1 см³ реактиву, струшують, щоб зволожити стінки і опускають на скляному гачку, вправленому в пробку, шматочок випробуваного м'яса. За наявності в м'ясі аміаку останній виділяється і з'єднується з хлором, який випаровується з реактиву, навколо м'яса утворюється біле або біло-блакитна хмарка хлористого аміаку (NH₄Cl).

4.3.4 Визначення сірководню.

20 г подрібненої ковбаси поміщають у конічну колбу ємністю 100 см³, додають 50 см³ дистильованої води, закривають ватним корком, до якого вкручена смужка фільтрувального папірця, змоченого розчином (4г оцтовокислого свинцю Pb(C₂H₄O₂) розчиняють в 100 см³ дистильованої води з 30 г їдкого натрію до розчинення утвореного осаду), а потім висушеного. Вміст колби підігрівають протягом 10-15 хв. При наявності сірководню папірець жовтіє, потім буріє, з'являється ясно виражений металевий блиск. Наявність сірководню в м'ясних виробках свідчить про їх не якість в результаті бактеріального розкладання білку.

5.3.5 Визначення крохмалю у ковбасних виробках

Крохмаль дозволяється додавати при виготовленні тільки окремих видів ковбас відповідно до рецептури. Його кількість суворо регламентована рецептурою і коливається від 3 до 7% залежно від виду ковбас. При визначенні вмісту крохмалю використовують якісний і кількісний методи.

Якісне визначення крохмалю

На поверхню свіжого розрізу ковбаси наносять краплю розчину Люголя. Поява синього або синьо-чорного забарвлення вказує на присутність крохмалю в продукті.

Кількісне визначення крохмалю

Метод заснований на окисненні альдегідних груп моносахаридів, що утворюються при гідролізі крохмалю у кислому середовищі, двовалентною міддю рідини Фелінга з утворенням осаду Купрум (I) оксиду.

Приготування розчинів

Рідина Фелінга складається з двох розчинів: № 1 і № 2. Рідину Фелінга готують перед використанням змішуванням рівних об'ємів розчинів № 1 і № 2 з розрахунку потреби на всю кількість досліджуваних проб.

Порядок визначення. У конічну колбу ємністю 250 см³ відважують 20 г фаршу з точністю до 0,01 г (проби ковбасних виробів двічі пропускають через м'ясорубку з діаметром решітки 3-4,5 мм і ретельно перемішують одержаний фарш) і доливають невеликими порціями 80 см³ 10%-го розчину HCl, одночасно розмішуючи наважку скляною паличкою. Колбу приєднують до зворотного водяного або повітряного холодильника, ставлять на плитку і, підклавши під колбу азбестову сітку, кип'ятять 15 хвилин, періодично перемішуючи вміст колби круговими рухами.

Після кип'ятіння колбу охолоджують до кімнатної температури у холодній воді. Потім вміст колби кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 см³ і об'єм рідини доводять дистильованою водою до позначки. При цьому жир, який потрапив у колбу, повинен перебувати над позначкою. Після перемішування вміст колби фільтрують. 25 см³ фільтрату вносять піпеткою у мірну колбу ємністю 50 см³, додають одну краплю 1%-го розчину фенолфталеїну і нейтралізують фільтрат 10%-м розчином натрію гідроксиду до появи від однієї краплі лугу червонуватого забарвлення. Тут же додають у колбу краплями 10%-й розчин хлористоводневої кислоти до зникнення червонуватого забарвлення, після чого додають ще 2-3 краплі цієї ж кислоти, чим забезпечується слабкокіслова реакція розчину.

Нейтралізацію гідролізату 10%-м розчином лугу зручно проводити із бюретки з затискачем Мора, що обладнаний на кінці довгою, відтягнутою в капіляр трубкою.

Для освітлення гідролізату і осадження білків до розчину в мірній колбі ємністю 50 см³ піпеткою додають 1,5 см³ 15%-го розчину жовтої кров'яної солі і потім 1,5 см³ 30%-го розчину цинку сульфату. Колбу охолоджують до кімнатної температури, доводять об'єм дистильованою водою до позначки, у випадку утворення піни додають 1-3 краплі сірчаного ефіру, перемішують і фільтрують через паперовий фільтр.

10 см³ прозорого безбарвного фільтрату, а при контрольному визначенні замість 10 см³ фільтрату – 10 см³ дистильованої води, вносять піпеткою в мірну колбу ємністю 100 см³, туди ж піпеткою вносять 20 см³ рідини Фелінга, перемішують вміст легким збовтуванням, ставлять колбу на плитку і кип'ятять рідину 3 хв.

Після кип'ятіння колбу з вмістом тут же охолоджують у холодній воді, доводять об'єм рідини до позначки дистильованою водою, ретельно

перемішують і дають осісти Купрум (I) оксиду.

У конічну колбу ємністю 100-250 см³ піпеткою вносять 20 см³ відстояної рідини, послідовно додають мірним циліндром 10 см³ 30%-го розчину калію йодистого і 10 см³ 25%-го розчину сірчаної кислоти. Жовтувато-коричневий від виділеного йоду розчин одразу титрують 0,1 М розчином натрію тіосульфату до слабо-жовтого забарвлення. Потім додають 1 см³ 1%-го розчину крохмалю у насиченому розчині натрію хлористого і продовжують титрування повільно (з проміжком між краплями) до повного зникнення синього забарвлення розчину. Так само проводять титрування контрольного розчину.

Нейтралізацію гідролізату 10%-м розчином лугу зручно проводити із бюретки з затискачем Мора, що обладнаний на кінці довгою, відтягнутою в капіляр трубкою.

Якщо розчин калію йодистого має жовтуватий колір, його необхідно знебарвити додаванням краплями 0,1 М розчину натрію тіосульфату.

Титрування розчином натрію тіосульфату рекомендується проводити з мікробюретки. Масову частку крохмалю (X) у процентах вираховують за формулою:

$$X = A \cdot (250 - 2) \cdot 50 \cdot 100 / (20 \cdot 25 \cdot 10) = A \cdot (250 - 2)$$

де (250 - 2) – об'єм гідролізату з поправкою на об'єм осаду, см³;

50 - розбавлення фільтрату після нейтралізації і осадження білків, см³;

25 – об'єм фільтрату, взятий для нейтралізації і осадження білків, см³;

20 – наважка зразка;

10 – об'єм гідролізату, взятий для кип'ятіння, см³;

100 – переведення у відсотки;

A - кількість крохмалю, яка відповідає об'єму 0,1М розчину натрію тіосульфату (г), знаходять її за таблицею 4.1.

Об'єм точно 0,1н. розчину натрію тіосульфату (X₁) в см³ вираховують за формулою:

$$X_1 = \frac{K(V - V_1) 100}{20}, \text{ см}^3$$

де:

K – поправка до титру 0,1 М розчину натрію тіосульфату;

V – об'єм 0,1М розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування контрольного розчину, см³;

V₁ – об'єм 0,1М розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування досліджуваного розчину, см³;

100 – розбавлення гідролізату після кип'ятіння, см³;

20 – об'єм розчину, який титрують, см³.

Таблиця 4.1 - Вміст крохмалю, яка відповідає об'єму 0,1 М розчину натрію тіосульфату (г)

Об'єм 0,1М розчину натрію тіосульфату, см ³	Вміст крохмалю, мг	Об'єм 0,1 М розчину натрію тіосульфату, см ³	Вміст крохмалю, г
1	2,8	11	32,2
2	5,6	12	35,4
3	8,4	13	38,6
4	11,3	14	41,8
5	14,2	15	45,0
6	17,1	16	48,3
7	20,1	17	51,0
8	23,1	18	54,9
9	26,1	19	58,2
10	29,2	20	61,6

Приклад розрахунку

Витрачено 0,1М розчину натрію тіосульфату з поправкою $K = 0,9977$: на титрування 20 см³ контрольного розчину – 3,16 см³; на титрування 20 см³ досліджуваного розчину – 2,13 см³ – різниця – 1,03 см³.

Перемноживши 1,03 на 5 (розрахунок X_1) і на поправку $K = 0,9977$, одержуємо 5,09 см³ точно 0,1М розчину натрію тіосульфату.

За таблицею знаходимо кількість міліграмів крохмалю, яка відповідає 5,09 см³ 0,1М розчину натрію тіосульфату – 5,00 см³ 0,1М розчину натрію тіосульфату відповідає 14,2 мг крохмалю.

0,9 мг 0.1 М розчину тіосульфату натрію відповідають $2,9 \cdot 0,09 \text{ см}^3 = 0,261$ мг крохмалю, де 2,9 – різниця значень вмісту крохмалю для 5 та 6 см³ розчину тіосульфату натрію.

Отже, 5,09 см³ 0,1 М розчину тіосульфату натрію відповідає 14,461 мг крохмалю.

Переводячи міліграми крохмалю в грами і перемноживши на 248 (розрахунок X) одержуємо: $0,014461 \cdot 248 = 3,586$ %, тобто досліджуваний зразок містить 3,6% крохмалю.

Розходження між результатами паралельних визначень не повинно перевищувати 0,2 %. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних визначень.

Розрахунок проводять з точністю до 0,1%.

При вираховуванні масової частки крохмалю у ліверній яєчній ковбасі, знайдений процент крохмалю множать на 0,7 (коефіцієнт-поправка на масову частку редукуючих речовин у сировині).

4.4 Висновок: проведена оцінка якості ковбасних виробів, а саме ковбаси.... Визначений вміст хлориду натрію, він складає...; кількісний вміст нітритів складає...; вміст крохмалю складає....

Отже проаналізований виріб за даними показниками є...

Контрольні питання

1. Чим викликана проблема забруднення харчових продуктів нітратами?
2. Назвіть джерела надходження нітратів та нітритів у продукти тваринного походження.
3. Які фактори впливають на підвищений вміст нітратів у продуктах тваринного походження.
4. Яким методом можна визначити вміст нітритів у м'ясопродуктах?
5. Як впливають нітрити на організм людини?
6. В яких випадках підвищується чутливість до нітритів?
7. Навіщо контролюють вміст нітратів в харчових продуктах?
8. Якими методами можна визначити присутність крохмалю у ковбасних виробках?
9. Як регламентується кількість крохмалю у ковбасних виробках?
10. Назвіть шляхи зменшення шкідливого впливу нітратів та нітритів при потраплянні в організм людини з продуктами харчування.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5

Експрес-методи визначення харчових добавок у продуктах харчування

5.1 Мета роботи: визначення експрес-методами окремих видів харчових добавок та їх концентрацій.

5.2 Короткі теоретичні відомості

Відповідно до Закону України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» харчовою добавкою є речовина, яка зазвичай не вважається харчовим продуктом або його складником, але додається до харчового продукту з технологічною метою в процесі виробництва та у результаті стає невід'ємною частиною продукту (термін не включає забруднюючі речовини, пестициди або речовини, додані до харчових продуктів для поліпшення їх поживних властивостей).

У виробництві харчових продуктів та харчових продуктах, які перебувають в обігу, дозволяється використання лише тих харчових добавок, що включені до Державного реєстру харчових добавок, дозволених до використання в харчових продуктах.

2. Центральний орган виконавчої влади, що формує та забезпечує реалізацію державної політики у сфері охорони здоров'я, здійснює їх державну реєстрацію та веде Державний реєстр харчових добавок. У Державному реєстрі харчових добавок, зокрема, зазначаються їх максимально допустимі рівні у випадках, коли їх невизначення ставить під загрозу здоров'я споживачів. У Державному реєстрі харчових добавок також зазначаються харчові продукти, в яких вони використовуються.

Частиною Державного реєстру харчових добавок є харчові добавки, які визнані Європейським Союзом такими, що є безпечними для споживання людиною. Включення зазначених харчових добавок до Державного реєстру харчових добавок не залежить від затвердження чи будь-яких інших дій стосовно створення та/або ведення центральним органом виконавчої влади, що формує та забезпечує реалізацію державної політики у сфері охорони здоров'я, Державного реєстру харчових добавок.

Під час державної реєстрації харчової добавки необхідно:

1) визначати харчові продукти, до яких ця добавка може додаватися, та у разі потреби умови, за яких вона може додаватися;

2) обмежувати харчову добавку до найнижчого рівня використання, який є необхідним для досягнення бажаного ефекту;

3) враховувати будь-яке допустиме щоденне споживання або обсяг споживання харчової добавки та її вірогідне щоденне споживання від усіх джерел, включаючи можливе щоденне споживання харчової добавки спеціальними групами споживачів.

Харчова добавка може бути зареєстрована тільки, якщо:

1) існує обґрунтована технологічна необхідність у харчовій добавці;

2) використання харчової добавки не вводить споживача в оману;

3) харчова добавка згідно з наявними науковими даними не спричинить шкідливого впливу на здоров'я людини в тому об'ємі, в якому її планується застосовувати.

Якщо харчова добавка дозволена до використання відповідними міжнародними організаціями, інформація, що це підтверджує, додається до заяви про реєстрацію. Рішення щодо реєстрації або відмови в реєстрації харчової добавки для виробництва харчових продуктів в Україні чи обігу харчових продуктів, які містять таку харчову добавку, приймається протягом 120 робочих днів після одержання заяви.

Здавна для приготування їжі люди використовували харчові добавки – сіль, перець та інші спеції. Широке використання харчових добавок в теперішньому розумінні цього слова почалось лише наприкінці 19-го сторіччя і досягло максимуму на сьогоднішній день. Останнім часом все частіше почали використовувати нетрадиційні харчові добавки або нові добавки, синтезовані штучним шляхом. Нерегламентоване застосування цих речовин може призвести до непередбачених наслідків. Тому кожна добавка, яка планується до використання у виробництві продуктів харчування проходить ретельні дослідження щодо виявлення шкідливого впливу на організм людини. Спочатку проводиться попередня токсиколого-гігієнічна оцінка, коли визначається ступінь небезпечності даної добавки, концентрація, при якій спостерігається виражений токсичний ефект, а також кумулятивні властивості досліджуваної речовини. На другому, основному етапі, в результаті проведення хронічного експерименту визначають порогову та максимально недіючу дози харчової добавки за загальнотоксичною дією. Потім, на третьому етапі узагальнюють отримані результати, визначають та обґрунтовують добову допустиму дозу та її гранично-допустиму концентрацію в харчових продуктах. Після цього добавка допускається до використання у виробництві продуктів харчування. На четвертому етапі продовжується спостереження з метою підтвердження її нетоксичності і за необхідності вносяться поправки у відповідні нормативи.

За технологічним призначенням харчові добавки класифікують наступним чином:

1. харчові добавки, які забезпечують необхідний зовнішній вигляд та органолептичні властивості продукту:
 - 1.1 покращувачі консистенції - згущувачі, драглеутворювачі (агар-агар, пектин, крохмаль, целюлоза),
 - 1.2 для надання продуктам привабливого кольору - харчові барвники,
 - 1.2.1 природні барвники рослинного та тваринного походження - кармін, аннато, каротини, шафран, хлорофіл тощо,
 - 1.2.2 органічні синтетичні барвники – амарант, індигокармін, тартразин,
 - 1.2.3 неорганічні мінеральні барвники - оксиди заліза, титану, алюміній, срібло, золото,
 - 1.3 ароматизатори:
 - 1.3.1. екстракти, приготовані із рослин – соки, настої, фруктові-ягідні екстракти,

- 1.3.2. ефірні масла рослинного походження - наприклад, анісове тминне, – евкалиптове, м'ятне масло,
- 1.3.3. хімічні сполуки, отримані із природних речовин або синтетичним шляхом - етилванілін, бутилацетат,
- 1.4 смакові речовини - різноманітні наповнювачі, підсолоджувачі - сахарин, цикламат, осладін і т.д.
2. Харчові добавки, які запобігають мікробному або окислювальному псуванню продуктів (консерванти):
 - 2.1 антимікробні засоби - хімічні (перекис водню, сірчанистий ангідрид, бензойна кислота) та біологічні (антибіотик - низин),
 - 2.2 антиокислювачі - лецитин, аскорбінова кислота, концентрат суміші токоферолів, лимонна кислота.
3. харчові добавки, необхідні у технологічному процесі виробництва харчових продуктів:
 - 3.1 прискорювачі технологічного процесу - регулятори кислотності (оцтова кислота та її солі, молочна кислота, яблучна кислота тощо), ферментні препарати (амілази, протеази, ліпази),
 - 3.2 фіксатори міоглобіну - нітриту натрію та калію,
 - 3.3 технологічні харчові добавки - розрихлювачі тіста, піноутворювачі, відбілювачі, піногасники тощо.
4. Добавки, які сприяють покращанню якості харчових продуктів - стабілізатори структури (наприклад, альгінова кислота, її солі), поліпшувачі борошна і хлібу (лактати кальцію, натрію, калію, сульфати кальцію, амонію і т.д.), посилювачі смаку та аромату (глутамінова кислота та її солі, мальтол).

Для кількісного та якісного визначення вмісту харчових добавок у продуктах харчування в основному використовуються складні інструментальні методи. Метою даної лабораторної роботи є ознайомлення із експрес-методами визначення окремих видів харчових домішок та їх концентрацій.

Харчові барвники. Харчові барвники поділяються на природні та синтетичні, органічні та мінеральні. Природні барвники – це нетоксичні або малотоксичні сполуки, що містять пігменти переважно рослинного походження (каротиноїди, антоціани та ін.), які є чутливими до рН середовища й інших фізико-хімічних факторів. На відміну від природних, синтетичні барвники стабільно зберігають забарвлення продукту, однак застосовуються в жорстко обмеженій кількості через токсичність. З цієї причини в нашій країні вилучено зі списку допущених синтетичні барвники амарант, Судан III, нафтол жовтий.

Основні харчові продукти (молоко, борошно, хліб, м'ясо), а також спеціалізовані продукти дитячого харчування не дозволяється підфарбовувати синтетичними барвниками. Природні барвники не повинні містити домішки синтетичних барвників.

Консерванти. *Сірчиста кислота* використовується для консервування харчових продуктів, зокрема плодово-ягідних концентратів, томатного пюре, свіжих фруктів тощо. Із напівфабрикатів сірчиста кислота потрапляє в готові продукти. Крім того, вона використовується для консервування сусла і вин.

Більша частина сірчистої кислоти в продуктах знаходиться у зв'язаному з органічними сполуками стані, лише незначна частина (в середньому 12- 18%) у вільному.

При надходженні її до організму людини в дозах, що значно перевищують гранично допустимі рівні, сірчиста кислота викликає подразнення кишково-шлункового тракту, тахікардію, ціаноз.

Встановлено наступні рівні вмісту сірчистої кислоти у деяких продуктах харчування та напівфабрикатах (в перерахунку на діоксид сірки):

1. Соки плодово-ягідні, призначені для наступного перероблення - не більше 100 мг/кг;
2. Плодово-ягідне пюре, пульпа (напівфабрикат) - не більше 1000 – 3000 мг/кг;
3. Повидло, джем - не більше 20 мг/кг (залишок із напівфабрикату);
4. Крохмаль - не більше 100 мг/кг;
5. Фрукти сушені - не більше 1000 мг/кг;
6. Цукерки, карамель з фруктовими ягідними наповнювачами- не більше 20 мг/кг;
7. Пастила, мармелад, фрукти глазуровані - не більше 100 мг/кг;
8. Печиво, галети - не більше 100 мг/кг.

Вміст сірчистої кислоти обумовлений додаванням у вищезазначені харчові продукти діоксиду сірки, сірчистої кислоти, піросульфата (метабісульфата) натрію або калію, бісульфіту натрію і виражається в перерахунку на діоксид сірки.

Бензойна кислота та її натрієва сіль допущені до використання в якості консервантів для деяких харчових продуктів. У вигляді природної складової бензойна кислота присутня в журавлині (до 0,06%) та брусниці (до 0,23%).

В кількостях, які перевищують максимально допустимі для консервування дози, бензойна кислота може викликати нудоту, головний біль, шум у вухах, уповільнення дихання, прискорення серцевої діяльності. Встановлено максимально допустимі рівні вмісту бензойної кислоти:

- плодово-ягідне пюре, пульпа (напівфабрикати) не більше 1000 мг/кг;
- безалкогольні напої - не більше як 150 мг/дм³.

Бензойна кислота та її солі мають антисептичні властивості. Бензоат натрію є консервантом водної фази олієжирових продуктів. Вміст консерванту у майонезі чи маргарині згідно з чинними ДСТУ має не перевищувати 0,1 %.

5.3 Експериментальна частина

Методи визначення природи барвника

У тих випадках, коли треба ідентифікувати барвник, слід попередньо провести екстракцію його з середовища і виділити окремі барвники із суміші (якщо їх мало), після чого проводити ідентифікацію.

Хлібобулочні вироби. Пробу підсушують і розтирають у порошок. За умов значного вмісту в пробі жиру її слід попередньо знежирити обробкою ефіром або іншим розчинником, який не розчиняє даний барвник.

У колбу поміщають 10 – 15 г проби і 25-30 мл спирту, ставлять у баню зі зворотним холодильником і нагрівають протягом 10-30 хв. Вміст колби фільтрують, розбавляють навпіл дистильованою водою і досліджують.

Екстракції барвника сприяє додавання до спирту кількох грамів натрію або додавання 1-2 см³ хлоридної кислоти. У цьому разі нагрівання зайве, його замінюють настоюванням протягом 1 год. За умов гарної розчинності барвника у воді можна спирт відігнати і залишок розчинити у воді.

Кондитерські вироби. Залежно від розчинності барвника в тому чи іншому розчиннику екстракцію можна проводити різними способами:

а) барвник екстрагують на холоді 95% етиловим спиртом;

б) екстракцію проводять спиртом під час нагрівання на водяній бані зі зворотнім холодильником;

в) за умов доброї розчинності барвника у воді кондитерські вироби, наприклад, карамелі обмивають у склянці з водою по поверхні, уникаючи потрапляння в розчин великої кількості цукру і т. ін. Забарвлений розчин фільтрують. Щоб виділити з нього у чистому вигляді барвник, у розчин кладуть клубок вовняних ниток (які добре поглинають барвник) і нагрівають приблизно 30 хв. на водяній бані, попередньо підкислюючи розчином оцтової кислоти (2 мл на 100 мл рідини). Потім проводять десорбцію барвника, витягаючи його з клубка вовни киплячим спиртом, крижаною оцтовою кислотою чи 0,5% розчином гідрокарбонату натрію.

Напої, сиропи, соки, що не містять спирту, винного оцту та хлорофілу. Барвник видаляють за допомогою вовни (як описано вище). Якщо ж напої, сиропи і соки містять спирт, винний оцет, хлорофіл, то спирт і винний оцет видаляють дистиляцією у вакуумі, а хлорофіл – повторною екстракцією ефіром у кислому середовищі.

М'ясні продукти. Наважки продукту висушують, знежирюють в апараті Сокслета, розтирають у порошок, настоюють з подвійною кількістю 50% етилового спирту протягом доби. Якщо барвник не відокремлюється, то суміш нагрівають зі зворотним холодильником. Забарвлену спиртову витяжку фільтрують і досліджують.

Експрес-методи визначення природи барвника

Штучний барвник в соці, чаї та будь-якому іншому напої можна виявити методом, заснованим на зміні рН середовища шляхом додавання лужного розчину (аміаку, соди, гідроксиду натрію). Якщо барвник натуральний:

- натуральні барвники червоного кольору змінюють забарвлення на брудно-синій;

- натуральні барвники жовтого, помаранчевого кольору після кип'ятіння руйнуються, і колір напою знебарвлюється;

- натуральний барвник зелений після кип'ятіння стає буро- або темно-зеленим.

Якщо у напій додані синтетичні барвники, то забарвлення у лужному середовищі не змінюється.

Матеріали, що досліджуються: вина; безалкогольні напої; сироти; вершкові креми;

Обладнання на посуд: пробірки; крапельниці; спиртівка; марля.

Реактиви: 10% розчин аміаку або 30-40% розчин гідроксиду натрію.

Хід роботи

У пробірку наливають 3 мл досліджуваного розчину, додають чотири краплі 10% розчину аміаку або 30-40% розчину гідроксиду натрію. Вміст пробірки нагрівають на спиртівці до початку кипіння. Спостерігають за зміною забарвлення.

Експрес-метод визначення природи барвника в карамелі, чаї.

Установки, прилади, лабораторний посуд, реактиви: пробірки, мірні циліндри об'ємом 10 см³, скляні палички, електрична плитка, паперові фільтри, розчин аміаку.

Хід роботи

Наважку карамелі масою 5 г подрібнити, розчинити у 10 см³ води. (карамель : вода = 1:2). Розчин відфільтрувати.

Наважку листя чаю 5 г залити водою температурою 60 °С у співвідношенні 1:5. Відфільтрувати.

У пробірку налити 2 см³ розчину та додати 4 см³ розчину аміаку. Закип'ятити на електричній плитці. Зробити висновок про походження барвника та занести результати у таблицю 5.1.

Таблиця 5.1 – Наявність синтетичних барвників

Назва	Виробник/барвник, який зазначено	Вихідне забарвлення	Зміна забарвлення	Висновок

Виявлення синтетичних барвників у вині

Синтетичні барвники, які знаходяться у вині, фіксуються на вовні, забарвлюючи її.

Установки, прилади, лабораторний посуд, реактиви: нитки вовняні білі, попередньо промиті, знежирені, висушені; ті ж нитки, оброблені протравкою; ефір сірчаний, н-бутанол, спирт етиловий ректифікований, оцтова кислота густиною 1,05 г/см³, розчин аміаку густиною 0,92 г/см³, соляна кислота концентрацією 1:10, протравка для вовняних ниток: розчин 1 г сульфату алюмінію та 1,2 г гідротартрату калію у 500 см³ води; розчинник №1 для барвників основного характеру: н-бутанол: етанол : оцтова кислота : вода = 10:5:2:5; розчинник №2 для барвників кислотного характеру: н-бутанол:етанол: розчин аміаку : вода = 10:5:2:5.

Хід роботи

Екстракція барвників. 200 см³ вина поміщають у конічну колбу об'ємом 500 см³ та кип'ятять до 1/3 початкового об'єму. Після охолодження нейтралізують розчином лугу до зміни натурального забарвлення вина. Екстрагують у 2 прийоми по 30 см³ ефіру. Залишок вина після екстракції

залишають для визначення барвників кислотного характеру. Ефірний екстракт промивають 2 рази водою по 5 см³ для вилучення гідроксиду натрію, потім збовтують з 5 см³ розчину оцтової кислоти. Кисла водна фаза при цьому забарвлюється, якщо у ній присутні барвники основного характеру. До цієї фази додають розчин аміаку, додають 5 г вовняної нитки та кип'ячать 1 хвилину, ополіскують водою. Якщо вовна забарвлена – присутній барвник основного характеру.

Визначення барвників кислотного характеру

Екстракція барвників. У залишок вина додають 3 см³ розчину соляної кислоти та 0,5 г білої вовни, кип'ячать 5 хв, декантують рідину та промивають вовну водою. В конічну колбу з ниткою додають 100 см³ води та 2 см³ соляної кислоти, кип'ячать 5 хвилин, декантують підкислену рідину та повторюють цю операцію до отримання безбарвної рідини. Для повної промивки вовни її поміщають у конічну колбу з 50 см³ води та 10 краплями розчину аміаку, кип'ячать 10 хвилин для розчинення барвників.

Виймають вовну з колби, доводять об'єм рідини до 100 см³ та кип'ячать до повного видалення аміаку, підкисляють 2 см³ соляної кислоти. Кладуть у колбу 60 мг білої вовни та кип'ячать 5 хв. виймають вовну та промивають водою. Якщо нитки забарвлюються у червоний або жовтий колір, це свідчить про наявність органічних синтетичних барвників.

Визначення вмісту сірчистої кислоти в мармеладі, настільних виробках, карамелі та цукерках з плодово-ягідними корпусами і начинками

В хімічну склянку відважують 5 г подрібненого продукту, розчиняють шляхом додавання 50 см³ дистильованої води і переносять в конічну колбу ємністю 250 см³, закривають гумовою або притертою пробкою і збовтують протягом 5 хвилин. Потім додають 25 см³ розчину гідроксиду натрію або калію концентрацією 1 моль/дм³, колбу закривають кришкою, збовтують і залишають у спокої протягом 15 хвилин. До колби за допомогою циліндру додають 10 см³ розчину сірчаної кислоти (1:3 води за об'ємом), 1 см³ крохмалю і титрують розчином йоду концентрацією 0,01 моль/дм³ до появи синього забарвлення, яке не зникає при перемішуванні.

Контрольний дослід ставлять за тих же умов, замість розчину беруть 50 см³ дистильованої води.

Масову частку сірчистої кислоти визначають за наступною формулою:

$$X = \frac{(V - V_1) \times K \times 0,32 \times 100}{M \times 1000}, \%$$

де V, V₁ - об'єм розчину йоду концентрацією 0,01 моль/дм³, який витрачено на титрування відповідно досліджуваного фільтрату та контролю, см³;

K - поправочний коефіцієнт до розчину йоду;

0,32 - кількість міліграмів діоксиду сірки, яка відповідає 1 см³ 0,01 моль/дм³ розчину йоду;

M - маса наважки продукту, г;

1000 - перерахунок грамів в міліграми.

Визначення вмісту сірчистої кислоти в соках

Вимірюють густину досліджуваного соку. У дві конічні колби вносять по 50 см³ досліджуваного соку), по 2 см³ розчину гідроксиду натрію або калію концентрацією 1 моль/дм³, колбу закривають пробкою і залишають у спокої протягом 1 хвилини. Потім в одну колбу додають 2 см³ 6 моль/дм³ розчину хлоридної кислоти і відразу титрують розчином йоду концентрацією 0,02 моль/дм³, застосовуючи в якості індикатору 1 см³ 1%-ого розчину крохмалю.

В іншу колбу додають 1 см³ 40%-ого розчину формальдегіду, закривають пробкою і залишають у спокої на 10 хвилин, після чого титрують розчином йоду концентрацією 0,02 моль/дм³ в присутності індикатору крохмалю.

Масову частку сірчистої кислоти визначають за наступною формулою:

$$X = [(V_1 - V_2) \times K \times 0,00064 \times 100] / P, \%$$

де V_1, V_2 - об'єм розчину йоду концентрацією 0,02 моль/дм³, витраченого на титрування відповідно у 1-му та 2-му досліді, см³;

0,00064 - поправочний коефіцієнт перерахунку розчину йоду на сірчистий ангідрид;

K - поправочний коефіцієнт для перерахунку розчину йоду на точно 0,02 моль/дм³;

P - наважка досліджуваної речовини, г.

Визначення вмісту бензойної кислоти

Продукт (якщо містить білок, його необхідно попередньо осадити) у кількості 100- 200 см³ вносять у ділільну воронку і додають 5 см³ 10% соляної кислоти. Для вилучення бензойної кислоти використовують 4-х кратне екстрагування хлороформом, який додають у кількості 35, 25, 20, 15 см³ (об'єм продукту 100 см³). Не рекомендується рідину енергійно збовтувати для запобігання утворення важкоруйнівної емульсії хлороформу у воді. Рекомендується перемішувати коловими рухами, при цьому суміш із хлороформом відділяється після нетривалого відстоювання. Після кожної екстракції шар хлороформу зливається, причому, потрібно слідкувати, щоб не відділився разом і водний шар. Якщо це відбулось, його промивають декілька разів дистильованою водою (5 см³ для кожної промивки).

Витяжку поміщають в склянку для випаровування, відганяють хлороформ на водяній бані з температурою 65°C (3/4 об'єму) під тягою, останні порції відганяють на водяній бані з температурою 40 - 50°C.

Бензойну кислоту, яка залишилась в чашці, розчиняють в 20 см³ 95%-ого нейтралізованого по фенолфталеїну етилового спирту, додають 1/4 по об'єму води, 2 краплини 1%-ого спиртового розчину фенолфталеїну і титрують 0,05 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію (калію) до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хвилини.

Вміст бензойної кислоти обчислюють за наступною формулою:

$$X = \frac{n \times K \times 6,1 \times 1000}{G}, \text{ мг/кг};$$

де n - об'єм розчину 0,05 моль/дм³ гідроксиду натрію (калію), витраченого на титрування, см³;

К - поправочний коефіцієнт до титру розчину гідроксиду натрію (калію);

G - об'єм продукту, см³.

5.4 Висновок: Зробити висновок про безпечність та якість досліджених продуктів за визначеними показниками.

Контрольні питання

1. *Що Ви розумієте під поняттям “харчові добавки”?*
2. *Які харчові добавки використовують при виробництві харчових продуктів та напоїв?*
3. *Наведіть основні класи харчових добавок за їх технологічним призначенням.*
4. *Як встановити походження барвника у напоях?*
5. *В чому полягає метод визначення барвників у вині?*
6. *Яким чином можливо відрізнити природний барвник від штучного?*
7. *Наведіть методику ідентифікації окремих видів барвників.*
8. *Призначення консервантів. Які види консервуючих речовин застосовуються в харчовій промисловості?*
9. *Наведіть методику визначення сірчистої та бензойної кислот.*

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Санітарно-хімічне дослідження виробів, виготовлених із полімерних та інших синтетичних матеріалів або з їх застосуванням

6.1 Мета роботи: дослідити пакувальні матеріали, що використовуються у харчовій промисловості; вивчити гігієнічні вимоги, що ставляться до них, та провести санітарно-хімічні дослідження пакувальних матеріалів.

6.2 Короткі теоретичні відомості

Станом на листопад 2021 прийнято за основу проект Закону "Про матеріали і предмети, що контактують з харчовими продуктами" Законопроектом пропонується визначити правові та організаційні засади забезпечення безпечності матеріалів і предметів, призначених для контакту з харчовими продуктами у процесі їх виробництва, обігу та використання з метою забезпечення захисту здоров'я людей та інтересів споживачів.

Проектом пропонується встановити:

- вимоги до матеріалів і предметів, що контактують з харчовими продуктами; порядок державної реєстрації речовин та процесів, які використовуються у виробництві таких матеріалів і предметів;

- особливості маркування, декларування відповідності та забезпечення вимогам простежуваності матеріалів і предметів, що контактують з харчовими продуктами;

- вимоги щодо належної виробничої практики тощо з урахуванням відповідних положень актів ЄС, зокрема: Регламенту Європейського Парламенту та Ради (ЄС) 1935/2004 від 27.10.2004 щодо матеріалів та виробів, що контактують з харчовими продуктами, яким скасовуються Директиви 80/590/ЄЕС та 89/109/ЄЕС; Регламенту Європейського Парламенту та Ради (ЄС) 282/2008 від 17.11.2008 щодо переробленої пластмаси та виробів, призначених для контакту з харчовими продуктами.

Відповідні зміни пропонується внести також до законів «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів», «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення», «Про державний контроль за дотриманням законодавства про харчові продукти, корми, побічні продукти тваринного походження, здоров'я та благополуччя тварин».

Мова йде про встановлення вимог до безпечності:

- пакувальних матеріалів, таких як папір, картон, фольга, плівка, скло, деревина, текстиль, пластик тощо;

- посуду і кухонного приладдя та матеріалів, з яких вони вироблені (кераміка, метал, скло тощо);

- матеріалів, які містить упаковка (фарб, клеїв, лаків, силіконів, воску, смоли тощо).

Полімерні матеріали мають ряд переваг порівняно з іншими: вони міцні, легкі, вологонепроникні і надзвичайно економні. Захист продукції від забруднення здійснюється в тому випадку, коли вони не виділяють шкідливих речовин за рахунок пластифікаторів, наповнювачів, барвників, стабілізаторів, каталізаторів, газоутворювачів, затверджувачів та інших сполук. В їхньому

складі можуть зустрічатися навіть токсичні сполуки, а саме пластифікатори - похідні фталевої і фосфорної кислот, стабілізатори - аміни і феноли; каталізатори - солі і окисли важких металів.

У полімерах також можуть міститися токсичні залишки, які не вступили в реакцію вихідних мономерів - феноли, формальдегід, капролактам, стирол. Фенол і альдегід діють на нервову систему, можуть викликати екзему і дерматити. Капролактам веде до судинних неврозів та змін у печінці; стирол негативно впливає на печінку, нервову та судинну системи. Більшість цих сполук виявляють канцерогенну, мутагенну та алергенну дії.

З метою охорони здоров'я споживачів створено і діє система гігієнічного контролю за виготовленням і використанням полімерних матеріалів. Підприємства, які виготовляють, фасують, зберігають і реалізують сировину чи полімерні матеріали, повинні дотримуватись відповідних вимог, особливо щодо тих, які контактують з продовольчими товарами.

Перелік полімерних матеріалів, допущених для використання у харчовій промисловості, затверджується щорічно. Періодично виходять друком збірники з оцінки синтетичних матеріалів, які контактують з продовольчими товарами.

Поліетилен за своєю природою не шкідливий для організму. Але в процесі переробки при екструзії, вакуум-формуванні та інших процесах відбувається часткова термоокислювальна деструкція макромолекул полімеру, внаслідок чого утворюються кислотовмісні низькомолекулярні сполуки, які мають неприємний запах і можуть передаватися харчовим продуктам. Крім цього, у поліетилені, отриманому методом середнього і низького тиску, можуть міститися залишки каталізаторів - окисли і солі металів: хрому, титану, алюмінію, які мають токсичну дію.

Недоліком вважається набухання поліетилену в жирах, внаслідок чого можуть переходити в жири олігомери, які погіршують якість харчових продуктів. Визначення окислювальності водяних витяжок із поліетилену високого і низького тиску свідчать про перехід певної кількості органічних речовин у воду.

Поліпропілен також нешкідливий, а за своєю хімічною природою він більше піддається окисленню, ніж поліетилен. Продукти термоокислювальної деструкції поліпропілену можуть викликати подразнення слизових оболонок очей і верхніх дихальних шляхів, порушення ритму дихання, координації рухів і зниження збудження нервової системи.

У поліпропілені для харчової промисловості не допускаються каталізатори полімеризації (триалкілалюміній і чотирихлористий титан), а також залишки розчинників, що застосовуються для відмивання каталізаторів (метиловий та ізопропіловий спирти).

Із нестабілізованого поліпропілену в дистильовану воду переходять розчинні низькомолекулярні сполуки, у тому числі відновлювачі, хлор-іон, ненасичені сполуки, формальдегід і метиловий спирт.

Полівінілхлорид — нетоксичний полімер, але в процесі переробки та експлуатації він піддається хімічним перетворенням, які супроводжуються деструкцією макромолекул і вивільненням хлористого водню.

Токсичність полівінілхлориду зумовлена вмістом у ньому олігомерів і

модифікованих добавок. З метою підвищення термостабільності у полівінілхлорид вводять стабілізатори, які гальмують або запобігають розкладанню полімеру. Тому пакувальна галузь використовує полівінілхлорид у пластифікованому стані, оскільки чистий полімер відрізняється більшою жорсткістю.

З метою підвищення еластичності матеріалу в нього вводять пластифікатор (до 40 %). Пластифікатори і стабілізатори здатні мігрувати із полімерного матеріалу в контактуюче з ним середовище.

При спалюванні полівінілхлориду утворюється хлорид натрію, а при неповному згоранні - різні токсичні дими, що містять хлорвуглевод.

Полістирол характеризується хімічною стійкістю до кислот і лугів, високою водостійкістю і легко переробляються у виробі. Високу міцність, стійкість до агресивних середовищ і до старіння мають трикомпонентні пластики на основі стиролу, акрилонітрилу і бутадієну. Однак багато марок полістиролу і його співполімерів непридатні для контакту з харчовими продуктами внаслідок значного вмісту в них стиролу. Потрапляючи до організму, *стирол* впливає на нервову систему, печінку і кровотворні органи. Він змінює органолептичні властивості харчових продуктів. Вода з вмістом стиролу (0,57 мг/л) має неприємний запах і непридатна для пиття (викликає подразнення слизової оболонки порожнини рота і гортані). *Стирол* подразнює слизові оболонки, негативно впливає на печінку, нервову і кровоносну системи за концентрацій, що перевищують гранично допустимі (ГДК = 0,002 мг/дм³) і більші за допустимі кількості міграції стиролу в модельні середовища (ДКМ = 0,01 мг/дм³).

Солі важких металів у кількостях, вищих від допустимої кількості міграції (ДКМ свинцю = 0,003 мг/дм) у модельні середовища, виявляють комбіновану, загальнотоксичну дію.

Безпечність упаковки з *полістиролу*. Санітарно-хімічні дослідження водних витяжок з різних сортів полістиролу підтвердили можливу міграцію мономера стиролу. З полістиролу загального призначення, удароміцного і спіненого виділяються його олігомери. У складі полістирольної харчової тари ідентифіковано тример стиролу, визначено його кількість і проведено біологічну оцінку. Доведено, що найбільш чистим є електролітично виготовлений полістирол.

Інтенсивність міграції стиролу та інших низькомолекулярних сполук із полістиролу залежить від їх розчинності у воді в різних модельних середовищах і харчових продуктах. Під час тривалого контакту з продуктом із полістиролу у воду мігрує 5 % низькомолекулярних сполук, а підвищення температури і збільшення контакту підсилює цей процес.

Слабокислі і сольові модельні розчини виділяють стирол із полістиролу аналогічно воді. Підвищення частки жиру в складі продуктів сприяє виділенню стиролу із полістиролу. Наприклад, у молоко мігрує у два рази більше стиролу, ніж у воду, а в олію - у п'ять разів. Найбільш активним харчовим середовищем для полістирольних матеріалів і тари є етанол та його розчинники. Вони екстрагують низькомолекулярні компоненти у 10 - 1000 разів більше, ніж вода. Також вони сприяють набухання зразка, а часом - навіть його деформації.

За результатами досліджень змін міграційної здатності стиролу в модельне середовище із полістирольних стаканчиків, у літературі наводять раціональні температурно-часові режими їх використання. Споживчу тару із полістиролу може бути рекомендовано для фасування (розливання) продуктів різної консистенції при температурі не вище 60°C. Крім того, вона може використовуватись у технологіях термостатного сквашування при температурі 38-43°C протягом 4 годин. Ця тара також може застосовуватись обмежено для фасування (розливу) молочних продуктів за температури 60-70°C, що повинно бути підтверджено санітарно-епідеміологічним висновком. Тара із полістиролу не може бути рекомендована для технологій гарячого розливання (фасування), тобто вище 70 °C.

Важливо встановити ступінь надійності зберігання продовольчих товарів у полістирольній тарі й упаковці протягом рекомендованого терміну без міграції в неї стиролу і солей важких металів. Для цього досліджено відповідні плівки, стаканчики, коробочки різної місткості й конфігурації, які застосовують для виготовлення тари й упаковки молочної продукції з удароміцного полістиролу вітчизняного та імпортного виробництва.

Якісне виявлення полістиролу здійснюється за його горючістю: зразки полімерних виробів добре горять з утворенням чорного диму і чорної золи, сильно деформуються при наближенні до вогню, мають характерний для мономера стиролу солодкуватий квітковий запах. Під час сухої перегонки полістирольні зразки плавляться, виділяється мономер, на стінках пробірки конденсується рідина.

Тривалий санітарно-хімічний контроль стирольної тари й упаковки показав, що полістирольні вироби не змінюють органолептичних показників модельних розчинів. За відповідних умов останні набувають запаху і присмаку < 1 бала, не змінюється також прозорість і колір розчинів.

Лімітованим показником гігієнічної оцінки полістиролу та виробів з нього є міграція стиролу і солей важких металів (цинку, свинцю, миш'яку) у модельне середовище.

За результатами досліджень, тару і упаковку з полістиролу рекомендують для продовольчих товарів з вологістю понад 15 %, за винятком спиртовмісних, оскільки залишковий мономер стиролу добре розчиняється в етанолі і його розчинниках.

Із полієфірів найбільше значення для харчової продукції має *поліетилентерефталат (лавсан)*. Він випускається переважно у вигляді плівки і волокна. Ці матеріали фізіологічно нешкідливі, стійкі до хімічних речовин і плісняви, мають високу теплостійкість. При обробі волокон лавсану розчинами молочної кислоти у витяжках виявлено вільні мономери — етиленгліколь, диметилтерефталат і метиловий спирт. Ці сполуки не змінювали смак і запах витяжок.

Основними продуктами деструкції поліетилентерефталату є оксиди карбону, оцтовий альдегід, терефталева кислота, етилен, вода, які утворюються як під час окислення макромолекули полімеру в складі упаковки, так і в результаті термічного розкладу.

Поліетилентерефталат (ПЕТ) характеризується порівняно високою

термостійкістю, а помітне окислення його відбувається за температури 250 °С. Плівки з ПЕТ міцні до розтягування, мають низьку паро-, водо- та газопроникність, високу хімічну та жиростійкість, термо- та морозостійкість.

Завдяки бар'єрним властивостям, що перешкоджають проникненню кисню, вуглекислого газу, вологи та мікроорганізмів з повітря у пастеризований або стерилізований продукт, упаковка із ПЕТ підтримує його свіжість. Найкращою альтернативою скляним пляшкам для пива є пляшки з ПЕТ, що мають внутрішнє плазмове покриття. Кращі бар'єрні властивості мають пляшки з ПЕТ, вкриті шаром скла товщиною 50 мкм, і багат шарові із зовнішнім і внутрішнім покриттям з інших полімерів. Бар'єрний шар поліамідного покриття зберігає чутливі до дії кисню інгредієнти харчових продуктів — поліненасичені жирні кислоти, вітаміни А, С і Е, ароматизатори, білки.

Під час зберігання спиртових розчинів у пляшках із ПЕТ виявлено проникнення крізь їхні стінки води й етанолу. Швидкість проникнення води значно вища, ніж етанолу, і це призводить до підвищення концентрації спирту. Термін зберігання 40 °-ї горілки у літровій пляшці з ПЕТ при кімнатній температурі не повинен перевищувати 170 діб. Під час синтезу ПЕТ в інтервалі температур 270-290 °С спостерігаються процеси термічної деструкції.

Під час переробки ПЕТ у плівку відбувається також термоокисна деструкція, яка супроводжується зменшенням молекулярної маси та погіршенням фізико-механічних властивостей полімеру. Основними продуктами деструкції ПЕТ є оксиди карбону, оцтовий альдегід, терефталева кислота, які можуть утворюватись не тільки внаслідок термічного розкладу, але й під час окислення ланцюга макромолекули полімеру в складі упаковки.

Ідентифікація виробів з ПЕТ може здійснюватись відповідними хімічними способами. Вони розчиняються у концентрованій сульфатній кислоті та фенолі, руйнуються лугами за температури кипіння та аміаком, нерозчинні в ацетоні, мурашиній кислоті.

У полум'ї пальника зразок полімеру горить погано, полум'я — жовто-оранжеве і утворюється чорний дим із кіптявою. Зразок полімеру плавиться, перетворюючись на краплі, залишаються тверді кульки, запах продуктів горіння - солодкий, ароматний. Пляшки та іншу тару з ПЕТ досліджують у контакті з модельними середовищами, що імітують харчові продукти: дистильованою водою, 2 %-ю лимонною та 9 %-ю оцтовою кислотою, 70 %-ю оцтовою есенцією, 20 і 40 %-м етанолом. Унаслідок таких досліджень не виявлено впливу тари і упаковки з ПЕТ на смак і запах води та харчових продуктів, а також окислюваність води. Не перевищуються допустимі кількості міграції метанолу, формальдегіду, диметилтерефталату, катіонів цинку, свинцю, сполук миш'яку з полімерних пляшок та іншої тари у модельні середовища.

Полімерні кремнійорганічні сполуки у більшості випадків не токсичні. Токсичність *епоксидних смол* порівняно невисока. При використанні їх у харчовій промисловості необхідно дотримуватись певних запобіжних заходів. У водних і молочнокислих витяжках із епоксидної смоли були виявлені вихідні мономерні - епіхлоргідрин і дифінілпропан, а нагрівання епоксидних смол може супроводжуватись виділенням летких токсичних речовин.

Поліаміди фізіологічно нешкідливі. Вони стійкі проти плісняви, бактерій та інших мікроорганізмів. Але під впливом сонячного світла, температури і вологи поліаміди піддаються деструкції.

Застосування поліамідів на основі ϵ -капролактаму не допускається для контакту з продуктами харчування внаслідок залишкового вмісту в полімері токсичного мономеру (1 % і більше). ϵ -капролактаму добре розчиняється у воді, легко мігрує в різні харчові середовища. При концентрації 0,02 % ϵ -капролактаму викликає зміну смаку, а при 0,1 % - неприємну гіркоту.

Частина нових полімерних матеріалів можуть викликати небезпеку, пов'язану з виділенням у харчові продукти низькомолекулярних речовин. Згідно з даними літератури, майже 20 % досліджених полімерних матеріалів харчової промисловості були відхилені внаслідок виявленої міграції токсичних речовин у кількості, яка перевищує допустимі рівні.

Поліамід включено у перелік матеріалів, які дозволені для контакту з харчовими продуктами, і одержав широке розповсюдження у виробництві ковбасних оболонки. Вибір поліаміду для цієї мети зумовлений тим, що поліамідні плівки відповідають вимогам гігієнічної безпеки і характеризуються високою міцністю та стійкістю до проколювання.

Молекули поліамідів практично не розчинні у харчових продуктах і не переходять до їх складу, навіть при довготривалому контакті. Тому з поверхні поліамідних плівок можуть мігрувати тільки залишки мономерів (капролактаму, гексаметилендіамін), які не прореагували під час синтезу поліаміду. Тому для виготовлення ковбасних оболонки використовують спеціальні сорти поліаміду, додатково очищені від низькомолекулярних компонентів. На них наноситься маркування «Допускається безпосередній контакт з харчовими продуктами», а вміст у їх складі домішок, що здатні мігрувати, суворо контролюється. Крім цього, готова плівка після виготовлення перевіряється у лабораторіях Держсанепіднагляду на вміст капролактаму, кількості барвника, що виділився із плівки, а також за органолептичними показниками. При відповідності дослідного зразка Державним санітарним епідеміологічним правилам і нормативам видається «Санітарно- епідеміологічний висновок».

Технічні сорти поліаміду, які називають конструкційними, не очищують від низькомолекулярних фракцій. Часто в конструкційні поліаміди вводять різні наповнювачі і добавки для поліпшення міцності, але вони не можуть використовуватись для контакту з харчовими продуктами.

Багатошарові пакувальні матеріали можуть бути джерелом забруднення шляхом міграції у продукти як компонентів полімерних матеріалів, так і інших забруднювачів, присутність яких зумовлюється використанням недоброякісної сировини, недотриманням умов зберігання полімерних матеріалів, порушенням технології їх отримання та низкою інших факторів. Усе це може вплинути на органолептичні властивості продуктів і створювати загрозу для здоров'я людей.

Існує потенційна можливість нанесення шкоди здоров'ю людини стабілізаторами і компонентами типографської фарби, які можуть мігрувати із полімерних пакувальних матеріалів. Під час експертної оцінки імпортованих полімерних матеріалів виникають певні труднощі, зумовлені відсутністю у більшості випадків інформації про рецептурний склад цих матеріалів і їх

кількісний вміст. В основному імпортовані матеріали надходять у вигляді багатошарових плівок з різними типами полікомпонентних композицій, на поверхні яких з однієї або обох сторін, а часом і в шарі матеріалу, нанесені малюнки і написи фарбами невідомого складу. Супровідні документи, як правило, містять назву матеріалу, а часом посилання на документ, згідно з яким матеріал дозволений для використання у контакті з продовольчими товарами.

Усе це потребує посиленого державного нагляду за випуском і експлуатацією, а також здійснення контролю на всіх стадіях виробництва, закінчуючи експертною оцінкою готової продукції.

Для проведення санітарно-гігієнічної експертизи полімерних матеріалів нового покоління, що використовуються для пакування продовольчих товарів, необхідно розробити нову методологію санітарно-хімічної і токсиколого-гігієнічної оцінки їх безпеки.

Найбільш актуальною ця проблема є для оліє-жирової (олії, майонез), молочної (тара для плавленого сиру, сметани, сиркових виробів), м'ясної (оболонки для ковбасних виробів і копченостей тощо) промисловостей.

Вважається, що нова упаковка *Lean Pack* є екологічно нешкідливою.

Гігієнічна оцінка харчової тари, посуду і пакувальних матеріалів із пластичних мас починається з визначення їх запаху. Якщо він виявлений, то наступні дослідження не проводяться, а виріб вважається непридатним для подальшого застосування.

Тару і пакувальні матеріали, що призначені для сухих продуктів (печиво, чай, крупи, макаронні вироби), досліджують за допомогою сорбенту (частіше це хліб), який щільно упаковують у дослідний матеріал і протягом певного часу (від 2 до 10 діб) витримують у термостаті при кімнатних умовах. Контрольний зразок сорбенту в тих самих умовах зберігають у щільно закритому скляному посуді. Якщо сорбент змінює колір, смак або набуває стороннього запаху під впливом упаковки, зразок бракують.

Більш жорсткі вимоги ставляться до матеріалів і тари, що використовують для упакування продуктів з високим вмістом білка, жиру тощо. Їх досліджують методом витяжок, обробляючи у визначених режимах розчинами кухонної солі, етилового спирту, харчових кислот. Після цього витяжки перевіряють на наявність у них токсичних речовин: фенолу, формальдегіду, стиролу, капролактаму, солей свинцю, міді, цинку тощо.

У випадку виявлення у витяжках токсичних сполук (продуктів розкладу полімерів, стабілізаторів та інших компонентів) проводять токсикологічну експертизу на дослідних тваринах.

Залежно від результатів токсикологічних досліджень встановлюють основний критерій гігієнічної оцінки речовин — допустиму кількість міграції (ДКМ).

$$\text{ДКМ} = \text{Дм}/V,$$

де Дм — максимально допустима добова доза даної речовини для людини, мг/кг;

V — кількість харчових продуктів середньодобового раціону людини.

$$\text{Дм} = ab/c,$$

де a — гранична добова доза речовин, мг/кг;

b — середня маса тіла людини, кг;

c — коефіцієнт запасу.

Величина c встановлюється залежно від ступеня токсичності речовин:

- нетоксичні — до 10;
- малотоксичні — до 30;
- середньотоксичні — до 50;
- токсичні — до 100.

Найбільш токсичними вважають стирол, вінілхлорид, акрилонітрил.

6.3 Експериментальна частина

6.3.1 Характеристика досліджуваного зразка

Зовнішній огляд проводять за схемою:

- а) колір зовнішньої та внутрішньої поверхонь;
- б) поверхня зразка (гладка, шорстка, нерівна тощо);
- в) запах зразка.

Результати визначень заносять у таблицю та описують за схемою:

- а) характеру запаху (фенольний, ароматичний, сторонній, неприємний тощо) і
- б) інтенсивності запаху виражають у балах, користуючись таблицею 6.1. У випадку наявності запаху інтенсивністю вище 1 бала зразок без подальших досліджень визнають непридатним для застосування у харчовій промисловості і побуті. За наявністю запаху інтенсивністю до 1 бала зразок піддають дослідженню.

Таблиця 6.1 – Визначення інтенсивності запаху

Інтенсивність запаху(бал)	Характеристика	Виявлення запаху
0	Ніякого запаху	Відсутність відчутного запаху
1	Дуже слабкий	Запах, звичайно не помітний, але виявляється досвідченим дослідником
2	Слабкий	Запах виявляється недосвідченим дегустатором, якщо звернути на нього увагу
3	Помітний	Запах, який легко виявляється і може викликати несхвальний відгук
4	Виразний	Запах що привертає до себе увагу, викликає негативний відгук
5	Дуже сильний	Запах настільки сильний, що викликає неприємне відчуття

6.3.2 Підготовка зразка до проведення дослідження

Зразок посуду, тари тощо після зовнішнього огляду миють за допомогою шматочка марлі теплою водопровідною, а потім дистильованою водою.

Пакувальні матеріали, призначені для пакування харчових продуктів із вологістю вище 15 %, досліджують у вигляді квадратів 4x5 см; забруднення, які можуть бути на поверхні у вигляді пилу, видаляють шляхом занурення кожного квадрата послідовно у дві склянки з дистильованою водою і зразу ж поміщають у відповідні модельні розчини (харчові кислоти, кухонну сіль, дистильовану воду тощо, таблиця 6.2). Дослідження целофану проводять без попереднього миття.

Таблиця 6.2 – Перелік модельних розчинів, застосованих при дослідженні виробів із синтетичних матеріалів

Найменування продуктів, для контакту з якими призначені вироби	Модельні розчини, що імітують харчові продукти
М'ясо, риба свіжі	Дистильована вода, 0,3% розчин молочної кислоти
М'ясо та риба солоні, копчені	Дистильована вода, 0,5% розчин кухонної солі
Молоко, молочнокислі продукти та молочні консерви	Дистильована вода, 0,3% розчин молочної кислоти, 3% розчин молочної кислоти
Ковбаса варена; консерви: м'ясні, рибні, овочеві; овочі мариновані і квашені, томат-паста та ін.	Дистильована вода, 2% розчин оцтової кислоти, яка містить 2% кухонної солі, нерафінована олія
Фрукти, ягоди, фруктові-овочеві соки, консерви фруктові-ягідні, безалкогольні напої, пиво	Дистильована вода, 2% розчин лимонної кислоти
Алкогільні напої, вина	Дистильована вода, 20% розчин етанолу, 2% розчин лимонної кислоти
Горілки, коньяки	Дистильована вода, 40% розчин етанолу
Спирт харчовий, лікери, ром	Дистильована вода, 96% розчин етанолу
Готові блюда та гарячі напої (чай, кава, молоко та ін.)	Дистильована вода, 1% розчин оцтової кислоти

Під час дослідження виробів із полімерів, які містять нітроген і альдегіди, в якості модельного середовища використовують лимонну кислоту 0,3 і 3% замість молочної кислоти.

При дослідженні тари для рибних консервів у власному соку в якості модельного середовища використовують тільки дистильовану воду.

6.3.3 Дослідження виробів, призначених до контакту з сухими харчовими продуктами (з вологістю до 15 %)

Під час досліджень використовують здатність харчових продуктів сорбувати леткі речовини; крім того проводять визначення летких речовин які виділяє зразок у повітряне середовище. В якості сорбенту застосовують хліб, печиво борошно, масло й інші харчові продукти, виходячи з умов експлуатації упаковки на практиці. Досліджуваний зразок ємності після підготовки обтирають чистим сухим рушником і поміщають у нього той чи інший продукт, закривають кришкою або скляною пластинкою. Під час дослідження окремих деталей зразок разом із харчовим продуктом поміщають в ексикатор або іншу герметично закрити скляну ємність. Поверхня зразка повинна бути 3000 см² і об'єм ексикатора 7,5 л. Умови досліду встановлюються виходячи з найбільш несприятливих умов, які зустрічаються під час експлуатації досліджуваних виробів на практиці. Час експозиції зразка такий самий, як і для виробів призначених них для контакту з харчовими продуктами з вологістю вище 15 %. Одночасно харчові продукти поміщують у скляну банку або ексикатор без зразка (контроль), закривають кришкою та витримують в аналогічних умовах. Після відповідної експозиції проводять скриту дегустацію харчового продукту,

що контактував із зразком, користуючись для порівняння харчовим продуктом контролем.

Лімітуючим показником під час гігієнічної оцінки зразка слугують дані отримані під час органолептичних досліджень харчових продуктів.

У випадку зміни органолептичних властивостей харчових продуктів (колір, запах, смак) досліджуваній зразок вважають непридатним для використання за призначенням. Якщо органолептика харчового продукту (адсорбента) залишається без змін, зразок піддають подальшому дослідженню.

Досліджуваній зразок із загальною площею 3000 см² поміщають у скляну ємкість об'ємом 7,5 л (співвідношення площі зразка і об'єму повітря 1:25).

Скляна ємкість повинна мати дві відвідні трубки одна доходить до дна, друга закінчується під пробкою щоб повітря яке протягають, проходило через усю ємкість експозиція і температурний режим під час даного випробування такі ж, як під час випробування зразків, призначених для контакту з харчовими продуктами вологістю вище 15 %.

Після відповідної експозиції через ємкість із зразком протягують попередньо очищене повітря зі швидкістю указаній у методі визначення досліджуваної речовини, і уловлюють леткі речовини у два послідовно з'єднаних поглинальних прилади, які містять відповідний поглинальний розчин.

Примітка. Для очищення протягуваного повітря використовують нелеткі розчини хімічних речовин, здатні затримувати речовини, що заважають проведенню досліджень у складі повітря лабораторії. Перед дослідженням очищене повітря повинно бути позбавлене парів води протягуванням його через прожарені кальцій хлорид або концентровану сульфатну кислоту У деяких випадках можуть бути використані: 10 % розчин луку (1 вбирач), 10% калій перманганат підкислений сульфатною кислотою (2 вбирач), концентрована сульфатна кислота (3 вбирач), після чого повітря потрапляє у ємкість із досліджуваним зразком.

Вибір поглинального розчину обумовлений фізико-хімічними властивостями інгредієнта, його розчинністю у тих чи інших розчинниках і нездатністю утворення летких сполук із поглинальними розчинами. Передбачається можливість подальшого визначення інгредієнтів у поглинальному розчині.

Кількість протягуваного повітря повинна бути у 10 разів більше тієї кількості, яка міститься у ємкості зі зразком.

У поглинальному розчині визначають окремі інгредієнти, які входять у рецептуру досліджуваного зразка. Кількість виявленої речовини визначають у мг на 1 м³ повітря (X):

$$X = a \times \nu / b \times \nu$$

де а - кількість речовини в аналізованому об'ємі розчину із першого поглинального приладу, γ ($\gamma = 0,001$ мг); б - об'єм розчину для аналізу, в мл; ν - об'єм повітря в ексикаторі, л.

За виявлення досліджуваної речовини у розчині, з другого поглинального приладу обчислення проводять за тією ж формулою, результати сумують і порівнюють із допустимою кількістю речовин у атмосферному повітрі

населених міст (таблиця 6.3).

Таблиця 6.3 - Граничнодопустимі концентрації шкідливих речовин у атмосферному повітрі населених місць

Найменування речовин	забруднюючих	Середньодобові граничнодопустимі концентрації, у мг/м ³
Метанол		0.5
Стирол		0,003
Формальдегід		0.012
Етиленгліколь		1,0

6.3.4 Дослідження виробів, призначених до контакту з харчовими продуктами з вологістю вище 15 %

Досліджуваний зразок виробу після миття піддають обробці відповідними модельними розчинами (залежно від харчових продуктів, у контакт з якими призначається використання виробу). Обробка модельними розчинами проводиться за визначеної експозиції, температурного режиму і площі поверхні зразка. Якщо досліджуваний зразок маленький за об'ємом, його занурюють у модельний розчин у скляній ємкості, яка щільно закривається. Якщо зразок великий, то модельні розчини наливають у нього і щільно закривають. Особливу увагу слід звернути на герметизацію у тих випадках, коли припускається виділення із синтетичного матеріалу летких компонентів.

Якщо зразок цілком занурений у модельні розчини, обчислюють площу його внутрішньої і зовнішньої поверхні. Якщо модельні розчини контактують тільки із внутрішньою поверхнею ведуть розрахунок площі, вкритої рідиною.

Площу поверхні зразка обчислюють за звичайними геометричними формулами.

Пакувальні плівки, пластинки, вкриті лаком, шпаклівкою тощо, поміщують у скляний посуд, заливають модельними розчинами, щільно закривають (розрахунки ведуть на 2 см² поверхні 1 см³ модельного розчину, враховують площі обох поверхонь).

Одержані результати аналізу обчислюють у мг/л зі вказівкою площі, контактуючої з модельним розчином (у см²), і кількості модельного розчину використаного для обробки виробу (у мл).

Приклад. Вироби з мелаліту площиною 300 см² оброблено 1 % розчином оцтової кислоти об'ємом $v = 150$ мл.

Вміст формальдегіду у мл/г витяжки (X) визначають за формулою

$$X = C/v$$

де С— кількість формальдегіду у досліджуваному об'ємі розчину, γ

v — кількість досліджуваного розчину (витяжки), мл

Площа зразка, що контактує з оцтовою кислотою, дорівнює 300 см²; кількість модельного розчину, використаного для обробки названої вище поверхні, — 150 мл.

Одержані результати (в мг/л) порівнюють із допустимими кількостями речовин, які мігрують із виробів у модельні розчини (таблиця 6.4).

Таблиця 6.4 – Допустимі кількості міграції (ДКМ) речовин, які виділяються з полімерних матеріалів у модельні середовища, і методи їх визначення

Назва речовини	ДКМ, мг/л	Примітка
Метиловий спирт (метанол)	1,00	Колориметричний метод визначення метанолу реакцією з хромотроповою кислотою.
Стирол	0,01	1. Не повинен виявлятися під час визначення методом нітрування. 2. Не повинен виявлятися під час визначення його з формалінсульфатним реактивом. 3. Не повинен виявлятися під час визначення його спектрофотометричним методом.
Формальдегід	0.10	Колориметричний метод визначення за реакцією з хромотроповою кислотою.
Плюмбум	не повинно бути	Не повинен виявлятися за гостованим методом
Цинк	не повинно бути	Не повинен виявлятися за гостованим методом
ДМТФ (диметилтерефталат)	1,5 (у воді водоймищ)	Визначається за допомогою гостованого методу визначення, як і у воді водоймищ

На основі комплексу даних, одержаних під час дослідження зразка (органолептичних, одержаних під час дослідження зразка і витяжок із нього, міграції) витяжки загальної кількості органічних речовин, окремих інгредієнтів тощо), роблять висновки про його придатність до контакту з харчовими продуктами.

6.3.5 Моделювання тривалості контакту виробів із модельними розчинами

Тривалість контакту виробу з модельними розчинами установлюється залежно від умов його експлуатації:

- а) якщо час передбаченого контакту харчового продукту з виробом не перевищує 10 хв., експозиція дослідження - 2 год.;
- б) якщо час контакту харчового продукту з виробом не перевищує 2 год. - експозиція дослідження - 1 доба;
- в) якщо час контакту харчового продукту з виробом від 2 до 48 год - експозиція дослідження - 3 доби;
- г) якщо час контакту харчового продукту з виробом більше 2 діб - експозиція дослідження - 10 діб;
- д) металічні консервні банки, вкриті лаком, наповнюють модельним розчином, герметично закачують, автоклавують протягом години і залишають за кімнатної температури на 10 діб;
- є) вироби, призначені для контакту з харчовими продуктами, що підлягають стерилізації, наповнюють модельними розчинами й автоклавують у герметично

закритому вигляді протягом 2 год., потім залишають за кімнатної температури на 10 діб.

6.3.6 Температурні режими під час дослідження виробів

а) Вироби, призначені до контакту з харчовими продуктами за температурою навколишнього середовища, заливають модельними розчинами за кімнатною температурою і витримують відповідний термін часу;

б) вироби, призначені для контакту з гарячою їжею (столовий, чайний, кавовий посуд), заливають нагрітими біля 80°C модельними розчинами і потім витримують за кімнатної температури визначений термін часу;

в) вироби і пакувальні матеріали, призначені до пакування харчових продуктів у гарячому вигляді (пряжене масло, плавлені сири тощо) заливають модельними розчинами за температури 80°C і потім витримують за кімнатної температури протягом названого вище терміну часу;

г) автоклавування проводять за 121°C;

д) форми для випікання хліба, шинки тощо заливають киплячим модельним розчином, закривають кришкою та кип'ятять протягом години.

6.3.7 Органолептичне дослідження витяжок, одержаних після відповідної обробки виробів

Органолептичні властивості витяжок із досліджуваних виробів обумовлені переходом у них речовин у складі рецептури виробу. Органолептичні властивості витяжок є одним із важливих показників під час санітарно-хімічного дослідження виробів із полімерних матеріалів, тому їх визначення повинно проводитись з усією відповідальністю. Органолептичні дослідження проводять комісією методом закритої дегустації.

У дегустації можуть приймати участь тільки особи, які чітко розрізняють запах, смак і присмак у зразках. Відбір дегустаторів необхідно провести наступним способом: для дегустації пропонують два однакових контрольних зразка і два однакових зразка, які мають слабкий сторонній запах, смак або присмак. Особи, які виявили декілька разів різницю в органолептиці між однаковими зразками, не можуть приймати участь у дегустації.

Під час органолептичного дослідження витяжок визначають наявність каламуті, стороннього запаху, смаку або присмаку.

1. Мутність витяжок характеризують за допомогою опису: слабка опалесценція, опалесценція, сильна опалесценція, слабка каламуть, помітна каламуть, сильна каламуть.

2. Осад характеризують за його величиною: дуже малий, незначний, помітний, великий. Крім того, відзначають його властивості: кристалічний, аморфний, тощо; відзначають також колір осаду: білий, сірий, бурий тощо.

3. Запах і його інтенсивність визначають зразу ж після закінчення відповідної експозиції у всіх витяжках із досліджуваного зразка за кімнатної температури, а у водній витяжці і після нагрівання приблизно до 60°C.

Під час визначення запаху за кімнатної температури досліджувані зразки і контрольні модельні розчини повинні мати кімнатну температуру.

Якщо температурні умови обробки зразка відрізняються від кімнатної,

проводять визначення запаху також і за кімнатної температури.

Визначення запаху у витяжках

Визначення запаху у витяжках проводять шляхом закритої дегустації, що виключає обмін думками серед дегустаторів методом «розширеного трикутника».

Визначення запаху за кімнатної температури.

У чотири колби Ерленмейера з притертими пробками місткістю 100 мл поміщають: у три колби - по 50 мл контрольного модельного розчину; в одну – 50 мл досліджуваного розчину, і закривають пробками.

Попередньо кожному дегустатору пропонують відкрито ознайомитись із запахом контрольного модельного розчину одну із трьох колб з контрольним модельним розчином старанно збовтують, відкривають пробку і легенько втягують у ніс повітря з колбочки аж у горло.

Потім проводять закрити дегустацію розчинів у трьох інших колбах, щоб вияви ти запах розчину який відрізняється від контрольного.

Характер запаху виражають описом, наприклад фенольний, ароматичний, сторонній невизначений тощо.

Інтенсивність запаху виражають у балах. Кожний дегустатор поміщує результати досліджень в індивідуальну дегустаційну карту.

З одержаних від кожного дегустатора результатів визначення інтенсивності запаху виводять її середнє арифметичне значення.

Приклад. Дегустатори визначили наявність запаху інтенсивністю 0; 1; 2,2; 2 і 1 бал. Середнє арифметичне дорівнює 1,2 бала. Десяті частки до 0,5 не враховують, а від 0,5 і більше — округляють до цілого значення наступного бала. У нашому випадку інтенсивність запаху буде дорівнювати 1 бал.

Визначення запаху у водній витяжці за нагрівання. У чотири колби Ерленмейера ємкістю 100 мл додають: у три колби — по 50 мл дистильованої води, яка використовувалась для одержання витяжок із зразка (контроль), у четверту - 50 мл досліджуваної водної витяжки. Колби закривають добре підібраними годинниковими скельцями і нагрівають на водяній бані за 60°C, збовтують вміст колб обертальним рухом, зміщують годинникове скельце в один бік і швидко визначають запах.

Спочатку кожному дегустатору пропонують відкрито ознайомитись із запахом нагрітого контрольного модельного розчину Після проводять закрити дегустацію на грітих модельних розчинів в інших трьох колбах, щоб виявити запах розчину, який відрізняється від контрольного.

Характер і інтенсивність запаху визначають так, як і у витяжках за кімнатної температури.

4. Смак і присмак визначають тільки у водних витяжках із досліджуваного виробу за кімнатної температури і за температурі 40°C, порівнюючи з контролем, методом закритої дегустації, аналогічно визначенню запаху. Набирають у рот 10-15 мл контрольної води, утримують у роті кілька секунд не проковтуючи, а потім спльовують. Аналогічно поведуться з досліджуваними розчинами.

Присмак характеризують словами: гіркуватий, щиплючий, нафтопродуктів, сторонній невизначений тощо. Інтенсивність присмаку

висловлюють словами: слабкий присмак, виразно виявлений, сильний.

Оцінка зразків на основі органолептичних досліджень

За наявності однієї з наведених вище змін органолептичних властивостей витяжок: запаху вище 1 бала, стороннього присмаку (виявляється усіма дегустаторами), наявності каламуті, осаду, зміни кольору витяжки — зразок визнають непридатним до використання у харчовій промисловості.

При відсутності органолептичних змін виконують хімічне дослідження витяжок, виходячи з рецептури зразка.

6.3.8 Хімічне дослідження витяжок, одержаних після обробки виробів

6.3.8.1 Визначення загальної кількості органічних речовин у водній витяжці за їхньою окиснюваністю

Окиснюваністю називають кількість кисню у мг, необхідну для окиснення неорганічних і органічних речовин.

Якщо у рецептурі виробу є неорганічні відновники, їх необхідно визначити спеціальними методами, і витрату окисника, що відповідає вмісту неорганічних речовин, відняти від загальної окиснюваності.

За різницею можна приблизно визначити вміст органічних речовин, які перейшли із досліджуваного виробу у водну витяжку.

Таким чином, визначенням окиснюваності можна приблизно виявити вміст органічних речовин.

Залежно від застосованого окисника розрізняють наступні методи визначення окиснюваності: перманганатний, біхроматний, церієвий, йодатний і хлорний (хлорне число).

Результати, одержані різними методами, можуть бути різними для однієї і тієї ж проби внаслідок неоднакового ступеня окиснення органічних речовин, який залежить від властивостей окисника і його концентрації, температури, рН тощо.

Зараз ще немає методів, за допомогою яких можна було б цілком окислити усі органічні речовини, які зустрічаються.

Перманганатний метод у двох його варіантах - окиснення у кислому або лужному середовищі - дуже неточний, бо калій перманганат в умовах методу розкладається.

Йодатний метод не має переваг порівняно з біхроматним, потребує значно більше часу, іноді дає погано відтворювані результати.

Найбільш повне окиснення речовин досягається біхроматним методом, запропонованим для визначення органічних речовин під час дослідження води.

Біхроматний метод визначення окислюваності

Метод ґрунтується на тому, що калій біхромат у розчині сульфатної кислоти діє як сильний окисник (розбавлення 1:1, тобто 18 моль/дм³ розчин).

Хлорид-іони окислюються кількісно до вільного хлору, тому з одержаного під час аналізу результату за наявності у водній витяжці хлорид іонів необхідно відняти поправку (на 1 мг хлорид іонів витрачається 0,23 мг кисню).

Реактиви: сульфатна кислота, концентрована (густина 1,84); аргентум сульфат, кристалічний; ферроїн індикатор; біхромат калію, 0,01 моль/дм³,

титрований розчин; сіль Мора приблизно 0,01 моль/дм³ розчин.

Хід визначення і розрахунки.

У круглодонну колбу поміщають 50 мл водної витяжки, додають 25 мл титрованого розчину калій біхромату і обережно маленькими порціями додають 75 мл концентрованої сульфатної кислоти, старанно перемішують суміш після додавання кожної порції. Потім додають 0,3-0,4 г аргентум сульфату, вводять небагато дрібної сухої пемзи і сполучають колбу з оберненим холодильником. Вміст колби нагрівають на піщаній бані для рівномірного слабкого кипіння і кип'ятять протягом 2 год. На одну баню ставлять дві робочі й дві контрольні проби. Контрольною пробою слугує дистильована вода (50 мл), проведена крізь усі ті ж операції, що й робоча проба.

Після закінчення нагрівання вміст круглодонної проби кількісно переносять у конічну колбу об'ємом 500 мл, обмивають стінки оберненого холодильника і круглодонної колби 200 мл дистильованої води (загальний об'єм - 350 мл), вводять 4 краплі розчину ферроїну і титрують надлишок калій біхромату титрованим розчином солі Мора.

Хімічне поглинання кисню (ХПК, у мг О₂/л) обчислюють за формулою:

$$ХПК = \frac{V_1 - V_2}{V} \times N \times 8 \times 1000$$

де V₁ і V₂ - об'єми розчину солі Мора, витрачені на титрування контрольної й робочої проби відповідно, мл;

N - молярна концентрація еквівалентів титрованого розчину солі Мора;

V - об'єм аналізованої витяжки, мл;

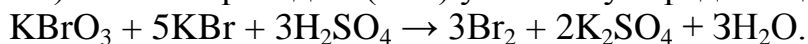
8 - число міліграмів кисню, еквівалентне 1 мл 0,01 моль/дм³ розчину солі Мора.

6.3.8.2 Визначення бромованих речовин

За допомогою визначення бромованих речовин можна одержати уявлення про міграцію з виробу з полімерного матеріалу у модельне середовище, контактуюче з ним, фенолу, ненасичених сполук і інших речовин, що приєднують бром, тобто сумарну кількість органічних речовин, реагуючих із бромом.

Нормувати сумарну кількість бромованих речовин без їх розділення неможливо внаслідок різної токсичності окремих бромованих речовин.

Необхідний для реакції бром добувають під час взаємодії калій бромату (KBrO₃) із калій бромідом (KBr) у кислому середовищі:



Звичайно або додають бромід у аналізований розчин перед титруванням, або його вводять у титрований розчин бромату.

Реактиви: 1. Бромідброматна суміш. Для одержання 0,1 моль/дм³ розчину броду розчиняють точно 2,7837 г чистого, висушеного біля 180°C протягом 1-2 год бромату калію; близько 10 г калій броміду і доводять до 1 л. Калій бромат (KBrO₃) повинен бути точно зважений, калій бромід (KBr) може бути зважений на технічних терезах, але наважка його не повинна бути менше, ніж 9,92 г; надлишок калій броміду не заважає. Перед визначенням

готують 0,005 моль/дм³ розчин бромідброматної суміші 50 мл 0,1 моль/дм³ розчину бромідброматної суміші розбавляють бідистильованою водою до 1 л.

2. Натрій тіосульфат (Na₂S₂O₃), 0,1 моль/дм³ розчин. Перед застосуванням із 0,1 моль/дм³ розчину натрій тіосульфату відповідним розбавленням готують 0,005 моль/дм³ розчин

3. Калій іодид (KI).

4. Сульфатна кислота, розбавлена 1 : 3 (за об'ємом).

5. Крохмаль, 0,5 % розчин, свіжоприготований.

Хід визначення.

50 мл витяжки з досліджуваного виробу яка не містить спирт і цукор (які заважають визначенню), поміщають у конічну колбу ємністю 250-300 мл з притертою пробкою і додають 25 мл бромідброматної суміші.

Потім додають 10 мл розбавленої 1: 3 сульфатної кислоти, закривають колбу пробкою, обережно перемішують вміст колби і поміщають у темне місце на 30 хв. Додають 1 г калій йодиду закривають швидко колбу пробкою, обережно перемішують і через 5 хв. титрують виділений йод 0,005 моль/дм³ розчином натрій тіосульфату до слабо-жовтого кольору рідини. Потім додають 1-2 мл 0,5 % розчину крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення розчину.

У другій такій колбі проводять контрольне визначення, тільки замість досліджуваної витяжки беруть 50 мл контрольного модельного розчину і додають усі реактиви у тих же кількостях як і при дослідженні витяжок титрують виділений йод 0,005 моль/дм³ розчином натрій тіосульфату.

Результати визначень виражають у кількості прореагувавшего бром (X), у мг/л

$$X = \frac{a \times v \times K \times 1000 \times 0,3996}{g}$$

де *a* — об'єм розчину натрій тіосульфату, витрачений при проведенні контрольного дослідження у мл;

v — об'єм розчину натрій тіосульфату, витраченого у досліді з витяжкою із досліджуваного матеріалу, у мл

K — поправний коефіцієнт для переведення концентрації розчину натрій тіосульфату у точно 0,005 моль/дм³;

0,3996 — кількість мг бром, еквівалентна 1 мл 0,005 моль/дм³ розчину натрій тіосульфату;

g — об'єм витяжки, використаний для визначення, мл.

6.3.8.3 Визначення стиролу при дослідженні виробів із полістиролу блокового марки «Т» і суспензійного марки «ПС-С» спектрофотометричним методом

Метод ґрунтується на вимірюванні оптичної густини гексанового розчину стиролу в ультрафіолетовій області спектра при довжині хвилі λ_{макс} = 247 мкм із наступним кількісним визначенням стиролу за градуированим графіком.

Заважають визначенню інші речовини, які поглинають світло в ультрафіолетовій області спектра при довжині хвилі 247 мкм.

Реактиви і апаратура:

1. *Спектрофотометр Thermo AquaMate 7000 або іншої марки;*
2. *Стирол, х. ч., перегнаний перед визначенням. В колбу об'ємом 100 мл із відвідною трубкою (типу Вюрца) і пришиліфованою пробкою поміщають 5—10 мл стиrolу, закривають притертою пробкою, ставлять у гліцеринову баню і сполучають із маленьким холодильником Лібиха, кінець якого опускають у невелику склянку з притертою пробкою. В гліцеринову баню помішують термометр на 200-250° і нагрівають її до температури 170°C. За такої температури бані відганяють 2-3 мл стиrolу, який і використовують для виготовлення стандартного розчину стиrolу.*
3. *Етанол 96°, перегнаний.*
4. *Стандартний розчин стиrolу: в мірну колбу ємкістю 25-50 мл наливають 10-15 мл етанолу, закривають пробкою і зважують на аналітичних терезах. Потім у колбу вносять 2-3 краплі перегнаного перед застосуванням стиrolу і знову зважують. За різницею у вазі визначають кількість стиrolу і обчислюють вміст його в 1 мл розчину. Об'єм розчину в колбі доводять до мітки етанолом. Із виготовленого розчину № 1 (слід зберігати в холодильнику) в день побудови калібрувального графіка готують робочий стандартний розчин: в другу колбу ємкістю 100 мл вливають 15-20 мл етанолу і вносять таку кількість розчину № 1, яка відповідає 1 мг стиrolу. Об'єм розчину в колбі доводять до мітки етанолом (розчин № 2). 1 мл розчину № 2 містить 0,01 мг стирену.*

Побудова калібрувального графіка.

Для побудови калібрувального графіка в ряд ділильних лійок об'ємом 250 мл вносять по 50 мл бідистильованої води і додають наступні кількості спиртового робочого розчину стиrolу №2 (1 мл = 10λ): 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4; 1,8; 2,0 мл; потім стійки кожної лійки змивають 50 мл бідистильованої води і добувають стиrol н гексаном, як указано нижче при визначенні стиrolу у витяжці з досліджуваного виробу Одночасно в 7 ділильних лійок вносять по 100 мл бідистильованої води і додають етанол у кількості, що відповідає вмісту його у взятому стандартному розчині а саме: 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,4; 1,8; 2,0 мл.

Далі вміст кожної ділильної лійки обробляють н гексаном, як указано нижче Отримані гексанові екстракти слугують еталоном при визначенні оптичної густини в гексанових витяжках, які містять відомі кількості стиrolу

Оптичну густину вимірюють при довжині хвилі 247 мкм у кюветі з товщиною шару 1 см Отримана оптична густина відповідає кількості стиrolу в 1 мл гексанової витяжки (наприклад, 0,4у для розчину з першої ділильної лійки).

За отриманими даними будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію стиrolу в у/мл, а на осі ординат - оптичну густину.

Хід визначення.

100-200 мл витяжки з досліджуваного виробу помішують у ділильну лійку додають точно 6 мл н гексану і добувають стиrol обережним збовтуванням протягом 3 хв., потім ще додають точно 4 мл н-гексану і знову збовтують 3 хв. Після розділення рідин (близько 30 хв.) зливають нижній водний шар як непотрібний, а верхній шар - гексанову витяжку - обережно

зливають крізь верхній край лійки в суху пробірку з при тертою пробкою (розчин № 3). Щоб уникнути потраплення у витяжку води, слід гексанову витяжку зливати не до кінця.

У другу ділильну лійку вносять 100-200 мл контрольного модельного розчину, застосованого при добуванні витяжки з виробу, і обробляють його 10 мл н-гексану аналогічно досліджуваній пробі.

Гексановий екстракт зливають у пробірку з притертою пробкою (розчин № 4). Кожний із розчинів (№ 3 і 4) переносять у кювету з товщиною шару 1 см і вимірюють оптичну густину розчину № 3 на спектрофотометрі при довжині хвилі 247 мкм кювета з розчином № 4 слугує еталоном.

Кількість стиrolу, яка відповідає знайденій оптичній густині, визначають за калібрувальним графіком.

Вміст стиrolу (x) в досліджуваній витяжці (в мг/л) обчислюють за формулою

$$x = \frac{A \times 10 \times 1000}{V \times 1000} = \frac{c \times 10}{V}$$

Де c - кількість стиrolу в л/мл гексанового екстракту, визначена за калібрувальним графіком;

V - об'єм витяжки, взятої для визначення стиrolу, мл;

10 - кількість гексану, взятого для добування стиrolу з досліджуваної витяжки, мл.

Цілий ряд інших органічних сполук може поглинати світло в ультрафіолетовій області спектра при довжині хвилі 247 мкм. У випадку виявлення оптичної густини в гексановій витяжці з досліджуваного розчину при довжині хвилі 247 мкм рекомендують провести перевірку ідентичності спектральної характеристики для речовини, виявленої в досліджуваній витяжці, зі спектральною характеристикою стиrolу, отриманою на контрольному розчині стиrolу: в ділильну лійку наливають 100 (200) мл модельного розчину (що не контактував з досліджуваним виробом), 3 мл стандартного розчину стирену (1 мл - 10л) і проводять екстракцію н-гексаном, як указано вище. Гексанові витяжку переносять у суху пробірку з притертою пробкою (розчин № 5). У розчинах № 3 і № 5 визначають оптичну густину в інтервалі довжин хвиль 230-270 мкм.

Як еталон використовують розчин №4. Отримані дані виражають графічно у вигляді кривих світлопоглинання, відкладаючи на осі абсцис довжини хвилі в мкм, на осі ординат - оптичні густини.

Розчини стиrolу в н-гексані мають максимум поглинання в інтервалі довжин хвиль 243-248 мкм. Ідентичність отриманих кривих дозволяє зробити остаточний висновок про наявність стиrolу.

6.3.8.4 Визначення диметилового естера терефталевої кислоти (диметилтерефталату)

Метод ґрунтується на омиленні диметилтерефталату розчином лугу і на подальшому визначенні добутого в результаті його гідролізу метанолу після окислення його у формальдегід реакцією з хромотроповою кислотою.

Метод дозволяє виявити 0,01 мг або 10л диметилтерефталату у

колориметрованому розчині. Метод неспецифічний, визначенню заважають формальдегід, метанол, естери, які містять метильну групу.

Реактиви: натрій гідроксид, 5 % водний розчин.

Хід визначення.

50 мл досліджуваної витяжки поміщають у колбу для омилення і додають половину необхідного об'єму 5 % розчину лугу. Приєднують колбу до кулькового холодильника і занурюють її на 30 хв. у водяну баню (температура 80-90°C) для гідролізу диметилтерефталату.

Одночасно ставлять контрольний дослід із реактивами.

Вміст колби після омилення переносять у колбу перегінного апарату, заливаючи залишки з колби дистильованою водою (5 мл) і переганяють 40 мл дистиляту; приймач повинен бути занурений у воду з льодом. У дистиляті визначають метанол після окиснення його у формальдегід за допомогою реакції з хромотроповою кислотою.

При наявності метанолу у витяжках вміст диметилтерефталату визначають за різницею між загальною кількістю метанолу, добутого у результаті гідролізу у лужному середовищі, і кількістю метанолу до гідролізу. Вміст диметилтерефталату (x) в мг/л розраховують за формулою:

$$x = \frac{0,01 \times a \times 40 \times 1000 \times 3,0}{2z}$$

де a - кількість робочого стандартного розчину метанолу, інтенсивність забарвлення якого відповідає досліджуваній витяжці, мл;

z - об'єм дослідної витяжки, мл;

3,0 - коефіцієнт перерахунку метанолу на диметилтерефталат;

2 - кількість дистиляту, взятого для визначення, мл;

40 - загальна кількість дистиляту, мг.

6.3.8.5 Визначення формальдегіду у витяжках за реакцією з хромотроповою кислотою

Метод ґрунтується на дистиляції формальдегіду з витяжок за допомогою водяного пару і його кольорової реакції з хромотроповою кислотою.

Метод дозволяє виявити вміст формальдегіду в кількості 0,1 мг/мл. Інші альдегіди заважають визначенню в кількості порядку десятих долів мг. Визначення формальдегіду проводять негайно після одержання витяжки, бо під час зберігання її формальдегід може вивітритися.

Реактиви:

1. Сульфатна кислота концентрована (густина 1,815-1,84).

2. Хромотропова кислота (1,8-діоксинафталін-3,6-дисульфо кислота) або її динатрієва сіль ($C_{10}H_6O_8S_2Na_2$), 1 % водний розчин свіжоприготовлений.

3. Стандартний розчин формальдегіду. Спочатку з розчину формаліну одержують більш слабкий розчин, кількість формальдегіду в якому визначають йодометрично.

5 мл формаліну продажного препарату поміщають у мірну колбу на 250 мл, доводять вміст колби до мітки водою і перемішують (розчин № 1). 5 мл розчину № 1 переносять у конічну колбу з притертою пробкою ємністю 200-250

мл додають із бюретки 40 мл 0,1 її розчину йоду й відразу додають по краплям 30 % розчин натрій гідроксиду до утворення стійкого блідо-жовтого забарвлення. Колбу поміщають у темне місце і залишають на 10 хв. Потім вміст колби підкислюють 5 мл 10% хлоридної чи сульфатної кислоти і знову розчин ставлять на 10 хв. у темне місце. Після перебігу цього часу у розчин додають 150 мл дистильованої води і титрують 0,1н розчином гіпосульфїту до блідо жовтого кольору розчину. Додають 1 мл 0,5 мл розчини крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення. Одночасно виконують холостий дослід із тими ж реактивами і за тих самих умов тільки замість 5 мл розчину № 1 беруть 5 мл дистильованої води. Різниця між кількістю гіпосульфїту (мл), витраченого при титруванні досліджуваного розчину, відповідає кількості йоду (мл), витраченого на окиснення формальдегіду.

Кількість формальдегіду (x) в 1 мл розбавленого розчину формаліну (розчин № 1) визначають за формулою:

$$X = \frac{a \times b - k \times 1,50}{5}$$

де x - кількість формальдегіду в 1 мл розбавленого розчину формаліну (розчин № 1), мг;

b - кількість гіпосульфїту, витраченого на титрування дослідного розчину, мл;

a - кількість гіпосульфїту, витраченого на титрування холостого розчину, мл;

k - коефіцієнт для приведення концентрації розчину гіпосульфїту до точно 0,1н;

1,50 - кількість формальдегіду еквівалентна 1 мл точно 0,1н розчину гіпосульфїту, мг.

Виходячи з отриманих даних, готують розчин формальдегіду із вмістом 0,1 мг в 1 мл.

Приклад. Вміст формальдегіду у виготовленому розчині формаліну (розчин № 1) дорівнює 8,04 мг в 1 мл. Для виготовлення 500 мл розчину 0,1 мг

в 1 мл (розчин № 2) необхідно взяти $\frac{50}{8,04} = 6,22$ мл титрованого розчину №1.

Розчин зберігають протягом 1,5 місяця.

Із отриманого розчину (№ 2), який містить 0,1 мг формальдегіду в 1 мл, готують відповідним розбавлянням робочі стандартні розчини, які містять 0.01 і 0,001 мг формальдегіду в 1 мл. Розчини повинні бути свіжоприготовленими.

4. Йод, 0,1м розчин.

5. Гіпосульфїт натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 0,1 розчин.

Хід визначення.

100 мл досліджуваної витяжки поміщають у круглодонну колбу апарату для перегонки з водяним паром ємністю близько 500 мл і переганяють 150 мл дистилляту. Колба з дистиллятом під час перегонки повинна бути занурена у воду з льодом.

3,0 дистилляту переносять у колориметричну пробірку з притертою

пробкою до дають 0,4 мл 1 % водного розчину хромотропової кислоти, 1,7 мл концентрованої сульфатної кислоти (густина 1,835-1,84) і перемішують. Пробірку поміщають в киплячу водяну баню на 30 хв. При охолодженні пробірки перемішують її вміст і спостерігають забарвлення через 40-50 хв.

Окисполуки реагують із формальдегідом з утворенням безкольорових оксидів фенілметанів.

Першою стадією реакції є конденсація формальдегіду з хромотроповою кислотою, друга стадія реакції є окиснення добутого продукту в забарвлену в фіолетовий колір пара-хіноїдну сполуку. Сульфатна кислота приймає участь як у першій стадії реакції (водовіднімаючий засіб), такі в другій стадії — окисник, який перетворюється у сульфатну кислоту.

Формальдегід утворює з хромотроповою кислотою продукт червоно-фіолетового кольору. Оцтовий, пропіоновий, масляний, ізомасляний, ізовалеріановий, енантовий, кротоновий альдегіди, хлоральгідрат, гліоксаль і ароматичні альдегіди не утворюють із хромотроповою кислотою забарвлених сполук. Гліцериновий альдегід, фурфурол, арабіноза, фруктоза і сахароза утворюють сполуки жовтого кольору. Інші – цукор, ацетон і карбонові кислоти не реагують із хромотроповою кислотою, фурфурол у значних концентраціях утворює сполуку червоного кольору.

Залежно від вмісту формальдегіду з'являється більш або менш інтенсивне червоно-фіолетове забарвлення, яке порівнюють зі стандартною шкалою, виготовленою одночасно в аналогічних умовах, або вимірюють оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі при довжині хвилі 540 мкм у кюветі з товщиною шару 10 мм. Еталоном слугує розчин для холостого досліду. Кількість формальдегіду, яка відповідає знайденій оптичній густині, визначають за градуированим графіком, який отримують, користуючись стандартною шкалою (таблиця 7.5).

Таблиця 6.5 – Стандартна шкала для визначення формальдегіду з хромотроповою кислотою

Реактив	Номер пробірки					
	0	1	2	3	4	5
Стандартний розчин формальдегіду (1 мл = 0,001 мг = 1 γ), мл	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Дистильована вода, мл	3,0	2,80	2,60	2,40	2,20	2,00
Вміст формальдегіду, в γ	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,00

6.3.8.6 Визначення метанолу за допомогою хромотропової кислоти

Метод ґрунтується на окисненні метанолу у формальдегід в кислому середовищі калій перманганатом із наступним проведенням кольорової реакції з хромотроповою кислотою.

Метод дозволяє виявити вміст метанолу в кількості 0,001 мі (або 1γ) в колориметрованому об'ємі (0,25 мг/л). Метод неспецифічний, присутність формальдегіду заважає визначенню.

Реактиви: сульфатна кислота, 25% розчин; сульфатна кислота,

концентрована (густина 1,835-1,84); калій перманганат, 0,2% розчин; натрій сульфат ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 5% розчин; хромотропова кислота (1,8-діоксиафталін-3,6-дисульфо кислота) або її динатрієва сіль ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$), 1% розчин, свіжоприготовлений; стандартний розчин метанолу. Готують вихідний розчин. У мірну колбу ємністю 50 мл наливають 20 мл двічі перегнаної води, потім колбу зважують на аналітичних терезах. Вносять у колбу 3-4 краплі перегнаного метанолу і знову зважують. За різницею ваги визначають кількість метанолу. Розчин у колбі доводять до мітки бідистильованою водою, потім розраховують вміст метанолу в 1 мл розчину. Перед визначенням із вихідного розчину готують робочий стандартний розчин із вмістом метанолу 0,01 мг або 10 $\mu\text{г}/\text{мл}$.

Хід визначення.

100 мл досліджуваної витяжки поміщають у круглодонну колбу апарату для перегонки з невеликим холодильником і обережно переганяють 50 мл в мірну колбу. Колба приймач дистиляту при перегонці повинна бути занурена у воду з льодом.

2 мл дистиляту переносять у колориметричну пробірку з притертою пробкою, приливають 0,5 мл 25 % розчину сульфатної кислоти і 0,2 мл 0,2 % розчину калій перманганату. Вміст пробірки струшують (протягом 5 хв.), витримують протягом 5 хв., потім додають краплі 5 % розчин натрій сульфату до знебарвлення.

У пробірку зі знебарвленим розчином додають 0,4 мл 1 % розчину хромотропової кислоти або її динатрієвої солі і 1,7 мл концентрованої сульфатної кислоти. Нагрівають пробірку в киплячій водяній бані протягом 30 хв., після охолодження вміст пробірки перемішують і витримують протягом 40-60 хв.

У присутності метанолу, окисненого перманганатом у формальдегід утворюється червонувато-фіолетове, а при малих його концентраціях — рожеве забарвлення рідини. Паралельно слід ставити контрольний дослід для реактивів за тих же умов. Для кількісного визначення метанолу в дистиляті одночасно проводять реакцію з хромотроповою кислотою із стандартними розчинами і з дистилятом. В ряд однакових колориметричних пробірок додають визначену кількість робочого стандартного розчину метанолу (1 мл = 0,01 мг метанолу) відповідно до таблиці 6.6. У всіх пробірках об'єм рідини до об'єму дистиляту, взятого для визначення.

Таблиця 6.6 – Стандартна шкала для визначення метанолу

Реактив	Номер пробірки						
		1	2	3	4	6	5
Стандартний розчин (1мл = 0,01 мг метанолу), мл	0	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Дистильована вода, мл	2,0	1,90	1,80	1,60	1,40	1,20	1,00
Вміст метанолу, $\mu\text{г}/\text{мл}$	0	1,0 0,001	2,0 0,002	4,0 0,004	6,0 0,006	8,0 0,008	10,00 0,010

6.3.8.7 Визначення фенолу за допомогою реакції з діазотованим *n*-нітроаніліном

Фенол є легкою, досить добре розчинною у воді сполукою. Через високу хімічну активність його відносять до шкідливих для здоров'я речовин. Він входить до складу полімерів які застосовують для виготовлення пакувальних матеріалів та тари. У харчові продукти він може потрапити, якщо у полімері він містився у надлишку або при деструкції останнього.

Метод дозволяє визначити сумарну кількість фенолів у витяжках. Під час взаємодії фенолів із діазотованим *n*-нітроаніліном у лужному середовищі з'являється забарвлення від жовто-зеленого кольору при низьких концентраціях до червоно-коричневого при високих концентраціях. Чутливість методу 0,5 мкг у 5 мл витяжки, або 0,1 мг/л.

Реактиви: натрій ацетат, 4 % водний розчин; хлоридна кислота ($\rho = 1,16$ г/мл); *n*-нітроанілін, г; натрій нітрат, 2 % водний свіжоприготований розчин; натрій гідроксид, 10 % водний розчин; сульфатна кислота, розбавлена 1:3 за об'ємом.

Хід визначення

20 мл витяжки нейтралізують за допомогою розчинів натрій гідроксиду або сульфатної кислоти (середовище контролюють індикаторними папірцями), дистильованою водою доводять об'єм до 25 мл у мірній колбі. Піпеткою відміряють 5 мл розчину і поміщають у пробірку. Одночасно готують шкали стандартів (таблиця 6.7).

У пробірки з розчинами для побудови стандартної шкали і досліджуваної витяжки додають 1 мл розчину натрій ацетату і 0,2 мл розчину діазотованого *n*-нітроаніліну. Ретельно перемішують вміст пробірок і через 5 хвилин порівнюють інтенсивність добутого забарвлення зі стандартною шкалою або визначають оптичну густину на фотоколориметрі з синім світлофільтром ($\lambda = 470$ мкм) у кюветі з товщиною шару 10 мм.

Таблиця 6.7 – Стандартна шкала для визначення фенолу

Реактиви	Номер стандарту								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартний розчин фенолу, мл	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
Дистильована вода, мл	5,0	4,75	4,5	4,25	4,0	3,75	3,5	3,25	3,0
Розчин натрій-ацетату	У всі пробірки по 1,0 мл								
Діазотований <i>n</i> -нітроанілін	У всі пробірки по 0,2 мл								
Вміст фенолу в мкг у пробі	0	1,25	2,5	3,75	5,0	6,25	7,5	8,75	10

Еталоном слугує розчин, одержаний у холостому досліді з 5 мл дистильованої води з реактивами, уведеними в досліджувану витяжку.

Для кількісного визначення залежності оптичної густини розчинів шкали стандартів від концентрації фенолу будують градуйований графік: на осі абсцис відкладають вміст фенола в мкг, на осі ординат — оптичну густину. Вміст фенолу в мг/л (X) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a \times 25 \times 1000}{5 \times 20 \times 1000} = a \times 0,25$$

де а — кількість фенолів, визначена з калібрувального графіка або зі стандартної шкали в 5 мл проби, мкг.

6.3.8.8 Визначення формальдегіду за допомогою реакції з солянокислим фенілгідразином за Шривером

При додаванні фенілгідразину до розчину, який містить формальдегід, у присутності окисника ($K_3Fe(CN)_6$) фенілгідразин окислюється у фенілгідразон; проміжний продукт окиснення конденсує з формальдегідом, утворюючи речовину, забарвлену в оранжево-червоний колір.

Визначення формальдегіду проводять миттєво після одержання витяжки, бо при її зберіганні формальдегід може вивітритися.

Реактиви: фенілгідразин солянокислий ($C_6H_5NH_2 \times HCl$), 1% водний розчин (свіжоприготовлений і профільтрований розчин); червона кров'яна сіль ($K_3[Fe(CN)_6]$), 5 % водний розчин; хлоридна кислота, концентрована.

Хід визначення.

Перегонку формальдегіду здійснюють із витяжки водяним паром, і в одержаному дистиляті проводять його визначення. До 10 мл дистиляту додають 2 мл розчину солянокислого фенілгідразину і перемішують. Потім додають 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і знову перемішують. У присутності формальдегіду з'являється оранжево-червоне забарвлення. При незначних кількостях формальдегіду (1-10 мкг в 10 мл) розчин має забарвлення від жовтувато-рожевого до інтенсивно-рожевого. Чутливість - 0,1 мг/л.

При дослідженні ацетатної витяжки рекомендують виконувати холостий дослід із модельним розчином при однакових умовах проведення реакції з витяжкою для виключення можливої присутності оцтового альдегіду в оцтовій кислоті. Оцтовий альдегід утворює забарвлену сполуку при концентрації 1 : 500-1 : 1000.

Таблиця 6.8 – Приблизне визначення формальдегіду за допомогою солянокислого фенілгідразину

Забарвлення при розгляданні збоку	Забарвлення при розгляданні згори вниз	Забарвлення при розгляданні згори вниз під кутом 45°	Вміст формальдегіду, мг/л
Слаба рожево-жовта опалесценція	Рожево-жовта опалесценція	Дуже слабо виражене рожево-жовте забарвлення	0,1
Слабо виражене жовтувато-рожеве забарвлення	Рожеве з жовтуватим відтінком	Слабо-рожеве	0,3
Рожеве	Рожеве	Інтенсивно-рожеве	0,5
Рожеве	Інтенсивно-рожеве	Рожеве з червонуватим відтінком	0,5
Інтенсивно-рожеве	Рожеве з червонуватим відтінком	Рожево-червоне	0,9

Результати досліджень оформлюють у вигляді таблиці 6.9.

Таблиця 6.9 – Результати дослідження

Матеріал упаковки	Склад модельного середовища	Тривалість контакту із модельним середовищем	Показники, що контролюються	C _{шр} , мг/л у модельному середовищі	ДКМ (ГДК), мг/л	Висновок про допуск до використання

6.4. Висновок: вказати відповідність гігієнічним вимогам досліджених пакувальних матеріалів за аналізованими показниками.

Контрольні питання

1. *За якими критеріями проводиться оцінка безпеки пакувальних матеріалів?*
2. *Опишіть попередні випробування полімерних матеріалів.*
3. *Які нормативні документи встановлюють вимоги до безпечності пакувальних матеріалів, що контактують з харчовими продуктами?*
4. *Назвіть модельні розчини, що застосовуються при дослідженні виробів із синтетичних матеріалів.*
5. *Як класифікуються матеріали, що використовуються для упакування харчових продуктів?*
6. *Назвіть показники пакувальних матеріалів, що характеризують їх безпеку?*
7. *Яка послідовність санітарно-хімічних досліджень полімерних пакувальних матеріалів?*
8. *Як упаковка впливає на стан навколишнього середовища і які існують шляхи переробки її відходів?*
9. *Назвіть основні отруйні сполуки, які виділяються під час експлуатації полімерних виробів.*
10. *Опишіть принципи та методи санітарно-хімічного аналізу пластмас харчового призначення.*

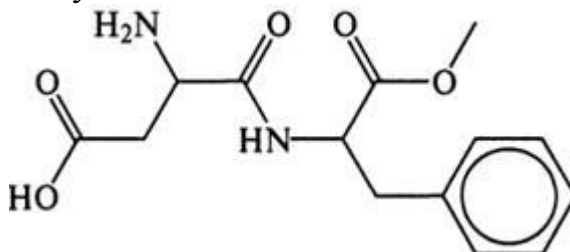
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Визначення вмісту аспартаму в безалкогольних напоях

7.1 Мета роботи: визначити вміст аспартаму в безалкогольному напої.

7.2 Короткі теоретичні відомості

Аспартам – штучний підсолоджувач, замітник цукру (харчова добавка E951). Метилловий етер дипептиду, що складається із стандартних амінокислот: аспарагінової і фенілаланіну:



Емпірична формула: $C_{14}H_{18}N_2O_5$.

Молекулярна маса: 294,30.

Аспартам був відкритий в 1965 р. Джеймсом М. Шлаттером, хіміком, що працював на компанію G.D. Searle & Company. Шлаттер синтезував аспартам у ході досліджень для виробництва ліків від виразки. Він виявив солодкий смак аспартама випадково, облизнувши палець, на який потрапив аспартам. Першими стали застосовувати аспартам в США й Великобританії з 1981 року. Випускається під різними торговельними марками (наприклад, Equal, Spoonful), аспартам оголошений альтернативою цукру, що дозволяє не набирати вагу і не є канцероген, як використовуваний раніше штучний підсолоджувач – сахарин.

Органолептичні властивості: білі, слабкогігроскопічні кристали без запаху з інтенсивним солодким смаком; приблизно в 200 разів солодший сахарози, побічний присмак відсутній.

Фізико-хімічні властивості: Не зовсім стабільний до гідролізу, особливо при нагріванні. $T_{пл} = 246\text{--}247^\circ\text{C}$, розкладання починається за 196°C . Легко розчиняється в гарячій воді; середньо розчиняється в холодній воді, спиртах; нерозчинний у жирних розчинниках.

Гігієнічні норми: Допустима норма 40 мг/кг ваги тіла в день. ГДК у повітрі робочої зони 2 мг/м^3 , клас небезпеки 3; ГДК у воді $1,0\text{ мг/дм}^3$, клас небезпеки 4. Відповідно до Директиви ЄС по підсолоджувачам дозволений в 12 групах харчових продуктів, низькокалорійних або без цукру, і в 12 групах продуктів, споживаних у малій кількості – до 4000 мг/кг. Він дозволений у жувальній гумці із цукром як підсилювач смаку й аромату, у безалкогольних напоях на основі ароматизаторів, фруктових соків, молочних продуктів без додавання цукру або зі зниженою калорійністю, напоях алкогольних з вмістом спирту не більше 15 об.%, напоях, що містять суміш безалкогольних напоїв і пива або сидру, вина, лікєро-горілчаних виробів; у десерти ароматизовані на водній основі, на зерновій, фруктовій, овочевій, молочній, яєчній і жировій основі без додавання цукру або зі зниженою калорійністю, кондитерські вироби зі зниженою калорійністю або без додавання цукру, сендвічі з начинкою на основі какао, молочних продуктів, сухофруктів, жиру, фруктах консервованих

зі зниженою калорійністю або без додавання цукру, джемах, варенні, мармеладі зі зниженою калорійністю, продуктах переробки фруктів і овочів зі зниженою калорійністю, сухих сніданках із зернових з вмістом харчових волокон більше 15% або отрубів не менш 20%; у сухих закусках і сніданках; у кондитерських виробках зі зниженою калорійністю або без додавання цукру на основі крохмалю, какао, сухофруктів; у жувальній гумці без додавання цукру, біологічно активних добавках до їжі – вітамінах і мінеральних речовинах у формі сиропів і жувальних таблеток; у морозиві (крім вершкового й молочного), фруктовому льоді зі зниженою калорійністю або без додавання цукру, спеціалізованих дієтичних продуктах для зниження маси тіла; у фруктові й овочевих кисло-солодких консервах, кисло-солодких консервах з риби, рибних маринадів, ракоподібних і моллюсків у кількості до 300 мг/кг; у соусах і гірчиці; у здобних хлібобулочних й борошняних кондитерських виробках для дієтичного харчування в кількості до 1,7%; у супах зі зниженою енергетичною цінністю; в освіжаючих подих цукерках (таблетках) без додавання цукру; у пиві зі зниженою енергетичною цінністю.

Застосування: Основними областями використання є виробництво напоїв, молочних продуктів, кондитерських виробів. Часто застосовується в складі суміші підсолоджувачів. Солодкість аспартама відчувається не відразу, але тримається довше. Для варіння й випічки, а також для кислих харчових продуктів із тривалим строком зберігання (соуси, гірчиця) аспартам непридатний, тому що розщеплюється на складові, втрачаючи при цьому свої функції. У дуже невеликих дозах може проявляти властивості підсилювача смаку.

Визначення аспартаму в безалкогольних напоях проводиться за допомогою спектрофотометру. Цей метод не може бути використаний для напоїв, в склад яких входять амінокислоти і речовини білкової природи.

7.3 Експериментальна частина

Матеріали та обладнання: спектрофотометр; колориметр фотоелектричний; ваги лабораторні; аспартам; натрій фосфорнокислий двузаміщений; калій фосфорнокислий однозаміщений; нінгідрин (х.ч.); фруктоза (ч.д.а.); ректифікований етиловий спирт; папір фільтрувальний; ваги лабораторні; рН-метр; мірні колби на 100, 500, 1000 см³; градуювальні піпетки; скляний рідинний термометр; електроплитка побутова; водяна баня; механічний годинник.

Приготування буферного розчину

Наважку натрію фосфорнокислого однозаміщеного (Na₂HPO₄ · 12H₂O) масою 28,870 г переносять у мірну колбу на 1000 см³, розчиняють в дистильованій воді, доводять до мітки і перемішують до повного розчинення.

Наважку калію фосфорнокислого однозаміщеного (KH₂PO₄) з масою 4,535 г переносять у мірну колбу на 500 см³, розчиняють в дистильованій воді, доводять до мітки і перемішують до повного розчинення. В конічній колбі змішують 484,5 см³ розчину Na₂HPO₄ і 15,5 см³ розчину KH₂PO₄. За необхідності доводять рН буферної суміші даними розчинами до (8,0±0,1)

одиниць.

Приготування нінгідринового розчину

Розчиняють в 500 см³ буферного розчину 1,5 г фруктози, після чого розчиняють у ньому 2,5 г нінгідрину.

Приготування базового розчину аспартаму

20 мг аспартаму розчиняють при перемішуванні і нагріванні до 50-70 см³ дистильованої води. Розчин переливають у мірну колбу місткістю 100 см³ і доводять до мітки дистильованою водою.

Приготування ряду робочих розчинів аспартаму для побудови градувального графіку

В пробірках місткістю по 10 см³ кожна, готують робочі розчини аспартаму, об'єм і концентрація яких вказана в таблиці 7.1.

Умови проведення аналізу: температура базового, робочих розчинів аспартаму, буферного розчину, нінгідринового розчину і розчину етилового спирту – (18,0±2,0)⁰С. рН розчину нінгідрину – (8,0±0,1) од. Вміст аспартаму необхідно визначати після розливу напою. Нінгідриновий розчин повинен зберігатися у коричневому скляному посуді в холодильнику. Він може використовуватися протягом двох тижнів після приготування.

Таблиця 7.1 – Робочі розчини аспартаму

Назва показника	Номер пробірки								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм базового розчину аспартаму, додають у пробірку, см ³	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	-
Об'єм дистильованої води, додають в пробірку, см ³	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5	10
Концентрація аспартаму у робочому розчині, мг/см ³	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	-

Побудова градувального графіку

Для побудування градувального графіку в окремі пробірки переносять по 6 см³ кожного робочого і до них додають 3 см³ нінгідринового розчину. Пробірки витримують 16 хв. в киплячій бані, потім за 20 хв. охолоджують до (20±1)⁰С, після чого із кожної пробірки в окрему пробірку переносять по 3 см³ розчину, до якого додають по 5 см³ етилового спирту з об'ємною долею 60%.

Оптичну густину розчину визначають на спектрофотометрі при довжині хвилі 570 нм в кюветі товщиною 10 мм. Контрольним розчином служить розчин в пробірці №9 (нульового розчину) і етилового спирту з об'ємною долею 60%, змішують в таких самих кількостях, як і інші проби.

Проведення аналізу:

В досліджуваних зразках напоїв видаляють вуглекислий газ за температури не вище 20⁰С і фільтрують зразки через фільтр розміром пор не більше 0,5 мкм. 20 см³ профільтрованої проби переносять у мірну колбу місткістю 100 см³ і доводять дистильованою водою до мітки.

В пробірку місткістю 10 см³ переносять по 6 см³ кожного розбавленого зразка і до них добавляють по 3 см³ нінгідринового розчину.

Пробірку витримують 16 хв. в киплячій бані, потім за 20 хв. охолоджують до 20⁰С, після чого із кожної пробірки в окрему пробірку переносять по 3 см³ розчину, до якого додають по 5 см³ розчину етилового спирту з об'ємною долею 60%. Оптичну густину розчину досліджуваних зразків визначають порівнюючи з нульовою пробою на спектрофотометрі при довжині хвилі 570 нм в кюветі товщиною 10 мм або на ФЕК при довжині хвилі 582 нм.

Обробка результатів:

Концентрацію аспартamu в розбавлених зразках досліджуваного напою визначають за оптичною густиною зразків.

Концентрацію аспартamu C , мг/100 см³, в напоях визначають за формулою:

$$C = C_p \cdot K,$$

де C_p – концентрація аспартamu в розбавлених зразках, мг/100 см³;

K – ступінь розбавлення (дорівнює 5).

Відтворюваність методики дорівнює 8,5 мг/100 см³ напою.

7.4 Висновок: Визначили вміст аспартamu у ... Він становить..... Розрахувати кількість напою, вживання якої призведе до досягнення допустимої добової дози.

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте призначення аспартamu як харчової добавки.
2. Назвіть основні області використання аспартamu у харчовій промисловості.
3. Назвіть переваги використання аспартamu в якості підсолоджувача.
4. Історія відкриття аспартamu.
5. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості аспартamu.
6. В яких харчових продуктах та напоях використовується аспартам?
7. В яких харчових продуктах не можна в якості підсолоджувача використовувати аспартам? Чому?
8. Яка добова норма споживання аспартamu?
9. В чому полягає суть спектрофотометричного методу?
10. Опишіть методику визначення аспартamu у безалкогольних напоях.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 8

Визначення питомої активності харчових продуктів

8.1 Мета роботи: експериментально визначити об'ємну та питому активність питної води та продуктів харчування.

8.2 Короткі теоретичні відомості

Після Чорнобильської катастрофи важливе значення має проблема харчування населення, що проживає на забруднених територіях екологічно чистими за вмістом радіонуклідів продуктами.

Згідно з Державними гігієнічними нормативами "Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у продуктах харчування та питній воді" (ДР-2006) вплив радіаційного фактору на населення підлягає обов'язкової регламентації. Мірою впливу радіації на організм є ефективна доза опромінення. Головним напрямком зменшення внутрішньої дози опромінення населення є встановлення регламентів вмісту радіонуклідів у продуктах харчування та питній воді. До запровадження ДР-2006 питома активність ^{137}Cs і ^{90}Sr у сировині не нормувалася взагалі. Проте існуючі ДР-2006 лише частково регламентують вміст вказаних радіонуклідів у сировині тваринницької та рослинницької продукції, що часто створює проблеми з реалізацією тваринницької сировини для подальшої переробки на готові продукти харчування. Встановлені коефіцієнти переходу радіонуклідів від сировини до готових продуктів харчування дозволяють регламентувати сировину за вмістом радіонуклідів, що гарантує отримання готової продукції та відповідає гігієнічним регламентам.

Продукт (крім спеціальних продуктів дитячого харчування) вважається придатним до реалізації і споживання, якщо виконується співвідношення:

$$C_{\text{Cs}}/\text{ДР}_{\text{Cs}} + C_{\text{Sr}}/\text{ДР}_{\text{Sr}} \leq 1$$

де C_{Cs} і C_{Sr} - результат вимірів питомої активності радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr в даному харчовому продукті; ДР_{Cs} і ДР_{Sr} - нормативи вмісту ^{137}Cs та ^{90}Sr для даного харчового продукту, Бк/кг, Бк/л (таблиця 8.1).

Спеціальні продукти дитячого харчування придатні до реалізації і споживання, якщо питомі активності радіонуклідів окремо ^{137}Cs та ^{90}Sr в даному продукті не перевищують нормативів, зазначених вище.

Контроль вмісту ^{137}Cs та ^{90}Sr у харчових продуктах та питній воді проводиться на основі діючих стандартів, методичних вказівок, узгоджених Головним державним санітарним лікарем України.

Радіологічний контроль продукції тваринного та рослинного походження здійснюється в колективних сільськогосподарських підприємствах і на підприємствах харчової промисловості (м'ясокомбінатах, молокозаводах) при передачі сировини на переробку або зберіганні, а також на ринках.

Для дослідження води та харчових продуктів відбирають проби в місцях найбільшого забруднення продуктів і за допомогою приладів встановлюють ступінь забрудненості.

При відбиранні проб їх вміщують у скляні балони або поліетиленові мішки за спеціальною методикою і направляють у радіометричну лабораторію,

де за допомогою спеціальних радіоелектронних приладів визначають кількість радіонуклідів. Продукти, які містять радіонукліди в межах норм, встановлених Головним державним санітарним лікарем України, можна реалізувати споживачам. В разі завищення норм, питання про використання кожної партії товару вирішують після погодження з Міністерством охорони здоров'я України.

Таблиця 8.1 – Допустимі рівні вмісту радіонуклідів (ДР):

Продукт	Радіонуклід	
	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
Хліб і хлібопродукти	20	5
Картопля	60	20
Овочі (листові, коренеплоди, столова зелень)	40	20
Фрукти	70	10
М'ясо і м'ясні продукти	200	20
Риба і рибні продукти	150	35
Молоко і молочні продукти	100	20
Яйця, шт	6	2
Вода	2	2
Молоко згущене і концентроване	300	60
Молоко сухе	500	100
Свіжі дикоростучі ягоди і гриби	500	50
Сушені дикоростучі ягоди і гриби	2500	250
Лікарські рослини	600	200
Інші продукти	600	200
Спеціальні продукти дитячого харчування	40	5

Усі види продукції підлягають обов'язковому радіометричному контролю в лабораторії, і якщо вміст радіонуклідів у межах встановлених норм, то видається дозвіл на їх продаж.

Можливості зниження концентрації радіонуклідів у продуктах та рекомендації щодо режиму харчування людей. При правильному режимі харчування людей, які проживають в умовах радіоактивного забруднення території, надходження в організм радіонуклідів можна зменшити. При цьому важливо зберегти повноцінність харчування з тим, щоб усі необхідні організму елементи - білки, жири, вуглеводи, органічні кислоти, вітаміни, мінеральні

речовини і харчові волокна (клітковина, геміцелюлоза, пектин та ін.) були в раціоні в достатній кількості.

Молоко, вершки, кисломолочні продукти здатні акумулювати радіонукліди. Основна частина їх з'єднується з білками і міститься в білково-ліпідних оболонках. Тому вміст радіоактивного стронцію-90, цезію-137 більш низький у молочних продуктах з високим вмістом жирів і меншим білків, і навпаки. При виробництві з молока кисломолочних продуктів утворюються маслянка та сироватка, в яких залишається основна частина радіонуклідів, що містяться у молоці. Тому перед вживанням їх слід спеціально обробляти осаджувачами радіоактивних речовин. Так можна вилучити до 90% стронцію-90.

При виробництві вершків багато радіоактивних речовин (стронцій, цезій) переходить у маслянку. Промиванням вершків водою, а потім знежиреним молоком, яке не містить радіонуклідів, можна майже в 10 разів зменшити в них вміст радіоактивних речовин.

При виробництві топленого вершкового масла вдається майже всі білковолецитинні оболонки вилучити, а з ними і радіоактивні речовини.

Сири із незнежиреного і знежиреного молока мають великий вміст білків, які концентрують радіонукліди, особливо міцний комплекс з білками утворює стронцій-90. Сири, вироблені найбільш поширеним сичужно-кислотним способом, містять більше радіонуклідів, ніж виготовлені кислотним способом. При останньому способі виробництва сирів з молока вилучають більш як 90% початкового вмісту цезію-137.

М'ясо здатне також фіксувати радіоактивний стронцій. При цьому в кістках його концентрація може бути в 1000 разів вищою, ніж у м'язовій тканині.

Досліди показали, що при варінні м'яса в бульйон переходить близько 80% цезію-137, а стронцію-90 - соті частки процента. Тому до використання бульйонів з м'яса, забрудненого різними радіонуклідами, слід підходити диференційовано. Особливо це важливо у зв'язку з тим, що для приготування перших страв використовують до 30% добового споживання м'яса.

Концентрація цезію-137 в жировій тканині в 4 - 10 разів менша, ніж у м'язовій. У перетопленому салі його в 20 разів менше, ніж у сирому, тому топлені жири можуть містити мало радіонуклідів при високому вмісті їх у м'ясі.

М'ясо, вміст радіонуклідів у якого перевищує допустимі рівні, забороняється направляти в торгівлю і вживати в їжу. Таке м'ясо використовують при виробництві ковбас, потрібно стежити за тим, щоб готові продукти мали допустимі рівні радіонуклідів, або виготовляють з нього м'ясо-кісткове борошно.

Молоко із завищеним вмістом радіонуклідів використовують для виробництва масла, сирів сичужних і сухого згущеного молока за умови подальшого довгострокового зберігання.

Яйця найбільше радіонуклідів накопичують у шкарлупі, з якої при варінні вони можуть переходити в їстівну частину, що обов'язково слід враховувати при вживанні їх у їжу.

Картоплю з вмістом радіонуклідів, нижчим від встановлених рівнів, використовують після ретельного промивання водою з подальшим очищенням від лушпайок.

Зелені овочі - салат, шпинат і ранню капусту в разі встановлення завищених рівнів радіонуклідів у продаж не допускають, їх утилізують на місці.

Огірки і томати із незначним ступенем забруднення радіонуклідами можна використовувати тільки після відокремлення верхніх прошарків плодів разом із шкірочкою.

Ягоди (чорна смородина, порічки, агрус, чорниця), які ростуть у зонах радіонуклідного забруднення, дуже поглинають радіонукліди, і тому використовувати їх у їжу не можна. Переробляти на компоти, варення, джеми їх також не слід, оскільки радіонукліди в цих продуктах переробки не змінюються.

Вміст радіонуклідів в харчових продуктах значно зменшується під час відповідної технологічної і кулінарної обробки. В домашніх умовах необхідно знімати з овочів верхнє листя, добре мити овочі, фрукти, ягоди у проточній воді і очищувати; гриби, лісові ягоди вимочувати в холодній воді 2-3 год., а в умовах підвищеного забруднення радіонуклідами варити, оскільки частина радіонуклідів, а також нітратів і важких металів переходить у відвар.

Попереднє замочування сприяє зниженню активності радіонуклідів, наприклад, у моркві - на 30,9%, столових буряках - на 29,2, яблуках - на 39,8, кабачках - на 17,8, гарбузах - на 20,9%.

Видалення покривних тканин овочів сприяє зменшенню вмісту радіонуклідів тому, що питома ефективність покривних тканин, наприклад, моркви вища на 21,4%, буряків столових - на 46,8% порівняно з м'якоттю.

Питома активність радіонуклідів смородини після миття знижується в середньому на 25%, після бланшування - на 32%.

Бажано уникати споживання нестандартної овочевої продукції, перш за все за розмірами (дрібною). Досліди показують, що питома активність радіонуклідів у нестандартних плодах більшого і меншого розмірів більш суттєва і підвищується у моркви в 2; буряків столових - в 2,8; кабачків - в 2,4; гарбузів - в 2 рази.

8.3 Експериментальна частина

8.3.1 Призначення та принцип дії гама-радіометра РУГ – 91 “АДАНИ”. Гама-радіометр призначається для вимірювання сумарної об'ємної активності гама-випромінюючих радіонуклідів цезію без розділення їх за ізотопами, а також об'ємної активності природного ізотопу ^{40}K , які містяться в зразках, що досліджуються.

Робота приладу заснована на використанні сцинтиляційного ефекту. Світові спалахи, що виникають в сцинтиляторі – кристалі CsI при потрапленні в нього гама-квантів, які випромінюються радіонуклідами, реєструються фотодетектором. За кількістю зареєстрованих в одиницю часу світлових імпульсів визначають інтенсивність гама-випромінювання в зразку, що досліджується в одиницях об'ємної активності, тобто кількість радіоактивних розпадів в одиниці об'єму зразка в секунду.

8.3.2. Підготовка приладу до роботи

- Встановити захисну пластмасову вставку в захисний екран із свинцю.
- Під'єднати шнур живлення до мережі 220 В.
- Натиснути кнопку “Сеть”.
- Витримати гама-радіометр ввімкненим на протязі 30 хв.
- Вихід приладу на робочий режим супроводжується звуковим сигналом і висвітленням “0” у всіх розрядах табло.

8.3.3 Вимірювання фонових рівнів

- Заповнити кювету дистильованою водою, встановити її всередину свинцевого екрану, переконавшись в правильності установки і закрити захисну кришку.
- Натиснути кнопку “Фон”. Проконтролювати ввімкнення режиму за загорянням світлодіода над кнопкою і звукового сигналу.
- Натиснути кнопку часу виміру (2 хв. чи 20 хв.).
- Фон вимірюється одночасно за двома каналами ^{40}K , ^{137}Cs . В процесі виміру на табло відображається зворотній відлік часу виміру.
- По закінченню вимірювання натиснути кнопку “ ^{40}K ” чи “ ^{137}Cs ”. На табло індуціюється значення фона для ^{40}K чи ^{137}Cs в одиницях швидкості обрахунку (число зареєстрованих імпульсів фона за час виміру). Вимірні значення заносяться в пам'ять гама-радіометра і зберігаються в ній до наступного вимірювання фона.
- Якщо фон уже вимірювався і шнур живлення гама-радіометра не відключався від мережі, тоді після натискання кнопки “Сеть” на табло індуціюється його значення.
- Порівняти отримані результати з раніше отриманими. При збільшенні показань більше 10% вивільнити пластмасову вставку з захисного екрана та ретельно промити її дистильованою водою чи етиловим спиртом, повторити вимірювання.

В разі вимірювання об'ємної активності сухих легких проб (чай, лікарські трави тощо) необхідно кювету залишити сухою;

В процесі вимірювання гама-радіометр на натискання кнопок не реагує.

8.3.4 Підготовка проби до вимірювання

Для коректних вимірювань об'єм проби повинен складати 0,5 л. При вимірюванні активності рідин необхідно уникати випадання осаду. Тверді проби бажано попередньо подрібнити, щоб по можливості заповнити необхідний об'єм.

8.3.5 Вимірювання активності проби

- Заповнити кювету пробною, встановити її всередину захисного екрана, переконавшись в правильності установки і закрити захисну кришку.
- Натиснути кнопку “Проба”.
- Вибрати потрібний час виміру (20 хв. вимірювання рекомендується проводити для малоактивних проб менше 200 Бк/л, для більшості вимірювань достатньо 2 хв.). Натиснути кнопку часу виміру (2 хв. чи 20 хв.).

- Вимірювання активності проби йде одночасно по двох каналах ^{40}K , ^{137}Cs . В процесі виміру на табло відображається зворотній відлік часу виміру.
- По закінченню вимірювання натиснути кнопку “ ^{40}K ” чи “ ^{137}Cs ”. На табло індуюється значення значення об’ємної активності проби в кБк/л (кБк/кг).
- По закінченню роботи вимикають гама-радіометр кнопкою “Сеть”. Виймають кювету, звільняють її від проби і ретельно протирають дистильованою водою чи етиловим спиртом. При відсутності необхідності збереження в пам’яті гама-радіометра значення вимірюного фона, вимкнути шнур живлення із мережі.

8.3.6 Оцінка отриманих результатів

Показання на табло приладу будуть відповідати дійсним при дотриманні наступних умов:

- об’єм проби – 0,5 л;
- питома маса зразка, який досліджується близька до одиниці (вода, молоко), в цьому випадку об’ємна активність проби відповідає його питомій активності – 1 кБк/л = 1 кБк/кг.

Якщо кількість проби недостатня для проведення точних вимірів, результат вимірювання необхідно помножити на поправочний коефіцієнт (таблиця 8.2). Якщо питома маса проби відрізняється від одиниці, тоді дослідний зразок потрібно зважити і перерахувати результат, індицьований на табло.

Таблиця 8.2 – Поправочний коефіцієнт для оцінки вимірювань

Об’єм, мл	Поправочний коефіцієнт
200	2,9
300	1,6
400	1,2
500	1,0

Приклад: об’єм, що займає проба – 500 мл,
 маса проби – 400 г,
 об’ємна активність – 1,6 кБк/л
 Тоді питома маса проби дорівнює: $400/500 = 0,8$ кг/л.
 Питома активність – $1,6/0,8 = 2,0$ кБк/кг.

8.4 Висновки: Експериментально встановлена об’ємна активність питної води ... кБк/л, питома активність (вказати продукт) ... кБк/кг, що (не) перевищує допустимий рівень (вказати рівень).

Контрольні питання

1. Якими шляхами здійснюється інкорпорація радіонуклідів в організм людини?
2. Назвіть методи визначення радіонуклідів у харчових продуктах та воді.
3. Перелічіть джерела забруднення продуктів харчування радіонуклідами.

4. Назвіть фактори, які впливають на накопичення радіонуклідів у продуктах харчування.
5. Як переміщуються радіонукліди у продуктах харчування?
6. Хто і як здійснює контроль за вмістом радіонуклідів у продуктах харчування?
7. Назвіть заходи щодо захисту продуктів харчування від радіонуклідів.
8. Які існують методи реєстрації іонізуючих випромінювань?
9. Назвіть технологічні процеси, що впливають на вміст радіонуклідів у харчових продуктах.
10. За яких умов можна вивести радіонукліди з організму людини?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Токсичні речовини і методи їх визначення / А. А. Дубініна та ін. Х. : ХДУХТ, 2016. 106 с.
2. Безпека харчових продуктів: антиаліментарні фактори, ксенобіотики, харчові добавки: навчальний посібник / Л. В. Кричківська та ін. Харків: НТУ «ХП», 2017. 98 с.
3. Димань Т. М., Мазур Т. Н. Безпека продовольчої сировини : підручник. К. : ВЦ «Академія», 2011. 520 с.
4. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення / А. А. Дубініна та ін. К. : Професіонал, 2007. 387 с.
5. Brimer L. Chemical food safety. Cambridge University Press, 2011. 287 p.
6. Методи контролю якості харчової продукції : навч. посібник / О. І. Черевко та ін. ; за ред. Л. М. Крайнюка. Київ : Кондор, 2016. 512 с.