

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра аналитической химии

543(07)
Д182

Е.И. Данилина, И.В. Иняев

АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Учебное пособие
для лабораторных работ

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2010

УДК 543.062(076.5)
Д182

Одобрено
учебно-методической комиссией химического факультета

Рецензенты:

Толчев А.В., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой общетехнических дисциплин Челябинского государственного педагогического университета;

Руденко Э.И., канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Челябинского государственного университета

Д182 **Данилина, Е.И.**

Анализ пищевых продуктов: учебное пособие для лабораторных работ / Е.И. Данилина, И.В. Иняев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – 59 с.

Учебное пособие предназначено для использования при изучении базовой дисциплины "Аналитическая химия, физико-химические методы анализа" студентами факультета "Пищевые технологии". В нем даны прописи ряда аналитических определений, составляющие в целом представительную картину химических и физико-химических методов анализа пищевых продуктов и питьевых вод. Описание каждой лабораторной работы начинается с теоретического обзора, в котором поясняются особенности метода и объекта определения, подготовки пробы, химизм происходящих в системе процессов, включая уравнения реакций и условия их протекания. Основное внимание обращено на алгоритм выполнения аналитической задачи на практике, выделены специфические операции, необходимые химические реактивы. Приводятся формулы для расчета результатов и их метрологической обработки.

УДК 543.062(076.5)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2010

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Приступая к практическим занятиям по количественному анализу, надо помнить, что работа идет в лаборатории точных измерений, где малейшая неаккуратность приводит к искажению результатов анализа, на который затрачено много труда и времени.

Следует строго поддерживать порядок и чистоту, а также тщательно соблюдать установленную методику работы, технику выполнения отдельных операций. Новичкам этот подход представляется излишне педантичным, им кажется, что приемы работы не могут значительно повлиять на конечный результат. Однако все они разработаны на основании огромного опыта многих химиков; без них не получается требуемая точность анализа. Нужно, чтобы безукоризненное выполнение всех технических приемов работы сделалось привычным. Для достижения этого необходимо первое время тщательно следить за правильностью выполнения каждой отдельной операции, за каждым своим движением при работе. Только тогда приобретаются навыки аналитического определения.

Работа с аналитическими весами

1. Температура навески должна равняться температуре весовой комнаты (горячие предметы взвешивать запрещается). Взвешиваемый предмет не берут рукой, а только пинцетом, чистой бумагой, шпателем, и не кладут на чашку весов, а пользуются бюксом или часовым стеклом (не бумагой – из-за ее пористости с нее невозможно полностью перенести отвешенное вещество в сосуд).

2. Перед каждым взвешиванием необходимо проверить, чисты ли чашки весов, при необходимости смахнуть с них мягкой кисточкой пыль.

3. Включить весы в сеть, после чего, не открывая дверок шкафа, осторожно повернуть до отказа арретир. При этом высвечивается шкала на фронтальной части весов.

4. У ненагруженных весов нуль шкалы должен точно совпадать с чертой на экране; если отклонение небольшое, вращением специального регулировочного винта подводят нуль шкалы.

5. Повернуть назад арретир весов (арретировать весы), поместить измеряемую навеску на левую чашку весов, а на правую – разновесы, с помощью пинцета, начиная с больших по массе; осторожно поворачивая арретир, по отклонению от нуля определить, достаточна ли масса разновесов.

6. При любом изменении нагрузки весы должны быть арретированы. Открывать и закрывать арретир необходимо плавным вращением ручки, избегая резких движений, чтобы не повредить призму весов.

7. Установив необходимую массу разновесов, продолжить взвешивание при помощи лимбов (подвижных шкал). Поворачивать диски лимбов можно только при арретированных весах.

8. После прекращения колебаний стрелки считать показания шкалы на экране. Плюс у цифры на шкале показывает, что величину данного отсчета нужно прибавить к массе помещенных на весы разновесов и показания лимбов, минус – вы-

честь. Последняя цифра результата взвешивания соответствует отсчету по делениям шкалы.

9. После окончания взвешивания записать результат, при арретированных весах снять с весов взвешенный предмет и разновесы с помощью пинцета, вернуть лимбы в исходное положение и снова проверить нуль шкалы. Если он отклоняется от ранее установленного нуля не более чем на одно деление шкалы, взвешивание произведено верно.

Работа с мерной посудой

Помимо обычной химической посуды, в аналитической лаборатории используется также специальная мерная, или калиброванная, посуда, предназначенная для точного измерения объемов. При проведении анализа всегда следует четко определиться, чем измерять тот или иной объем. Например, в колбу для титрования исследуемый раствор будет отмерен обязательно пипеткой или мерной колбой, т. е. с точностью до 0,01 – 0,05 мл; буферный раствор можно добавлять мерным цилиндром, с точностью 1–5 мл; а разбавление титруемого раствора в колбе водой достаточно произвести приблизительно, на глаз.

Мерные колбы используют в аналитической лаборатории для приготовления и разбавления растворов точной концентрации, иногда для отбора точных объемов. Объем жидкости, заполняющей колбу, соответствует указанному, когда нижний край мениска точно совпадает со штрихом кольцевой метки на горлышке колбы, причем глаза наблюдателя находятся на одном уровне с мениском и меткой. Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов: точную навеску первичного стандарта растворяют и разбавляют до требуемого объема (в аналитических лабораториях наиболее распространены мерные колбы вместимостью от 25 до 2000 мл). Также их используют, чтобы точно разбавлять растворы: отбирают определенный объем более концентрированного раствора и доводят до метки. Поскольку мерную посуду нагревать нельзя, то образцы, растворяющиеся при нагревании, предварительно растворяют в стакане или конической колбе, а полученный раствор количественно переносят в мерную колбу (многократным ополаскиванием стенок стакана дистиллированной водой; промывные воды также вносят в мерную колбу). После доведения раствора до метки колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают, переворачивая ее и встряхивая. Мерные колбы не предназначены для хранения растворов, особенно щелочных.

Пипетки служат для переноса точно измеренных объемов (от 1 до 100 мл) из одних сосудов в другие. Для заполнения пипетки рекомендуется применять резиновую грушу, а не всасывать раствор ртом; при этом грушу следует держать левой рукой, а пипетку – большим и средним пальцами правой руки; указательный держат наготове, чтобы закрыть отверстие пипетки. Перед употреблением пипетку промывают дистиллированной водой, а затем ополаскивают исследуемым раствором (набирают раствор, затем выливают в слив). Для наполнения пипетки набирают раствора несколько выше метки, закрывают верхнее отверстие указательным пальцем. Осторожно ослабляя нажим, доводят уровень жидкости до метки и тогда плотно зажимают верхнее отверстие. Пипетку помещают над сосудом, в ко-

торый надо перенести раствор и, держа ее вертикально, дают жидкости стечь. Последнюю каплю снимают, касаясь отверстием пипетки внутренней стенки колбы (не выдувать!). Затем стенки колбы омывают дистиллированной водой из промывалки. Помимо пипеток с одной меткой (пипетки Мора) существуют градуированные пипетки (от 1 до 25 мл), жидкость из них выливают до соответствующей метки.

Бюретки служат для измерения объемов вытекающих из них растворов (в лабораторной практике используются бюретки объемом от 5 до 100 мл). Прежде чем наполнять бюретку рабочим раствором, ее, как и всякий другой измерительный сосуд, нужно тщательно вымыть. Для удаления воды ее ополаскивают полным объемом того раствора, которым ее предполагается заполнить. Жидкость из бюретки никогда не выливают до конца, а оставляют носик бюретки заполненным; в противном случае образуется воздушный пузырь, который будет мешать титрованию, да и повлияет на точность измерения объема. Непосредственно перед началом титрования устанавливают нижний мениск жидкости в бюретке на нуле, причем глаз наблюдателя находится на одном уровне с мениском и нулевой отметкой. При титровании выливать жидкость из бюретки необходимо не слишком быстро; если она не успевает стекать со стенок, определение становится неточным. После окончания титрования замеряют объем вылитой жидкости по делениям бюретки, не забывая также оценивать (на глаз) расстояние между делениями, которое занимает мениск. Таким образом, точность отсчетов по лабораторной бюретке объемом 25 мл составляет около 0,02 – 0,03 мл. Чтобы бюретки при хранении по возможности не загрязнялись, их заполняют доверху дистиллированной водой.

Запись и обработка результата анализа

Важно не только тщательно выполнить само определение, но и правильно сделать соответствующие вычисления и корректно представить результат проведенного анализа. Результат должен быть записан таким образом, чтобы только последняя цифра записи была недостоверной. Так, запись "2,4 г" означает, что взвешивание произведено с точностью до десятых долей грамма (на технических весах), а запись "2,3786 г" соответствует точности взвешивания на аналитических весах. Значащими цифрами являются все цифры данного числа, отличающиеся от нуля; а нули являются значащими цифрами, если стоят справа (2,5000 г: пять значащих цифр), и не являются, если стоят слева (0,0025 г: две значащие цифры). Последняя недостоверная значащая цифра соответствует отсчету на глаз между делениями шкалы прибора или мерной посуды: результат измерения аликвотной части исследуемого раствора пипеткой следует записывать "25,00 мл", а измерение такого же объема мерным цилиндром соответствует записи "25 мл". Ошибкой является и недостаточная, и избыточная "точность". В большинстве случаев получаемые при анализе экспериментальные данные (массы и объемы) представляют собой числа с четырьмя значащими цифрами. Точность результата вычислений, очевидно, не может быть большей, чем у наименее точного числа, входящего в формулу для вычисления.

Таким образом, навеску, взятую на теххимических весах, записывают с точностью до 0,01 г; навеску, взятую на аналитических весах, следует фиксировать с точностью до 0,0001 г. Абсолютная погрешность измерения объемов мерной посуды составляет сотые доли миллилитра.

При вычислениях также следует ориентироваться на число значащих цифр в данных; точность результата не может превышать точности наименее точного числа среди тех, из которых он получен.

При химическом анализе содержание вещества в пробе устанавливают, как правило, по небольшому числу параллельных определений. Результаты параллельных определений следует обрабатывать, пользуясь методами математической статистики, разработанными для малых выборок. Корректное представление аналитического результата всегда подразумевает некоторый интервал (он называется доверительным интервалом).

В стандартных ситуациях представление результата осуществляют по нижеприведенной схеме.

1. Определить и исключить грубые погрешности (промахи), пользуясь специальными статистическими таблицами.

2. Найти среднее арифметическое значение

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n},$$

где x_i – единичное значение (одно из параллельных измерений),

n – число параллельных измерений, включенных в обработку.

Следует обращать внимание на то, чтобы точность записи среднего была не меньше, чем точность каждого из параллельных измерений. Рекомендуется даже, если параллельные значения очень близки, записать дополнительную значащую цифру, которая необходима только для последующих вычислений.

3. Определить стандартное (среднеквадратичное) отклонение:

Это особая величина, которая отражает воспроизводимость метода измерения. Ее также лучше записывать с дополнительной значащей цифрой.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}.$$

4. Рассчитать доверительный интервал

$$\Delta x = \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}},$$

где $t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента, характеризующий влияние объема выборки (числа параллелей) на доверительный интервал (табл. 1).

Результат записывают в виде $(\bar{x} \pm \Delta x)$, обращая внимание на число значащих цифр в записи: от доверительного интервала оставляют одну значащую цифру, по обычным правилам округления; а среднее значение округляют в соответствии с точностью доверительного интервала (если погрешность в десятых долях, то и

среднее значение записывается с точностью до десятых, если в единицах, то до единиц и т. д.). Так, из расчетных данных ($9,381 \pm 0,769$) при правильном округлении получается величина ($9,4 \pm 0,8$).

Таблица 1

Значения коэффициентов Стьюдента

Число измерений n	Число степеней свободы f = n-1	Доверительная вероятность		
		90%	95%	99%
2	1	6,31	12,7	63,7
3	2	2,92	4,30	9,92
4	3	2,35	3,18	5,84
5	4	2,13	2,78	4,60
6	5	2,02	2,57	4,03
7	6	1,94	2,45	3,71
8	7	1,89	2,36	3,50
9	8	1,86	2,31	3,36
10	9	1,83	2,26	3,25
11	10	1,81	2,23	3,17
12	11	1,80	2,20	3,11
13	12	1,78	2,18	3,06
14	13	1,77	2,16	3,01
15	14	1,76	2,14	2,98
∞	∞	1,64	1,96	2,58

Расчет абсолютной и относительной погрешности определения

Если известно истинное значение, можно сравнить найденное значение с истинным (эталонным), как в абсолютном, так и в относительном выражении:

$$\frac{\Delta x}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu}; \frac{\Delta x}{\mu} 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} 100\%,$$

где μ – истинное значение. (В качестве истинного значения может выступать контрольное количество анализируемого соединения, введенное преподавателем, или содержание, заявленное в документации анализируемого образца.)

ПРИМЕР: при определении содержания фосфорной кислоты в контрольном растворе по результатам трех параллельных определений получили объемы израсходованного раствора NaOH: 13,96; 13,79; 13,90 мл. По каждому из результатов рассчитали массу кислоты, получилось 798,95; 789,22; 795,52 мг, соответственно (обратите внимание на запасную значащую цифру – для точности вычислений). Расчеты по формулам привели к значениям:

$$X = 794,56 \text{ мг.}$$

$$S^2 = (19,27 + 28,52 + 0,92)/2 = 48,71/2 = 24,355$$

$$S = 4,935$$

$$X = 4,30 \cdot 4,935 / 1,73 = 12,26 \text{ (мг)}$$

Однако запись $794,56 \pm 12,26$ будет неверна: ведь если существует ошибка уже в целых миллиграммах, что может добавить к точности запись с сотыми долями? Поэтому доверительный интервал записывают с точностью в одну значащую цифру (иногда, в определенных обстоятельствах, две), а точность записи среднего результата должна соответствовать погрешности доверительного интервала, то есть: (795 ± 12) мг или $(0,80 \pm 0,01)$ г.

При статистической обработке результатов может возникнуть задача определения промаха (грубой погрешности). Последовательность действий такова:

1. Составить выборку: записать результаты x_i индивидуальных определений, выраженные в соответствующих единицах измерения, с требуемой точностью.

2. Найти и исключить промах (грубую погрешность), для чего:

а) определить общее среднее арифметическое \bar{x} ;

б) определить его среднеквадратичное отклонение S ;

в) выделить из ряда результатов критический результат $X_{кр}$ (это может быть наибольшее или наименьшее значение, в зависимости от того, какое из них дальше отстоит от X_n);

г) определить относительное отклонение (t-квантиль):

$$t = \frac{|X_{кр} - \bar{x}|}{S},$$

д) сравнить с табличным результатом (для $P = 95\%$) (табл. 2).

Таблица 2

Квантили распределения максимального отклонения

n	Доверительная вероятность			n	Доверительная вероятность		
	90%	95%	99%		90%	95%	99%
3	1,41	1,41	1,41	15	2,33	2,49	2,80
4	1,65	1,69	1,72	16	2,35	2,52	2,84
5	1,79	1,87	1,96	17	2,38	2,55	2,87
6	1,89	2,00	2,13	18	2,40	2,58	2,90
7	1,97	2,09	2,27	19	2,43	2,60	2,93
8	2,04	2,17	2,37	20	2,45	2,62	2,96
9	2,10	2,24	2,46	21	2,47	2,64	2,98
10	2,15	2,29	2,54	22	2,49	2,66	3,01
11	2,19	2,34	2,61	23	2,50	2,68	3,03
12	2,23	2,39	2,66	24	2,52	2,70	3,05
13	2,26	2,43	2,71	25	2,54	2,72	3,07
14	2,30	2,46	2,76				

Если полученное из критического результата значение больше табличного ($t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$), результат отбрасывается, и необходимо заново пересчитать среднее, а затем повторить всю процедуру для следующего критического результата.

ПРИМЕР: при определении содержания железа в безопасной бритве лабораторной подгруппой студентов были получены следующие результаты (каждый из которых являлся средним из трех параллелей в индивидуальном определении):

82,36% 83,16% 82,28% 80,35% 84,84%
87,68% 86,59% 84,66% 85,15% 84,67%
74,90% 82,95% 83,45% 85,65%

Среднее арифметическое всех результатов $\bar{x} = \Sigma x_i / 14 = 83,48\%$, а среднеквадратичное отклонение составило 3,11%.

Для нахождения критического значения выделяем наибольший результат (87,68%) и наименьший (74,90%). Находим разность их со средним значением, соответственно 4,20 и 8,58. Критическим значением является наименьшее. Находим относительное отклонение (t-квантиль):

$$t_{\text{эксп}} = (83,48 - 74,90) / 3,11 = 2,76$$

и сравниваем с табличным значением для $n = 14$ и $P = 95\%$: $t_{\text{теор}} = 2,46$.

Экспериментальное значение больше табличного, следовательно, наименьшее значение является грубой погрешностью. Проверенное таким же образом наибольшее значение дает $t_{\text{эксп}} = 1,35$, а значит, входит в выборку.

Пересчитываем среднее значение после исключения результата 74,90%; оно равно $\bar{x} = \Sigma x_i / 13 = 84,14\%$. Среднеквадратичное отклонение составило 1,97%. Наибольший результат 87,68%, наименьший 80,35%; для них $t_{\text{эксп}}$ равны соответственно 1,92 и 1,8, то есть оба результата попадают в границы доверительного интервала. Сам же он равен

$$\Delta x = \frac{2,18 \cdot 1,97}{3,61} = 1,19.$$

Таким образом, найдено, что содержание железа в изделии $(84 \pm 1)\%$.

Аналитический результат всегда представляет собой интервал, в пределах которого (если нет систематической погрешности) находится истинное значение определяемого содержания.

Аналитические определения, относящиеся к различным методам анализа пищевых продуктов и питьевых вод, и справочные данные описаны в соответствии с литературными источниками [1–7].

1. АЦИДИМЕТРИЯ

1.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: приготовить заданный объем раствора HCl примерно 0,1 н. из концентрированной кислоты.

Обычно титрованные растворы хлористоводородной кислоты готовят следующим образом: разбавляют рассчитанное количество исходной концентрированной HCl известной концентрации в дистиллированной воде, затем устанавливают точную концентрацию полученного раствора.

Необходимо рассчитать, какое количество HCl (собственно вещества) следует взять для приготовления предполагаемого объема раствора (например, 1 л) соответствующей концентрации (0,1 н.). Расчет ведут по формуле:

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 36,46 \cdot 1 = 3,6 \text{ (г)},$$

где C_{HCl} – заданная молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора хлористоводородной кислоты (в данном случае примерно 0,1 н.);

M_{HCl} – молярная масса эквивалента хлористоводородной кислоты (равна молярной массе, т. е. 36,46 г/моль).

V_{HCl} – объем приготовленного раствора хлористоводородной кислоты (в данном случае 1 л).

Важно, что точность расчетного результата не может превышать точности исходных данных; ведь предполагаемая концентрация – приблизительная.

Затем нужно определить, какой объем концентрированной кислоты содержит в себе данную массу вещества. Измерив плотность исходного концентрированного раствора при помощи ареометра, по справочной таблице найти процентную концентрацию, пересчитать, какая масса раствора содержит 3,6 г HCl. Зная уже измеренную плотность, найти объем концентрированной кислоты.

Таблица 3

Плотности и концентрации растворов соляной кислоты

Плотность, г/см ³	Концентрация		Плотность, г/см ³	Концентрация		Плотность, г/см ³	Концентрация	
	г/100 г (%)	моль/л		г/100 г (%)	моль/л		г/100 г (%)	моль/л
1,070	14,49	4,253	1,120	24,25	7,449	1,165	33,16	10,59
1,075	15,48	4,565	1,125	25,22	7,782	1,170	34,18	10,97
1,080	16,47	4,878	1,130	26,20	8,118	1,175	35,20	11,34
1,085	17,45	5,192	1,135	27,18	8,459	1,180	36,23	11,73
1,090	18,43	5,509	1,140	28,18	8,809	1,185	37,27	12,11
1,100	20,39	6,150	1,145	29,17	9,159	1,190	38,32	12,50
1,105	21,36	6,472	1,150	30,14	9,505	1,195	39,37	12,90
1,110	22,33	6,796	1,155	31,14	9,863	1,198	40,00	13,14
1,115	23,29	7,122	1,160	32,14	10,22			

Результаты расчетов следует внести в отчет по лабораторной работе в форме таблицы:

Плотность конц. кислоты, г/см ³	Концентрация HCl		Масса конц. кислоты, содержащая 3,6 г HCl	Объем конц. кислоты, содержащий 3,6 г HCl
	% масс.	моль/л		

Отобрать рассчитанный объем с помощью мерного цилиндра и разбавить дистиллированной водой до объема, равного приблизительно 1 л (**кислоту наливать в воду!**). Полученный раствор тщательно перемешать и хранить в закрытом сосуде. При хранении растворов на стенках сосудов над поверхностью жидкости конденсируются капельки воды. Конденсирующаяся вода должна быть смешана с остальным раствором перед его употреблением.

1.2. УСТАНОВКА ТИТРА РАСТВОРА ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

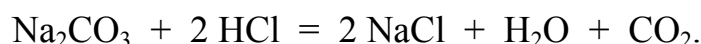
Цель работы: стандартизовать раствор HCl, т. е. установить его точную концентрацию, по установочному раствору тетрабората натрия.

1.2.1. Сущность метода

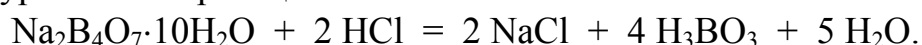
Для установки титра растворов возможно применение весового или объемного способа. Установление титра весовым методом отнимает больше труда и времени, поэтому обычно используют объемный метод, который по точности не уступает весовому. Он основан на титровании кислотой стандартизованных растворов установочных веществ, обладающих свойствами оснований.

В качестве установочных веществ используют разнообразные химически чистые соединения точно известного состава, реагирующие с кислотами в строго определенных стехиометрических соотношениях. Чаще всего для этой цели применяют безводный карбонат натрия Na₂CO₃, кристаллогидрат тетрабората натрия Na₂B₄O₇·10H₂O, оксалат натрия Na₂C₂O₄ (предварительно его переводят нагреванием в карбонат натрия), оксид ртути (II) в виде раствора в иодиде или бромиде калия, дифенилгуанидин и некоторые другие вещества.

Водный раствор карбоната натрия вследствие его гидролиза имеет сильно щелочную реакцию. При титровании карбоната натрия кислотой протекает реакция с образованием угольной кислоты, разлагающейся на воду и диоксид углерода. Суммарное уравнение:



Водный раствор тетрабората натрия также имеет сильно щелочную реакцию. Титрование кислотой тетрабората натрия можно представить следующим суммарным уравнением реакции:



Молярная масса эквивалента этих веществ, как следует из приведенных реакций, равна половине молекулярной массы: $\mathcal{E} = M/2$.

Тетраборат натрия предпочтительнее, поскольку при условии хранения в закрытой банке не изменяет своего состава в течение долгого времени, а карбонат натрия поглощает влагу и углекислый газ из воздуха. Кроме того, тетраборат натрия имеет больший молекулярный вес, в результате ниже относительная погрешность взвешивания.

Для вычисления по результатам титрования пользуются законом эквивалентов, согласно которому произведения объемов растворов на их нормальность (молярную концентрацию эквивалента) одинаковы для обоих реагирующих веществ в точке эквивалентности:

$$C_1V_1 = C_2V_2.$$

1.2.2. Реактивы

HCl, примерно 0,1 н. раствор.

Na₂B₄O₇·10H₂O, 0,1000 н. раствор (или раствор с точно известной концентрацией порядка 0,1 н.).

Индикатор: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

1.2.3. Ход определения

Для титрования отбирают при помощи пипетки 25,00 мл раствора химически чистого тетрабората натрия, приготовленного по точной навеске. Пробы (аликвотные части раствора) отбирают параллельно в три конические или плоскодонные колбы для титрования, стенки колб омывают дистиллированной водой, чтобы даже мельчайшие капли тетрабората натрия, находящиеся на стенках, оказались в общем объеме раствора. Суммарный объем жидкости должен быть приблизительно 50–70 мл. В каждую колбу добавляют по 2–3 капли раствора индикатора (так, чтобы окраска была хорошо заметна, но не слишком большой интенсивности, иначе трудно будет определить переход цвета индикатора). При желании можно воспользоваться "свидетелем": в коническую колбу для титрования помещают примерно 50 мл дистиллированной воды и такое же количество индикатора, как и в пробы. Тогда изменение окраски титруемого раствора хорошо заметно на фоне чисто желтого цвета "свидетеля".

Бюретку промывают дистиллированной водой и ополаскивают анализируемым раствором HCl. Заполняют тем же раствором HCl и непосредственно перед началом титрования доводят уровень жидкости в бюретке до нуля. Колбу с раствором тетрабората натрия ставят под бюретку на лист белой бумаги и понемногу приливают из бюретки кислоту, непрерывно перемешивая жидкость плавным круговым движением (колбу держат в правой руке, левой рукой давят на шарик бюретки). Необходимо уловить момент, когда от одной капли прилитой кислоты цвет раствора станет розово-оранжевым. Если возникает сомнение, изменилась ли окраска раствора, делают отсчет по бюретке с необходимой точностью (до сотых миллилитра), после чего добавляют еще каплю раствора HCl. Если перемена окраски действительно произошла, то прибавленная капля вызовет явственное поро-

зовение и, следовательно, будет уже лишней. Конечно, принимать во внимание эту лишнюю каплю не следует.

При правильной работе разница в отчетах для параллельных проб получается в сотых долях миллилитра, во всяком случае, не превышает 0,1 мл. Если наблюдаются большие расхождения, титрование следует повторить до трех сходящихся результатов в пределах указанной точности. Все полученные отчеты следует заносить в лабораторный журнал.

По результатам измерения объема рассчитывают молярную концентрацию эквивалента (C_{HCl}), титр (T) и коэффициент (K) раствора хлористоводородной кислоты:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{тб}} \cdot V_{\text{а}}}{V_{\text{HCl}}};$$

$$T = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}}{1000};$$

$$K = \frac{C_{\text{HCl}}}{0,1000}.$$

где $C_{\text{тб}}$ – молярная концентрация эквивалента (нормальность) стандартизованного раствора тетрабората натрия;

$V_{\text{а}}$ – объем аликвотной части раствора тетрабората, взятой для титрования (25,00 мл);

V_{HCl} – среднее значение объема хлористоводородной кислоты, пошедшей на титрование;

\mathcal{E}_{HCl} – молярная масса эквивалента хлористоводородной кислоты (равна молярной массе, т. е. 36,46 г/моль).

Результаты экспериментальных измерений представить в виде таблицы:

№ п/п	V_{HCl} , мл	C_{HCl} , моль/л	T_{HCl} , г/мл	K_{HCl}
1				
2				
3				
Среднее значение				

При вычислениях обращать внимание на сохранение точности эксперимента. Поскольку измерение с помощью бюретки объемов, превышающих 10 мл, с точностью до сотых миллилитра записывается четырьмя значащими цифрами, то и все записи концентрации, независимо от способа ее выражения, должны иметь четыре значащие цифры (не десятичных знака!).

В выводе по данной работе следует отразить конкретные данные, соответствующие величинам, полученным обработкой экспериментальных результатов; его можно сформулировать как: "Установлена концентрация хлористоводородной кислоты: $C_{\text{HCl}} = \dots$ моль/л; $T_{\text{HCl}} = \dots$ г/мл; $K = \dots$ ".

1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Цель работы: установить устранимую (карбонатную) жесткость питьевой (водопроводной) воды, сравнить полученные данные с нормативом по ГОСТ.

1.3.1. Сущность метода

В основном жесткость природных вод характеризует содержание в них ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (до некоторой степени также Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.). Так как концентрация этих ионов в воде, за исключением кальция и магния, крайне незначительна, то для характеристики общей жесткости природных вод используют сумму концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , выраженной в миллиграмм-эквивалентах или микрограмм-эквивалентах на литр.

Катионы металлов могут быть связаны с различными анионами (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HSiO_3^- и др.). Гидрокарбонаты кальция и магния и их карбонаты определяют так называемую карбонатную жесткость. Жесткость воды, обусловленная гидрокарбонатами кальция и магния, называется устранимой (временной). Связано это с тем, что при нагревании воды нарушается карбонатное равновесие (уменьшается содержание CO_2), вследствие чего гидрокарбонаты переходят в карбонаты:



Растворимость карбонатов кальция и магния значительно меньше, чем гидрокарбонатов, поэтому менее растворимые карбонаты выпадают в осадок и могут быть отделены, например, отстаиванием. Таким образом, при нагревании жесткость воды снижается, чем и пользуются для умягчения воды.

Соотношение между видами жесткости зависит от типа природных вод. В большинстве вод содержание $\text{HCO}_3^- < (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ и соответствует устранимой жесткости, в то время как общая жесткость определяется катионным составом. В щелочных водах $\text{HCO}_3^- > (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, и тогда карбонатную жесткость условно принимают за общую. Жесткость питьевой воды, согласно ГОСТ 2874-54, не должна превышать 7 мг-экв/л.

Карбонатную жесткость, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, определяют титрованием пробы соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого.



При титровании с метиловым оранжевым порозовение индикатора происходит только после того, как весь гидрокарбонат будет оттитрован до H_2CO_3 .

1.3.2. Реактивы

HCl , стандартизованный 0,1 н. раствор.

Индикатор: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

1.3.3. Ход определения

В качестве объекта исследования выступает питьевая вода. Вообще питьевых вод множество (родниковая, колодезная, артезианская и проч.). В данном

случае предлагается провести анализ водопроводной воды. Вести отбор воды из-под крана с помощью пипетки невозможно, а мерной колбой хотя и возможно, но будет слишком велика невоспроизводимость пробоотбора из-за пузырьков воздуха, прилипающих к внутренним стенкам мерной посуды. Поэтому сначала наливают определенный объем воды в большой химический стакан (не забывая предварительно омыть его стенки анализируемым раствором, т. е. водопроводной водой). Из стакана в коническую колбу для титрования отбирают пипеткой или мерной колбой 100 мл анализируемой воды, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют стандартизованным раствором HCl до перехода желтой окраски в устойчивую оранжевую. Титрование повторяют не менее трех раз.

Карбонатную жесткость воды (X_1) в мг-экв/л рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (мг-экв/л)},$$

где V_{HCl} – объем раствора HCl, израсходованного на титрование пробы, измеренный бюреткой, мл;

C_{HCl} – концентрация раствора HCl, моль/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем исследуемой воды, взятой для определения, мл.

Результаты экспериментальных измерений представляют в виде таблицы:

№ п/п	V_{HCl} , мл	X , мг-экв/л
1		
2		
3		
Среднее значение		

$C_{\text{HCl}} =$ (моль/л)

$V_{\text{H}_2\text{O}} =$ (мл)

Средние значения карбонатной жесткости воды, полученные всеми студентами лабораторной подгруппы, проверяют на наличие промаха (грубой погрешности), статистически обрабатывают и получают значение карбонатной жесткости воды в виде $(\bar{X} \pm \Delta X)$ мг-экв/л. Требования к записи и обработке результатов анализа указаны во вводной части настоящего учебного пособия, там же приведены расчетные формулы и необходимые таблицы; ход корректного представления аналитического результата описан на примерах.

В выводе по лабораторной работе следует указать конкретное значение устранимой (карбонатной) жесткости водопроводной воды, полученное в ходе анализа, представленное с найденным доверительным интервалом, а затем следует его сравнить с существующим ГОСТ. Вывод может быть сформулирован так: "карбонатная жесткость водопроводной воды составила $(\bar{X} \pm \Delta X)$ мг-экв/л; это меньше / больше предельно допустимого значения по ГОСТ 2874-54".

2. АЛКАЛИМЕТРИЯ

2.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Цель работы: приготовить заданный объем гидроксида натрия NaOH примерно 0,1 н. из навески сухого вещества.

Гидроксид натрия (едкий натр NaOH) представляет собой белое непрозрачное очень гигроскопичное вещество, которое расплывается на воздухе и легко реагирует с компонентами атмосферы, в частности, с CO₂ воздуха. Поэтому состав NaOH непостоянен, и это соединение не годится в качестве установочного вещества для приготовления стандартных растворов.

Можно готовить растворы едкого натра путем разбавления дистиллированной водой рассчитанного количества концентрированного раствора NaOH известной концентрации (расчет ведут аналогично расчету количества хлористоводородной кислоты, см. 1.1), либо по навеске сухого вещества. Для определения количества едкого натра, необходимого для приготовления выбранного объема (например, 1 л) раствора примерной концентрации (например, 0,1 н.) пользуются стандартной формулой, вытекающей из определения концентрации:

$$m(\text{NaOH}) = C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 40,00 \cdot 1 = 4,0 \text{ (г)},$$

где C_{NaOH} – заданная молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора гидроксида натрия (в данном случае примерно 0,1 н.);

M_{NaOH} – молярная масса эквивалента гидроксида натрия (равна молярной массе, т. е. 40,00 г/моль).

V_{NaOH} – объем приготовленного раствора гидроксида натрия (в данном случае соответствует 1 л).

Так как едкий натр содержит Na₂CO₃, то на деле отбирают массу немного больше рассчитанной. Навеску взвешивают на теххимических весах, поскольку совершенно очевидно, что отбирать точную навеску на аналитических весах для вещества, не являющегося установочным, бессмысленно. Переносят ее в химический стакан, в котором уже находится некоторое количество дистиллированной воды, и при интенсивном перемешивании растворяют, добавляя воду при необходимости. Если просто высыпать гранулы щелочи в стакан, они прилипают к стенкам, в результате растворение замедляется. Не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит растворение, так как при этом выделяются едкие пары.

Примеси карбонат-иона можно удалить, осаждая его раствором BaCl₂ (на литр 0,1 М раствора щелочи обычно достаточно нескольких миллилитров 1 М раствора BaCl₂; если содержание Na₂CO₃ в щелочи известно, то берут полутора-кратный избыток по стехиометрии). После того, как осадок хорошо отстоится, проверяют полноту осаждения, для чего к 1-2 мл прозрачного раствора добавляют раствор H₂SO₄: если образуется помутнение BaSO₄, в растворе наличествует избыток иона бария, и, следовательно, осаждение проведено полностью.

Хранить щелочные растворы лучше в полиэтиленовой посуде, чтобы не происходило выщелачивание со стеклянных стенок.

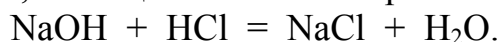
2.2. УСТАНОВКА ТИТРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ ПО ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

Цель работы: стандартизовать раствор гидроксида натрия, пользуясь титрованным раствором хлористоводородной кислоты.

2.2.1. Сущность метода

Установка титра раствора гидроксида натрия по 0,1 н. раствору хлористоводородной кислоты, предварительно стандартизованной по тетраборату натрия, может быть выполнена в присутствии различных индикаторов: метилового оранжевого (интервал рН перехода окраски 3,1 – 4,4), метилового красного (4,4 – 6,2), фенолфталеина (8,0 – 10,0) и т. д. Так как в растворе едкого натра присутствуют карбонаты, которые разлагаются при титровании сильными кислотами с образованием угольной кислоты, определяемой с фенолфталеином, более точным можно считать титрование, проводимое в присутствии кислотных индикаторов. Однако если предполагается в дальнейшем вести определение какого-либо вещества титрованием по фенолфталеину, лучше иметь данные о концентрации NaOH, установленной в тех же условиях.

Химическая реакция, лежащая в основе титрования:



Метод отличается быстротой и удобством, но имеет тот недостаток, что на результате определения сказываются все погрешности, допущенные ранее при установке титра HCl. Если есть возможность, в качестве титранта можно использовать точно 0,1000 н. раствор хлористоводородной кислоты, приготовленный из фиксанала.

Для выполнения точных определений следует защищать полученный раствор от поглощения CO₂ воздуха непосредственно в ходе анализа. Для этого бутль с NaOH и бюретку закрывают пробками, в которые вставлены специальные поглотительные трубки с натронной известью (или аскаритом), адсорбирующие диоксид углерода.

2.2.2. Реактивы

NaOH, примерно 0,1 н. раствор.

HCl, стандартизованный 0,1 н. раствор.

Индикаторы: фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

2.2.3. Ход определения

Бюретку промывают приготовленным раствором гидроксида натрия, концентрацию которого следует установить, и заполняют ее этим раствором; непосредственно перед титрованием устанавливают уровень жидкости в бюретке на ноль. В коническую колбу для титрования отбирают 25,00 мл раствора HCl известной концентрации, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и оттитровывают щелочью до появления розовой окраски раствора, не исчезающего в течение 30 секунд перемешивания. Первое титрование проводят ориентировочно, приливая

титрант порциями объемом по 1,0 мл. После перемешивания наблюдают окраску раствора в колбе. Измеряют объем раствора щелочи с точностью до 1,0 мл.

Последующие три титрования проводят точно, вблизи точки эквивалентности рабочий раствор щелочи приливают по каплям, наблюдают окраску раствора после добавления каждой порции титранта. Расхождение между параллельными результатами титрования не должно превышать 0,1 мл. После каждого титрования уровень раствора в бюретке устанавливают на нулевое деление.

По приведенным ранее формулам определяют молярную концентрацию эквивалента, титр и коэффициент раствора NaOH.

Молярную концентрацию эквивалента титранта (C_{NaOH}), титр (T_{NaOH}) и коэффициент (K_{NaOH}) раствора гидроксида натрия рассчитывают по следующим формулам:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_a}{V_{\text{NaOH}}};$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}}{1000};$$

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}}}{0,1000}.$$

где C_{HCl} – молярная концентрация эквивалента (нормальность) стандартизованного раствора хлористоводородной кислоты;

V_a – объем аликвотной части раствора хлористоводородной кислоты, взятой для титрования (25,00 мл);

V_{NaOH} – измеренное бюреткой значение объема гидроксида натрия, израсходованного на титрование, мл;

M_{NaOH} – молярная масса эквивалента гидроксида натрия (равна молярной массе, т. е. 40,00 г/моль).

Результаты измерений заносят в отчет в форме таблицы:

№ п/п	V_{NaOH} , мл	C_{NaOH} , моль/л	T_{NaOH} , г/мл	K_{NaOH}
1				
2				
3				
Среднее значение				

При вычислениях следует обращать внимание на сохранение точности экспериментального измерения (четыре значащие цифры).

В выводе по работе следует отразить конкретные величины, полученные обработкой экспериментальных результатов; вывод может быть сформулирован, например, таким образом: "Установлена концентрация раствора гидроксида натрия: $C_{\text{NaOH}} = \dots$ моль/л; $T_{\text{NaOH}} = \dots$ г/мл; $K_{\text{NaOH}} = \dots$ ".

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Цель работы: определение кислотности молока (или другого молочного продукта) в градусах Тернера, сравнение полученных данных с ГОСТ.

2.3.1. Сущность метода

Кислотность – показатель свежести молока, один из основных критериев оценки его качества. В молоке определяют титруемую и активную кислотность. Активная кислотность определяется концентрацией свободных ионов водорода и выражается через водородный показатель – отрицательный логарифм концентрации свободных ионов водорода, находящихся в растворе, измеряется в единицах рН. Молоко имеет слабокислую среду, так как в нем присутствуют соли кислот (фосфорнокислые и лимоннокислые), белки и углекислый газ.

Активная кислотность определяется потенциометрическим методом на рН-метре. В свежем молоке $pH = 6,68$, то есть свежесырокопленное молоко отличается практически нейтральной средой.

Титруемая кислотность измеряется в градусах Тернера ($^{\circ}T$). В соответствии с ГОСТ 3624-92 титруемая кислотность показывает количество кубических сантиметров 0,1 М раствора щелочи, пошедших на нейтрализацию 100 см³ молока или 100 г продукта с двойным объемом дистиллированной воды в присутствии индикатора фенолфталеина. Титруемая кислотность свежесырокопленного молока равна $16 \div 18$ $^{\circ}T$, допустимое значение для нормального молока $15,99 \div 20,99$ $^{\circ}T$. В западных странах используют другие единицы измерения титруемой кислотности: градусы Сокслета-Хенкеля ($^{\circ}SH$) – Германия, Чехия, Польша, Словакия; при определении этой кислотности используют щелочь концентрации 0,25 моль/л. Градусы Дорника ($^{\circ}D$) – Голландия, используют 0,09 моль/л раствор щелочи. Можно также выражать кислотность в процентах молочной кислоты (% молочной кислоты) – США, Куба. Коэффициенты перевода указанных единиц измерения: 1 $^{\circ}SH = 2,25$ $^{\circ}D = 2,5$ $^{\circ}T = 0,0225$ % молочной кислоты.

При хранении сырого молока титруемая кислотность повышается по мере развития в нем микроорганизмов, сбраживающих молочный сахар с образованием молочной кислоты. Повышение кислотности вызывает нежелательные изменения свойств молока, например, снижение устойчивости белков к нагреванию. Кислотность молока отдельных животных может изменяться в довольно широких пределах. Она зависит от состояния обмена веществ в организме животных, которое определяется кормовыми рационами, породой, возрастом, физиологическим состоянием, индивидуальными особенностями животного и т. д. Особенно сильно изменяется кислотность молока в течение лактационного периода и при заболеваниях животных. Кислотность молочной сыворотки должна составлять 45-50 $^{\circ}T$.

2.3.2. Реактивы

NaOH, стандартизованный 0,1 н. раствор.

Индикаторы: фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

2.3.3. Ход определения

В колбу для титрования пипеткой помещают 25,00 мл анализируемого молока или молочного продукта (например, молочной сыворотки), добавляют примерно 100 мл дистиллированной воды и 5-6 капель раствора индикатора: 0,1%-ного фенолфталеина.

Предварительно выполняют ориентировочное титрование, добавляя титрант порциями по 1,0 мл. Фиксируют появление розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Соответственно, при ориентировочном титровании объем титранта измеряют с точностью до 1,0 мл.

Когда известны результаты предварительного титрования, последующие проводят уже более точно. При этом основную часть титранта можно добавлять к аликвоте анализируемого объекта сравнительно быстро (следа, однако, чтобы раствор NaOH успевал стекать со стенок бюретки), а вблизи точки эквивалентности приливают титрант по каплям.

Точное титрование выполняют не менее трех раз. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до сотых миллилитра. Вычисляют средний объем титранта, израсходованный на титрование и заносят экспериментальные результаты, соответствующие точному титрованию, в приведенную ниже таблицу.

Кислотность молока или молочного продукта (K_M) рассчитывают по формуле:

$$K_M = 4 \cdot K_{NaOH} \cdot V_{NaOH} (^\circ T),$$

где V_{NaOH} – объем щелочи, затраченный на титрование, мл;

K_{NaOH} – коэффициент раствора гидроксида натрия (безразмерная величина);

4 – коэффициент пересчета, соответствующий объему титранта при анализе 100 см³ молока.

Результаты экспериментальных измерений представляют в виде таблицы:

№ п/п	V_{NaOH} , мл	K_M , °Т
1		
2		
3		
Среднее значение		

$C_{NaOH} =$ (моль/л)

$K_{NaOH} =$

Средние результаты определения кислотности молока, полученные всеми студентами лабораторной подгруппы, составляют одну выборку. Ее проверяют на наличие промаха (грубой погрешности), статистически обрабатывают и получают значение кислотности молока по Тернеру в виде $(\bar{K}_M \pm \Delta K_M)$ °Т. Делают выводы о соответствии результатов аналитического определения значению титруемой кислотности, занесенной в ГОСТ.

3. РЕДОКСИМЕТРИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ И ПРОХЛАДИТЕЛЬНЫХ НАПИТКАХ

Цель работы: определение содержания витамина С (аскорбиновой кислоты) в выбранном объекте исследования, сравнение полученных данных с тем содержанием, которое заявлено производителем.

Сущность метода

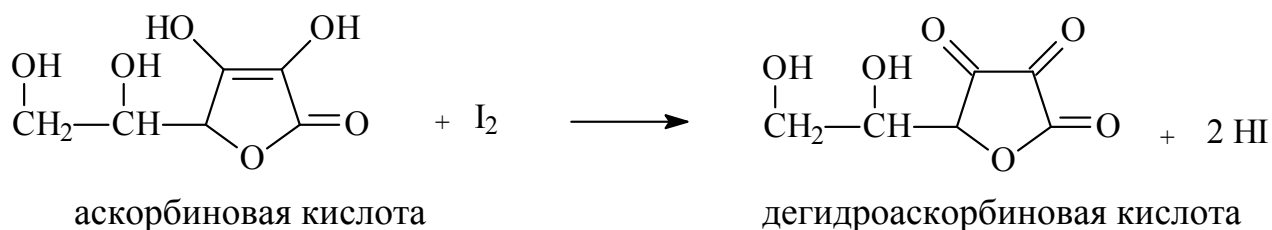
Аскорбиновая кислота, она же витамин С, относится к группе водорастворимых витаминов. Она похожа по строению на углеводы (гексозы) и включена в некоторые метаболические процессы организма животных. Большинство видов животных в состоянии синтезировать аскорбиновую кислоту, однако для некоторых это вещество необходимо вводить с пищей, т. е. оно является витамином: к ним относятся люди, другие приматы, морские свинки. В противном случае развивается цинга (скорбут) – заболевание, характеризующееся изменением состава крови, разрыхлением десен и кровоизлияниями в тканях организма. При авитаминозе С даже небольшое механическое воздействие способно вызвать кровоизлияние во внутренних органах.

В питании требуются относительно большие количества аскорбиновой кислоты: взрослому человеку порядка 70 мг в день. При ряде заболеваний потребность в аскорбиновой кислоте резко возрастает. Гиповитаминоз С наблюдается в конце зимы и весной, особенно в северных районах, когда содержание аскорбиновой кислоты в пище становится недостаточным. Поскольку витамин С легко разрушается кислородом, особенно в нейтральной или щелочной среде, его трудно сохранить в пищевых продуктах. С целью повысить их пищевую ценность в них специально вводят аскорбиновую кислоту.

Пищевые продукты животного происхождения содержат очень мало витамина С. Им богаты зеленые растения и фрукты, особенно цитрусовые; много его в плодах шиповника, черной смородине, капусте, хвое и т. д. В настоящее время витамин С получают синтетическим путем из L-сорбозы, что значительно дешевле, чем получение из растений.

Аскорбиновая кислота – белое кристаллическое вещество, по химической природе представляет собой лактон ненасыщенной 2,3-дигидрогулоновой кислоты. Она является хорошим восстановителем, и это ее свойство широко используется в аналитической химии; даже есть метод титриметрического анализа веществ, обладающих окислительными свойствами – аскорбинометрия. При действии окислителей она переходит в дегидро-L-аскорбиновую кислоту (γ -лактон 2,3-дикетогулоновой кислоты). Стремятся подобрать условия окисления таким образом, чтобы не шло более глубокое окисление аскорбиновой кислоты (до L-треоновой и щавелевой кислот). Например, можно пользоваться умеренными

окислителями типа элементарного иода I_2 , KIO_3 , $K_3[Fe(CN)_6]$ и некоторыми другими:



Реальный окислительно-восстановительный потенциал системы равен +0,185 В при рН 7. При изменении кислотности среды этот потенциал может изменяться от -0,012 В (при рН 8,7) до +0,326 В (при рН 1). Хотя другие органические кислоты химически также окисляются, их сила как восстановителей меньше, что позволяет определять аскорбиновую кислоту в их присутствии.

В качестве индикатора наиболее часто применяют вариаминовый синий, который дает удовлетворительные результаты при рН 0–6. Крахмал, распространенный индикатор в иодометрии, неприменим, так как он уменьшает скорость реакции.

Реактивы

Иод, стандартизованный 0,005 н. раствор в KI.

Индикатор: вариаминовый синий, 0,5%-й водный раствор.

Ход определения

Перед началом работы следует точным разбавлением приготовить 0,005 н. раствор иода из 0,05 н., для чего отобрать пипеткой 25,00 мл концентрированного раствора, перенести в мерную колбу вместимостью 250 мл и довести до метки дистиллированной водой. Если раствор иода имеет другую (но точно известную) концентрацию, получается раствор с концентрацией точно в 10 раз меньше.

Если проводится определение содержания аскорбиновой кислоты в твердом образце, то сначала рассчитывают массу навески образца, содержащего аскорбиновую кислоту, исходя из того, чтобы содержание определяемого компонента находилось в интервале 5-30 мг. Вычисленную навеску образца взвешивают на аналитических весах, переносят в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 250,0 мл; если раствор мутный, его фильтруют, промывают фильтр несколькими порциями воды, собирая промывные воды в эту же колбу, доводят раствор до метки водой и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора, равную 50,0 мл, переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 1-2 капли индикатора и титруют раствором иода из бюретки до перехода окраски индикатора в сине-фиолетовый цвет. Титрование повторяют не менее трех раз.

По результатам титрования определяют массовую долю аскорбиновой кислоты в фармацевтическом препарате:

$$\omega\% = \frac{V_{I_2} \cdot K \cdot T \cdot f_a}{m_n \cdot 10} (\%),$$

где V_{I_2} – объем раствора иода, затраченного на титрование, мл;

K – коэффициент, показывающий, как относится практически используемая концентрация иода к 0,01 н.;

T – титр точно 0,0100 н. раствора иода по аскорбиновой кислоте, равный 0,8806 мг/мл;

f_a – фактор аликвотирования, равный отношению общего объема раствора (мерной колбы) к объему аликвоты;

m_n – масса навески образца, г.

Результаты измерений массовой доли витамина С следует представить в виде таблицы:

№ п/п	V_{I_2} , мл	ω , %.	$m_n =$ (г)
1			$K =$
2			$f_a =$
3			$T =$ (мг/мл)
Среднее значение			

По аналогичной методике можно проводить определение аскорбиновой кислоты в прохладительных напитках. Исследуемый напиток переливают в химический стакан, соблюдая правила переноса растворов (предварительно оmyвая стенки сосуда исследуемой жидкостью). Если напиток газированный, то удаляют пузырьки газа интенсивным перемешиванием с помощью стеклянной палочки, иначе при их попадании в пипетку они препятствуют точному измерению объема. Отбирают аликвотную часть раствора, равную 50,0 мл и далее титруют, как указано выше.

Содержание аскорбиновой кислоты в напитке рассчитывают по формуле:

$$C = V_{I_2} \cdot K \cdot T \cdot f_a \text{ (мг/л)},$$

где V_{I_2} – объем раствора иода, затраченного на титрование, мл;

K – коэффициент, показывающий, как относится практически используемая концентрация иода к 0,01 н.;

T – титр точно 0,0100 н. раствора иода по аскорбиновой кислоте, равный 0,8806 мг/мл;

f_a – фактор аликвотирования, показывающий, во сколько раз объем аликвоты меньше 1000 мл.

Результаты измерения количества аскорбиновой кислоты в прохладительном напитке следует представить в виде таблицы:

№ п/п	V_{I_2} , мл	C , мг/л	$K =$
1			$f_a =$
2			$T =$
3			(мг/мл)
Среднее значение			

Средние результаты определения содержания аскорбиновой кислоты, полученные всеми студентами лабораторной подгруппы, объединяют в одну выборку, проверяют на наличие промаха (грубой погрешности), статистически обрабатывают и представляют в виде $(\bar{\omega} \pm \Delta\omega) \%$, или $(\bar{C} \pm \Delta C)$ мг/л. Сравнивают полученный аналитический результат с данными, приведенными в ГОСТ или на этикетке продукта, делают вывод о соответствии результатов аналитического определения заявленному процентному содержанию или концентрации.

4. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

4.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА КОМПЛЕКСОНА III

Цель работы: приготовить заданный объем раствора комплексона III примерно 0,05 М из навески двузамещенного этилендиаминтетраацетата натрия.

Для приготовления стандартного раствора комплексона III (трилона Б, ЭДТА) применяют двухводную динатриевую соль этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, состава $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) или безводную соль $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2$ (Na_2H_2Y). Последнюю получают высушиванием кристаллогидрата при температуре 120-140°C.

Учитывая, что комплексон III реагирует практически со всеми катионами в соотношении 1:1, молярную массу его эквивалента принимают равной молекулярной массе, а нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента) раствора комплексона III будет равна его молярной концентрации.

Для приготовления раствора комплексона III берут навеску соли, равную:

$$m_n = \varepsilon \cdot C \cdot V, \text{ (г)}$$

где ε – эквивалентная масса комплексона III (равная его молярной массе; для кристаллогидрата $M = 372,24$ г/моль);

C – концентрация раствора комплексона III, моль/л;

V – объем раствора, л.

Навеску комплексона III, взвешенную на теххимических весах, помещают в стакан или колбу емкостью 250 мл и растворяют в дистиллированной воде.

Для ускорения процесса растворения воду можно подогреть до 40-60 °С. Затем раствор количественно переносят в больший сосуд, охлаждают до комнатной температуры и добавляют дистиллированной воды до конечного объема (например, 1 л), тщательно перемешивают. Необходимо следить за тем, чтобы перед разбавлением раствор остыл, и разбавлять его следует водой комнатной температуры, иначе при последующем охлаждении изменится объем, а следовательно, и концентрация.

Для определения титра раствора комплексона III применяют стандартные растворы солей кальция, магния или цинка, приготовленные из карбоната кальция, сульфата магния или металлического цинка. Рассчитанные навески этих веществ растворяют в химически чистой хлористоводородной или серной кислоте; возможно также применение фиксаналов соли магния или цинка.

Существуют фиксаналы комплексона III, представляющие собой точную навеску кристаллического вещества в запаянной стеклянной ампуле. При использовании фиксанала необходимо помнить, что комплексон III растворяется плохо, и вещество из ампулы следует вымывать горячей водой. Конечно, доводить объем раствора до метки мерной колбы можно только после полного охлаждения раствора.

4.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЦИНКА

Цель работы: приготовить заданный объем раствора цинка точной концентрации (порядка 0,05 М) из навески металла.

Для приготовления стандартного раствора цинка используют цинк металлический, порошкообразный или гранулированный, содержащий не менее 99,9% основного вещества (квалификации "ч.д.а.").

Отбирают навеску металлического цинка массой порядка 0,8 г; взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, количественно переносят в стакан или колбу из термостойкого стекла вместимостью 250 мл, добавляют 20 мл соляной кислоты (1:2) и растворяют при слабом нагревании. После растворения навески цинка необходимо выпарить избыток соляной кислоты, нагревая до влажных солей. После охлаждения стенки колбы омывают небольшим количеством дистиллированной воды. Когда раствор достигнет комнатной температуры, количественно переносят его в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если конечный объем раствора цинка предполагается другим, соответственно меняется и навеска.

Концентрацию стандартного раствора цинка рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{н}}}{M_{\text{Zn}} \cdot V} \text{ (моль / л),}$$

где $m_{\text{н}}$ – масса навески металлического цинка, г;

M_{Zn} – молекулярная масса цинка, равная 65,39 г/моль;

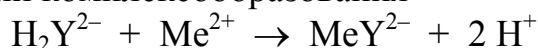
V – объем стандартного раствора цинка (мерной колбы), л.

4.3. УСТАНОВКА ТИТРА РАСТВОРА КОМПЛЕКСОНА III

Цель работы: стандартизовать раствор комплексона III, пользуясь установочным раствором соли цинка.

4.3.1. Сущность метода

Основным условием комплексометрического титрования является требование: реакция должна протекать таким образом, чтобы в точке эквивалентности взаимодействующие с ЭДТА катионы были практически полностью связаны в комплекс. Следовательно, константа устойчивости этих комплексов должна быть довольно значительной. При этом катионы должны образовывать с металл-индикатором комплексы, отличающиеся меньшей прочностью, чем их комплексы с ЭДТА. Титрование проводится в строго определенных условиях, из которых наиболее существенным является соблюдение требуемого значения pH. Чем прочнее образующийся комплекс, тем меньшее значение pH достаточно для его эквивалентного титрования. Однако только такие катионы как Fe^{3+} , In^{3+} , Zr(IV) , Th(IV) , образующие очень прочные комплексы с комплексом III, титруются в кислой среде. Титрование большинства катионов обычно проводят при pH 8-9. Поскольку в ходе реакции комплексообразования



выделяются протоны, pH раствора понижается. Поэтому, если титруемые растворы не защищены действием буферной смеси, понижение pH раствора может достигнуть нескольких единиц pH, и требуемые комплексные соединения не образуются. Чтобы поддерживать pH раствора на заданном уровне, необходимо проводить титрование в буферных растворах, отвечающих определенному значению pH. В слабощелочной области используется, как правило, аммиачная (аммонийная) буферная смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

4.3.2. Реактивы

ЭДТА (комплексон III), примерно 0,05 М раствор.

ZnCl_2 , стандартный 0,05 М раствор.

Индикатор: сухой эриохром черный Т, растертый с NaCl в соотношении 1:200.

Аммиачная буферная смесь, pH 9-10.

4.3.3. Ход определения

Приготовленным раствором ЭДТА ополаскивают и заполняют бюретку. Отмеряют пипеткой 25,00 мл стандартного раствора цинка, помещают в колбу для титрования, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя 30-40 мг смеси эриохром черного Т с хлоридом натрия (ориентируясь по окраске раствора). Титруют раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю (из розовой в голубую при небольшом количестве индикатора). По результатам титрова-

ния рассчитывают концентрацию (в виде молярности, титра и коэффициента) раствора комплексона III.

$$C_{\text{ЭДТА}} = \frac{C_{\text{ZnCl}_2} \cdot V_a}{V_{\text{ЭДТА}}};$$

$$T_{\text{ЭДТА}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot \mathcal{E}_{\text{ЭДТА}}}{1000};$$

$$K = \frac{C_{\text{ЭДТА}}}{0,0500}.$$

где C_{ZnCl_2} – Концентрацию стандартного раствора цинка;

V_a – объем аликвотной части раствора стандартного раствора цинка, взятой для титрования (25,00 мл);

$V_{\text{ЭДТА}}$ – среднее значение объема ЭДТА, пошедшего на титрование;

$\mathcal{E}_{\text{ЭДТА}}$ – молярная масса эквивалента ЭДТА (равна его молярной массе, т. е. 372,24 г/моль).

Результаты экспериментальных измерений представляют в отчете в виде таблицы:

№ п/п	$V_{\text{ЭДТА}}$, мл	$C_{\text{ЭДТА}}$, моль/л	$T_{\text{ЭДТА}}$, г/мл	$K_{\text{ЭДТА}}$
1				
2				
3				
Среднее значение				

При вычислениях следует обращать внимание на сохранение точности экспериментального измерения (четыре значащие цифры).

Вывод по работе формулируется с указанием конкретных величин концентрации ЭДТА, полученных обработкой экспериментальных результатов.

4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Цель работы: установить общую жесткость питьевой (водопроводной) воды, сравнить полученные данные с нормативом по ГОСТ.

4.4.1. Сущность метода

Когда природная вода протекает через почвенные слои, легкорастворимые соли кальция и магния экстрагируются из почвы в воду, обуславливая тем самым ее жесткость. Постоянная (неустраняемая кипячением) жесткость воды характеризуется наличием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния, а временная – бикарбонатов кальция и магния, частично железа. Сумма времен-

ной и постоянной жесткости представляет собой общую жесткость. Ее определяют прямым титрованием аликвотной части исследуемой воды, содержащей соли металлов, стандартизованным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т в аммиачном буферном растворе при $pH \approx 9$. Индикатор образует с ионами металлов комплексное соединение розового (при большей концентрации красно-фиолетового) цвета. При титровании ЭДТА образует более прочные комплексы с металлами, и в точке эквивалентности красно-фиолетовая окраска переходит в голубую (при большей концентрации сине-фиолетовую), характерную для свободного индикатора.

Комплексоны кальция и магния сравнительно малоустойчивы, и оптимальной для их определения является щелочная среда (в которой наблюдается наибольший скачок на кривой титрования), однако не настолько щелочная, чтобы выпадали осадки гидроксидов металлов. Обычно используют аммиачный буферный раствор.

Иногда марганец, присутствующий в почвах, а следовательно, и в водах, окисляясь на воздухе, мешает определению; внешне это выражается в том, что раствор постепенно обесцвечивается, приобретая серый цвет, в связи с чем затрудняется фиксирование перехода окраски индикатора в точку эквивалентности. Чтобы препятствовать окислению, добавляют в систему восстановители, например, гидросиламин солянокислый.

Жесткость выражают в миллиграмм-эквивалентах на литр воды. Согласно ГОСТ 2874-54, жесткость питьевой воды не должна превышать 7 мг-экв/л.

4.4.2. Реактивы

ЭДТА, стандартизованный 0,05 М раствор.

Аммиачная буферная смесь с pH 9-10.

Гидросиламин солянокислый, $NH_2OH \cdot HCl$, твердый.

Индикатор: сухой эриохром черный Т, растертый с $NaCl$ (1:200).

4.4.3. Ход определения

Пипеткой или мерной колбой отмеряют аликвоту исследуемой воды 100 мл, не забывая омыть мерную посуду исследуемым раствором, т. е. водопроводной водой, переносят в колбу для титрования, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя и несколько кристалликов гидросиламина, титруют по каплям раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора из красно-фиолетовой в синюю (при меньшем количестве индикатора, что рекомендуется – из розовой в голубую).

Рассчитывают результаты определения по формуле:

$$Q = \frac{V_{\text{ЭДТА}} \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot 1000}{V_{H_2O}} \text{ (мг - экв / л),}$$

где $V_{\text{ЭДТА}}$ – объем ЭДТА, израсходованный на титрование, мл;

$C_{\text{ЭДТА}}$ – молярность раствора ЭДТА;

V_{H_2O} – объем аликвоты исследуемой воды, мл.

Результаты экспериментальных измерений представляют в виде таблицы:

№ п/п	V _{ЭДТА} , мл	Q, мг-экв/л.
1		
2		
3		
Среднее значение		

$$C_{\text{ЭДТА}} = \quad (\text{М})$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \quad (\text{мл})$$

Средние значения общей жесткости воды, полученные всеми студентами лабораторной подгруппы, проверяют на наличие промаха (грубой погрешности), статистически обрабатывают и получают значение общей жесткости воды в виде $(\bar{Q} \pm \Delta Q)$ мг-экв/л. В выводе по лабораторной работе следует указать конкретное значение общей жесткости водопроводной воды, полученное в ходе анализа, представленное с найденным доверительным интервалом, а затем следует его сравнить с существующим ГОСТ.

5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

5.1. НАСТРОЙКА ПОТЕНЦИОМЕТРА (ИОНОМЕРА) ПО СТАНДАРТ-ТИТРАМ

Цель работы: ознакомление с теоретическими основами потенциометрического метода анализа, изучение принципа работы потенциометра (иономера) и стеклянного индикаторного электрода.

5.1.1. Сущность метода

Потенциометрические методы анализа основаны на использовании зависимости электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки от концентрации (активности) определяемого вещества в анализируемом растворе. В идеальном случае такая зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где E – измеряемая ЭДС ячейки,

E^0 – стандартный электродный потенциал, постоянный при данной температуре,

R – газовая постоянная,

T – абсолютная температура,

F – число Фарадея (постоянная величина, равная 96500 Кл/моль),

n – число электронов, переходящих между окисленной и восстановленной формой вещества,

[Ox] – концентрация окисленной формы вещества,
[Red] – концентрация восстановленной формы вещества.

Если подставить в приведенную выше формулу численные значения всех констант, стандартную температуру (298 К), и перейти от натуральных логарифмов к десятичным с помощью коэффициента пересчета, то уравнение Нернста приобретает вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

где E – измеряемая ЭДС ячейки,
E⁰ – стандартный электродный потенциал,
n – число электронов, переходящих между окисленной и восстановленной формой вещества,
[Ox] – концентрация окисленной формы вещества,
[Red] – концентрация восстановленной формы вещества.

Простейшая потенциометрическая ячейка содержит два электрода: потенциал одного из них прямо или косвенно зависит от концентрации определяемых ионов (его называют индикаторным электродом); потенциал индикаторного электрода измеряется относительно второго из них (называемого электродом сравнения).

Электрод сравнения должен поддерживать постоянный и воспроизводимый потенциал. Такие электроды разработаны: наиболее часто используются каломельный и хлорсеребряный, постоянство их потенциала поддерживается тем, что пространство внутри электрода заполнено раствором с определенной концентрацией, например, насыщенным, 1 М или 0,1 М раствором КСl.

Индикаторные электроды разделяются на:

1. Электроды I рода (обратимые по катиону).
2. Электроды II рода (обратимые по аниону).
3. Окислительно-восстановительные электроды (инертные).
4. Мембранные электроды (ионоселективные).

Электрод первого рода представляет собой металлический проводник, опущенный в раствор соли соответствующего катиона металла. Например, таким электродом может быть серебряная проволока, погруженная в раствор нитрата серебра, и такой электрод вполне может использоваться для определения концентрации серебра в растворе.

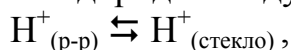
Электрод второго рода представляет собой трехфазную систему: металл покрывают слоем его малорастворимой соли и погружают в раствор, содержащий анионы этой соли, т. е. растворимую соль с общим для нерастворимой соли анионом. (Хлорсеребряный и каломельный электроды сравнения относятся также к электродам II рода; используется то свойство, что при постоянной концентрации аниона их потенциал остается постоянным.)

Окислительно-восстановительный электрод представляет собой пластинку благородного металла (чаще всего платины, золота и др.), погруженную в раствор, содержащий вещество в окисленной и восстановленной форме. Такой электрод позволяет измерять электрохимический потенциал раствора, т. е. энергетический уровень электронов в растворе.

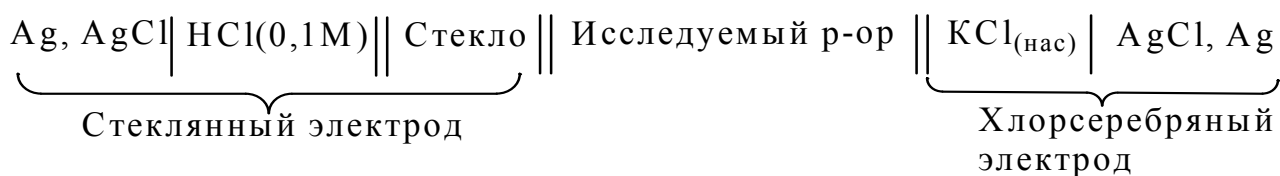
Ионоселективный, или мембранный, электрод представляет собой систему, состоящую из ионоселективной мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения (обычно хлорсеребряного). Внутренний раствор и внутренний электрод сравнения при измерении остаются постоянными, а поскольку концентрация иона, по отношению к которому мембрана селективна, переменна во внешнем растворе, потенциал электрода также меняется в зависимости от его концентрации.

Наиболее удачными и часто применяемым электродом для измерения рН раствора является стеклянный электрод. Это шарик из специального стекла, прикрепленный к нижней части стеклянной трубки. Внутри электрода находится разбавленный раствор соляной кислоты (обычно 0,1 М). В электрод опущена серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра; ее верхний конец обеспечивает контакт с внешней цепью.

В процессе гидратации ионы натрия, слабо связанные с силикатной решеткой стекла, обмениваются на ионы водорода. Поскольку и внутри электрода находится водный раствор (0,1 М HCl), и вне электрода – водный раствор (неизвестного состава), то стеклянная мембрана представляет собой как бы трехслойную систему: слой сухого стекла с обеих сторон охватывается внутренним и внешним гидратированным слоем. Таким образом, электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом:



и не связана с переходом электронов.



5.1.2. Реактивы и оборудование

Стандарт-титры для приготовления образцовых буферных растворов для рН-метрии.

рН-метр повышенной точности или обычной точности (например Мульти-тест ИПЛ-311 или ИПЛ-301).

Потенциометрическая пара электродов, составленная из индикаторного стеклянного рН-электрода и хлорсеребряного электрода сравнения (или комбинированный электрод).

Датчик температуры.

5.1.3. Ход работы

Измеряемая величина потенциала представляет собой разность двух граничных потенциалов, зависящих от рН соответствующих растворов, а поскольку активность ионов водорода внутри электрода постоянна, то изменение потенциала электрода будет зависеть только от рН внешнего, определяемого раствора и описывается уравнением

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} - 0,059 \text{pH},$$

т. е. электрод обладает электродной функцией. В слагаемое "const" входят величины потенциалов внешнего и внутреннего электродов сравнения, потенциала асимметрии и т. д. В процессе эксплуатации оно постоянно изменяется. Рассчитать это значение потенциала с достаточной точностью невозможно (влияет слишком много факторов), поэтому электроды калибруют при помощи растворов с известными значениями рН. Стекланный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения.

Для стандартизации и градуировки рН-метра необходимо воспользоваться стандартными буферными растворами. Промышленность выпускает стандарттитры для приготовления образцовых буферных растворов для рН-метрии (фиксаналов), см. табл.4. Значение рН этих растворов указано в паспорте фиксаналов для стандартной температуры, равной 25°C.

Таблица 4

Первичные стандарты рН (25°C)

№ буфера	Состав буфера	рН
1	Битарtrat калия (насыщенный.)	3,557
2	Бифталат калия (0,05 М)	4,008
3	KH_2PO_4 (0,025 М) и Na_2HPO_4 (0,025 М)	6,865
4	KH_2PO_4 (0,0087 М) и Na_2HPO_4 (0,030 М)	7,413
5	Тетраборат натрия (0,01 М)	9,180

Перед началом работы следует ознакомиться с руководствами по эксплуатации рН-метра и электродов (см. Приложение 1). Включить прибор и прогреть в течение 20 мин. Перейти в меню «Градуировка» и занести в лабораторный журнал хранящиеся в памяти прибора параметры прежней градуировки: рН градуировочных растворов, их температуру (25°C), коэффициент чувствительности электрода (S), а также значение рН изопотенциальной точки (pH_i).

5.1.3.1. Проверка правильности прежней настройки прибора

Проверку правильности настройки прибора проводят по одному из буферных растворов, используемых для прежней градуировки. Наливают в стакан 30–50 мл буферного раствора, предварительно ополоснув его двумя последователь-

ными порциями буфера по 5 мл. Снимают защитные колпачки с электродов и промывают их струей дистиллированной воды из промывалки. Осторожно осушают электроды и температурный датчик кусочком фильтровальной бумаги. Погружают потенциометрический и температурный датчики в раствор на глубину не менее 1,5 см. Переходят к пункту «Измерение» главного меню прибора. Устанавливают режим измерения с термокоррекцией «t+». Дважды нажимают клавишу «ВВОД» и записывают измеренные значения рН и температуры после установления, в течение не более 2 мин, их равновесных значений. (Момент окончания измерения можно задать с использованием встроенного в прибор таймера и звукового сигнализатора). Процедуру измерения повторяют два раза. Если разность параллельных результатов не выходит за пределы основной абсолютной погрешности ΔpH , записанной в паспорте прибора: $\pm 0,005$ ед рН для прибора повышенной точности и $\pm 0,02$ ед рН для рН-метра обычной точности, то за измеренное значение принимают их среднее. В этом случае считают, что процесс измерения находится под статистическим контролем. В противном случае выясняют и устраняют причины погрешности и повторно градуируют прибор.

5.1.3.2. Градуирование рН-метра

Градуировку проводят по стандартным буферным растворам, используемым для прежней градуировки и хранящихся в памяти прибора. Стандартные буферные растворы перед градуировкой прибора приводят к 25°C. Выбирают в меню «Градуировка» пункт «Сброс», нажимают клавишу «Ввод». Выбирают пункт «Сбросить только стандарты», нажимают клавишу «Ввод» и выбирают пункт «Да». Прибор сбросит ранее введенные параметры стандартных растворов. Наливают в стакан 30-50 мл первого стандартного буферного раствора, предварительно ополоснув его небольшой порцией буфера. Электроды промывают дистиллированной водой, осторожно удаляют остатки воды фильтровальной бумагой и погружают потенциометрический и температурный датчик в раствор. В меню «Градуировка» выбирают первый стандартный раствор (Стандарт 1) и два раза нажимают клавишу «ВВОД». Прибор перейдет в режим измерения ЭДС, выждав установление показаний, нажать клавишу «ВВОД» и выбрать пункт «Да». Прибор запишет измеренное значение в память и перейдет в меню «Градуировка». Аналогично прибор градуируют по второму и третьему стандартному буферному раствору (Стандарты 2, 3), выбирая в меню «Градуировка» второй и третий стандартный раствор и наливая в стаканчики соответствующие буферы. После окончания процедуры градуировки нажать клавишу «ВЫХОД», прибор перейдет в основное меню.

В выводе по работе отразить полученные действительные значения рН при измерении указанных стандартов, сравнить с табличными значениями из табл.4 и указать, каково именно расхождение значений, соответствует ли оно требованиям к точности измерения на данном приборе.

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПИЩЕВОЙ УКСУСНОЙ ЭССЕНЦИИ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель работы: самостоятельное проведение определения слабой кислоты по интегральной и дифференциальной кривой потенциометрического титрования, расчет процентного содержания CH_3COOH в пищевой уксусной эссенции.

5.2.1. Сущность метода

Как правило, задача потенциометрического титрования сводится к определению объема титранта (стандартного раствора), который необходим для завершения реакции с титруемым (анализируемым) раствором; иначе говоря, к определению точки эквивалентности. Зная концентрацию и объем стандартного раствора, рассчитывают концентрацию или количество определяемого вещества.

Один из простых и удобных методов определения точки эквивалентности – нахождение ее по построенной кривой титрования. При этом на оси абсцисс откладывают объем (V) прилитого стандартного раствора, а на оси ординат – соответствующие значения потенциала (E) ячейки, которые могут быть выражены как в единицах напряжения (mV), так и в других условных единицах (pH). Для построения кривой в ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. Вначале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (когда потенциал начинает резко меняться) порции уменьшают. По построенной кривой титрования в интегральном или дифференциальном виде (см. рис. 1) графически находят точку эквивалентности.

Метод потенциометрического титрования оказывается особенно полезным при анализе интенсивно окрашенных систем, где обычные визуальные индикаторы непригодны, а также при титровании в неводных средах. Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автоматизации.

Пищевые кислоты представляют собой разнообразную по своим свойствам группу веществ органической и неорганической природы. Состав и особенности химического строения пищевых кислот различны и зависят от специфики пищевого объекта, а также природы кислотообразования.

В большинстве растительных объектов обнаружены нелетучие моно- и трикарбоновые кислоты, предельные и непредельные, в том числе гидрокси- и оксокислоты. В продуктах переработки плодов, например, в мезге, могут быть выявлены летучие кислоты – муравьиная и уксусная. Кислотность молока и молочных продуктов формируется как за счет молочной кислоты, образуемой в результате биохимических превращений лактозы молока, так и за счет других содержащихся в молоке кислот и кислых солей, а также кислотных групп казеина.

Основные источники пищевых кислот – растительное сырье и продукты его переработки. Органические пищевые кислоты содержатся в большинстве видов растительных пищевых объектов – ягодах, фруктах, овощах, в том числе в корне-

плодах, лиственной зелени. Наряду с сахарами и ароматическими соединениями они формируют вкус и аромат плодов и, следовательно, продуктов их переработки.

Наличие пищевых кислот в продукте может являться следствием преднамеренного введения кислоты в пищевую систему в ходе технологического процесса для регулирования ее рН. В этом случае пищевые кислоты используются в качестве технологических пищевых добавок.

Обобщенно можно выделить три основные цели добавления кислот в пищевую систему:

- придание определенных органолептических свойств (вкуса, цвета, аромата), характерных для конкретного продукта;
- влияние на коллоидные свойства, обуславливающие формирование консистенции, присущей конкретному продукту;
- повышение стабильности, обеспечивающей сохранение качества продукта в течение определенного времени.

Уксусная кислота (ледяная) Е460 является наиболее известной пищевой кислотой и выпускается в виде эссенции, содержащей 70-80% собственно кислоты. В быту используют разбавленную водой уксусную эссенцию, получившую название "столовый уксус". Использование уксуса для консервирования пищевых продуктов – один из наиболее старых способов консервирования. В зависимости от сырья, из которого получают уксусную кислоту, различают винный, фруктовый, яблочный, спиртовой уксус и синтетическую уксусную кислоту. Уксусную кислоту получают путем уксуснокислого брожения. Соли и эфиры этой кислоты имеют название ацетаты. В качестве пищевых добавок используются ацетаты калия и натрия (Е461 и Е462). Наряду с уксусной кислотой и ацетатами, применение находят диацетаты натрия и калия. Эти вещества состоят из уксусной кислоты и ацетатов в молярном соотношении 1:1.

Применение уксусной кислоты не имеет законодательных ограничений; ее действие основано, главным образом, на снижении рН консервируемого продукта, проявляется при содержании выше 0,5% и направлено в основном против бактерий. Она применяется в майонезах, соусах, при мариновании рыбной продукции и овощей, ягод и фруктов. Уксусная кислота широко используется также как вкусовая добавка. Преимущественная область использования – овощные консервы и маринованные продукты.

5.2.2. Реактивы и оборудование

рН-метр повышенной точности или обычной точности (например Мульти-тест ИПЛ-311 или ИПЛ-301).

Потенциометрическая пара электродов, составленная из индикаторного стеклянного рН-электрода и хлорсеребряного электрода сравнения (или комбинированный электрод).

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Уксус пищевой.

Колба мерная вместимостью 250 мл – 1 шт.

Пипетка вместимостью 5 мл – 1 шт.

Пипетка вместимостью 10 мл – 1 шт.

Бюретка вместимостью мл – 1 шт.

Химический стакан для титрования емкостью 150 мл – 1 шт.

5.2.3. Ход работы

Обычно для титрования используют разбавленные (~ 0,1 М) растворы уксусной кислоты, которые готовят разбавлением рассчитанного количества исходного пищевого уксуса в дистиллированной воде. Чтобы приготовить раствор, необходимо сначала рассчитать, какое количество CH_3COOH необходимо взять для приготовления предполагаемого объема раствора (например, 0,25 л) соответствующей концентрации (0,1 моль/л). Расчет ведут по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V = 0,1 \cdot 60,05 \cdot 0,25 = 1,5 \text{ (г)}.$$

Затем нужно определить, какой объем пищевого уксуса содержит в себе данную массу вещества. Для этого сначала следует экспериментально измерить плотность исходного раствора при помощи ареометра. Затем по справочной таблице (табл.5) найти процентную концентрацию этого раствора и пересчитать, какая масса раствора пищевого уксуса содержит 1,5 г CH_3COOH .

Таблица 5

Плотности и концентрации растворов уксусной кислоты

Плотность, г/см ³	Концентрация		Плотность, г/см ³	Концентрация		Плотность, г/см ³	Концентрация	
	г/100 г (%)	моль/л		г/100 г (%)	моль/л		г/100 г (%)	моль/л
1,020	15,4	2,61	1,045	36,2	6,30	1,070	77–79	13,7–14,1
1,025	19,2	3,27	1,050	40,2	7,03	1,065	91,2	16,2
1,030	23,1	3,96	1,055	46,9	8,24	1,060	95,4	16,8
1,035	27,2	4,68	1,060	53,4	9,43	1,055	98,0	17,2
1,040	31,6	5,46	1,065	61,4	10,9	1,050	99,9	17,5

Зная уже измеренную плотность, вычисляют объем пищевого уксуса, соответствующий рассчитанной массе.

Результаты вычислений следует занести в отчет по лабораторной работе в табличной форме:

Плотность пищевого уксуса, г/см ³	Концентрация CH_3COOH		Масса пищевого уксуса, сод. 1,5 г CH_3COOH	Объем пищевого уксуса, сод. 1,5 г CH_3COOH
	% масс.	моль/л		

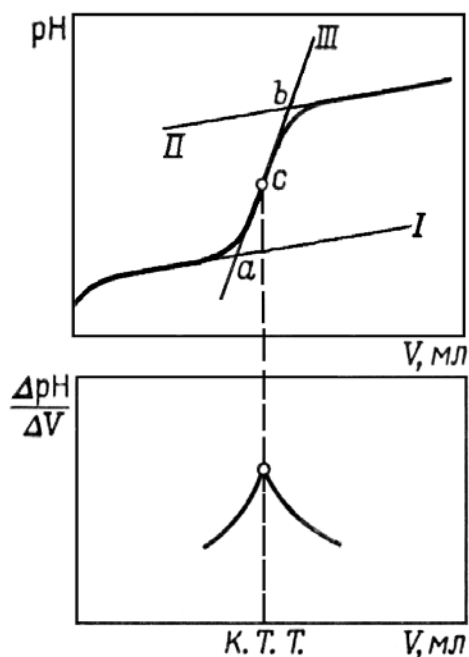
В мерную колбу вместимостью 250 мл вносят пипеткой округленный до целых значений рассчитанный объем пищевого уксуса. Доводят раствор дистиллированной водой до метки и перемешивают. В химический стакан для титрования

отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора и, пользуясь делениями стакана, разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Промывают электроды дистиллированной водой из промывалки. Осторожно осушают их кусочком фильтровальной бумаги и погружают потенциметрический и температурный датчики в стакан таким образом, чтобы они не касались стенок стакана и магнитной мешалки. Включают магнитную мешалку и регулируют скорость перемешивания раствора. Она должна быть постоянной, без разбрызгивания раствора, но достаточно высокой. Переходят к пункту «Измерение» главного меню прибора. Устанавливают режим измерения с термокоррекцией «t+» и нажимают клавишу «ВВОД». Титруют стандартным раствором NaOH, добавляя титрант из бюретки порциями по 1,0 мл на начальном участке кривой (до pH 5,0–5,5) и порциями по 0,2 мл в области скачка кривой титрования (до pH 11,5–12,0). Титрование заканчивают, добавляя 5-6 порций титранта по 1,0 мл на конечном участке кривой титрования. После добавления каждой порции титранта необходимо дать установиться показаниям прибора и только после этого записывать значение pH раствора. Титрование повторяют для двух параллельных образцов (аликвотных частей подготовленного раствора объемом 10,00 мл).

Данные потенциметрического титрования уксусной кислоты 0,1 М раствором NaOH заносят в отчет по лабораторной работе в виде таблицы:

Объем NaOH, мл	pH	$\Delta pH/\Delta V$

По данным таблицы следует построить интегральную и дифференциальную кривые титрования. Конечную точку титрования находят как точку перегиба на кривой титрования одним из двух способов, описанных ниже.



По первому способу проводят две параллельные касательные I и II к ветвям интегральной кривой титрования $pH = f(V)$. Затем через вертикальный участок кривой проводят касательную III, отрезок ab делят пополам. Полученная точка c соответствует точке перегиба и соответственно конечной точке титрования.

По второму способу строят дифференциальную кривую титрования, а именно графическую зависимость $\Delta pH/\Delta V = f(V)$. Для этой цели данные титрования пересчитывают, определяя pH через выбранное значение ΔV , и находят отношение $\Delta pH/\Delta V$. Точка максимума дифференциальной кривой соответствует конечной точке титрования.

Рис. 1. Нахождение конечной точки титрования

5.2.4. Расчет результатов определения

Рассчитывают содержание уксусной кислоты (ω , %) в пищевом уксусе:

$$\omega(\%) = \frac{C_{(\text{NaOH})} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{(\text{CH}_3\text{COOH})} \cdot f_a}{V_{\text{укс}} \cdot 10 \cdot \rho},$$

где $C_{(\text{NaOH})}$ – молярная концентрация эквивалента стандартного раствора NaOH, моль/л.

V_{NaOH} – объем щелочи, пошедший на титрование уксусной кислоты, мл.

$M_{(\text{CH}_3\text{COOH})}$ – молярная масса эквивалента масса уксусной кислоты, равная 60,05 г/моль.

f_a – фактор аликвотирования, показывающий, во сколько раз объем мерной колбы больше объема аликвотной части.

$V_{\text{укс}}$ – объем пищевого уксуса, взятого для анализа, мл.

ρ – плотность раствора пищевого уксуса, г/см³.

Находят среднее значение содержания уксусной кислоты в пищевом уксусе и представляют в виде $(\bar{\omega} \pm \Delta\omega)$ %. Сравнивают полученный аналитический результат с данными, приведенными в ГОСТ или на этикетке продукта, делают вывод о соответствии результатов аналитического определения заявленному процентному содержанию.

6. КОНДУКТОМЕТРИЯ

6.1. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ И ИЗУЧЕНИЕ СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Цель работы: ознакомление с теоретическими основами кондуктометрического метода анализа, изучение принципа работы кондуктометра, самостоятельное определение солесодержания дистиллированной и питьевой воды.

6.1.1. Сущность метода

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электрической проводимости (УЭП) растворов. До недавнего времени электрическую проводимость измеряли с использованием мостиковой схемы Уитстона. В настоящее время получили распространение полуавтоматические цифровые кондуктометры прямого отсчета УЭП. Цифровой кондуктометр позволяет также автоматически осуществлять температурную компенсацию УЭП. Кондуктометр называют вторичным преобразователем. Первичный преобразователь аналитического

сигнала – это пара платиновых электродов с жестко фиксированным расстоянием между ними d . Электроды имеют площади поверхности S .

В отличие от металлических проводников, которые называют проводниками I рода, растворы электролитов проводят электрический ток благодаря электромиграции ионов. Это проводники II рода. И те, и другие проводники подчиняются закону Ома: $I = U/R$. Сопротивление раствора пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально площади их поверхности: $R = \rho d/S$. Или $\kappa R = d/S$. Здесь ρ – удельное сопротивление, а κ – удельная проводимость раствора. Отношение d/S называют постоянной ячейки (постоянной кондуктометрического датчика). Постоянную датчика устанавливают экспериментально, измеряя водные растворы KCl, удельная проводимость которых хорошо изучена в прецизионных экспериментах.

УЭП принято измерять в единицах $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ или, что более предпочтительно, в единицах $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность равна электрической проводимости 1 см^3 раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности 1 см^2 , удаленными друг от друга на 1 см . Из приведенных соотношений следует, что по физическому смыслу УЭП равна электрическому току, переносимому ионами в слое раствора с поперечным сечением 1 см^2 под действием напряженности электрического поля 1 В/см .

Удельная электропроводность зависит от концентрации носителей заряда в растворе. Тогда как УЭП, деленная на концентрацию электролита, выраженную в молях его эквивалентов (моль·экв/л) $c_{\text{экв}}$, т. е. эквивалентная электропроводность электролита λ , мало зависит от концентрации. В практике кондуктометрического анализа концентрационной зависимостью λ пренебрегают. Эквивалентная электропроводность электролита $A_z B_{z+}$ равна сумме эквивалентных ионных проводимостей (подвижностей) катионов и анионов: $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ (закон Кольрауша) Данные, приведенные в табл. 6, позволяют сравнить подвижности некоторых катионов и анионов.

Таблица 6

Эквивалентная электрическая проводимость ионов при бесконечном разведении водных растворов при 25°C ($\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{экв}$)

Катионы	λ_+^0	Анионы	λ_-^0	Катионы	λ_+^0	Анионы	λ_-^0
H^+	350	OH^-	199	$1/2\text{Ba}^{2+}$	64	NO_3^-	71
K^+	74	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80	Ag^+	62	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	70
NH_4^+	74	Br^-	78	$1/2\text{Ca}^{2+}$	60	ClO_4^-	67
$1/2\text{Pb}^{2+}$	70	I^-	78	Na^+	50	HCO_3^-	45
$1/3\text{Fe}^{3+}$	68	Cl^-	76				

В достаточно разбавленном растворе подвижности ионов обратно пропорциональны радиусам гидратированных ионов и вязкости растворителя. Обратим внимание на то, что λ_i для большинства ионов не сильно различаются. Аномально высокими подвижностями обладают ион водорода и ион гидроксила.

Для смешанных растворов электролитов справедливо уравнение:

$$\kappa = 10^{-3} \sum \lambda_i c_{\text{экв},i} = 10^{-3} \sum \lambda_i |z_i| c_i,$$

где c_i – молярная концентрация иона данного сорта, z_i – его заряд.

Его называют основным уравнением кондуктометрии. Другими словами, удельная электропроводность определяется суммой вкладов всех ионов в растворе. Отсюда следует, что раздельное определение ионов возможно только после их разделения, например методами ионообменной хроматографии. Сам по себе кондуктометрический анализ не является избирательным методом.

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование (косвенная кондуктометрия). Прямую кондуктометрию используют для определения суммарного содержания ионов в водных средах. Например, для контроля качества воды, применяемой в лаборатории. Современные установки для перегонки или деминерализации воды оснащают кондуктометрическими датчиками. Кондуктометрическим методом оценивают соленость океанической воды, степень минерализацию почв, зольность пищевых продуктов и др. При этом для анализа используют основное уравнение кондуктометрии в видоизмененной форме, например:

$$\kappa = K c_{\text{общ}},$$

где K – коэффициент пересчета,

$c_{\text{общ}}$ – солесодержание, которое выражают в массовых единицах концентрации солей (мг/л и др.).

Цифровые кондуктометры наделены функцией пересчета УЭП в концентрацию и могут выражать степень минерализации водных сред в единицах концентрации хлорида натрия C_{NaCl} , мг/л. Для этого в памяти прибора «защита» программа вычислений по уточненному уравнению:

$$c_{\text{NaCl}} = 10^6 \left(\sqrt{\frac{2,1549 \alpha_T}{\kappa_T} + 1,563} - 1,25 \right)^{-2}.$$

В левую часть уравнения входит измеренная при температуре $T^\circ\text{C}$ удельная проводимость анализируемого образца κ_T , а также температурный коэффициент, который вычисляется по формуле: $\alpha_T = 1 + 1,996 \cdot 10^{-2}(T-25) + 5,84 \cdot 10^{-5}(T-25)^2$. В данном уравнении κ_T , измеренная при температуре T , пересчитывается на стандартную температуру 25°C . Эту процедуру пересчета называют приведением УЭП к стандартной температуре.

Температурные условия эксперимента важны, поскольку удельная электропроводность существенно зависит от температуры раствора. Так, при изменении температуры на 1°C УЭП изменяется примерно на 2 %. Температурную зависимость характеризуют температурным коэффициентом: $\alpha = \frac{1}{K} (\Delta\kappa / \Delta E)$. В сравнительно узком интервале температур $\alpha \approx 0,02$; мало зависит от природы электролита и его концентрации. Это обстоятельство используют для аппаратурной компенсации УЭП, т. е. приведения значения УЭП к желаемой (обычно к 25°C) темпера-

туре. Температурная компенсация позволяет только частично решать проблему влияния температуры на воспроизводимость УЭП. Более строгим решением этой проблемы является термостатирование растворов при измерениях. Однако термостатирование требует дополнительного оборудования кондуктометра термостатом, стоимость которого существенно превышает стоимость кондуктометра. В аналитической практике считается достаточным соблюдать правило, согласно которому измерения со стандартными образцами и анализируемыми пробами должны выполняться одновременно и при одинаковой температуре.

6.1.2. Реактивы и оборудование

Анализатор жидкости кондуктометрический Мультитест КСЛ-101 или его аналог.

Датчик кондуктометрический.

Мешалка магнитная.

Стаканы химические низкие вместимостью 50 мл – 3 шт.

Склянка с пробкой вместимостью 500 мл – 2 шт.

Промывалка.

Пинцет.

Стандартный раствор 0,01 М хлорида калия.

6.1.3. Ход работы

Перед началом работы изучают руководства и инструкции по применению кондуктометра и кондуктометрического датчика. Краткие сведения о принципах управления прибором приведены в Приложении 2. Осуществляют внешний осмотр рабочего места и оборудования с целью проверки комплектности и выявления неисправностей. Подсоединяют кондуктометрический датчик и датчик температуры к соответствующим гнездам на задней панели прибора. Включают прибор для прогревания в течение 20 мин.

6.1.3.1. Проверка настроек кондуктометра по стандартным растворам УЭП

Прибор должен быть предварительно настроен на приведение температуры к 25°C в режиме автоматической компенсации температуры. Необходимо также использовать записанную в памяти кондуктометрического датчика константу k_{AB} , которую прибор считывает в память при его настройке в режиме автоматического выбора константы датчика.

В измерительный стакан приливают 30-40 мл стандартного 0,01 М раствора КСl с $\kappa_{(25^\circ\text{C})} = 1,411$ мСм/см. Помещают в раствор вертушку магнитной мешалки. Погружают датчики в раствор. Включают мешалку. Регулируют скорость перемешивания и глубину погружения электродов так, чтобы образующаяся воронка не оголяла электроды. При этом мешалка не должна задевать датчики, а глубина погружения электродов должна быть не менее 1,5 см. Измерительный стакан, датчики и якорек мешалки следует предварительно ополоснуть небольшим количеством стандартного раствора. Переходят в режим измерения, нажав клавишу «ВВОД». Выждав 20-30 с, записывают в лабораторном журнале измеренное зна-

чение УЭП и температуру. При этом на дисплее в поле вывода температуры должно отображаться сообщение «Т_к+». Измерение УЭП повторяют еще дважды с новыми порциями стандартного раствора КСl. За оценку действительного значения УЭП принимают ее среднее. Если измеренное значение УЭП отличается от стандартного значения более, чем на 1 %, то вычисляют новую постоянную кондуктометрической ячейки по формуле:

$$k_{\text{ист}} = k_{\text{AB}} \frac{K_{\text{ст}}}{K_{\text{изм}}}.$$

Значение константы k_{AB} считывают с экрана в режиме «Градуировка ДК» при переходе к пункту меню «Константа». По согласованию с преподавателем отменяют установку автовыбора и осуществляют ручной ввод нового значения константы.

6.1.3.2. Контроль качества лабораторной дистиллированной воды

Прямо из дистиллятора отбирают пробу дистиллированной воды в предназначенную для этого емкость вместимостью не менее 300 мл. Воду заливают в сосуд таким образом, чтобы исключить ее насыщение воздухом из-за перемешивания. В режиме «Настройка параметров АТК» устанавливают температуру приведения УЭП к 20°C.

Приливают в измерительный стакан 30-40 мл пробы дистиллированной воды. Погружают датчики. Измеряют УЭП раствора. Измерения повторяют с новыми порциями пробы до тех пор, пока измеренные УЭП не примут практически постоянных значений. Первые порции дистиллированной воды в большей степени загрязнены остатками электролита со стенок стакана и датчиков. Оцените число промываний ячейки, достаточное для получения устойчивого результата измерения. По данным двух последних измерений, расхождение между которыми не должно превышать 2 %, вычисляют среднее. Принимают среднее за оценку действительной УЭП лабораторной дистиллированной воды. Полученную оценку сравнивают с требованиями и нормами ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия». Этот стандарт распространяется на дистиллированную воду, получаемую в перегонных аппаратах и применяемую для анализа химических реактивов и приготовления растворов реактивов. Согласно ГОСТ, удельная электрическая проводимость дистиллированной воды при 20°C не должна превышать 5 мкСм/см. Делают заключение о качестве получаемой в лаборатории дистиллированной воды.

6.1.3.3. Измерение солесодержания водопроводной воды

Электропроводность природной воды зависит от степени минерализации (концентрации растворенных минеральных солей) и температуры. Поэтому по величине электрической проводимости воды можно с определенной степенью погрешности судить о степени минерализации воды.

Природная вода представляет собой раствор смесей сильных и слабых электролитов. Минеральная часть воды состоит из ионов натрия (Na⁺), калия (K⁺),

кальция (Ca^{2+}), хлора (Cl^-), сульфата (SO_4^{2-}), гидрокарбоната (HCO_3^-). Именно эти ионы и обуславливают электропроводность природных вод. Присутствие же других ионов, например трехвалентного и двухвалентного железа (Fe^{3+} и Fe^{2+}), марганца (Mn^{2+}), алюминия (Al^{3+}), нитрата (NO_3^-), гидрофосфатов (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) и других не столь сильно влияет на электропроводность (конечно, при условии, что эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах, как бывает, например, в производственных или хозяйственно-бытовых сточных водах). Нормируемые величины минерализации приблизительно соответствуют удельной электропроводности 2 мСм/см (1000 мг/л) и 3 мСм/см (1500 мг/л) в случае как хлоридной (в пересчете на NaCl), так и карбонатной (в пересчете на CaCO_3) минерализации.

Отбирают пробы воды из под крана в сухие бутылки. Воду заливают в бутылку по стенке тонкой струей до пробки так, чтобы не происходило перемешивание воды с воздухом, а в бутылках не оставалось воздушных пузырей. Некоторое время выдерживают пробы при комнатных условиях, чтобы установилось температурное равновесие между водой и внешней средой.

Приливают в измерительный стакан 30-40 мл пробы воды. Погружают датчики. Предварительно датчики и измерительный стакан следует промыть некоторым количеством пробы. Измеряют солесодержание в пересчете на NaCl (C_{NaCl} , мг/л) и приведенную к 20°C удельную проводимость воды. Пересчет УЭП в солесодержание производится кондуктометром автоматически. Для переключения вывода на индикатор значений УЭП и солесодержания следует при активном пункте «Измеряемая величина» нажать клавишу ВВОД.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, проводят статистическую обработку и записывают результат с доверительным интервалом.

6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ БЕЛОГО САХАРА МЕТОДОМ ПРЯМОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ

Цель работы: самостоятельное проведение определения общего содержания ионов в растворе неэлектролита (сахарозы), расчет зольности белого сахара.

6.2.1. Сущность метода

Сахар применяют как сырье в кондитерском, хлебопекарном, спиртовом, ликеро-водочном и других пищевых производствах. Качество белого сахара обусловлено содержанием сахарозы и несахаров.

Сахароза не проводит электрический ток, так как не подвергается электролитической диссоциации в растворе. Электропроводность сахарных растворов зависит от присутствия хорошо диссоциирующих солей. Поэтому с повышением содержания минеральных несахаров, растворимых в воде, электропроводность сахарного раствора увеличивается.

Пересчет электропроводности раствора на содержание золы осложнен тем, что сахароза, повышая вязкость раствора, снижает его электропроводность. По-

этому для каждого продукта сахарного производства известен индивидуальный коэффициент пересчета для определения золы, который зависит от концентрации сахарозы в данном продукте.

Согласно требованиям ГОСТ 21-94 «Сахар-песок. Технические условия» массовая доля золы (в пересчете на сухое вещество), должна составлять не более 0,04%.

6.2.2. Реактивы и оборудование

Анализатор жидкости кондуктометрический Мультитест КСЛ-101 или его аналог.

Датчик кондуктометрический.

Мешалка магнитная.

Весы аналитические лабораторные.

Стаканы химические вместимостью 50 мл – 3 шт.

Стакан вместимостью 100 мл.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Воронка для сыпучих веществ.

Промывалка.

Пинцет.

Сахар-песок (или сахар-рафинад).

6.2.3. Ход работы

Взвешивают 31,3 г сахара с погрешностью $\pm 0,05$ г (сахар-рафинад предварительно измельчают в ступке), растворяют небольшими порциями горячей дистиллированной воды, количественно переносят с помощью воронки в мерную колбу вместимостью 100 мл, охлаждают до комнатной температуры, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор фильтруют через бумажный фильтр, первые 10 мл фильтрата отбрасывают.

Перед измерением ячейку кондуктометра ополаскивают исследуемым раствором, после чего раствор заливают в стакан кондуктометра объемом 30-40 мл и определяют его УЭП. Предварительно определяют удельную электрическую проводимость дистиллированной воды. Величина удельной электрической проводимости дистиллированной воды должна быть не более 2,0 мкСм/см. При необходимости требуемую величину удельной электрической проводимости воды достигают ее бидистилляцией.

После окончания работы электроды необходимо тщательно промыть, для этого их несколько раз погружают в стакан с дистиллированной водой до полного удаления сахарозы с поверхности, контролируя процесс отмывки измерением УЭП.

6.2.4. Расчет результата определения

По удельной электрической проводимости исследуемого раствора вычисляют массовую долю золы $W(\%)$:

$$W = 6 \cdot 10^{-4} (k - 0,35 k_{H_2O}),$$

где $6 \cdot 10^{-4}$ – поправка на удельную электрическую проводимость золы;

k – удельная электрическая проводимость исследуемого раствора сахара, мкСм/см;

0,35 – поправка на удельную электрическую проводимость воды;

k_{H_2O} – удельная электрическая проводимость дистиллированной воды, мкСм/см.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух параллельным определений с доверительным интервалом $(\bar{\omega} \pm \Delta\omega)$ %. Записывают его в вывод по работе и сравнивают с данными ГОСТ.

7. ФОТОМЕТРИЯ

7.1. ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНОГО ЗАКОНА СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

Цель работы: ознакомление с теоретическими основами фотометрического метода, изучение работы фотометра и принципов выбора светофильтра и кюветы, выведение основного закона светопоглощения.

7.1.1. Сущность метода

Фотометрический анализ основан на способности вещества поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Растворы окрашенных веществ поглощают свет в видимой области спектра (электромагнитное излучение с длиной волны от 400 до 700 нм), хотя для некоторых измерений используются и прилегающие к видимому диапазону ультрафиолетовое и инфракрасное излучение (соответственно < 400 нм и > 700 нм). Кроме того, если исследуемое вещество не окрашено или окрашено слабо, его можно анализировать этим методом, предварительно переведя его в окрашенное соединение путем проведения химической реакции с определенными реагентами.

При некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых – свет не поглощается. Поскольку при поглощении света изменяется внутренняя энергия молекулы вещества, и молекула переходит на более высокий энергетический уровень, то каждая молекула обладает определенным набором возбужденных квантовых состояний, отличающихся значением энергии, и поэтому интенсивно поглощаются те кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения молекулы. Характер поглощения (спектр) зависит от природы вещества, на этом основан качественный анализ. Для количественных определений используют зависимость светопоглощения от концентрации.

Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера) описывает уменьшение интенсивности света при прохождении через поглощающий раствор:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l c},$$

где I_0 - интенсивность падающего светового потока,
 I - интенсивность прошедшего света,
 ε_λ - молярный коэффициент поглощения при данной длине волны,
 l - толщина поглощающего слоя,
 c - концентрация поглощающего вещества, моль/л.

Это уравнение в логарифмической форме имеет вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda l c.$$

Величина $\lg (I_0/I)$ является важной характеристикой раствора, поглощающего свет, ее называют оптической плотностью A . Таким образом, основной закон светопоглощения можно записать:

$$A = \varepsilon_\lambda l c,$$

т. е. оптическая плотность раствора пропорциональна произведению концентрации светопоглощающего вещества на толщину слоя раствора.

Молярный коэффициент поглощения ε_λ является основной характеристикой поглощения света системой для данной длины волны. Как следует из основного закона светопоглощения, он представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией поглощающего вещества 1 моль/л, при толщине поглощающего слоя 1 см. Поскольку поглощение при различных длинах волн различно, то ε зависит от длины волны светопоглощения λ . Кроме того, он зависит от природы вещества (является его индивидуальной характеристикой) и от температуры, но не зависит от концентрации и толщины слоя раствора.

Значения этого коэффициента для различных соединений в области максимума поглощения сильно различаются. Так, полосы поглощения ионов меди, никеля и других характеризуются низкими значениями порядка 10–100. Окрашенные комплексы с неорганическими лигандами (аммиачные, пероксидные и др.) имеют значения $\varepsilon = 10^2$ – 10^3 . Наконец, многие комплексы с органическими реактивами имеют очень высокие значения $\varepsilon = 10^4$ (и даже 10^5).

Следует указать, что при заданной длине волны поглощение является *аддитивной* величиной. Поглощение раствора нескольких соединений, если они не взаимодействуют друг с другом, выражается как

$$A_{\text{общ}} = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_n C_n) l.$$

Количественное определение веществ по светопоглощению основано на применении закона Бугера-Ламберта-Бера. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов (т. е. растворов с известной концентрацией) определяемого вещества на фотоколориметре и в тех же условиях – оптическую плотность исследуемого раствора. Затем расчетным или графическим путем находят неизвестную концентрацию.

Общий принцип измерения состоит в поочередном сравнении интенсивностей световых потоков, проходящих через раствор сравнения и фотометрируемый

раствор. Поглощение анализируемого раствора измеряют относительно раствора сравнения (последнее принимают за оптический нуль). Интенсивности световых потоков измеряют фотометрическим способом после преобразования излучения в электрический сигнал. Общий принцип приборов для измерения поглощения (фотоэлектрических колориметров) заключается в том, что поток электромагнитного излучения, прошедший через фотометрируемый раствор, попадает на фотоэлемент, который преобразует энергию излучения в электрическую. Согласно законам фотоэффекта, сила возникающего фототока прямо пропорциональна интенсивности электромагнитного излучения, падающего на фотоэлемент. В связи с этим отношение интенсивностей потоков электромагнитных излучений в математическом выражении закона Бугера-Ламберта-Бера может быть заменено отношением фототоков. Таким образом, при фотоэлектрическом определении оптической плотности растворов практически измеряют не ослабление потоков электромагнитного излучения, а значение фототоков, возникающих под действием потока электромагнитных излучений.

7.1.2. Реактивы и оборудование

Стандартный раствор иода с молярной концентрацией эквивалента $0,1000 \text{ моль/дм}^3$.

Мерные колбы емкостью 100 мл – 5 шт.

Пипетки вместимостью 2 мл – 1 шт.

Пипетки емкостью 10 мл – 1 шт.

Химический стакан вместимостью 100 мл – 1 шт.

Фотоэлектрический колориметр КФК-2 с набором кювет.

7.1.3. Ход работы

Перед началом работы изучают руководства и инструкции по применению фотоколориметра. Краткие сведения о принципах управления прибором приведены в Приложении 3. Осуществляют внешний осмотр рабочего места и оборудования с целью проверки комплектности и выявления неисправностей. Включают прибор для прогрева в течение 30 мин.

7.1.3.1. Изучение спектра поглощения раствора иода

В мерную колбу вместимостью 100 мл вводят при помощи пипетки 0,50 мл стандартного раствора иода, доводят раствор дистиллированной водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора иода при различных светофильтрах, в интервале длин волн от 400 до 750 нм, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, относительно дистиллированной воды. Результаты измерений записывают в отчет по лабораторной работе в виде таблицы:

Длина волны, нм	400	440	490	540	590	670	750
Оптическая плотность A							

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности (A) от длины волны (λ). Выбирают светофильтр с длиной волны максимального поглощения (λ_{max}).

7.1.3.2. Проверка закона Бугера-Ламберта

Готовят раствор иода аналогично п.7.1.3.2 и измеряют оптическую плотность раствора поочередно в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1, 2, 3 и 5 см, используя ранее выбранный светофильтр с λ_{max} . Результаты заносят в табличной форме в отчет.

Толщина слоя, см	0,5	1	2	3
Оптическая плотность A				

По полученным отсчетам строят график зависимости оптической плотности (A) от толщины поглощающего слоя (l). Делают вывод о подчинении фотометрической системы закону Бугера-Ламберта (зависимости оптической плотности раствора от толщины поглощающего слоя). Выбирают оптимальную длину кюветы, для которой оптическая плотность раствора оптимальна и составляет величину около 0,45.

7.1.3.3. Проверка закона Бера

В ряд мерных колб емкостью 100 мл вводят с помощью градуированной пипетки емкостью 2 мл объемы 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 мл стандартного раствора иода, после чего в мерные колбы доливают дистиллированную воду до суммарного объема 100 мл и тщательно перемешивают содержимое каждой мерной колбы. Измеряют оптические плотности полученных растворов в кюветах с выбранной толщиной поглощающего слоя и выбранном светофильтре. Результаты заносят в таблицу, которую приводят в лабораторном отчете.

Объем раствора иода, мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Оптическая плотность A					

По результатам измерений строят градуировочный график зависимости оптической плотности (A) от объема стандартного раствора иода.

Делают вывод о подчинении фотометрической системы закону Бера (зависимости оптической плотности раствора от концентрации светопоглощающего вещества).

7.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ ПИВА

Цель работы: построение градуировочного графика с помощью стандартных (имитирующих) растворов, самостоятельное определение цветности пива фотометрическим методом.

7.2.1. Сущность метода

Пиво по цвету делится на темное и светлое. Но практически любая марка пива имеет свой оттенок. Цветность пива определяется характеристиками солода и воды, величиной рН, способом приготовления затора, временем варки суслу, наличием окисления и проч. Процедура определения цвета пива регламентируется ГОСТ 12789 – 87 "Пиво. Методы определения цвета". Цветность пива определяют сравнением окрасок пива и стандартного раствора иода, выражают в миллилитрах раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, добавляемых к 100 мл дистиллированной воды, что соответствует цветовым единицам (ц. ед). Также для оценки цвета пива используется шкала цветности ЕВС, разработанная Институтом пивоварения Великобритании и Европейской конвенцией пивоваров (European Brewery Convention). Данные о допустимой цветности пива приведены в табл. 7.

Таблица 7

Допустимые показатели цветности пива

Наименование показателя	Светлое пиво	Темное пиво	Безалкогольное пиво
Цвет, ц. ед.	до 2,5	от 2,5 и выше	0,3 – 1,5
Цвет по ЕВС	до 31	свыше 31	5,0 – 21,0

7.2.2. Реактивы и оборудование

Стандартный раствор иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л.

Мерные колбы емкостью 100 мл – 5 шт.

Пипетки вместимостью 2 мл – 1 шт.

Пипетки емкостью 10 мл – 1 шт.

Химический стакан вместимостью 100 мл – 1 шт.

Фотоэлектрический колориметр КФК-2 с набором кювет.

7.2.3. Ход работы

Анализируемое пиво наливают в стакан вместимостью 100 мл. Поскольку в процессе ферментации пиво насыщается диоксидом углерода, его следует освободить от СО₂, иначе пузырьки газа будут мешать фотометрическому определению, рассеивая свет. Удаление газа производится перемешиванием пива стеклянной палочкой. Если пиво непрозрачное, его необходимо профильтровать через бумажный фильтр. Темное пиво перед измерением разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1 : 3.

Подготовленное пиво наливают в измерительную кювету, предварительно ополоснув ее этим же пивом, и измеряют оптическую плотность при выбранной длине волны и толщине поглощающего слоя относительно дистиллированной воды. По градуировочному графику, построенному по методике, изложенной в п.7.1.3.3, находят объем стандартного раствора иода, соответствующий оптической плотности анализируемого пива.

7.2.4. Расчет результата определения

Цветность пива, выраженную в миллилитрах раствора иода с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ в 100 мл раствора, вычисляют по формуле:

$$Ц = V_x \cdot K,$$

где V_x – объем стандартного раствора иода, найденный по градуировочному графику, мл;

K – коэффициент разбавления (для темного пива коэффициент $K = 4$, для светлого пива $K = 1$).

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, проводят статистическую обработку и записывают результат с доверительным интервалом в виде $(\bar{C} \pm \Delta C)$. Записывают интервал значений в вывод по лабораторной работе и сравнивают с допустимой цветностью исследуемого сорта пива (данные приведены в табл.7).

7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ САХАРОВ В КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Цель работы: самостоятельное определение суммарного содержания сахаров в кондитерском изделии (печенье, вафли, шоколад, пастила, зефир, лукум, молочная помадка).

7.3.1. Сущность метода

По химическому составу сахар представляет собой практически чистую сахарозу ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Сахароза является дисахаридом и состоит из глюкозы и фруктозы. Сахароза хорошо растворяется в воде, причем с увеличением температуры с 20 до 100 °С ее растворимость возрастает почти в 2,5 раза. При растворении сахарозы образуются гидраты, вследствие чего наблюдается изменение объема раствора. В растворах этот сахар оптически активен: вращает плоскость поляризации вправо, удельное вращение водных растворов сахарозы +66,5. Это свойство широко используется для определения содержания сахара в продуктах поляризметрическим методом. При нагревании растворы сахарозы, особенно повышенной концентрации, темнеют, что происходит вследствие ее разложения на монозы и образования продуктов конденсации. В связи с отрицательным влиянием продуктов глубокого разложения сахарозы на цвет пищевых продуктов, прежде всего изделий кондитерской промышленности, при их получении стремятся снизить температуру нагрева, сократить продолжительность процесса и поддерживать нейтральную или слабокислую среду.

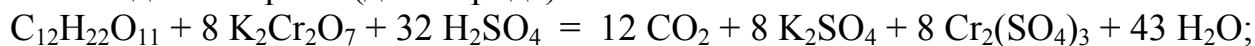
Сахароза не является редуцирующим сахаром, однако она может подвергаться кислотному (под действием повышенной температуры в кислой среде) или ферментативному (под действием β -фруктофуранозидазы) гидролизу с образованием глюкозы и фруктозы, так называемого инвертного сахара, который обладает восстанавливающей способностью. Эта реакция лежит в основе количественных

методов определения содержания сахарозы в хлебобулочных и кондитерских изделиях.

Фотометрическое определение сахаров в продуктах кондитерского производства основано на их взаимодействии с сильным окислителем - серноокислым раствором дихромата калия. Все сахара, включая сахарозу, в кислой среде окисляются до диоксида углерода и воды.

Окисление протекает по следующим реакциям:

– для сахарозы (дисахарида)



– для глюкозы и фруктозы (моносахаридов)



Дихромат-ион в кислой среде восстанавливается до иона трехвалентного хрома Cr^{3+} , у раствора появляется сине-зеленая окраска, свойственная этому продукту реакции. Количество образовавшегося Cr^{3+} эквивалентно количеству вступивших в реакцию сахаров.

Вместе с сахарами дихроматом калия в кислой среде окисляются другие органические соединения, содержащиеся в продуктах кондитерского производства (декстрины, крахмал, белковые вещества). Поэтому перед проведением основной реакции окисления сахаров водную вытяжку обрабатывают сульфатом цинка и гидроксидом натрия.

Количественное определение веществ по светопоглощению основано на применении закона Бугера-Ламберта-Бера. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов (т. е. растворов с известной концентрацией) определяемого вещества на фотоколориметре и в тех же условиях – оптическую плотность исследуемого раствора. Затем расчетным или графическим путем находят неизвестную концентрацию.

7.3.2. Реактивы и оборудование

Стандартный раствор сахарозы с концентрацией 4,0 мг/мл.

Серноокислый раствор дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л.

Раствор сульфата цинка с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л.

Раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л.

Серноокислый раствор дихромата калия готовят растворением навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в небольшом объеме теплой дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Одновременно в химическом стакане смешивают 300 мл дистиллированной воды с 300 мл концентрированной серной кислоты.

Мерные колбы вместимостью 200 мл и 1 л – по 1 шт.

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 6 шт.

Мерные пипетки вместимостью 10 мл – 3 шт.

Коническая колба вместимостью 500 мл.

Химические стаканы вместимостью 50 и 1000 мл – по 1 шт.

Мерный цилиндр вместимостью 25 мл – 2 шт.

Воронка диаметром 9 см.
Фильтровальная бумага.
Фарфоровая чашка с пестиком.
Кристаллизатор.
Фотоэлектрический колориметр КФК-2 с набором кювет.
Аналитические весы 2-го класса точности.
Термометр (100 °С).
Водяная баня.

7.3.3. Ход работы

Навеску измельченного кондитерского изделия массой 3 – 5 г (печенье, вафли, пастила, зефир и т. д.), или 0,5 – 1,0 г (ирис, помадка и т. д.), или 0,1 – 0,5 г (сахарные сиропы, некоторые виды драже, леденцовая карамель и т. д.) взвешивают в химическом стакане на аналитических весах с точностью $\pm 0,0010$ г. Навеску, находящуюся в стакане, растворяют в 20 мл теплой дистиллированной воды. Пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, раствор должен занимать половину объема колбы.

Для получения водной вытяжки сахаров содержимое колбы нагревают на водяной бане до 60 °С (для продуктов, содержащих муку, например, для печенья, нагревают до 50 °С), выдерживают 15 мин, периодически перемешивая раствор.

Для осаждения мешающих анализу несугаров к раствору добавляют мерным цилиндром по 10 мл растворов сульфата цинка и гидроксида натрия, тщательно перемешивая после введения каждого раствора. Колбу охлаждают под струей водопроводной воды до 20 °С, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр в коническую колбу, омывая первыми порциями фильтрата стенки колбы.

В мерную колбу вместимостью 100 мл пипеткой отбирают 25,00 мл сернокислого раствора дихромата калия, другой пипеткой добавляют 10,00 мл фильтрата водной вытяжки. Колбу помещают на водяную баню при температуре кипения и нагревают 10 мин, затем охлаждают в кристаллизаторе до 20 °С, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора относительно раствора сравнения при длине волны падающего света $\lambda = 670$ нм и в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 3$ см. Одновременно с проведением анализа на общее содержание сахаров, проводят построение градуировочного графика, как описано ниже.

Готовят серию стандартных растворов сахарозы. В 6 мерных колб пипеткой отбирают по 25 мл сернокислого раствора дихромата калия и добавляют пипеткой 0; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 и 10,00 мл стандартного раствора сахарозы. Затем вводят 10,00; 8,00; 6,00; 4,00; 2,00 и 0 мл дистиллированной воды до общего объема раствора 35 мл. Колбы помещают на 10 мин в кипящую водяную баню, затем охлаждают в кристаллизаторе до 20 °С, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенных в зеленый цвет растворов, при оптимальной длине волны падающего света $\lambda = 670$ нм (красный светофильтр) и в кювете толщиной поглощающего слоя $l = 3$ см, отно-

сительно раствора сравнения. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий сахарозу. Результаты измерений заносят в отчет по лабораторной работе в табличной форме:

Объем стандартного раствора сахарозы, мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
Концентрация сахарозы в растворе, мг/мл					
Оптическая плотность А					

По полученным результатам строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность А – концентрация сахарозы в растворе, мг/мл.

Пользуясь данными измерения оптической плотности исследуемого раствора после его пробоподготовки, находят по градуировочному графику концентрацию сахарозы в исследуемом растворе.

7.3.4. Расчет результатов анализа.

Массовую долю общего сахара (ω , %) в анализируемом продукте в пересчете на сахарозу рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{C_x \cdot V_k \cdot 10}{V_a \cdot m_n},$$

где C_x – концентрация сахарозы в водной вытяжке, найденная по градуировочному графику, мг/мл;

V_k – вместимость мерной колбы, мл;

V_a – объем аликвоты фильтрата водной вытяжки, мл;

m_n – масса навески анализируемого продукта, г.

За окончательный результат принимают среднее значение содержания общего сахара в продукте двух параллельных опытов. Вычисляют дисперсию и доверительный интервал.

В выводе по лабораторной работе указывают среднее значение массовой доли общего сахара в исследуемом объекте, представляя его в виде $(\bar{\omega} \pm \Delta\omega)$ %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

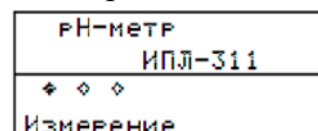
1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.2. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия: лабораторный практикум / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
4. Коренман, Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов / Я.И. Коренман, Р.П. Лисицкая. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. техн. акад., 2002. – 408 с.
5. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1986. – 480 с.
6. Преобразователи измерительные анализаторов жидкости электрохимических лабораторных МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ. Руководство по эксплуатации. – Новосибирск: НПП Семико, 2008. – 82 с.
7. Анализатор жидкости кондуктометрический лабораторный МУЛЬТИТЕСТ КСЛ. Руководство по эксплуатации. – Новосибирск: НПП Семико, 2007. – 50 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

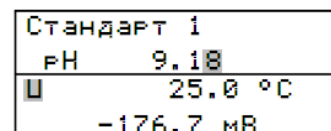
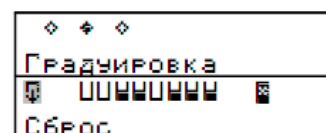
Приложение 1

Принципы управления микропроцессорным. рН-метром Мультитест ИПЛ-311 или ИПЛ-301. Управление анализатором производится и помощи клавиатуры. Информация о результатах измерения и режимы работы выдается на индикатор. Информация, которая отображается на дисплее, организована по принципам диалога с ЭВМ в систему меню и Экраны режимов работы анализатора.

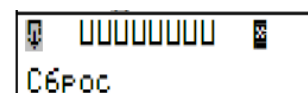
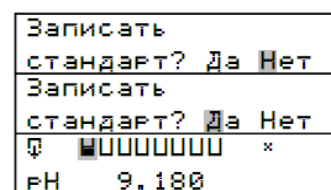
Меню – это список пунктов, соответствующих различным режимам, из которых выбирают необходимый. Пункты меню обозначаются условными символами. Причем на дисплей выводится название только активного пункта. Активный пункт выделяется подсвечиванием. Его выбирают нажатием клавиши ВВОД.



Работа с меню производится при помощи клавиш ВВОД, ВЫХОД, и клавиш выбора «>», «<». Клавишами выбора пункты меню активируются по очереди (по стеку). После того как пункт выбран необходимо нажать клавишу ВВОД. Результатом этого действия может быть либо входение в один из режимов работы анализатора, либо будет предложено подменю. Возврат из выбранного режима или подменю производится клавишей ВЫХОД. Самый верхний уровень меню называется главным меню. Главное меню состоит из пунктов «Измерение», «Настройка», «Градуировка». При включении прибора, переводом выключателя на боковой панели прибора в положение «I», на дисплее появляются главное меню с активным пунктом «Измерение». Прибор может быть возвращен к главному меню из любого режима при переводе выключателя в положение «0», а затем вновь в положение «I».



Режим работы анализатора отображаются на «Экране режима». Экран режима отличается от меню тем, что кроме пунктов, на дисплее могут выводиться поля для ввода чисел, поля вывода информации о параметрах и результате измерения, а также переключатели, например «Да» и «Нет». Активный пункт или переключатель указывается мигающим прямоугольником, который называется курсором. Доступные для выбора в данном подменю пункты или переключатели поочередно становятся активными при последовательном нажатии клавиши ВЫБОР. Выход из Экрана режима производится клавишей ВЫХОД.



Поле ввода на Экране режима – это место на индикаторе, куда можно вводить число, знак точки и знак «минус». Ошибочно набранное с помощью цифровых клавиш число можно сбросить клавишей СБРОС только в том случае, если число еще не было занесено в память прибора. Занесение в память осуществляют нажатием клавиши ВВОД.

Поле вывода – это место на индикаторе, в которое выводятся числа или другие сообщения. Таким образом, например, выводятся результаты измерений.

□	°C	25.4 °C
	PH	6.860
□	°C	25.4 °C
	PH	6.700

Переключатель – это выводимый на индикатор символ или группа символов, выбор которого изменяет режим работы анализатора. Например, при помощи переключателей в экране «Измерение» выбирается размерность, в которой выводятся результаты измерений и состояние «t+» или «t-» автоматической температурной компенсации.

Приложение 2

Принципы управления микропроцессорным кондуктометром Мультитест КСЛ. Управление анализатором производится и помощи клавиатуры. Информация о результатах измерения и режимы работы выдается на индикатор. Информация, которая отображается на дисплее, организована по принципам диалога с ЭВМ в систему меню и Экраны режимов работы анализатора.

Меню – это список пунктов, соответствующих различным режимам, из которых выбирают необходимый. Пункты меню обозначаются условными символами. Причем на дисплей выводится название только активного пункта. Активный пункт выделяется подсвечиванием. Его выбирают нажатием клавиши ВВОД.

Кондуктометр
КСЛ-101
* ♦ ♦
Измерение

Работа с меню производится при помощи клавиш ВВОД, ВЫХОД, и клавиш выбора «>», «<». Клавишами выбора пункты меню активируются по очереди (по стеку). После того как пункт выбран необходимо нажать клавишу ВВОД. Результатом этого действия может быть либо входение в один из режимов работы анализатора, либо будет предложено подменю. Возврат из выбранного режима или подменю производится клавишей ВЫХОД. Самый верхний уровень меню называется главным меню. Главное меню состоит из пунктов «Измерение», «Настройка», «Градуировка ДК». При включении прибора, переводом выключателя на боковой панели прибора в положение «I», на дисплее появляются главное меню с активным пунктом «Измерение». Прибор может быть возвращен к главному меню из любого режима при переводе выключателя в положение «0», а затем вновь в положение «I».

Режим работы анализатора отображаются на «Экране режима». Экран режима отличается от меню тем, что кроме пунктов, на дисплей могут выводиться поля для ввода чисел, поля вывода информации о параметрах и результате измерения, а также переключатели, например «Да» и «Нет». Активный пункт или переключатель указывается мигающим прямоугольником, который называется курсором. Доступные для выбора в данном подменю пункты или переключатели поочередно становятся активными при последовательном нажатии клавиши ВЫБОР. Выход из Экрана режима производится клавишей ВЫХОД.

Поле ввода на Экране режима – это место на индикаторе, куда можно вводить число, знак точки и знак «минус». Ошибочно набранное с помощью

цифровых клавиш число можно сбросить клавишей СБРОС только в том случае, если число еще не было занесено в память прибора. Занесение в память осуществляют нажатием клавиши ВВОД.

Поле вывода – это место на индикаторе, в которое выводятся числа или другие сообщения. Таким образом, например, выводятся результаты измерений.

М	λ-	25.0 °C
		12.89 мСм/см

Переключатель – это выводимый на индикатор символ или группа символов, выбор которого изменяет режим работы анализатора. Например, при помощи переключателей в экране «Измерение» выбирается размерность, в которой выводятся результаты измерений и состояние «+» или «-» автоматической температурной компенсации.

Приложение 3

Порядок работы на фотоколориметре

Колориметр фотоэлектрический КФК-2 является однолучевым прибором и предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности растворов, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков. Принцип действия и основные элементы фотоэлектрического колориметра показаны на рис. 2 и 3.

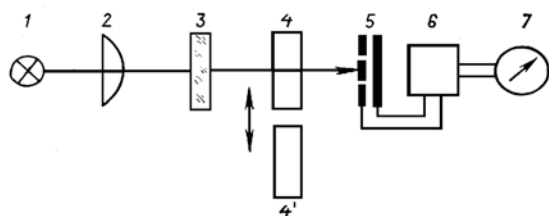


Рис. 2. Принципиальная схема фотоэлектрического однолучевого колориметра с прямым способом измерения:
1 – источник света; 2 – линза; 3 – светофильтр; 4,4' – кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым, соответственно;
5 – фотоэлемент; 6 – усилитель; 7 – регистрирующий прибор.



Рис. 3. Фотоколориметр КФК-2:
1 – осветитель; 2 – рукоятка смены светофильтров; 3 – крышка кюветного отделения; 4 – рукоятка перемещения кювет; 5 - рукоятка «Чувствительность»; 6 – рукоятка настройки прибора на 100 %-е пропускание; 7 – микроамперметр

Порядок работы на КФК-2:

1. Открыть крышку кюветного отделения, включить прибор тумблером «СЕТЬ» и выдержать колориметр во включенном состоянии не менее 15 мин.

2. Установить необходимый светофильтр при помощи рукоятки СВЕТОФИЛЬТРЫ. В соответствии с выбранным светофильтром установить ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ в «красное» или «синее» положение.

3. Установить в кюветное отделение кюветы: с раствором сравнения – в дальнее гнездо кюветодержателя, с исследуемым раствором – в ближнее гнездо. Следует помнить, что кюветы предварительно ополаскивают анализируемым раствором и заполняют их только до метки. С внешней стороны кюветы необходимо тщательно протереть фильтровальной бумагой грани, через которые будет проходить световой поток

4. Ввести в световой поток кювету с раствором сравнения, установив ручку передвижения кювет в положение «1».

5. Закрыть крышку кюветного отделения и с помощью ручек настройки УСТАНОВКА 100 «ГРУБО» и «ТОЧНО» установить стрелку прибора по шкале пропускания T на «100». Если это не удастся, увеличить чувствительность, поворачивая ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ.

6. Ввести в световой поток кювету с исследуемым раствором, переведя ручку перемещения кювет в положение «2» и записать показание прибора по шкале оптической плотности.

Внимание. В перерывах между измерениями крышку кюветного отделения держать *открытой*. После окончания работы извлечь кюветы из кюветодержателя и выключить прибор.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Работа с аналитическими весами.....

Работа с мерной посудой.....

Запись и обработка результата анализа.....

1. АЦИДИМЕТРИЯ

1.1. Приготовление раствора хлористоводородной кислоты.....

1.2. Установка титра раствора хлористоводородной кислоты.....

1.3. Определение карбонатной жесткости питьевой воды.....

2. АЛКАЛИМЕТРИЯ

2.1. Приготовление раствора гидроксида натрия.....

2.2. Установка титра гидроксида натрия по хлористоводородной кислоте...

2.3. Определение кислотности молока и молочных продуктов.....

3. РЕДОКСИМЕТРИЯ

Определение содержания аскорбиновой кислоты в фармацевтических
препаратах и прохладительных напитках.....

4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

4.1. Приготовление раствора комплексона III.....

4.2. Приготовление стандартного раствора цинка.....

4.3. Установка титра раствора комплексона III.....

4.4. Определение общей жесткости питьевой воды.....

5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

5.1. Настройка потенциометра (иономера) по стандарт-титрам.....

5.2. Определение содержания уксусной кислоты в пищевой уксусной эссенции мето-
дом потенциометрического кислотно-основного титрования...

6. КОНДУКТОМЕТРИЯ

6.1. Контроль качества дистиллированной воды и изучение солесодержания питьевой
воды.....

6.2. Определение зольности белого сахара методом прямой кондуктомет-
рии.....

7. ФОТОМЕТРИЯ

7.1. Изучение основного закона светопоглощения.....

7.2. Определение цветности пива.....

7.3. Определение суммарного содержания сахаров в кондитерских издели-
ях.....

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....

ПРИЛОЖЕНИЯ.....