18+

МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Практическое пособие

Надежда Лаврова

Методы и методики количественного анализа. Практическое пособие

http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=69414673
ISBN 9785006009387

Аннотация

В практическом пособии подробно описана сущность гравиметрического, титриметрического, физико-химических и физических методов количественного анализа и приведены методики выполнения испытаний в соответствии с ГОСТ на МВИ для определения показателей качества и содержания токсичных микроэлементов в пищевой продукции, полученной из растительного и животного сырья, а также подробно описаны методы отбора и подготовки проб к анализу разными способами с практическими советами

Содержание

ВВЕДЕНИЕ 6
1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЗАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ 10
1.1. Этапы испытательной деятельности лаборатории 10
1.2. Содержание основной документации испытательной лаборатории 13
1.3. Мониторинг достоверности результатов деятельности 24
1.4. Оборудование, применяемое в аналитической деятельности 44
1.5. Химические реактивы 60
1.6. Общие требования безопасности при работе в испытательной лаборатории 96
2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ 124
2.1. Объекты испытаний 124
2.2. Общие сведения о методах определения качества и безопасности пищевых продуктов 149
2.3. Методы количественного анализа 155
2.4. Выбор метода анализа и отбор пробы 181

2.5. Подготовки пробы к анализу 194
2.6. Примеры применения разных способов подготовки пробы для проведения анализа качества пищевых продуктов 213
3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ 239
3.1. Характеристика титриметрического анализа 239
3.2. Кислотно-основное титрование 257
Конец ознакомительного фрагмента. 260

Методы и методики количественного анализа Практическое пособие

Составитель Надежда Лаврова
Фото на обложке https://ru.freepik.com

ISBN 978-5-0060-0938-7
Создано в интеллектуальной издательской системе Ridero

ВВЕДЕНИЕ

Количественная и качественная полноценность питания предопределяет степень реализации наследственной программы физического развития, работоспособность, устойчивость к негативным факторам окружающей среды, включая стрессы, климатические условия и т. п. Являясь одним из важнейших факторов окружающей среды, питание с момента рождения и самого последнего дня жизни человека влияет на его организм. Ингредиенты пищевых веществ, поступая в организм человека с пищей и преобразовываясь в ходе метаболизма в результате сложных биохимических превращений в структурные элементы клеток, обеспечивают наш организм пластическим материалом и энергией, способствуют поддержанию физической и умственной работоспособности, определяют здоровье, активность и продолжительность жизни, его способность к воспроизводству. Состояние питания является одним из важнейших факторов, определяющих здоровье нации.

Необходимость количественной и качественной оценки питания обусловлена его влиянием на здоровье и работоспособность. При количественной оценке суточного рациона определяется не его объем, а энергия, высвобождающаяся при метаболизме в организме основных пищевых веществ. Качественная характеристика рациона исходит из содержа-

ния в нем отдельных пищевых веществ (белков, жиров, углеводов, витаминов, минеральных веществ) и их соотношений. Только при количественной достаточности и благоприятных соотношениях пищевых веществ обеспечиваются наиболее полное проявление их биологических свойств и максимальное использование, а также оптимальное течение обменных процессов.

Кроме пищевых веществ, в продуктах питания содержатся различные чужеродные вещества, существенно влияющие не только на биологическую ценность продуктов, но и на их безопасность. Чужеродные химические вещества могут попадать в пищу случайно в виде контаминантов-загрязнителей из окружающей среды или в процессе технологической обработки сырья при контакте с оборудованием, иногда их вводят специально в виде пищевых добавок, в том случае, если это связано с технологической необходимостью.

Проблема безопасности продуктов питания – сложная комплексная проблема, требующая многочисленных усилий для ее решения, как со стороны ученых – биохимиков, микробиологов, токсикологов, так и со стороны производителей, санитарно-эпидемиологических служб, государственных органов и, наконец, потребителей.

Основными задачами, решаемыми при анализе пищевых продуктов, являются установление качественного состава продуктов питания и определение наличия вредных веществ в продуктах питания. На современном этапе развития науч-

но-исследовательской деятельности методы анализа пищевых продуктов предполагают использование специального оборудования, которое упрощает процесс анализа и позволяет получить достоверные результаты по большому перечню показателей.

Актуальность проблемы качества продуктов питания с каждым годом возрастает, поскольку именно обеспечение высокого качества продовольственного сырья и пищевой продукции является одним из основных факторов, определяющих здоровье людей и сохранение генофонда.

С развитием пищевой технологии, химии, микробиологии и биотехнологии появилось огромное количество новых пищевых добавок, а также начало расти загрязнение окружающей среды, что вызвало необходимость создания международного пищевого законодательства, ужесточающего требования к качеству и безопасности продуктов питания.

Разработка новых критериев и создание высокочувствительных методов анализа позволили с высокой степенью вероятности и надежности определять ингредиентный состав химически сложных смесей. Большую роль сыграла разработка и постановка новых методов исследований: газожидкостная хроматография, полярография, при помощи которых в продуктах обнаруживают следы загрязнений, которые ранее не удавалось идентифицировать. Встал вопрос о нормировании большого количества посторонних веществ. Появились новые отрасли генетической токсикологии, эпиде-

миологии питания, которые обеспечивают накопление банка данных.

В практическом пособии «Методы и методики количественного анализа» содержатся основные сведения об организации аналитической деятельности лаборатории и прикладному использованию химических и физико-химических методов при оценке качества пищевой продукции. В книге подробно описана сущность гравиметрического, титриметрического, физико-химических и физических методов количественного анализа и приведены методики выполнения испытаний в соответствии с ГОСТ МВИ для определения показателей качества и содержания токсичных микроэлементов в пищевой продукции, полученной из растительного и животного сырья, а также подробно описаны методы отбора и подготовки проб к анализу разными способами.

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЗАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1.1. Этапы испытательной деятельности лаборатории

Координация технологической и управленческой деятельности имеет важное значение для осуществления постоянной, высококачественной, безошибочной, квалифицированной и эффективной работы испытательной лаборатории.

Требования к управлению охватывают широких круг вопросов:

– организационно-управленческую структуру лаборатории;

– ведение и контроль документации;

– обеспечение должной компетентности персонала испытательной лаборатории;

– стандартизацию методов испытаний;

– контроль аналитической деятельности в части методологии и процедуры;

– выбор, закупку, техническое и метрологическое обслуживание испытательного и калибровочного оборудования;

– выбор и закупку услуг и расходных материалов;

– обеспечение безопасности деятельности испытательной лаборатории.

В лабораторной деятельности выделяют 3 основных этапа деятельности: подготовительный – период, предшествующий непосредственному исследованию; аналитический – непосредственно лабораторный анализ; завершающий – оценка и систематизация полученных данных.

В испытательной лаборатории все аспекты лабораторной деятельности имеют ключевое значение для достижения точности, надежности и своевременности результатов измерения, анализа и исследования. Внедрение системы менеджмента качества лаборатории не может гарантировать безошибочную работу лаборатории, но позволяет достигнуть стабильных и повторяемых результатов деятельности.

Перед тем, как начать какое-либо исследование, в лаборатории следует внедрить следующие важные элементы:

– установить для каждого исследования специфические подготовительные, аналитические и завершающие рабочие процессы и процедуры;

– определить отношения ответственности и отчетности

всех лиц, вовлеченных в исследование;

– определить потребности и ожидания относительно исследования;

– выяснить, найти, приобрести и подготовить соответствующие средства, персонал, оборудование и материалы;

– разработать, проверить и задокументировать конкретные подготовительные, аналитические и завершающие рабочие процессы и процедуры;

– обучить персонал и оценить его компетентность;

– определить способ, с помощью которого будет осуществляться управление результатами и отчетами;

– определить необходимость в определении мероприятий со стороны испытательной лаборатории по сбору жалоб и несоответствий;

– определить, как будет измеряться производительность испытательной лаборатории для удовлетворения целей, задач и ожиданий;

– определить способ подготовки отчетов по результатам деятельности;

– определить, каким образом руководитель лаборатории будет оценивать и определять возможности по усовершенствованию процессов и расставлять приоритеты, а также инициировать деятельность по развитию испытательной лаборатории.

1.2. Содержание основной документации испытательной лаборатории

1.2.1. Документация на оборудование

Документация на оборудование должна содержать:

– сведения о ремонтах, поверках действующих средств испытаний вносятся в регистрационные документы сразу же после сдачи средств испытаний в ремонт или поверку;

– сведения о новых средствах испытаний заносятся в регистрационные документы по мере поступления.

Номенклатура оборудования определяется действующей нормативной и методической документацией на испытания, распространяющейся на объекты испытаний и (или) виды испытаний.

Каждая единица оборудования, средств измерений, которые имеются в лаборатории, включая и объекты испытаний (образцы для испытаний), средств контроля, должны быть идентифицированы и зарегистрированы в испытательной лаборатории. Сведения об оборудовании и других технических средствах должны быть внесены в паспорт лаборатории и (или) в регистрационный документ (учетный лист, карточку).

Сведения об оборудовании, средствах измерения других

организаций и физических лиц, применяемых в лаборатории (арендуемых средствах), должны быть внесены в паспорт (формуляр) лаборатории, в том числе должен быть указан срок, в течение которого испытательная лаборатория имеет право использовать не принадлежащее ей техническое средство (срок, на который заключен договор с владельцем оборудования или средства измерения).

Испытательная лаборатория должна иметь документированные процедуры технического обслуживания и проверки технического состояния используемых средств испытаний, включая источники автономного питания, а также, график поверки средств измерений и график аттестации испытательного оборудования.

Оборудование испытательной лаборатории должно быть однозначно идентифицировано, т.е. отнесено к средствам измерений, испытательному оборудованию.

Каждая единица оборудования для испытания или измерения должна быть зарегистрирована в Журнале регистрации средств измерений и оборудования или иметь регистрационную карточку, содержащую следующие сведения:

– наименование оборудования;

– наименование изготовителя (фирмы), тип (марка), заводской и инвентарный номер;

– даты получения и ввода в эксплуатацию;

– месторасположение в настоящее время;

– состояние на момент получения (новое, изношенное,

с продленным сроком действия и т.п.);

– данные о поверках или метрологической аттестации;

– данные о ремонте и обслуживании;

– описание всех повреждений или отказов, переделок или ремонта.

Средства измерений до ввода в эксплуатацию подлежат первичной поверке, а в процессе эксплуатации – периодической поверке.

Средства измерений поверяются региональными Центрами стандартизации и метрологии. Поверка проводится в соответствии с графиком периодической поверки. Свидетельства о поверке должны храниться в испытательной лаборатории.

Испытательное оборудование должно быть аттестовано в соответствии с ГОСТ 8.568—2017. Каждая единица испытательного оборудования должна иметь аттестат, оформленный при первичной аттестации, протокол первичной аттестации, протоколы периодических аттестаций, методику периодической аттестации или типовую методику аттестации.

Оборудование для отбора образцов, если имеет нормированные метрологические характеристики (например, нормированный объем и погрешность), поверяется в соответствии с методикой поверки. Если оборудование для отбора образцов специально изготовлено для этих целей, имеет техническую документацию, то в этих случаях осуществляться проверка соответствия технических характеристик в соот-

ветствии с требованиями технической документации. Каждая единица оборудования должна иметь специальную бирку, содержащую текущие сведения: идентификационный номер, даты проведенной и последующей поверок или аттестаций.

1.2.2. Документация на реактивы

Все приобретаемые реактивы должны сопровождаться паспортом качества, в котором указывается предприятие-изготовитель, наименование и формула реактива, его квалификация, дата изготовления, показатели качества, особые условия хранения, срок годности. Растворы реактивов готовятся в соответствии с требованиями нормативной документации, записи должны заноситься в Журнал приготовления реактивов. Растворы реактивов должны иметь этикетки с указанием сведений о наименовании вещества, концентрации, даты приготовления и окончания срока годности.

В испытательной лаборатории ведется постоянный учет расходования реактивов, а также отслеживается окончание их гарантийного срока годности. Данные заносятся в Журнал учета и расходования реактивов.

Каждый государственный стандартный образец должен быть снабжен паспортом качества, в котором указываются:

– наименование государственного стандартного образца;
– назначение;
– предприятие-изготовитель;

– метрологические характеристики;
– порядок применения (инструкция по применению);
– свидетельство о приемке;
– условия транспортирования и хранения;
– гарантийный срок хранения.

1.2.3. Документация на образцы

Отбор образцов (определение мест, зон контроля) следует производить в соответствии с требованиями нормативных технических и методических документов на испытания. В лаборатории должен быть план и описана процедура отбора образцов. Записи по отбору образцов должны включать идентификацию персонала, проводящего отбор образцов, условия окружающей среды, указание мест отбора и количество отобранных образцов. Если документами не установлены план и процедура отбора образцов, то они согласовываются с заказчиком и документируются.

Персонал, проводящий отбор образцов, составляют акты отбора, в которых отражены:
– наименование и адрес предприятия-изготовителя;
– наименование и адрес поставщика;
– наименование продукции;
– единица измерения;
– размер партии;
– результат наружного осмотра партии;
– дата производства представленного образца, номер пар-

тии;

– количество образцов и объем выборки;

– цель отбора;

– место и дата отбора образцов.

Каждому образцу присваивается регистрационный номер.

Данные по всем образцам заносятся в регистрационный журнал с указанием:

– номер образца;

– наименование продукции;

– наименование предприятия-изготовителя;

– цели отбора образца;

– дата отбора образца;

– дата поступления образца в испытательную лабораторию;

– нормативная документация на продукцию;

– место хранения продукции;

– номер партии, объем выборки;

– дата изготовления продукции;

– даты начала и окончания испытаний;

– нормативная документация на методы испытаний;

– подпись лица, принявшего образец.

Каждый образец, поступивший на испытания, должен маркироваться соответствующей этикеткой с указанием регистрационного номера, которая сохраняется до окончания испытаний и списания образца.

В рабочих журналах должно сохраняться соответствие маркировки рабочего образца маркировке, присвоенной образцу при регистрации (регистрационному номеру).

Вся информация, данные о каждом испытании и расчеты заносятся в Журнал расчетов в произвольной форме.

Все полученные результаты испытаний заносятся в Журнал учета результатов испытаний отдельно по каждому виду испытаний.

Протоколы (заключения) о результатах испытаний должны содержать следующую информацию:

– наименование и адрес испытательной лаборатории;

– идентификация протокола испытаний с проставлением номеров на каждой странице протокола и указанием общего числа страниц;

– наименование и адрес заказчика;

– идентификация используемого метода испытаний;

– описание и идентификация объекта испытаний;

– дата проведения испытаний (при необходимости указывается дата отбора проб или получения объекта испытаний);

– ссылка на план и методы отбора проб (если это влияет на погрешность испытаний);

– результаты испытаний;

– имя, должность и подпись лиц, проводивших испытания и утвердивших протокол испытаний.

Дополнительно протокол испытаний может содержать:

– отклонения, дополнения или исключения, относящиеся

к методу испытаний или условиям окружающей среды;

– указание о соответствии/несоответствии объекта испытаний установленным требованиям;

– погрешность измерений;

– дополнительные сведения (выполнение условий договора, рекомендации по использованию результатов и улучшению объекта испытаний).

Форма протокола испытаний, устанавливается методическими документами на проведение испытаний. В протоколах отражаются все отступления от требований методических документов на проведение испытаний и отбор проб, в том числе и произведенные по инициативе заказчика. При отсутствии требований к оформлению результатов испытаний в методических документах форма их представления согласовывается с заказчиком. Кроме того, ведутся лабораторные журналы, предназначенные для учета состояния качества каждой партии продукции с момента ее поступления на хранение и до выпуска. Журналы являются документами строгой отчетности.

1.2.4. Журналы

В испытательной лаборатории рекомендуется ведение следующих журналов:

– журнал учета результатов испытаний;

– журнал органолептических испытаний;

– лабораторные журналы по каждой партии продукции;

– журнал регистрации образцов;

– журнал внутрилабораторного контроля;

– журнал движения нормативной документации;

– журнал контроля температурно-влажностного режима помещений испытательной лаборатории;

– журнал учета и расходования реактивов;

– журнал приготовления растворов реактивов и стандартных образцов;

– журнал по технике безопасности;

– журнал радиационного контроля в помещении испытательной лаборатории (при наличии источника радиоактивного излучения);

– журнал учёта прекурсоров.

Все журналы должны быть пронумерованы, прошнурованы, зарегистрированы и опечатаны печатью комбината. Журналы хранятся в испытательной лаборатории, в недоступных для посторонних лиц местах. Срок хранения документации устанавливается на основании Перечня документов со сроками хранения. По окончании срока хранения устаревшие документы подлежат уничтожению с составлением акта.

В испытательной лаборатории ежедневно проводится регистрация условий окружающей среды (температуры и влажности). Результаты контроля заносятся в Журнал контроля температурно-влажностного режима лаборатории.

1.2.5. Инструкции

В испытательной лаборатории пользуются несколькими видами инструкций:

– должностные инструкции;

– инструкции системы менеджмента качества;

– инструкции по безопасному обращению с оборудованием.

Должностная инструкция – документ, регламентирующий права и обязанности сотрудника лаборатории. Документ разрабатывается руководителем лаборатории с учетом ее целей и задач, определенных в Положении о лаборатории и утверждается руководителем организации. Комплект должностных инструкций охватывает все функции лаборатории и равномерно распределяет нагрузку между работниками с учетом уровня их квалификации. Каждая должностная инструкция содержит однозначное определение того, чем данная работа отличается от всех иных работ. Должностная инструкция разрабатывается на основе профессионального стандарта. Первый экземпляр должностной инструкции хранится в отделе кадров предприятия, второй – у сотрудника, который обязательно должен быть ознакомлен с содержанием инструкции с подписью в листе ознакомления.

Инструкции системы менеджмента качества в испытательной лаборатории касаются организации проведения испытаний и связанных с ними процессов. Это инструкции о порядке работы в лаборатории, об организации делопро-

изводства в лаборатории, о порядке обращения с образцами, об организации внутрилабораторного контроля и др. Инструкции системы менеджмента качества разрабатываются и применяются в двух случаях: в крупных лабораториях, когда в руководстве по качеству приводятся ссылки на соответствующие инструкции и при отсутствии в лаборатории руководства по качеству.

Инструкции по безопасному обращению с оборудованием составляются специалистом, ответственным за метрологическое обеспечение испытаний и представляют собой краткую выдержку из паспорта на оборудование. В такой инструкции, находящейся непосредственно у оборудования, в свободном доступе, описывается порядок проведения испытаний и последовательность измерений с учетом правил охраны труда. Инструкция утверждается руководителем лаборатории.

1.3. Мониторинг достоверности результатов деятельности

1.3.1. Общие сведения о мероприятиях мониторинга

В соответствии с требованиями раздела 7.7 ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2019, лаборатория должна иметь процедуру мониторинга достоверности результатов своей деятельности.

Мониторинг должен включать следующие мероприятия:

– использование стандартных образцов или образцов для контроля качества;

– использование альтернативного оборудования, которое было калибровано, для обеспечения прослеживаемости результатов;

– проверку (и) функционирования измерительного и испытательного оборудования;

– использование контрольных или рабочих эталонов с ведением контрольных карт, где это применимо;

– промежуточные проверки измерительного оборудования;

– повторные испытания или калибровки с использованием одного и того же или различных методов;

– повторные испытания или повторную калибровку хранящихся образцов;

– корреляцию результатов для различных характеристик образца;

– анализ полученных данных;

– внутрилабораторные сличения;

– испытания шифрованного (ых) образца (ов).

Лаборатория должна осуществлять мониторинг своей деятельности путем сравнения с результатами других лабораторий, если это возможно и применимо. Такой мониторинг должен планироваться, и его результаты должны анализироваться.

Качество при реализации внутрилабораторных контрольных процедур обеспечивается осуществлением контроля за условиями проведения испытаний: регистрацией температуры, влажности в журналах микроклимата, напряжения электрической сети, температурного режима в холодильниках при хранении химических реактивов и растворов. Также ведется контроль за сроками приготовления реактивов, титрованных растворов, проверки их титров, сроком годности сухих реактивов, государственных стандартных образцов. Значимым является контроль за состоянием и актуализацией нормативной документации и осуществление государственной поверки всех средств измерений, используемых в лаборатории.

Метрологическое обеспечение – это цикл мероприятий, правил, действий, направленных на получение достоверных, правильных, точных и воспроизводимых результатов

измерений (испытаний, анализа, контроля и т. п.), по которым можно судить о показателях, включая показатели качества и показатели безопасности. Особое внимание на метрологическое обеспечение обращается в стандарте ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2019 «Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий». Рассмотрим перечисленные выше требования по метрологическому обеспечению аналитической деятельности более подробно.

1.3.2. Средства измерений

Под средством измерений понимают техническое средство, предназначенное для измерений, имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящее и (или) хранящее единицу физической величины, размер которой принимают неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени.

В испытательных лабораториях должны использовать средства измерений, разрешенные к использованию, т. е. прошедшие государственные испытания, утвержденные как тип средств измерений, внесенные в государственный реестр и своевременно поверенные. Утверждение типа средств измерений проводится в целях обеспечения единства измерений, постановки на производство и выпуска в обращение средств измерений, соответствующих требованиям, установленным в нормативных документах. Все средства измерений

в испытательной лаборатории подлежат периодической поверке согласно ежегодному графику поверок, согласованному в установленном порядке.

1.3.3. Испытательное оборудование

Испытательное оборудование – это средство испытаний, представляющее собой техническое устройство для воспроизведения условий испытаний, то есть это оборудование, устройства, использование которых влияет на результаты измерений и анализа.

Основная цель аттестации испытательного оборудования – подтверждение возможности воспроизведения условий испытаний в пределах допускаемых отклонений и установление пригодности использования испытательного оборудования в соответствии с его назначением. При вводе в эксплуатацию испытательное оборудование подвергают первичной аттестации. Первичная аттестация испытательного оборудования заключается в экспертизе эксплуатационной и проектной документации, в экспериментальном определении технических характеристик и подтверждении пригодности использования этого оборудования.

В процессе эксплуатации испытательное оборудование подвергают периодической аттестации через интервалы времени, установленные в эксплуатационной документации на испытательное оборудование или при его первичной аттестации. Периодическую аттестацию испытательного обо-

рудования в процессе его эксплуатации проводят в объеме, необходимом для подтверждения соответствия характеристик испытательного оборудования требованиям нормативных документов на методики испытаний и эксплуатационных документов на оборудование и пригодности его к дальнейшему использованию. Номенклатуру проверяемых характеристик испытательного оборудования и объем операций при его периодической аттестации устанавливают при первичной аттестации оборудования.

1.3.4. Стандартные образцы

Стандартный образец – это средство измерения в виде вещества (материала), состав или свойство которого установлены при аттестации. Стандартные образцы относятся к средствам измерения, причем это расходуемое средство измерения. Стандартные образцы предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений:

– для поверки, калибровки, градуировки средств измерений, а также для контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа средств измерений;

– для метрологической аттестации методик измерений;

– для контроля характеристик погрешностей методик измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами, а также для других видов метрологического контроля.

1.3.5. Аттестованные смеси

В лабораториях часто возникает необходимость приготовления и использования при проведении различных работ аттестованных смесей.

Аттестованная смесь – это смесь двух и более веществ (материалов), приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления значениями величин, характеризующих состав смеси. Аттестованные смеси разрабатывают и допускают к применению в случаях, если создание стандартных образцов соответствующих типов затруднено из-за низкой временной стабильности состава материала аттестованной смеси или экономически не оправдано.

Аттестованная смесь по метрологическому назначению выполняют функции СО состава веществ.

Аттестованная смесь может представлять собой смесь газов, раствор, суспензию и т. п.

Аттестованные смеси предназначены для метрологического обеспечения измерений содержания компонентов веществ (материалов) путем их применения:

– при контроле метрологических характеристик средств измерения;

– при калибровке, градуировке средств измерения;

– при оценке значений метрологических характеристик

методик выполнения измерений при их аттестации;

– при выполнении измерений методом сравнения;

– при контроле погрешности измерений по аттестованным методикам выполнения измерений.

В лаборатории рекомендуется вести журнал приготовления аттестованных смесей. В нем указывают дату, концентрацию аттестованной смеси, погрешность приготовления и срок действия аттестованной смеси.

1.3.6. Методики измерений

Методика измерений – это совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа с установленной погрешностью (неопределенностью). В лаборатории должны использовать стандартизованные или аттестованные методики измерений. Аттестованные методики снабжают свидетельством об аттестации, которое выдают юридические лица, аккредитованные в установленном порядке на право аттестации методик измерений. В свидетельстве должны быть указаны основные метрологические характеристики методики, то есть приписанные характеристики погрешности методики. Рекомендуется указывать также алгоритмы и нормативы оперативного контроля. В свидетельстве на методику анализа приводят также нормы погрешности.

1.3.7. Внутрилабораторный контроль

В испытательной лаборатории должен быть назначен ответственный за контроль качества выполнения анализов (ответственный за внутрилабораторный контроль), который:

– выясняет причины получения неприемлемых результатов рабочих проб;

– контролирует ведение лаборантами журналов оперативного контроля;

– составляет график внутрилабораторного контроля в лаборатории и является ответственным за его исполнение;

– формирует контрольные процедуры;

– готовит и раздает шифрованные пробы;

– получает результат контрольной процедуры;

– строит контрольные карты;

– подводит итоги по каждой серии контрольных процедур.

Наличие эффективной системы контроля качества работ, выполняемых в испытательных лабораториях, принято рассматривать как необходимое условие надежности и достоверности предоставляемой информации.

Внутрилабораторный контроль качества измерений является преимуществом и гарантией качества поставляемых лабораториями услуг. Выбор вида внутрилабораторного контроля и форм стабильности результатов испытаний зависит от вида деятельности организации, объекта испытаний и других факторов.

Можно выделить следующие основные способы внутрилабораторного контроля качества измерений:

– контроль стабильности измерений с помощью контрольных карт;

– проверку приемлемости результатов измерений;

– точечную оценку метрологических характеристик измерений за тот или иной период.

Основным инструментом внутрилабораторного контроля является контроль стабильности измерений с помощью контрольных карт. Контроль стабильности основан на анализе результатов регулярных измерений какого-либо стабильного показателя, характеризующего результаты измерений, причем измерения рекомендуется выполнять в каждой серии. Лучше всего, когда таким показателем является собственно измеряемый показатель – в химическом и физико-химическом анализе это концентрация определяемого вещества (веществ) в контрольном материале.

Помимо контроля по определяемому показателю в количественном анализе могут использоваться и другие данные: аналитический сигнал образца сравнения, используемого при градуировке; величины, по которым контролируется качество отдельных стадий анализа (например, масса или объем отобранных на одной из стадий химического анализа аликвот) и т. д. Нужно лишь, чтобы эти характеристики были стабильными в подконтрольном состоянии и отражали бы качество измерений.

Проверка приемлемости результатов измерений может выполняться в случаях, когда для одного рутинного образ-

ца выполняется более одного измерения. В этом случае, для каждого рутинного образца можно найти размах (разницу между максимальным и минимальным результатами измерений) и сравнить ее с максимально допустимой. В случае превышения для получения окончательно приводимого результата в большинстве случаев выполняются дополнительные измерения и рассчитывается медиана всех результатов. С точки зрения контроля основной процедурой является процедура оценки размаха, в ходе которой фактически контролируется дисперсия. Используются разные критерии, но в любом случае, значительное число проб, для которых размах превысил допустимый размер, свидетельствует о достоверном увеличении внутрисерийного разброса результатов.

Точечная оценка метрологических характеристик измерений за тот или иной период выполняется по результатам различных измерений, как выполненных для контрольных, так и для рутинных материалов (образцов).

В качестве внутрилабораторного контроля целесообразно использовать один из следующих методов с указанными критериями оценки:

– проведение сличительных измерений (испытаний), разными специалистами, или приборами (контроль прецизионности в условиях воспроизводимости). Критерий оценки – диапазоны измеренных значений с учётом неопределённости измерения должны перекрывать друг друга. Следует рас-

сматривать как наиболее предпочтительную процедуру;

– дублирование проводимых измерений (испытаний) с использованием разных методов/средств измерений производится по устному или письменному распоряжению руководства для подтверждения полученных ранее результатов. Критерий оценки – диапазоны измеренных значений с учётом неопределённости измерения должны перекрывать друг друга;

– повторные исследования сохраняемых объектов. Критерий оценки – диапазоны измеренных значений с учётом неопределённости измерения должны перекрывать друг друга;

– проведение процедур, обеспечивающих контроль достоверности текущих измерений, в том числе с использованием стандартных образцов. Критерий оценки – измеренное значение не должно превышать диапазона допустимых значений, принятый для стандартных образцов, методики измерений или погрешности прибора;

– проверка проведения измерений в строгом соответствии с требованиями применяемой методики испытания под надзором руководителя испытательной лаборатории или более опытного сотрудника. Критерием оценки является должный уровень владения применяемой методикой испытаний;

– измерение (испытание) проб объектов с нулевым содержанием/величиной. Критерий оценки – измеренное значе-

ние должно быть не больше нижнего предела диапазона измерений (испытаний);

– проведение, если это возможно в условиях испытательной лаборатории, отдельных пунктов по поверке прибора. Например, проверка воспроизводимости показаний прибора, проверка долговременной стабильности. Критерием оценки является соответствие выполняемых пунктов:

– контроль фоновых показаний – измерения, подтверждающие, что погрешность нуля не превышает установленных пределов;

– участие в межлабораторных сравнительных испытаниях и программах проверки квалификации, межлабораторных экспериментов. Оценку в данном случае производит независимая организация.

В некоторых случаях есть возможность не ограничиваться данными процедурами. В качестве дополнительных мер по контролю качества могут быть использованы внутренние алгоритмы приборов, позволяющие производить самодиагностику. Критерий оценки должен быть прописан в инструкции по эксплуатации. Проверка прибора осуществляется специалистом, если результаты измерений в ежедневной практике вызывают сомнения.

Оперативный контроль процедуры анализа проводит исполнитель анализа с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих

проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений.

Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

При проведении оперативного контроля процедуры анализа используют средства контроля с известными метрологическими характеристиками. При проведении контроля стабильности результатов анализа, средства контроля выдают исполнителям в шифрованном виде, при этом средства контроля шифруют как обычные рабочие пробы. Допускают использование для контроля нешифрованных средств контроля, если применяемая в лаборатории методика анализа полностью автоматизирована.

Выбор алгоритма проведения отдельно взятой контрольной процедуры определяют:

– контролируемой характеристикой качества результатов анализа (повторяемость, внутрилабораторная прецизионность, погрешность);

– наличием средств контроля;

– спецификой метода анализа.

В процессе выполнения отдельно взятой контрольной процедуры предусматривают:

– при контроле повторяемости – выполнение «n» парал-

лельных определений одной пробы;

– при контроле внутрилабораторной прецизионности – выполнение основного и повторного контрольных измерений одной и той же пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности;

– при контроле погрешности результатов анализа – выполнение контрольных измерений с использованием тех или иных средств контроля: образца для контроля; рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы, разбавленной рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы; рабочей пробы, проанализированной разными методами.

Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе оценки погрешности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры и сравнения полученной оценки (результата контрольной процедуры) с установленным нормативом контроля. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

– выбор контрольной процедуры (при отсутствии регламентации алгоритма оперативного контроля процедуры анализа в нормативной документации на методику анализа);

– реализацию контрольной процедуры;

– расчет результата контрольной процедуры;

– расчет (установление) норматива контроля;

– реализацию решающего правила контроля (сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля, принятие решений по результатам контроля).

Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением образцов для контроля, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа.

Контрольные процедуры с применением образцов для контроля относят к наиболее предпочтительному (эффективному) способу контроля, т.к. этот способ позволяет исполнителю оценить в целом выполнение всей процедуры анализа. Применение такой контрольной процедуры возможно при наличии образцов для контроля, либо возможности и экономической целесообразности их создания в лаборатории. Применяемые образцы для контроля должны быть адекватны анализируемым пробам. Возможные различия в составах образцов для контроля и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность. Погрешность аттестованного значения образцов для контроля должна быть не более одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения аттестованной характери-

стики образца для контроля и сравнивают его с аттестованным значением. За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений. Рассчитывают результат контрольной процедуры, проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры соответствует нормативу контроля, процедуру анализа признают удовлетворительной. При несоответствии контрольную процедуру повторяют. При повторном несоответствии выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Контрольные процедуры с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы используют при наличии условий для создания проб с введенными добавками и разбавленных проб, адекватных анализируемым пробам, и при отсутствии возможности по условиям методики анализа или экономической нецелесообразности применения других способов контроля погрешности. Допускают использование только метода добавок или только метода разбавления пробы, если установлена незначительность постоянной части систематической погрешности лаборатории. Накопление информации по результатам использования метода добавок совместно с методом разбавления пробы может позволить перейти только на метод добавок либо только на метод разбавления пробы.

Контрольные процедуры с применением контрольной методики анализа используют при наличии в лаборатории другой, хорошо апробированной методики, как правило, обладающей более высокой точностью по отношению к контролируемой методике, при этом подлежит учету экономическая целесообразность применения данного способа по сравнению с другими способами контроля.

В плане внутрилабораторного контроля необходимо указать, какие средства контроля будут применяться. Это могут быть приготовленные на основе стандартных образцов модельные смеси или реальные пробы, анализируемые в лаборатории. При этом могут быть использованы как аттестованные стандартные образцы, так и чистые химические вещества, главное, чтобы они были стабильны и адекватны объектам анализа.

Для выбора концентрации в средстве контроля можно использовать следующие рекомендации:

– лучше всего установить концентрацию в диапазоне наиболее часто встречающихся значений содержания определяемого показателя.

– если значения определяемого показателя попадают в диапазон концентраций, для которых в применяемой методике измерений установлены разные значения метрологических характеристик, то контроль стабильности результатов лучше проводить для каждого установленного диапазона.

1.3.8. Порядок записи результата измерения

Для получения достоверных данных по содержанию того или иного компонента в объекте определение по выбранной методике повторяют несколько раз, получая несколько параллельных результатов. В качестве оценки содержания компонента выступает не отдельно взятый (единичный) результат, а центр распределения этих результатов, приведенный с интервалом, который отражает величину погрешности – *доверительным интервалом*. Если определение проведено правильно, то истинное значение анализируемого содержания находится внутри доверительного интервала, с определенной степенью надежности. Требуемая степень надежности задается не методом анализа, а его целью. Например, в криминалистическом анализе необходима надежность большая, чем в техническом анализе.

Степень надёжности выражают с помощью величины, которая называется доверительной вероятностью, в долях единицы или в процентах.

Запись результата измерения должна сопровождаться указанием его надежности P. Смысл такой записи состоит в том, что показывается вероятность того, что истинное значение измеряемой величины заключено в указанном доверительном интервале.

Например, измеряя массу компонента, получили результат, записанный в виде M = (8,34 ± 0,02) мг, (P = 0,95%). Это означает, что 95 шансов из 100 шансов за то, что ис-

тинное значение массы заключается в интервале от 8,32 мг до 8,36 мг.

Результат измерения должен содержать не только полученное значение измеряемой величины, но и обязательно характеристики его погрешности с указанием доверительной вероятности.

Оценка погрешности результата является частью анализа, а сама погрешность – его очень важной характеристикой. Точность – степень близости результата измерения к принятому опорному значению, независимо от того, вызвано ли отклонение результата случайными или систематическими причинами. Если результат получают с помощью устройства, точность измерения которого известна по паспорту (сертификату), то его записывают в соответствии с паспортной точностью.

Числовое значение результата округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры погрешности измерений. Лишние цифры в целых числах заменяются нулями, в десятичных дробях отбрасываются. Если десятичная дробь оканчивается нулями, они отбрасываются только до того разряда, который соответствует разряду погрешности.

Пример: результат 1,072000, погрешность ±0,0001. Результат округляют до 1,0720.

Если первая (слева направо) из заменяемых нулями или отбрасываемых цифр меньше 5, остающиеся цифры не изменяются. Если первая из этих цифр равна 5, а за ней не сле-

дует никаких цифр или идут нули, то, если последняя цифра в округляемом числе четная или нуль, она остается без изменения, если нечетная – увеличивается на единицу.

Пример: 1234,50 округляют до 1234; 8765,50 – до 8766.

Если первая из заменяемых нулями или отбрасываемых цифр больше 5 или равна 5, но за ней следует значащая цифра, то последняя остающаяся цифра увеличивается на единицу.

Пример: 6783,6 округляют до 6784; 12,34501 – до 12,35.

Погрешность, возникающая в результате вычислений, не должна превышать 10% суммарной погрешности измерений. Поэтому, если над результатами измерений предстоит произвести некоторые математические операции, то при округлении результатов добавляют один разряд справа, то есть в первом примере результат 1,072000 нужно округлить не до 1,0720, а до 1,07200. Большая часть ГОСТов на методы испытаний требуют, чтобы запись результата анализа была сделана, как результат среднеарифметического показателя двух результатов измерений, расхождение между которыми не должно превышать 0,5% при P = 0,95%.

1.4. Оборудование, применяемое в аналитической деятельности

1.4.1. Виды лабораторного оборудования

Для того чтобы предоставлять быстрые и точные результаты испытаний лаборатория должна создать эффективную систему управления оборудованием. Такая система включает множество аспектов – от оценки и выбора оборудования до его утилизации.

Приборное оснащение – это совокупность средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования, необходимых для проведения испытаний продукции в области деятельности лаборатории.

Приборное оснащение должно позволять проводить испытания, регламентированные в нормативной документации на пищевую продукцию и продовольственное сырье и испытания на соответствие нормативам безопасности, введенным соответствующими санитарными правилами и нормами. Испытания должны проводиться с использованием стандартизированных методов и аттестованных методик выполнения измерений. Для контроля качества сырья и выпускаемой продукции используемые методы могут быть не стандартизированными, но должны быть аттестованы и включены в соответствующую техническую документацию. Основными требованиями в данном случае являются высокая про-

изводительность и низкая стоимость испытаний.

Область деятельности лаборатории определяет обязательный перечень типов средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования, которые в соответствии с применяемыми методами испытаний должна иметь испытательная лаборатория.

Наличие высококвалифицированных специалистов в штате лаборатории позволяет проводить, помимо рутинных испытаний в соответствии с областью деятельности и другие виды работ, приводящих в конечном итоге к росту конкурентоспособности испытательной лаборатории, а именно: разработка новых методов проведения испытаний и методик выполнения измерений; анализ и обобщение результатов проводимых испытаний и разработка на основе этого предложений, направленных на совершенствование существующей нормативной документации на методы испытаний; участие в разработке нормативной документации на новые методы испытаний; испытания нового измерительного оборудования.

Финансовые возможности организации, создающей испытательную лабораторию, определяют тактику закупок приборов и оборудования. В первую очередь целесообразно приобрести наиболее дорогостоящие и универсальные приборно-измерительные комплексы, такие как газовый хроматограф, жидкостный хроматограф, атомно-абсорбционный спектрофотометр и др., а также комплекс оборудования

для пробоподготовки. Это позволит испытательной лаборатории проводить практически в полном объеме испытания по показателям качества и безопасности пищевой продукции. В дальнейшем, при необходимости, можно будет покупать специализированные средства измерений и испытательное оборудование для проведения конкретных видов испытания.

Цель управления оборудованием заключается в обеспечении точного, надежного и оперативного проведения испытаний и измерений, а для того, чтобы достичь этой цели лаборатория должна решить ряд задач. Состав задач определяется видом оборудования и спецификой деятельности лаборатории.

В зависимости от назначения и сферы применения лабораторное оборудование можно разделить на несколько видов. В нормативных документах они имеют разные названия, но описание сфер применения этих видов оборудования схожи.

К основным видам лабораторного оборудования относятся:

– ***общелабораторное оборудование***. Это оборудование, которое практически не оказывает или оказывает самое минимальное влияние на результаты испытаний и измерений. К такому оборудованию относится лабораторная мебель, различные нагревательные приборы без контроля температуры, мешалки, лабораторная посуда общего назначе-

ния (без мерных делений) и т.п.;

– ***мерная посуда***. Она предназначена для точного определения объемов. К этому виду лабораторного оборудования относятся мерные колбы, пипетки, пикнометры, бюретки и пр.;

– ***измерительное оборудование***. Предназначено для проведения измерений и получения значений параметров (качественных или количественных). Сюда относятся различные средства измерений и индикаторы (линейки, термометры, вольтметры, спектрометры, химические индикаторы, термоиндикаторы и т.п.);

– ***стандартные образцы, эталоны, меры***. Это особые виды средств измерения, предназначенные для сравнения измеряемых характеристик с установленными значениями (например, при градуировке, аттестации или поверке измерительного оборудования). Стандартные образцы по своему назначению исполняют роль мер;

– ***испытательное оборудование***. Оборудование, предназначенное для воспроизведения условий испытаний.

Еще один вид лабораторного оборудования, которое применяется в деятельности лабораторий, это компьютерные системы и программы. Они могут быть встроены в измерительное или испытательное оборудование, или являться самостоятельными единицами оснащения лаборатории.

Под управление должны подпадать все виды лабораторного оборудования, но, в первую очередь, те из них, кото-

рые оказывают существенное влияние на результаты испытаний или измерений. К ним предъявляются наиболее жесткие и строго регламентированные требования по управлению оборудованием лаборатории.

Номенклатура оборудования испытательной лаборатории пищевой продукции определяется действующей нормативной и методической документацией на испытания, распространяющейся на объекты испытаний и (или) виды испытаний.

Большая часть работ по анализу качества продукции связана с измерениями, выполняемыми с помощью тех или иных средств измерений, особым образом выбираемых и находящихся на специальном обслуживании, что обеспечивает единство и точность результатов контроля. К средствам измерений относятся: меры, измерительные преобразователи, измерительные приборы и измерительные принадлежности.

Меры предназначены для воспроизведения физической величины (массы, объема и пр.) заданного размера. Мерами являются гири, наборы гирь, шаблоны, песочные часы, мерная химическая посуда, стандартные растворы, образцовые вещества и пр.

Измерительные преобразователи служат для выработки сигнала в форме, удобной для его передачи, хранения и обработки. Измерительные преобразователи обычно являются составной частью более или менее сложных измерительных комплексов.

Измерительные приборы предназначены для выработки сигнала в форме, удобной для непосредственного восприятия. Приборы могут быть шкальными, цифровыми и регистрирующими. К измерительным приборам относятся термометры, ионометры, манометры, секундомеры, рефрактометры, фотоколориметры, амперметры, вольтметры и др.

Измерительные принадлежности используются при измерениях и влияют на их результаты. К ним могут быть отнесены сушильные шкафы, термостаты и другие устройства.

1.4.2. Требования к метрологическим характеристикам оборудования испытательной лаборатории

Выбор средств измерений осуществляют исходя из их метрологических характеристик, т.е. таких технических параметров, от которых зависит точность измерения.

Одной из основных метрологических характеристик любого средства измерения, определяющей его пригодность для выбранной цели измерений, является ***нижний и верхний пределы измерения***, т.е., наименьшее и наибольшее значения величины, которые можно измерить данным средством измерения. Нижний и верхний пределы измерений ограничивают ***диапазон измерений.*** Под диапазоном измерений понимается область значений измеряемой величины, для которой нормированы допускаемые погрешности средства измерения.

Немаловажной метрологической характеристикой изме-

рительного прибора является его ***чувствительность***, представляющая собой отношение сигнала на выходе прибора к вызвавшему его изменению измеряемой величины.

Важнейшей метрологической характеристикой, на которой базируется выбор средства измерения, является его ***погрешность***. Способ выражения погрешности зависит от вида средства измерений. Точность мер характеризуют абсолютной и относительной погрешностями.

Погрешности средств измерений принято подразделять на ***статические,*** имеющие место при измерении постоянных во времени величин, и ***динамические***, появляющиеся при измерении переменных во времени величин и обусловленные инерционными свойствами средства измерения.

В нормативной документации на меры, измерительные преобразователи и приборы часто указывают ***класс точности*** средства измерения. Класс точности представляет собой обобщенную характеристику, определяемую пределами основных и дополнительных погрешностей, а также рядом других свойств, влияющих на точность результатов измерений.

Метрологическое обслуживание, т.е. учет, ревизию, ремонт, поверку всех средств измерений, применяемых в лаборатории, должна осуществлять метрологическая служба предприятия. Руководитель лаборатории несет ответственность за применение при анализах неисправных и неповеренных средств измерений и поэтому должен обеспечить контроль за их состоянием и соблюдением сроков поверки,

наличием поверительных клейм или свидетельств о поверке.

Сроки периодических поверок (межповерочные интервалы) устанавливаются метрологической службой с учетом данных о фактической надежности, интенсивности использования и условий эксплуатации каждого из средств измерений. Как правило, срок поверки основных видов приборов, применяемых в лаборатории, один раз в год.

1.4.3. Технические характеристики оборудования

Данный критерий является наиболее значимым при принятии решения о приобретении приборов и оборудования. Приобретаемое оборудование по своим метрологическим и техническим характеристикам должно в обязательном порядке удовлетворять требованиям, предъявляемым к оборудованию лабораторий, а также позволять проводить испытания продукции с производительностью и себестоимостью, обеспечивающими конкурентоспособность испытательной лаборатории. Под этим подразумевается, что:

– диапазон измерения контролируемого показателя у средства измерения перекрывает интервал допустимых значений этого показателя в испытываемой продукции;

– погрешность измерения с использованием данного средства измерения соответствует заданным пределам допускаемых значений, при этом оптимальным вариантом считается тот, в котором погрешность измерения находится в интервале примерно от 20 до 60% установленных допусти-

мых пределов;

– диапазон воспроизведения внешних воздействующих факторов и (или) режимов функционирования приобретаемого испытательного оборудования и его точностные характеристики соответствуют установленным в нормативных документах требованиям;

– производительность оборудования позволяет проводить испытания в соответствии с требуемой интенсивностью;

– используемое оборудование соответствует требованиям безопасности и не наносит вреда окружающей среде;

– желательно использование автоматизированных измерительных комплексов и оборудования с регистрирующими устройствами для снижения систематической составляющей погрешности измерения, создаваемой оператором, и обеспечения документированности полученных результатов.

1.4.4. Методическая обеспеченность средств измерения

Каждое средство измерения, внесенное в Госреестр, потенциально может быть использовано для оснащения испытательной лаборатории. Однако обязательным условием возможности использования того или иного средства измерения является наличие стандартизированных или аттестованных ***методик выполнения измерений*** (далее – МВИ). Для испытательного оборудования необходимо наличие методик первичной и периодической аттестации. В настоящее

время большинство производителей аналитического оборудования финансируют разработку и аттестацию МВИ с использованием их приборов. Такие МВИ поставляются либо вместе с приборами, либо отдельно. Наличие аттестованных МВИ, поставляемых вместе с покупаемым аналитическим оборудованием, является весомым аргументом для принятия решения в пользу закупки того или иного прибора. При оценке методической обеспеченности аналитического оборудования необходимо учитывать то, что для подавляющего большинства показателей, по которым испытывается продукция, разработано несколько вариантов МВИ, предполагающих использование как различных методов измерения, так и различных вариантов средств измерения, работающих на одинаковых принципах.

1.4.5. Возможность технического обслуживания оборудования

Для любого измерительного или испытательного оборудования необходимо выполнение определенного перечня процедур, направленных на поддержание и подтверждение его работоспособности и соответствия заявленным техническим характеристикам. К таким процедурам относятся техническое обслуживание с периодичностью, определяемой руководством по эксплуатации, ремонт, замена комплектующих с ограниченным сроком службы, поверка (калибровка) или аттестация (первичная и периодическая).

В связи с этим при покупке оборудования необходимо учитывать наличие сервисных служб фирм-производителей и опыт взаимодействия с ними: оперативность, квалификация специалистов сервиса, объем гарантийного обслуживания, стоимость обслуживания.

Кроме этого, надо продумать, кем будет аттестовываться и поверяться закупаемое оборудование. Удобнее всего это делать в региональных центрах стандартизации и метрологии (далее – ЦСМ). Надо заранее поинтересоваться, имеют ли право на проведение поверки данного типа средств измерения или аттестацию интересующего вас испытательного оборудования близлежащий ЦСМ. Также необходимо учитывать, что для некоторых типов средств измерения и испытательного оборудования процедура поверки или аттестации может потребовать исключение поверяемого оборудования из рабочего цикла лаборатории на довольно длительный срок (несколько дней).

1.4.6. Эксплуатационные расходы

Как правило, фирма-производитель при поставке оборудования в стандартной комплектации предусматривает запасные части и расходные материалы, достаточные для работы оборудования в течение полугода или года при условии оптимальной загрузки. В дальнейшем расходы на их приобретение несет испытательная лаборатория. Стоимость некоторых из них, в том числе являющихся элементами, опре-

деляющими функционирование и целевое назначение оборудования, может быть весьма значительна. Так, например, стоимость капиллярной колонки для газового хроматографа, срок службы которой от 6 до 18 месяцев, в зависимости от параметров колонки и фирмы-производителя находится в диапазоне от 500 до 3000 $ и выше.

Кроме приобретения расходных материалов и запасных частей к эксплуатационным затратам относятся:

– расходы на эксплуатацию и обслуживание вспомогательного оборудования (вентиляция, кондиционирование, газовые линии и пр.);

– расходы на утилизацию опасных для окружающей среды и здоровья людей отходов, образующихся при эксплуатации оборудования (сливы агрессивных сред и растворов, содержащих высокотоксичные соединения);

– расходы на различные виды обслуживания оборудования;

– расходы на коммунальные услуги (электроэнергия, водоснабжение, отопление).

Эксплуатационные расходы необходимо оценивать по результатам работы за достаточно длительный промежуток времени. Такое требование обусловлено тем, что эффект от приобретения некоторых приспособлений, расходных материалов и вспомогательного оборудования становится заметным именно при таком подходе. Например, затраты на приобретение защитного патрона для жидкостного хро-

матографа окупаются за счет существенного, в 2—3 раза, увеличения срока службы колонки без существенного уменьшения ее эффективности. В таких случаях полезно оценивать срок окупаемости того или иного оборудования.

1.4.7. Универсальность оборудования

Под универсальностью оборудования понимают техническую и юридическую возможность его использования для проведения испытаний разных групп однородной продукции. Универсальным в указанном смысле оборудованием является, например, атомно-абсорбционный спектрофотометр, использование которого для определения содержания токсичных элементов во всех видах пищевых продуктов и продовольственного сырья регламентировано стандартами или другими документами федерального уровня.

Еще одним примером универсального оборудования может служить жидкостной хроматограф. В настоящее время использование жидкостного хроматографа предусматривается стандартизированными методами для определения большой группы показателей, характеризующих качество, состав и безопасность различных видов продукции (например, для определения многих видов пищевых добавок). Универсальными средствами измерения являются также газовый хроматограф, инверсионный вольтамперометрический анализатор, колориметр (спектрофотометр), pH-метр, весы, термометры и др.

Универсальным испытательным оборудованием являются сушильные шкафы и термостаты. Преимущества универсального оборудования очевидны: резко снижаются статьи расходов испытательной лаборатории на закупку приборов и эксплуатационные расходы; снижаются расходы на подготовку и переподготовку персонала лаборатории; упрощается проведение внутрилабораторного и внешнего контроля качества выполняемых измерений.

В то же время, универсальные измерительные комплексы, по сравнению со специализированными приборами, имеют, как правило, меньшую производительность и, в некоторых случаях, более узкий диапазон измерений при проведении испытаний конкретного вида продукции. Это определяет целесообразность выбора специализированных измерительных комплексов в тех случаях, когда планируется поступление на испытания большого потока однородной продукции. Кроме того, необходимо учитывать то, что универсальность оборудования не всегда может быть в полном объеме использована в реальных условиях проведения испытаний. Например, определение микропримесей в пищевой продукции и определение жирно-кислотного состава масложировых продуктов можно проводить на одном и том же газовом хроматографе с использованием одного и того же детектора, но лучше иметь несколько экземпляров прибора.

Наличие нескольких экземпляров газовых хроматографов позволяет реализовать выполнение измерений по ме-

тодикам, предполагающим использование различных типов детекторов или предназначенным для существенно различающихся диапазонов содержания определяемых веществ, без затрат времени на перенастройку прибора и без снижения качества измерений.

1.4.8. Перспективность оборудования

Рассматривая тенденции развития аналитического приборостроения, можно отметить, что в последнее время наиболее активно развиваются следующие направления: газожидкостная хроматография, инверсионная вольтамперометрия, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионый метод анализа. Перечисленные методы количественного химического анализа отличаются высокой чувствительностью (возможно обнаружение в пробе пикограммовых количеств определяемого вещества), специфичностью (при создании определенных условий анализа возможно раздельное определение пространственных и оптических изомеров) и производительностью.

Современные газовые и жидкостные хроматографы, вольтамперометрические представляют собой автоматизированные измерительные комплексы, позволяющие проводить измерения в сериях образцов с минимальным вмешательством со стороны оператора, обрабатывать результаты в режиме реального времени и документировать их, создавать базы данных результатов испытаний с возможно-

стью проведения различных видов статистического анализа и многое другое. Анализ разработанных за последнее время стандартизированных методов испытаний показывает, что подавляющее большинство из них основано на использовании перечисленных методов.

Стоимость оборудования – важный фактор. Некоторые руководители испытательных лабораторий придерживаются принципа «чем дороже – тем лучше» и забывают о том, что существует целый ряд российских фирм, выпускающих приборы, не уступающие по техническим и метрологическим характеристикам зарубежным аналогам, но при этом имеющие одно очень важное преимущество – их стоимость в несколько раз меньше.

1.5. Химические реактивы

1.5.1. Классификации и фасовка реактивов

По своему назначению реактивы могут быть разделены на две основные группы: общеупотребительные и специальные.

Общеупотребительные реактивы имеются в любой лаборатории, и к ним относится сравнительно небольшая группа химических веществ: кислоты (соляная, азотная и серная), щелочи (раствор аммиака, едкие натр и кали), окиси кальция и бария, ряд солей, преимущественно неорганических, индикаторы (фенолфталеин, метиловый оранжевый и др.).

Специальные реактивы применяются только для определенных работ.

По чистоте реактивы делятся на *химически чистые (х. ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), чистые (ч.).*

Кроме того, имеются реактивы кондиций: *технический (техн.), очищенный (оч.), особой чистоты (ос. ч.), высшей очистки (в. оч.) и спектрально чистый (сп. ч.).*

Для реактивов каждой из этих категорий установлено определенное допустимое содержание примесей.

Наиболее употребительные реактивы, расход которых может быть значительным, покупаются в крупной расфасовке, в банках или бутылях, содержащих иногда по нескольку ки-

лограммов вещества. Мало употребительные и редкие реактивы обычно имеют мелкую расфасовку, от 10 до 1 г, и даже мельче. Наиболее дорогие и редкие реактивы, как правило, хранят отдельно.

Многие реактивы поступают в лабораторию в крупной таре. Отбор мелких порций веществ непосредственно из барабанов, больших бутылей запрещен. По этой причине расфасовка реактивов – довольно частая операция в лабораторной практике. Эта операция связана с рядом опасностей, поэтому доверять се можно только опытным лицам, хорошо знающим свойства данных веществ.

Твердые реактивы при хранении в банках могут слежаться в плотные комки, которые трудно извлекать. Поэтому, прежде чем брать твердый реактив из банки, нужно (при закрытой пробке) потрясти банку, ударяя её ладонью по боку. Если слежавшийся реактив при этом не рассыпается, тогда, открыв пробку, разрыхляют верхний слой при помощи чистого рогового или фарфорового шпателя, или стеклянной палочки. Металлический шпатель применять для этой цели не рекомендуется.

Перед взятием реактива из банки нужно осмотреть ее горло и удалить с него все, что может попасть в пересыпаемое вещество и загрязнить его (пыль, парафин, всякие замазки и пр.). Очень удобно брать реактивы из банки при помощи фарфоровой ложки, фарфорового шпателя или же пересыпать их через воронку для порошков. Воронку вставля-

ют в горло банки, в которую пересыпают то или иное вещество; этой же воронкой можно пользоваться при переливании очень густых, вязких жидкостей.

Просыпавшийся на стол реактив (неизбежно при этом загрязняющийся) нельзя высыпать обратно в ту же банку, где он хранится. Забота о сохранении чистоты реактивов – самое главное правило при работе с ними.

Если в банке остается очень мало реактива, остатки следует пересыпать в более мелкую тару – это освободит место в шкафу и сократит потери при взятии реактива.

Перед тем как насыпать реактив в банку, ее нужно хорошо вымыть и высушить, предварительно подобрав к ней пробку. В непросушенные банки пересыпать реактив нельзя.

При взвешивании сухих реактивов нельзя насыпать их прямо на чашку весов, так как при этом возможна порча весов.

Расфасовку твердых реактивов, способных раздражать кожу или слизистые оболочки, следует производить в перчатках, защитных очках или в маске. Волосы надо убирать под косынку, манжеты и ворот халата должны плотно прилегать к телу.

После работы с пылящими веществами полезно принять душ, а спецодежду отдать в стирку. Для защиты органов дыхания от пыли и едких паров пользуются респираторами или противогазами. Нельзя заменять респираторы марлевыми повязками – они недостаточно эффективны.

Расфасовку агрессивных реактивов должны производить не менее чем два работника. Наготове должны находиться средства дезактивации – вода, раствор соды и т. д. Дымящие и летучие жидкости, а также твердые пылящие вещества расфасовывают на открытом воздухе или в специальных вентилируемых помещениях.

При расфасовке многих органических растворителей необходимо принимать специальные меры предосторожности. Дело в том, что, хотя их пары не обладают выраженным раздражающим действием, они весьма токсичны. При переливании же больших количеств растворителей (особенно, если оно производится неаккуратно и без вентиляции) легко может создаться концентрация паров, опасная для здоровья и даже жизни. Использование сифонов при расфасовке таких растворителей, как четыреххлористый углерод, бензол, толуол, нитробензол, пиридин и т. п., является обязательной мерой предосторожности. Работать следует при очень хорошей вентиляции, желательно в противогазе.

1.5.2. Хранение реактивов и работа с ними

Важным требованием техники безопасности является сохранение чистоты реактивов. Ни в коем случае нельзя путать пробки от банок с реактивами, собирать просыпанное вещество и ссыпать его обратно в банку с реактивом, доставать продукт грязным шпателем и т. д.

Все емкости с химическими веществами, хранящиеся

в лаборатории (в том числе и емкости с промежуточными продуктами в многостадийных синтезах), если они не используются немедленно, должны быть снабжены разборчивыми этикетками с указанием названия соединения и его формулы.

Запрещается исправлять надписи на этикетках, наклеивать новые этикетки, не сняв старых, наносить на тару легко смывающиеся надписи. Ошибочное использование не того реактива, который необходим для работы, – частая причина несчастных случаев.

Пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными этикетками категорически запрещается. В подобных случаях необходимо либо точно установить формулу вещества, либо немедленно уничтожить его.

Хранение реактивов допускается лишь в специально оборудованных, хорошо вентилируемых помещениях в строгом порядке. Не разрешается совместное хранение реактивов, способных бурно взаимодействовать друг с другом, например, окислителей и восстановителей, кислот и щелочей.

Обособленно следует хранить следующие группы реактивов:

– взрывчатые вещества;

– горючие или сжиженные газы (ацетилен, водород, пропан-бутан и др.);

– самовозгорающиеся и воспламеняющиеся вещества (карбид кальция, щелочные металлы, белый фосфор и др.);

– легковоспламеняющиеся жидкости (диэтиловый эфир, ацетон, петролейный эфир, бензин, бензол и т. д.);

– вещества, способные вызвать воспламенение (перманганат калия, концентрированные азотная и серная кислоты и др.);

– сильные яды (ряд солей синильной кислоты, ртути, соединения мышьяка, метанол – яд и др.).

С целью экономии реактивов (особенно, наиболее ценных) приготовлять растворы нужно в таком количестве, какое необходимо для работы. Приготовление избытка раствора – бесполезная трата реактива. Раствор, стоящий без употребления, обычно портится, кроме того, бутыли, содержащие ненужные растворы, загромождают лабораторию.

Необходимо следить, чтобы на всех банках с реактивами обязательно были или этикетки с обозначением, что находится в банке, или надписи, сделанные восковым карандашом для стекла. Место, на котором будет надпись, нужно слегка подогреть хотя бы ладонью руки. По нагретому месту восковой карандаш пишет легче, и надпись получается заметнее. Если на банке с реактивом нет этикетки или надписи, такой реактив применять нельзя. В подобном случае нужно установить точно, что находится в банке, так как ошибки могут привести к серьезным последствиям.

Особую осторожность нужно проявлять при обращении с ядовитыми веществами.

При хранении гигроскопических веществ или таких, ко-

торые могут изменяться при соприкосновении с воздухом, банки должны быть герметизированы, для этого пробки их заливают парафином, менделеевской замазкой или сургучом.

При обращении с реактивами, хранящимися в стеклянной таре большой емкости, требуется особая осторожность, так как эту тару очень легко разбить.

Реактивы, изменяющиеся под действием света, хранят в желтых или темных склянках, иногда вставленных в картонную коробку.

Реактивы, которые нельзя хранить в стеклянной таре, помещают в тару из материалов, устойчивых к действию данного реактива. Например, раствор фтористоводородной кислоты хранят в сосудах из чистого парафина, церезина, эбонита или полиэтилена. Для хранения фтористоводородной кислоты в основном применяют бутыли из полиэтилена.

Иногда парафином покрывают внутреннюю поверхность стеклянных бутылей и склянок. Так, пергидроль (30%-ный раствор перекиси водорода) и растворы щелочей лучше всего хранить именно в таких бутылях.

Некоторые реактивы обладают способностью самовоспламеняться, к ним относятся белый или желтый фосфор, пирофорные металлы, металлоорганические соединения (например, этилат алюминия). К огнеопасным реактивам, хранение которых требует особых условий, относятся эфиры (диэтиловый, амиловый и др.), спирты (метиловый, этиловый,

бутиловый и др.), углеводороды (бензин, газолин, петролейный эфир, керосин и др.), ароматические соединения (бензол, толуол, ксилол), сероуглерод, ацетон и др.

Нельзя совместно хранить реактивы, способные при взаимодействии возгораться или выделять большое количество тепла. Например, металлические натрий, калий и литий, а также перекись натрия и белый фосфор нельзя хранить с огнеопасными веществами; металлические натрий, калий, литий и кальций, а также фосфор – с элементарными бромом и йодом.

Бертолетову соль, марганцовокислый калий, перекись натрия, перекись водорода, концентрированную хлорную кислоту и другие окислители нельзя хранить вместе с восстановителями – углем, серой, крахмалом, фосфором и др.

Самовоспламеняющиеся и огнеопасные вещества следует хранить только в соответствующей таре.

Совершенно недопустимо смешивать и растирать бертолетову соль, марганцовокислый калий, перекись натрия и другие окислители с органическими веществами. Очень осторожно следует обращаться с хлорной кислотой, так как пары ее взрываются при соприкосновении с органическими веществами и легко окисляющимися соединениями, например, с солями трехвалентной сурьмы и др. Соли хлорной кислоты также способны взрываться, иногда даже без видимой причины. Все эти вещества требуют особых условий хранения. В лаборатории не должно быть большого за-

паса таких веществ. Взрывоопасны также ацетилениды серебра и меди, азиды тяжелых металлов, соли гремучей кислоты, некоторые нитросоединения и др.

Не следует путать пробки от склянок, содержащих разные реактивы, во избежание загрязнения последних.

Работники лаборатории должны знать основные свойства применяемых ими реактивов, особенно, степень их ядовитости и способность к образованию взрывоопасных и огнеопасных смесей с другими реактивами.

При работе с реактивами следует исходить из того, что любые химические вещества, даже самые «безобидные», в большей или меньшей степени ядовиты. Особенно опасно систематическое попадание в организм в течение длительного времени даже ничтожных количеств соединений, вызывающее хронические отравления. Тяжелые последствия хронических отравлений усугубляются тем, что их симптомы на первой стадии бывают не ярко выраженными (общая слабость, сонливость, снижение работоспособности и т. п.), и не вызывают особой тревоги до тех пор, пока дальнейшее проникновение ядов в организм не приводит к серьезным трудноизлечимым поражениям.

Для предотвращения попадания химических соединении на кожу, в рот, в дыхательные пути, необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

– в рабочих помещениях не следует создавать запасов реактивов, особенно летучих – через неплотности в упаковке

они могут испаряться и отравлять атмосферу в лаборатории. Необходимые для текущей работы реактивы следует держать плотно укупоренными, а наиболее летучие (например, соляную кислоту, раствор аммиака, бром) – на специальных полках в вытяжном шкафу;

– все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить только в вытяжном шкафу. Шкафы, в которых сушат вещества, также обязательно устанавливают под тягой;

– при работе с ядовитыми химическими веществами необходимо быть особенно аккуратными. Просыпанные или пролитые случайно реактивы следует немедленно и тщательно убрать;

– категорически запрещается выбрасывать в раковины несмешивающиеся с водой жидкости и твердые вещества, а также, сильные яды. Отходы подобного рода следует в конце рабочего дня выносить в специально отведенные места для сливов.

При переливании жидкостей из больших бутылей возможно, особенно при небрежной работе, проливание жидкости и попадание ее на одежду и руки. Поэтому в лаборатории нужно обязательно иметь специальные металлические стояки, которые дают возможность легко наклонять бутыли.

Для переливания жидкостей удобно применять насадки на горло больших бутылей или применять сифоны.

При переливании жидкостей нужно обязательно пользоваться воронками.

Некоторые реактивы продаются и сохраняются в запаянных ампулах разного размера. Такую ампулу вскрывают следующим образом. На расстоянии 1 см от конца оттянутой части ампулы очень осторожно делают царапину напильником или специальным ножом. Полезно место надреза предварительно смочить водой. Когда надрез сделан, обтирают оттянутый конец ампулы чистой ватой и, держа ампулу в левой руке так, чтобы открываемый конец ее был направлен в сторону от работающего и от соседей, правой рукой отламывают надрезанную часть быстрым рывком. Если оттянутый конец имеет сравнительно толстые стенки, к царапине нужно прикоснуться раскаленным докрасна концом оттянутой стеклянной палочки или же раскаленной железной проволокой.

Когда в ампуле находится жидкость, нужно быть особенно осторожным при вскрывании – при отламывании кончика ампулу нельзя перевертывать или сильно наклонять. Если после взятия реактива часть его остается в ампуле, последнюю нужно снова запаять на паяльной горелке.

Вылить из ампулы немного жидкости (0,5—1 $см^3$) бывает очень трудно. Чтобы добиться этого, можно пользоваться сифоном из тонко вытянутого стеклянного капилляра диаметром около 0,2—0,25 мм. Жидкость, поднимаясь по трубке капилляра, вытекает из нее каплями. Обращаться с ампулами следует очень осторожно, их лучше всего хранить в картонных коробках завернутыми в гофрированный кар-

тон или же переложенными чем-либо мягким.

1.5.3. Растворы химических реактивов

Растворы – это гомогенные (однофазные) системы переменного состава, состоящие из двух или более веществ (компонентов).

По характеру агрегатного состояния растворы могут быть ***газообразными, жидкими и твердыми***. Обычно компонент, который в данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор, считают растворителем, остальные составляющие раствора – растворенными веществами. В случае одинакового агрегатного состояния компонентов растворителем считают тот компонент, который преобладает в растворе.

В зависимости от размеров частиц растворы делятся на ***истинные*** **и** ***коллоидные.*** В истинных растворах (часто называемых просто растворами) растворенное вещество диспергировано до атомного или молекулярного уровня, частицы растворенного вещества не видимы ни визуально, ни под микроскопом, свободно передвигаются в среде растворителя.

Плотность раствора отличается от плотности растворителя. Раствор кипит при более высокой температуре, чем растворитель. Последним свойством пользуются, применяя солевые бани. Температура замерзания раствора, наоборот, ниже, чем у растворителя.

Растворимость для различных веществ колеблется в значительных пределах и зависит от их природы, взаимодействия частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя, а также от внешних условий (давления, температуры и т. д.) Растворимость твердого вещества можно повысить, если раствор нагревать. Однако некоторые соли не подчиняются этому правилу. Растворимость их или понижается с повышением температуры или повышается только до определенной температуры, выше которой растворимость уменьшается.

Скорость растворения твердого вещества зависит от размера его частиц. Чем крупнее куски, тем медленнее идет растворение; наоборот, чем мельче отдельные частицы твердого вещества, тем скорее переходит оно в раствор. Поэтому перед растворением твердого вещества его всегда следует измельчить в ступке и отвешивать для растворения только измельченное вещество. Растворение тонко измельченного вещества значительно легче, но при этом возникают свои трудности. Дело в том, что некоторые порошки при высыпании их в воду не смачиваются и плавают на поверхности воды, образуя тонкую пленку. В подобных случаях порошок вначале обливают небольшим количеством чистого спирта (метилового или этилового), а уже затем приливают воду или высыпают в нее порошок. Явление всплывания порошка при этом не наблюдается. Само собой разумеется, что применять спирт можно лишь в том случае, если он не оказывает хи-

мического действия на вещество или на его раствор. Спирта следует брать очень немного, лишь бы он только смочил порошок.

Иногда при растворении твердых веществ, например, кристаллических, их помещают в колбу. При неправильном введении таких веществ (особенно крупных кусков или кристаллов) случается, что колба разбивается. Чтобы не разбить колбу, поступают так: наклоняют ее под углом не больше 45°(лучше меньше) и опускают твердое вещество, чтобы оно скатывалось по горлу и стенке шара колбы. Удобнее сначала налить в колбу часть рассчитанного количества растворителя, например, воды, а затем вводить твердое вещество, как описано выше, иногда встряхивая колбу. Оставшуюся часть растворителя вводят после того, как будет пересыпано все количество твердого вещества, предназначенного для растворения.

Большие трудности встречаются при растворении смолистых веществ, так как их размельчить в порошок нельзя. Такие вещества полезно разрезать (если это возможно) на небольшие куски и постепенно вводить в растворитель.

Почти все газообразные вещества способны в той или иной мере растворяться в воде или органических растворителях. Некоторые из них, например, NH_3, HCl, жадно поглощаются водой. Другие же газы (кислород, водород и др.) обладают меньшей или незначительной растворимостью в воде, причем она зависит от температуры воды и внешнего дав-

ления, поэтому воду для удаления растворенных в ней газов кипятят.

В химической практике наиболее важны растворы, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии называют просто растворами. Наиболее широко применяемым неорганическим растворителем является вода. Растворы с другими растворителями называются неводными.

При взаимном растворении жидкостей различаются три случая:

– жидкости практически не растворяются одна в другой, например, вода и масло; при смешивании их они всегда отделяются друг от друга;

– жидкости растворяются одна в другой только в определенных количествах. Например, если смешать воду и эфир, то после взбалтывания и отстаивания раствор разделится на два слоя. Верхний слой представляет раствор воды в эфире, нижний – раствор эфира в воде, причем при определенной температуре концентрации обоих насыщенных растворов всегда имеют определенные значения;

– жидкости растворяются одна в другой в неограниченном количестве. Например, вода и спирт растворяются друг в друге в любом количестве, также ведут себя многие кислоты.

При растворении жидкостей, как и при растворении твердых тел, наблюдается или выделение тепла, или его погло-

щение. Это явление используют при изготовлении охлаждающих смесей или для химического нагревания.

Нужно также отметить, что иногда при смешивании жидкостей происходит уменьшение объема; если, например, взять 50 объемов воды и 50 объемов спирта, то получится не 100 объемов смеси, а только 96,3 (так называемое явление контракции).

По свойствам вещества можно разделить на два класса: ***не набухающие*** при растворении и ***набухающие***.

К первому классу относятся преимущественно вещества, имеющие кристаллическое строение, а ко второму – высокомолекулярные вещества, главным образом органические. При растворении последних в органических растворителях первой стадией процесса всегда будет набухание.

По точности выражения концентрации растворы делят на ***приблизительные, точные*** **и** ***эмпирические.***

Концентрации растворов обычно выражают в массовых (весовых) и объемных (для жидкостей) процентах, в молях или грамм-эквивалентах, содержащихся в единице объема раствора, а также титром и моляльностью.

Концентрации приблизительных растворов большей частью выражают в массовых процентах; точных – в молях, в грамм-эквивалентах, содержащихся в 1 л раствора, или титром.

При выражении концентрации в ***массовых процентах*** указывают содержание растворенного вещества (в граммах)

в 100 г раствора (но не в 100 мл раствора!).

Пример. Взят 10%-ный раствор поваренной соли NaCl, это значит, что в 100 г раствора (а не в 100 мл его) содержится 10 г поваренной соли и 90 г воды.

Когда дана концентрация раствора, выраженная в массовых процентах (например, 25%-ный раствор NaCl), и хотят взять столько раствора, чтобы в нем содержалось определенное количество растворенного вещества (например, 5 г NaCl), то нужно брать раствор по массе (т. е. 20 г).

Покажем, что будет, если взять не 20 г раствора, а 20 мл. Плотность 25%-ного раствора NaCl равна 1,203 г/мл. Поэтому взяв 20 мл такого раствора, мы возьмем 20 х 1,203 = 24,06 г его. В этом количестве раствора будет содержаться уже не 5 г NaCl, а 25 х 24,06 /100 = 6,1 г

Если известна плотность раствора, то, как указывалось выше, удобнее брать его по объему, а не по массе. Для нашего случая получаем объем, равный V= 20/1,203 = 16,6 мл

Сказанное относится преимущественно к концентрированным растворам; в случае же разбавленных растворов (меньше 1%) получающаяся ошибка незначительна и ею можно пренебречь.

Концентрация раствора, выраженная в молях, содержащихся в 1 л раствора (но не в 1 л растворителя!) называется ***молярностью***. Раствор, содержащий в 1 л 1 моль растворенного вещества, называется одномолярным или просто молярным. Молем (грамм-молекулой) какого-либо вещества

называют молекулярный вес его, выраженный в граммах; 0,001 моль называют миллимолем, этой величиной пользуются для выражения концентрации при некоторых исследованиях.

Пример. Моль серной кислоты равен 98,08 г, поэтому молярный раствор ее должен содержать это количество в 1 л раствора (но не в 1 л воды).

Если концентрация выражена числом грамм-эквивалентов, содержащихся в 1 л раствора, то такое выражение концентрации называется ***нормальностью***. Раствор, содержащий в 1 л один грамм-эквивалент вещества, называется однонормальным или часто просто нормальным.

Грамм-эквивалентом вещества является такое количество его, выраженное в граммах, которое в данной реакции соединяется, вытесняет или эквивалентно 1,008 г водорода (т. е. 1 г-атом). Грамм-эквивалент одного и того же вещества может иметь различную величину в зависимости от той химической реакции, в которой это вещество участвует.

Грамм-эквивалент Е в реакциях замещения вычисляют путем деления молекулярного веса на основность кислоты или полученной из нее соли, кислотность основания или при окислительно-восстановительных реакциях – на число переходящих электронов n:

$E=M/H$

где: M – молекулярный вес;

H – основность кислоты или кислотность основания

Ввиду того что нормальные растворы для большинства аналитических целей и работ слишком концентрированы, обычно готовят более разбавленные растворы (полунормальные, децинормальные и т. д.). При записях нормальность обозначают русской буквой Н или латинской буквой N, перед буквенным обозначением ставят число, указывающее, какая часть грамм-эквивалента (или сколько грамм-эквивалентов) взята для приготовления 1 л раствора. Так, полунормальный раствор обозначается 0,5 Н, децинормальный 0,1 Н и т. д.

Титром называют содержание вещества в граммах в 1 мл раствора. Выражая концентрацию раствора при помощи титра, указывают число граммов вещества, содержащихся в 1 мл раствора.

Пример. В 1 л раствора содержится 5,843 г серной кислоты; тогда титр раствора будет равен T= 5,843/1000 =0,005843 г/мл

Моляльными называют растворы, приготовляемые растворением одного (или части) моля вещества в 1 кг растворителя. Например, для приготовления одномоляльного раствора NaCl растворяют 58,457 г этой соли в 1 кг воды, приведя массу воды в данных условиях к объему. Следует помнить, что при приготовлении моляльных растворов расчет ведут именно на 1 кг растворителя, а не раствора, как в случае молярных или нормальных растворов.

Объемные проценты для выражения концентрации при-

меняют только при смешивании взаимно растворяющихся жидкостей.

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию в нормальную, и наоборот. Если эквивалентная масса вещества равна мольной массе (например, для HCl, KCl, KOH), то нормальная концентрация равна молярной концентрации. Так, 1 Н раствор соляной кислоты будет одновременно 1 М раствором. Однако для большинства соединений эквивалентная масса не равна мольной и, следовательно, нормальная концентрация растворов этих веществ не равна молярной концентрации.

Для пересчета из одной концентрации в другую можно использовать формулы:

$M = (H \cdot Э) / m$

$H = (M \cdot m) / Э$

Пример. Вычислить нормальную концентрацию 1 М раствора серной кислоты: $H = (1 \cdot 98) / 49 = 2$ Н

Пример. Вычислить молярную концентрацию 0,5 н. Na_2CO_3:

$M = (0{,}5 \cdot 53) / 106 = 0{,}25$ М.

1.5.4. Способы приготовления растворов реактивов

По способу приготовления различают ***первичные*** и ***вторичные*** стандартные растворы.

*По **точной навеске*** готовят первичные стандартные растворы, растворы стандартных установочных веществ, кото-

рые должны удовлетворять следующим требованиям:

– состав их должен строго соответствовать химической формуле;

– вещества должны быть устойчивыми при хранении в растворе и в сухом виде (не окисляться, не поглощать диоксид углерода, воду, не терять кристаллизационную воду);

– величина молярной массы эквивалента должна быть по возможности наибольшей для уменьшения погрешности взвешивания и титрования.

При приготовлении растворов по точной навеске задаются концентрацией раствора и его объемом.

Основные этапы работы:

– рассчитывают необходимую навеску для взвешивания с точностью до 0,0001 г;

– взвешивают точную навеску на аналитических весах;

– взвешенную навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью, равной объёму раствора, растворяют вещество, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают;

– если взятая навеска отличается от теоретически рассчитанной, то концентрацию раствора пересчитывают.

По ***приблизительной навеске*** готовят растворы нестандартных веществ или растворы приблизительной концентрации. Этапы работы такие же, как и при приготовлении растворов по точной навеске, но навеску рассчитывают с точностью не более, чем до 0,01 г и берут ее на технических весах.

Точную концентрацию такого раствора устанавливают титрованием (часто растворами первичных стандартов) и рассчитывают по закону эквивалентов:

$C_{экв\ 1} \cdot V_1 = C_{экв\ 2} \cdot V_2$

Приготовленные таким образом растворы с точно установленной концентрацией называются вторичными стандартами или титрованными.

Установка титра – одна из важных операций лабораторной техники. От правильности приготовления титрованного раствора зависит и результат анализа. Так как каждый анализ почти всегда сопровождается титрованием, каждый работник лаборатории должен хорошо освоить технику проведения этой операции. Нужно помнить несколько правил, относящихся к титрованным растворам:

– титрованные растворы должны быть по возможности свежими. Длительное хранение их не должно допускаться. Для каждого раствора есть свой предельный срок хранения;

– титрованные растворы при стоянии изменяют свой титр, поэтому их следует иногда проверять. Если же делают особенно ответственный анализ, проверка титра раствора обязательна;

– при приготовлении растворов марганцовокислого калия титр их следует устанавливать не ранее чем через 3—4 дня после приготовления. То же относится ко всём другим растворам, способным изменяться со временем или при соприкосновении с воздухом, стеклом и пр.;

– титрованные растворы щелочей лучше хранить в бутылях, покрытых внутри парафином, а также защищать их от действия двуокиси углерода воздуха (хлоркальциевая трубка с натронной известью или аскаритом);

– все бутыли с титрованными растворами должны иметь четкую надпись с указанием вещества, нормальности, поправки, времени изготовления раствора и даты проверки титра;

– при титровании кислых или щелочных растворов полезно применять так называемый раствор-свидетель.

Во время титрования колбу нужно держать левой рукой, а правой рукой управлять краном бюретки, давая стекать жидкости равномерно. При титровании очень большое значение имеет скорость, поэтому при повторном титровании одного и того же раствора надо сделать так, чтобы скорость добавления раствора из бюретки была по возможности одинаковой, т. е. в одно и то же время вытекало бы определенное количество жидкости. Для перемешивания титруемого раствора очень удобно применять магнитные мешалки. В этом случае титрование можно вести как в обычной конической колбе, так и в специальных, приспособленных для титрования темноокрашенных жидкостей.

Из ***фиксанала*** (норма-дозы, стандарт-титра) готовят первичные стандартные растворы точной концентрации. Фиксанал – это заранее приготовленные и запаянные в стеклянных ампулах точно отвешенные количества реактива, необходи-

мые для приготовления 1 л 0,1 н. или 0,01 н. раствора.

Фиксаналы продаются в коробках, содержащих 10 ампул. На каждой ампуле имеется надпись, указывающая, какое вещество или раствор находится в ампуле, и количество вещества (0,1 или 0,01 г-экв).

Содержимое фиксанала количественно переносят в мерную колбу, доводят уровень раствора до метки, раствор перемешивают. Концентрация раствора должна быть задана, а вместимость мерной колбы рассчитывают, используя формулу:

$$C_{экв.\ (X)} = n_{экв.\ (x)} / V_{мерн.\ колбы}$$

$$V_{мерн.\ колбы} = n_{экв.\ (x)} / C_{экв.\ (X)}$$

Для приготовления точного раствора вначале теплой водой смывают надпись на ампуле и хорошо обтирают ее. В мерную колбу емкостью 1 л вставляют специальную воронку с вложенным в нее стеклянным бойком (обычно прилагается к каждой коробке фиксанала), острый конец которого должен быть обращен вверх. Если специальной воронки нет, можно пользоваться обычной химической воронкой, вставив в нее стеклянный боек. Когда боек будет правильно уложен в воронке, ампуле с фиксаналом дают свободно падать так, чтобы тонкое дно ампулы разбилось при ударе об острый конец бойка. После этого пробивают боковое углубление ампулы и дают содержимому вытечь. Затем, не изменяя положения ампулы, ее тщательно промывают дистиллированной водой из промывалки. Для промывки рекомендуется

употребить не менее чем шестикратное (по емкости ампулы) количество воды.

Промыв ампулу, ее удаляют, а раствор доливают, дистиллированной водой до метки, закрывают колбу пробкой и встряхивают.

Кроме жидких фиксаналов, имеются и сухие. При приготовлении из них растворов ампулу вскрывают так же, как описано выше. Нужно лишь заботиться о том, чтобы воронка была совершенно сухая. Когда ампула будет разбита, все содержимое ее осторожным встряхиванием высыпают в колбу, ампулу промывают дистиллированной водой.

Выпускаются следующие фиксаналы: H_2SO_4; HCl; NaOH, KOH; Na_2CO_3; $NaHCO_3$; NaCl; KCl; $Na_2C_2O_4$; $H_2C_2O_4$; $K_2Cr_2O_7$; K_2CrO_4; $Na_2S_2O_3$; $KMnO_4$; $AgNO_3$; NH_4SCN; KSCN; $K_2C_2O_4$; NaSCN; $(NH_4)_2C_20_4$; I_2; $Na_2B_4O_7$; $BaCl_2$.

Фиксаналы рекомендуется применять во всех случаях, когда требуется быстро приготовить точный раствор. Щелочные фиксаналы пригодны только в течение определенного срока. Очень старые (2—3-летней давности) щелочные фиксаналы могут оказаться уже неточными в результате загрязнения продуктами выщелачивания стекла. Остальные препараты, в особенности сухие, могут храниться неопределенно долгий срок.

Разбавлением концентрированных растворов готовят растворы многих веществ. В этом случае должны быть заданы объем разбавленного раствора, его концентрация

и концентрация концентрированного раствора. Рассчитывают необходимый для разбавления объем концентрированного раствора, затем измеряют рассчитанный объем, переносят в мерную колбу или в мерный стакан, доводят уровень жидкости до метки дистиллированной водой и перемешивают. Если исходный раствор имел точную концентрацию и при его разбавлении использовали точную мерную посуду, то получают раствор точной концентрации. В противном случае получают раствор приблизительной концентрации, все расчеты ведут с точностью не более чем до 0,01, точную концентрацию устанавливают титрованием.

Подведем итог сказанному о приготовлении растворов:

– все водные растворы следует готовить только на дистиллированной воде;

– при приготовлении водных растворов солей заданной концентрации нужно учитывать также кристаллизационную воду;

– приготовляя точные растворы, нельзя наливать в мерную колбу сразу все нужное количество воды;

– мерные колбы калиброваны на определенный объем лишь при температуре, указанной на колбе, поэтому точный объем жидкости можно получить только при стандартной температуре;

– необходимо наклеивать этикетки (или делать надпись специальным карандашом) на сосудах с растворами;

– все растворы следует готовить только в хорошо вымытой

посуде. Нельзя путать пробки от посуды, содержащей растворы разных веществ;

– растворы, которые могут портиться от действия света, такие, как марганцовокислый калий, азотнокислое серебро и др., нужно хранить только в темных склянках. Для некоторых веществ можно употреблять желтые склянки, для других же сосуды необходимо оклеивать черной бумагой, но не покрывать стекло черным лаком: лаковая пленка всегда немного пропускает свет. Если черной бумаги нет, бутыль или другой сосуд следует оклеить плотной бумагой и бумагу покрыть черным лаком;

– растворы щелочей нужно хранить так, чтобы на них не действовала двуокись углерода. Для этого в пробку вставляют хлоркальциевую трубку, наполненную натронной известью или другим твердым поглотителем двуокиси углерода;

– растворы щелочей следует готовить вначале очень концентрированными, а затем разбавлять их до нужной концентрации только после отстаивания и фильтрования;

– все растворы нужно проверять. Точные растворы – путем установки титра, приблизительные – по плотности или иным путем;

– растворы, за исключением точных, после приготовления следует обязательно профильтровывать. Это относится одинаково и к водным растворам, и к растворам в органических жидкостях;

– при приготовлении растворов в органических жидко-

стях надо применять только чистые растворители и, когда нужно, – безводные. Если растворитель чем-либо загрязнен, его следует перегнать или очистить от примесей каким-либо другим способом.

1.5.5. Требования при обращении с реактивами, являющимися прекурсорами

Прекурсоры – вещества, используемые при изготовлении наркотических и психотропных средств. В испытательных лабораториях они используются для приготовления растворов реактивов, проведения химических анализов. В силу потенциальной опасности прекурсоров законодатель предусмотрел особые правила хранения и использования данных веществ.

Статьей 30 Федерального закона «О наркотических средствах и психотропных веществах» регламентирован контроль за оборотом прекурсоров, внесенных в Список №4 перечня наркотических средств и психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №681.

Согласно требованиям Постановления Правительства Российской Федерации №681 от 30.06.1998 г. «Об утверждении перечня средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации» кон-

троль распространяется на все средства и вещества, указанные в настоящем перечне, какими бы фирменными названиями (синонимами) они не обозначались, вне зависимости от их количества и наличия нейтральных компонентов.

В указанный перечень списка №4 входят такие прекурсоры, как:

– серная кислота;
– соляная кислота;
– уксусная кислота;
– перманганат калия;
– ацетон;
– толуол.

Согласно ч. 2 ст. 30 Федерального законодательства «О наркотических средствах и психотропных веществах» юридические лица могут приобретать и использовать в собственном производстве прекурсоры, внесенные в Список №4, в количествах, которые не превышают производственные нужды.

Кроме того, действующим законодательством определен строгий контроль при осуществлении юридическими лицами деятельности, связанной с оборотом прекурсоров, внесенных в Список №4. Согласно требованиям ч. 4 ст. 30 Федерального закона «О наркотических средствах и психотропных веществах» любые операции, при которых изменяется количество прекурсоров, подлежат регистрации в специальных журналах лицами, на которых эта обязанность возложе-

на приказом руководителя юридического лица.

К мерам контроля за оборотом прекурсоров, внесенных в Таблицу III Списка IV, относятся:

– установление требований отчетности о деятельности, связанной с оборотом прекурсоров;

– лицензирование внешнеторговых операций с прекурсорами;

– установление требований по обеспечению безопасности деятельности, связанной с оборотом прекурсоров, и исключению доступа к ним посторонних лиц;

– регистрация в специальных журналах любых операций с прекурсорами.

Перевозка приобретенных прекурсоров может осуществляться самовывозом при условии обеспечения их сохранности в пути следования.

Запас прекурсоров должен храниться на охраняемой территории, в месте, недоступном для посторонних лиц.

При хранении агрессивных и легковоспламеняющихся прекурсоров (ацетон, диэтиловый эфир, соляная кислота, серная кислота, толуол) должны учитываться их физико-химические свойства. Концентрированные кислоты вызывают обезвоживание кожи и других тканей, локальный химический ожог. Сильное раздражающее действие на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз оказывают дымящие кислоты (концентрированная соляная кислота). Концентрированные кислоты опасны еще и тем, что могут выделять ед-

кие пары, от концентрированной серной кислоты воздух загрязняется оксидами серы. Бутыли, баллоны и другие крупные емкости с прекурсорами должны храниться на полках стеллажей в один ряд по высоте, запрещается их хранение в несколько рядов по высоте.

Легковоспламеняющиеся прекурсоры (ацетон, диэтиловый эфир, толуол) хранят в плотно укупоренной, прочной стеклянной таре. Сосуды с легковоспламеняющимися прекурсорами размещаются в переносном металлическом ящике с верхним расположением крышки. Ящик должен иметь по бокам металлические ручки.

Не допускается совместное хранение легковоспламеняющихся прекурсоров с минеральными кислотами (особенно серной и азотной кислотами), горючими веществами (растительными маслами, серой,), а также с неорганическими солями, дающими с органическими веществами взрывоопасные смеси (калия хлорат, калия перманганат, калия хромат и т. д.).

При обращении с запасами прекурсоров (фасовка, переноска, погрузка и т. д.) необходимо соблюдать осторожность, а также постоянно наблюдать за состоянием тары, ее герметичностью и исправностью. При обнаружении дефектов и неисправностей тары немедленно должны приниматься меры к их устранению или содержащиеся в ней вещества перекладывают в другую, исправную тару. Пролитая на пол жидкость должна быть немедленно убрана.

Отдельные легковоспламеняющиеся прекурсоры (диэтиловый эфир и др.) обладают свойствами образовывать при хранении статическое электричество, искра которого может вызвать воспламенение жидкости, поэтому фасовку таких жидкостей следует производить на открытом воздухе или в помещениях, оборудованных средствами пожарной защиты. Диэтиловый эфир хранят в фабричной упаковке, в темном прохладном месте, вдали от огня и нагревательных приборов. При работе с этиловым эфиром не допускается встряхивание, удары, трение и т. д. Диэтиловый эфир не должен храниться более одного года с момента выпуска.

Калия перманганат взрывоопасен при взаимодействии с пылью, серой, органическими маслами, эфирами, спиртом, глицерином, органическими кислотами и другими органическими веществами. Хранить его следует в специальной фабричной упаковке или в стеклянной емкости с притертой пробкой, отдельно от указанных выше средств. Не допускается совместное хранение с легковоспламеняющимися и горючими веществами.

При хранении серной кислоты должны быть приняты меры к недопущению соприкосновения кислоты с древесиной, соломой и прочими веществами органического происхождения.

Емкости с прекурсорами при хранении необходимо плотно закрывать во избежание попадания паров этих веществ в воздух.

Хранить концентрированные кислоты в тонкостенной стеклянной посуде запрещается. Хранить прекурсоры и их растворы в таре без этикеток или с надписями на таре, сделанными карандашом по стеклу, запрещается. Если этикетка утеряна, а идентифицировать содержимое не представляется возможным, оно подлежит уничтожению.

Концентрированные кислоты должны поступать в лабораторию в таре емкостью не более 1 л. Допускается переноска кислот одним человеком в стеклянной посуде емкостью не более 1 л, в специально приспособленной транспортировочной таре с ручками. Необходимо быть предельно внимательными при транспортировке сосудов с кислотами. Склянку с кислотой нельзя прижимать к груди, т.к. возможно расплескивание и ожоги. Прекурсоры – легковоспламеняющиеся жидкости, должны доставляться в лабораторию в закрытой посуде, емкостью не более 1 л, помещенной в тару с ручками.

Расходное количество прекурсоров на рабочий день рассчитывает руководителем лаборатории, исходя из требований ГОСТ, ТУ, приказов и других нормативных документов, определяющих порядок проведения химического анализа. Лаборант осуществляет подготовку реактивов, отмеряя необходимое количество мерной стеклянной посудой (цилиндром, пипеткой, мерной колбой). Набирать кислоты в пипетки ртом запрещается, для этой цели следует применять резиновую грушу или другие приспособления для от-

бора проб. Разливать концентрированную серную и соляную кислоты можно только при включенной вентиляции в вытяжном шкафу или на открытом воздухе, с обязательным использованием воронки, в халате, защитных очках, резиновых перчатках. Твердые сыпучие прекурсоры (перманганат калия) разрешается брать из склянок только с помощью совочков, ложечек, шпателей, пробирок.

В случае пролива водных растворов кислот место пролива засыпается сухим песком, который перемещается от краев пролива к середине, собирается в полиэтиленовый мешочек, завязывается плотно и выносится с твердыми отходами из кабинета в специально отведенное для этого место. Место пролива обрабатывается нейтрализующим раствором, а затем промывается водой.

Отработанные водные растворы кислот собирают, независимо от их происхождения, в закрывающийся стеклянный сосуд. После того как он наполнится на 4/5, проверяют pH и нейтрализуют жидкость до pH = 7 – 7,5 твердыми карбонатами или гидроксидами натрия или калия. Жидкость выливают в канализацию с одновременной подачей свежей воды.

Работы с легковоспламеняющимися прекурсорами проводятся в вытяжном шкафу при работающей вентиляции, не зажженных спиртовках и выключенных электронагревательных приборах. Включение последних может производиться лишь для выполнения необходимых технологических операций в соответствии с разработанной и утвержденной

инструкцией. Легковоспламеняющиеся прекурсоры могут находиться на рабочем месте лишь в количествах, необходимых для данной работы. Необходимо строго следить за тем, чтобы емкости с легковоспламеняющимися прекурсорами не оказались рядом с нагретыми предметами и не освещались прямыми солнечными лучами, т.к. внутри герметично закрытой емкости создается давление, что может вызвать разрушение стеклянной бутыли.

При случайных проливах легковоспламеняющихся прекурсоров немедленно выключаются все источники открытого огня, электронагревательные приборы, помещение обесточивается выключением общего рубильника. Место пролива жидкости засыпается песком, загрязненный песок собирается деревянной лопаткой или совком. Жидкость, засыпанную сухим песком, переместить совком или с помощью дощечек в закрывающуюся тару и обезвреживать в тот же день. Работу в лаборатории можно возобновить только после полного исчезновения запаха разлитой жидкости.

В случае попадания кислоты на кожу пораженное место следует немедленно промыть в течение 10 – 15 минут быстротекущей струей воды, а затем нейтрализовать 2 – 5% раствором карбоната натрия, так как загрязнение кожных покровов может привести к их поражению и проникновению вредных веществ. Спецодежду, загрязненную прекурсорами, необходимо немедленно заменить во избежание возможного воспламенения.

По окончании проведения испытаний с использованием прекурсоров лаборант обязан:

– проверить приборы и аппараты, все ли склянки и посуда с растворами прекурсоров закрыты пробками и поставлены на отведенные места;

– удалить из лаборатории легковоспламеняющиеся прекурсоры;

– передать руководителю Книгу учета расхода прекурсоров;

– сообщить о наличии и количестве остатков прекурсоров, не использованных в течение рабочего дня и поместить их в металлический шкаф или сейф.

1.6. Общие требования безопасности при работе в испытательной лаборатории

1.6.1. Рабочее место лаборанта испытательной лаборатории

На лаборанта испытательной лаборатории могут воздействовать следующие опасные и вредные производственные факторы: пониженная температура воздуха рабочей зоны; повышенная или пониженная влажность возуха; повышенная подвижность воздуха; повышенный уровень запыленности воздуха рабочей зоны; повышенное напряжение в электрической цепи; химические факторы.

Очень важно рационализировать свое рабочее место. Нередко небольшие количества жидкости содержатся в больших бутылях, что не только вызывает загромождение рабочего стола, но и создает неудобства в работе. Из большой бутыли выливать жидкость значительно труднее, чем из малой, и гораздо легче разлить, поэтому небольшие количества жидкости нужно хранить в небольших сосудах. Далее, у многих, особенно начинающих химиков, бывает стремление собрать у себя максимальное количество химической посуды, что неизбежно приводит к ее бою. Около себя нужно иметь только самое необходимое, не создавая лишних за-

пасов.

Нужно приучить себя к аккуратному обращению с химической посудой. Грязную химическую посуду следует мыть тотчас же после окончания работы, а не оставлять до того момента, когда она снова будет необходима.

В лабораторной практике чрезвычайно важным условием является чистота. Случается, что неряшливость работающего портит опыт или анализ потому, что грязь со стола попадает в посуду, применяемую в работе. Поэтому нужно быть требовательным к себе и к окружающим, следя, чтобы в лаборатории было чисто.

Нужно заботиться также о чистоте склянок с реактивами, на наружных стенках которых оседают соли аммония, всегда присутствующие в воздухе лабораторных помещений. Склянки, особенно их горла, следует обтирать чистой влажной тряпкой. Рекомендуется горла закрывать сверху стеклянными колпачками или стаканчиками (без носика) так, чтобы края их опирались на склянку. Такая предосторожность предупреждает оседание аммонийных солей (преимущественно углекислого аммония) на горле и предохраняет от попадания их в раствор при выливании его из склянки.

Все химические стаканы, колбы, чашки и т. п. при работе должны быть прикрыты часовым стеклом или чистой бумагой, чтобы предотвратить попадание в них пыли или загрязнений.

Необходимо следить, чтобы лаборатория всегда была

в порядке. Уходя из лаборатории, надо убедиться, что:

– все газовые, водопроводные краны закрыты;

– все моторы и электронагревательные приборы выключены;

– дверцы вытяжных шкафов опущены;

– стол чист и убран;

– все дорогие приборы и аппараты закрыты или спрятаны;

– никаких огнеопасных веществ на столах нет.

Надо проверить, на месте ли противопожарные средства, выключить свет и тогда только оставить лабораторию.

Каждый работник лаборатории должен иметь халат, он предохраняет от порчи и загрязнения одежду. Там, где работа связана с возможностью загрязнения, лучше иметь темные халаты, а где работа чистая, например, в аналитических лабораториях, рекомендуется иметь белые халаты. Имеет значение сорт ткани, применяемой для пошива халатов. Наиболее желательны халаты из сатина и молескина. Каждый работающий должен иметь два полотенца: одно, предназначенное для постоянного пользования и находящееся всегда под рукой, другое – исключительно для чистых работ, например, для вытирания бюксов перед взвешиванием, вымытых пипеток, колб и т. п.

При проведении некоторых работ в лабораториях применяют фартуки или передники из поливинилхлорида или полиэтилена. Из этих же материалов делают косынки, очень удобные при работе, например, с твердыми щелочами, пы-

лящими реактивами или материалами.

Нужно иметь также резиновые перчатки для работы с веществами, которые могут вредно действовать на кожу. Наготове должны быть предохранительные очки и противогазы.

Если лабораторные столы покрыты линолеумом, необходимо следить, чтобы на него не попадали ни кислоты, ни щелочи, так как, они разрушают его. Под склянки с едкими веществами (концентрированные кислоты и особенно щелочи) кладут оконное или зеркальное стекло.

Не рекомендуется покрывать столы кафельными плитами, так как посуда на них легко бьется. Очень рискованно также ставить на них нагретую посуду. Хорошим инертным покрытием для лабораторных столов являются листы из пластиков и асбовиниловые плиты. Пластины из фторопласта наиболее устойчивы к действию кислот и щелочей, но могут набухать или растворяться (кроме фторопласта-4) при действии некоторых органических растворителей. Недостатком таких покрытий, также, как и покрытий из линолеума, является их малая термостойкость. Они выдерживают нагревание до 200±50° С.

Ящики лабораторного стола следует распределить так, чтобы в одних лежали металлические, а в других – стеклянные предметы.

Один из маленьких ящиков следует приспособить под пробки, другой – под термометры и ареометры, причем, на дно такого ящика нужно положить вату или другой мяг-

кий материал. На дно всех ящиков следует класть чистую белую бумагу, меняя ее по мере загрязнения.

Часто употребляемые предметы или инструменты должны находиться ближе к рабочему месту, редко употребляемые – дальше от него.

К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы понятны и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует немедленно обратиться к руководителю. Перед выполнением незнакомых операций, а также перед работой с новыми веществами, каждый начинающий работник должен получить подробный индивидуальный инструктаж.

Каждый работник должен иметь в индивидуальном пользовании защитные приспособления – очки или маску для защиты глаз и лица, респираторы для работы с пылящими веществами, заранее подогнанный противогаз, резиновые перчатки, а также спецодежду – халат, а в некоторых случаях, головной убор и прорезиненный фартук. Весьма желательно постоянное ношение защитных очков в рабочих помещениях.

При проведении любых операций, связанных хотя бы с малейшей опасностью повреждения или засорения глаз, работать без очков или маски категорически запрещается.

Необходимо учитывать высокую сорбционную способность текстильных материалов по отношению к ядовитым веществам и газам. Выделяясь из пор загрязненной одежды

в течение длительного времени, яды могут оказывать вредное действие на организм, поэтому спецодежду следует регулярно отдавать в стирку. В случае попадания каких-либо химических веществ на одежду, ее необходимо немедленно очистить, а если это невозможно – заменить. Нельзя хранить вместе рабочие халаты и личную одежду.

Аналитические работы, результат которых невозможно предсказать заранее, не следует проводить сразу с большими количествами веществ. Однако, даже если пробные опыты с малыми количествами реактивов проходят гладко, при переходе к крупным наработкам следует соблюдать осторожность. Так, например, если выделение тепла или вспенивание массы в небольших объемах не вызывает осложнений, то при значительных загрузках они могут явиться причиной аварии.

Любые работы в испытательной лаборатории надо выполнять точно, аккуратно, не допуская поспешности и беспорядочности. Все необходимые расчеты следует делать заранее и только в рабочих журналах. Производить записи и расчеты на черновиках или случайных бумажках не разрешается.

На рабочем месте могут находиться только необходимые в данный момент приборы и оборудование. Все, что могло бы помешать своевременной ликвидации последствий возможной аварии, должно быть убрано.

Все сотрудники лаборатории обязаны владеть приемами оказания первой (доврачебной) помощи при несчастных

случаях – уметь накладывать повязки для остановки кровотечения, проводить искусственное дыхание, непрямой массаж серди, и т. д. В каждом рабочем помещении, на видном месте, должна находиться полностью укомплектованная аптечка первой помощи. Состав аптечки зависит от характера работ, выполняемых в лаборатории, и должен быть согласован с врачом. По мере расходования медикаментов аптечку необходимо немедленно пополнять.

В лабораторных помещениях запрещается:

– работать при неисправной вентиляции;

– производить какие-либо работы, не связанные непосредственно с выполнением порученных заданий;

– курить, принимать пищу;

– работать без спецодежды;

– шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения;

– хранить личную одежду;

– работать в лаборатории одному;

– оставлять без присмотра работающие установки, нестационарные нагревательные приборы, открытое пламя.

Если нужно ненадолго отлучиться от работающей установки, следует обязательно поручить присмотр за ней достаточно квалифицированному сотруднику, при этом надо ввести его в курс дела и самым подробным образом проинструктировать. Нельзя поручать установку другим лицам, если она еще не вышла на рабочий режим, работает нестабильно,

имеет какие-либо отклонения от нормы. Работник должен извещать своего непосредственного руководителя о любой ситуации, угрожающей жизни и здоровью людей, о каждом несчастном случае, происшедшем в лаборатории, об ухудшении состояния своего здоровья, в том числе о проявлении признаков острого заболевания.

1.6.2. Безопасность при работе с кислотами и щелочами

Работа с кислотами и щелочами различной концентрации требует осторожности и максимального внимания, особенно при нагревании. Попадая на кожу или глаза, эти вещества способны вызывать серьезные поражения.

Ожоги концентрированными кислотами очень болезненны, сопровождаются трудно заживающими ранами и оставляют рубцы. Разрушению также могут подвергнуться одежда и обувь.

При работе следует выполнять следующие правила:

– приготовление растворов из твердых щелочей концентрированных кислот разрешается только в фарфоровой посуде, которую следует наполовину заполнить холодной водой, а затем, небольшими порциями, при постоянном перемешивании, добавлять вещество;

– смешивая серную кислоту с водой, приливайте кислоту к воде небольшими порциями, азотную кислоту смешивайте с серной, приливая азотную к серной кислоте. Пробирку

с приготовляемой смесью охлаждайте, погружая в холодную воду;

– перемешивая содержимое пробирки, содержащей кислоту, не закрывайте ее отверстие пальцем руки, а используйте для этого пробку или перемешайте, слегка постукивая пальцем по нижней части пробки;

– работу с большим количеством кислот и щелочей производите в защитных очках и перчатках. С летучими веществами работайте под вытяжкой. Переливайте жидкости, пользуясь воронкой, работайте вдвоем;

– пользуясь кристаллическими щелочами, остерегайтесь попадания даже пылевидных частиц, образующихся при встряхивании, на руки и одежду. Не берите гранулы руками, используйте для этого штапель или пинцет. При необходимости размельчения щелочей, натронной извести или других веществ работайте под вытяжкой или в хорошо проветриваемом помещении;

– при переливании реактивов не наклоняйтесь над сосудами во избежание попадания капель жидкостей на кожу, глаза или одежду;

– не храните растворы концентрированных щелочей в тонкостенной посуде долгое время (не более 3 суток), так как в результате взаимодействия прочность посуды снижается;

– кислоты и щелочи не затягивайте ртом в пипетку, используйте «грушу»;

– имейте наготове в лаборатории достаточные количество растворов для нейтрализации пролитых или попавших на работников кислот и щелочей (растворы соды, аммиака, уксусной и борной кислот);

– пролитые кислоты или щелочи засыпайте песком, а затем убирайте совком со щеткой. Остатки реактива нейтрализуйте раствором соды, если пролита кислота, или раствором уксусной кислоты, если пролита щелочь;

– при ожогах крепкими щелочами промойте пораженный участок водой и положите компресс из ваты, смоченной 1% раствором уксусной кислоты. При ожогах концентрированными кислотами промойте пораженный участок большим количеством воды, а затем 1% раствором гидрокарбоната натрия, положите марлевый или ватный тампон, смоченный этим нейтрализующим средством. Если кислота или щелочь попали в глаза, промойте их водой, используя специальное приспособление, а затем 2% раствором гидрокарбоната натрия для нейтрализации кислоты или 2% раствором борной кислоты для нейтрализации щелочи. Для промывания используйте специальные глазные ванночки;

– при отравлении щелочами (гидроксидом натрия, нашатырным спиртом, поташем) выпейте молоко или 2% раствор уксусной, лимонной кислот или сок лимона). Не применяйте рвотных средств.

1.6.3. Требования электробезопасности в испыта-

тельной

лаборатории

Насыщенность современных лабораторий электрооборудованием чрезвычайно высока. Прежде всего, следует отметить используемые, в качестве основных источников тепла, различные электронагревательные приборы мощностью от нескольких ватт до десятков киловатт, в том числе, электроплитки, сушильные шкафы и термостаты, электропечи, приборы для выпаривания, перегонки и высушивания с электроподогревом и т. д. Разнообразны применяемые в лабораториях электродвигатели как малой мощности, например для лабораторных мешалок, так и мощные – для механических вакуумных насосов (до 1,1 кВт), центрифуг (до 2,0 кВт) и ультрацентрифуг (до 7,5 кВт), компрессоров. Во многих лабораториях широко используются источники электрического тока, в том числе, гальванические элементы и батареи, аккумуляторы, преобразователи тока, блоки питания. Потребляют электроэнергию также различные источники света, многочисленные приборы для оптического, спектрального, рентгеноструктурного, хроматографического и других видов анализа, приборы и машины для механических испытаний.

Нарушение правил электробезопасности при использовании технологического оборудования и электроустановок, непосредственное соприкосновение с токоведущими частями установок, находящихся под напряжением, создает опас-

ность поражения электрическим током. Недооценка опасности приводит к пренебрежительному отношению к правилам техники безопасности, а нередко и к преднамеренному их нарушению. Это недопустимо, так как химические лаборатории по степени опасности поражения людей электрическим током относятся к помещениям с повышенной опасностью, а нередко – к особо опасным помещениям. Особая опасность обусловлена возможностью воздействия на электрооборудование химически активной среды.

В химически опасных условиях эксплуатации находится аппаратура, работающая внутри вытяжных шкафов: сушильные шкафы, электроплитки, лабораторные автотрансформаторы, электромоторы. В ходе реакций или через неплотности в укупорке в объем вытяжного шкафа могут выделяться чрезвычайно вредные для электрооборудования кислые газы и пары – оксиды азота, галогеноводороды, оксид серы, а из хромовой смеси – летучий оксид хрома. К быстрому выходу из строя электрических приборов приводят брызги электролитов, органических растворителей, агрессивных жидкостей, а также, водяные пары, в больших количествах образующиеся, например, при использовании кипящих водяных бань.

Опасность поражения людей электрическим током при работе в вытяжных шкафах повышается в связи с возможностью одновременного прикосновения к металлическим корпусам электрооборудования и заземленным водопроводным

и газовым коммуникациям.

Доля электротравм в числе прочих причин, вызвавших временную потерю трудоспособности, в разных лабораториях различна, в среднем они занимают третье место после химических ожогов и порезов стеклом. Нельзя не считаться также с высокой вероятностью смертельного исхода при действии электрического тока на организм человека.

Необходимый уровень электробезопасности может быть достигнут только при проведении комплекса взаимосвязанных мероприятий, направленных не только на совершенствование защитных средств и повышение надежности электрооборудования, но также на обучение работников правилам безопасной работы с электрическими приборами и повышение квалификации обслуживающего персонала.

Поражение людей электрическим током происходит при совпадении следующих обстоятельств:

– отсутствие или нарушение заземления прибора;

– появление на корпусе прибора электрического напряжения вследствие замыкания на корпус или пробоя на корпус;

– одновременное прикосновение к корпусу поврежденного прибора или к токоведущим частям с нарушенной изоляцией и к заземленному оборудованию (другой электроприбор с исправным заземлением, водопроводные или газовые трубы, отопительные батареи) либо ситуация, когда человек прикасается к поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

Основными мерами предотвращения поражений электрическим током в лабораториях являются защита от прикосновения к находящимся под напряжением частям электрооборудования и применение защитного заземления. Прочие меры защиты – защитное отключение, применение малых напряжений – имеют ограниченное применение. Поскольку в условиях лабораторий опасно воздействие на человека любого ощутимого тока, защите от случайного прикосновения подлежат все токоведущие части, независимо от напряжения.

Для защиты от поражения электрическим током при работе с электрооборудованием, находящимся под напряжением, необходимо использовать общие и индивидуальные электрозащитные средства. К общим средствам защиты относятся: защитные ограждения; заземление, зануление и отключение корпусов электрооборудования, которые могут оказаться под напряжением; применение малого безопасного напряжения 12—36 В; предупредительные плакаты, вывешиваемые у опасных мест; автоматические воздушные выключатели.

Ограждению подлежат все токоведущие неизолированные части электрических устройств (провода, шины, контакты рубильников и предохранителей и т. п.).

Защитное заземление применяют для того, чтобы, в случае возникновения напряжения на корпусе электроустановки с защитным заземлением большая часть электри-

ческого тока прошла бы по параллельной цепи, а не через тело человека. Ток, проходящий через тело человека, не представит большой опасности, так как сопротивление тела человека значительно больше (1000 Ом), чем сопротивление заземления (4 Ом). Обычно применяют искусственные заземлители: специально забиваемые в землю металлические стержни, трубы диаметром 25—50 мм и длиной 2—3 м, металлические полосы размером 40х4 мм, горизонтально прокладываемые в земле. В качестве заземляющих проводников целесообразно использовать металлические конструкции зданий, металлические трубопроводы водопровода, имеющие соединение с землей. Широкое использование естественных заземлителей сокращает расходы и продолжительность работ по устройству заземлений. Заземлитель окрашивают в черный цвет. В электроустановках напряжением до 1000 В сопротивление заземляющего устройства должно быть не более 4 Ом.

Зануление предназначено для снижения напряжения или полного отключения электроустановок, металлические корпуса которых оказались под напряжением. Этот вид защиты представляет собой соединение металлических частей установки, не находящихся под напряжением, с заземленным в трансформаторном пункте нулевым проводом. В случае появления напряжения на корпусе установки происходит короткое замыкание в сети и сгорают предохранители, что приводит к отключению напряжения от электроустановки.

Использование земли в качестве рабочего или нулевого провода запрещается. Открыто проложенные заземляющие проводники должны иметь отличительную окраску в соответствии с нормативными требованиями.

Инструментальная проверка состояния защитного заземления (зануления) оборудования и его частей проводится после монтажа или ремонта, а также в процессе эксплуатации не реже одного раза в год.

Защитное автоматическое отключение служит средством защиты от электротравматизма при однофазном замыкании на землю. Оно обычно применяется в случаях, когда электробезопасность не может быть обеспечена путем устройства заземления, в условиях подвижного характера работ. Защитное отключение осуществляется с помощью аппарата, встроенного в распределительное или пусковое устройство.

К общим средствам защиты также относят предупредительные плакаты, которые в зависимости от назначения подразделяются на предостерегающие, запрещающие и напоминающие.

Индивидуальные защитные средства подразделяются на основные и дополнительные. Основными защитными изолирующими средствами в установках до 1000 В являются штанги изолирующие, клещи изолирующие и электроизмерительные указатели напряжения, диэлектрические перчатки, слесарно-монтажный инструмент с изолирующими руко-

ятками. Изоляция перечисленных средств длительно выдерживает рабочее напряжение электроустановок, и они позволяют прикасаться к токоведущим частям, находящимся под напряжением. Дополнительными изолирующими защитными средствами называются средства, которые сами по себе не могут при данном напряжении обеспечить защиту от поражения током. Они дополняют основные средства защиты, а также могут служить для защиты от напряжения прикосновения и шагового напряжения. Дополнительными защитными средствами в установках до 1000 В служат диэлектрические галоши, диэлектрические коврики, изолирующие подставки.

Электрозащитными средствами следует пользоваться только по их прямому назначению и в электроустановках напряжением не выше того, на которое они рассчитаны. Перед употреблением средства защиты персонал обязан проверить его исправность, отсутствие внешних повреждений, очистить и обтереть от пыли, проверить по штампу срок годности. У диэлектрических перчаток перед употреблением следует проверить отсутствие проколов путем скручивания их в сторону пальцев. Запрещается пользоваться средствами защиты, срок годности которых истек.

Все находящиеся в эксплуатации электрозащитные средства и приспособления должны быть пронумерованы, за исключением ковриков, подставок, плакатов и знаков безопасности, нумерация которых необязательна. Пользовать-

ся неисправными или не прошедшими проверки средствами защиты запрещается. На выдержавших испытания средствах защиты должен быть нанесен штамп. Непригодные или не выдержавшие испытания средства защиты должны быть изъяты из эксплуатации.

Исправность изоляции является основным условием, обеспечивающим безопасность эксплуатации, надежность электроснабжения и экономичность работы электротехнических установок. Большое влияние на срок службы изоляции оказывают также различные механические повреждения, возникающие, например, при недостаточных радиусах изгибов проводов и кабелей, чрезмерных растягивающих усилиях при прокладке и монтаже проводов кабелей, вибрации и т. д. В особо тяжелых условиях находится изоляция химических лабораторий. В жарких помещениях чрезмерная сухость неблагоприятно сказывается на поведении электротехнических материалов и вызывает деформацию деталей, изготовленных из органических материалов.

В сырых помещениях уже при относительной влажности 40% начинается конденсация воды на поверхности изоляционного материала и постепенное увлажнение изоляции в результате проникновения влаги через не плотности лаковых покровов и т. п. Эти процессы протекают особенно интенсивно при влажности 80% и выше.

Особенно губительно сказывается на состоянии изоляции воздействие химических уносов в наружных установ-

ках и агрессивной (химически активной) среды внутренних установок. Окружающая среда может, кроме кислорода, содержать еще и другие агрессивные газовые компоненты, вступающие в химическую реакцию с изоляционным материалом. Они образуют с влагой кислоту или щелочь, которые корродируют металл. Кроме того, эти компоненты могут ускорить другие реакции. Так, $S0_2$ с водой образует серную кислоту, озон окисляет азот воздуха, сама окись азота – агрессивное вещество, образующее с водой азотную кислоту. При нормальных условиях концентрация подобных агрессивных веществ в воздухе мала, и роль их незначительна, но в химических лабораториях концентрация их может возрасти до опасных пределов. Обычные изоляционные материалы (за исключением фарфора и стекла) не могут противостоять таким агрессивным воздействиям и быстро приходят в негодность.

Ухудшение состояния или нарушение целостности изоляции способствует образованию между человеком и токоведущими частями нежелательных электрических цепей, приводящих к поражению электрическим током. Таким образом, технически правильная эксплуатация, предотвращающая или снижающая вредные воздействия на изоляцию, служат обязательными условиями безопасной и надежной работы электрооборудования. Срок службы изоляции не является какой-либо заданной величиной, он в значительной степени зависит от правильности принятых проектных решений

и эксплуатационного надзора.

Поэтому в системе мероприятий по предупреждению электротравматизма основное внимание должно уделяться контролю изоляции и профилактике ее повреждений.

В особо тяжелых условиях эксплуатации находится изоляция электроаппаратуры, постоянно работающей в вытяжном шкафу. В химических лабораториях нередко используют бытовое электрооборудование: электроплитки, электромоторы и т. п. Их изоляция не рассчитана на воздействие агрессивных химических веществ, поэтому на сетевые шнуры с полихлорвиниловой изоляцией или хлопчатобумажной оплеткой необходимо по всей длине надевать резиновый шланг.

Если в результате неосторожности или аварии находящееся под током электрооборудование оказалось облитым водой, а тем более, раствором электролита или органической жидкостью, прибор необходимо немедленно отключить. Вновь приступать к его эксплуатации можно только после тщательной очистки, высушивания и проверки надежности изоляции, то есть практически не ранее чем на следующий день.

Повреждения изоляции у вилки возникают также, вследствие значительных механических нагрузок при выдергивании вилки за шнур, что может привести к обрыву жил. Возникающая в результате обрыва электрическая дуга приводит к перегоранию изоляции, нередко в этом заключается причина болезненных ожогов кистей рук.

Опасность повреждения изоляции в месте ввода сетевого шнура в корпус прибора связана с возможностью контакта оголенного провода с электропроводящим корпусом и как следствие – с появлением напряжения на корпусе. От чрезмерного изгиба в месте ввода в корпус прибора и в вилку сетевой шнур должен быть защищен упругой изолирующей втулкой. Если втулка отсутствует, допускается заменить ее отрезком резинового шланга.

При работе с электрическими приборами нужно помнить следующее:

– включать прибор можно только в ту сеть, вольтаж которой соответствует вольтажу прибора;

– не обливать приборы кислотами или растворами солей, щелочей;

– ставить электронагревательные приборы только на теплоизоляционный слой (асбест, шамот и др.);

– включать электрические печи можно, только когда ручка реостата находится в нулевом положении. Ручку реостата нужно передвигать не сразу после включения в сеть, а через некоторое время, когда печь немного обогреется, причем увеличивать накал нужно также постепенно;

– ремонт с электрооборудования и электрических аппаратов должен производить только специально обученный персонал. Работу с электрооборудованием и электрическими аппаратами, находящимися под напряжением, следует выполнять с применением электрозащитных средств (диэлек-

трических резиновых перчаток, галош, ковров, изолирующих подставок, штанг, инструмента с изолирующими рукоятками).

– напряжение питания электрооборудования (электропечей, сушильных шкафов, термостатов, фотоэлектрических установок и др.) и электрических приборов и аппаратов (дистилляторов и др.) должно находиться в пределах установленных норм. При перерыве в работе или перерыве подачи напряжения электрооборудование должно быть отключено;

– металлические корпуса электрооборудования, электрических аппаратов и приборов должны быть заземлены (занулены) и не должны иметь не огражденных токоведущих частей.

При работе с электрооборудованием работникам лаборатории запрещается:

– класть на электрические щитки, пульты управления, электрические машины и пускатели какие-либо предметы;

– сушить полотенца, обтирочные концы и другие вещи на муфельных печах, сушильных шкафах и других электронагревательных приборах;

– вскрывать защитные кожуха аппаратуры и проникать за ограждения распределительных устройств.

При обнаружении повреждения электроприборов и электропроводки необходимо немедленно прекратить работу, отключить напряжение и доложить о случившемся руководителю лаборатории.

Категорически запрещается прикасаться к корпусу поврежденного прибора или токоведущим частям с нарушенной изоляцией и одновременно к заземленному оборудованию (другой прибор с исправным заземлением, водопроводные трубы, отопительные батареи), либо прикасаться к поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение производится с помощью выключателя или рубильника.

При невозможности быстрого отключения электроприбора необходимо освободить пострадавшего от токоведущих частей деревянным или другим не проводящим ток предметом источник поражения.

1.6.4. Пожарная безопасность в испытательной лаборатории

Пожары при нагревании, прокаливании, высушивании и других работах, проводимых при высокой температуре, могут произойти:

– от неисправности нагревательных приборов (газовых горелок, электроприборов и т.п.);

– от неисправности газопроводов и электрических проводов;

– при несоблюдении мер предосторожности.

Нередко при работе с газом происходит проскок пламени. Если его не заметить вовремя, может загореться подводящая газ резиновая трубка и горящий газ вырвется наружу, а это может привести к возгоранию дерева, бумаги и прочих горючих материалов, находящихся около горелки.

При проведении нагревания под нагревательный прибор обязательно нужно класть толстый лист асбеста и вести нагревание на лабораторном столе. Иногда рекомендуется подкладывать под нагревательный прибор лист железа или применять тепловую изоляцию из негорючего материала с низкой теплопроводностью.

Особой осторожности требует нагревание веществ, пары которых могут воспламеняться. Внимательно нужно относиться к масляным баням, при их перегреве возможно самовоспламенение масла, что может служить причиной пожара.

Очень часто пожары в химических лабораториях возникают в результате работы с огнеопасными веществами. К ним относится большое число органических растворителей и взрывчатые вещества. Пары таких органических растворителей, как диэтиловый эфир, ацетон, бензол, бензин и другие, могут легко загореться, если при работе с этими веществами пользоваться горелками всех видов и электроплитками. Поэтому все операции, связанные с нагреванием, следует проводить на предварительно нагретой водяной бане с потушенной горелкой.

При работе с легкогорючими веществами нужно всегда

иметь под рукой листовой асбест, песок, войлок и т. п.

Огнеопасные вещества требуют осторожности не только при работе с ними, но и при хранении их на складах. По обращению с взрывчатыми и огнеопасными веществами имеются специальные инструкции, которых следует точно придерживаться.

Если бутыль или другой сосуд с огнеопасным веществом разобьется, то прежде чем собирать осколки разлитую жидкость следует засыпать песком. После этого осторожно собирают осколки стекла и сгребают песок, пропитанный пролитой жидкостью, на деревянную лопатку или фанеру. Применять железную лопату нельзя, так как при этом возможно образование искры от трения по каменному, цементному или плиточному полу. Ввиду того что около жидкости всегда будет взрывоопасная концентрация паров, искра может вызвать их воспламенение. При сгребании веником или щеткой стеклянных осколков с каменного пола может также возникнуть статический электрический заряд с образованием искры, что неизбежно приведет к взрыву и воспламенению огнеопасной жидкости, разлитой на полу.

Способ тушения пожара зависит как от причины, обусловившей его возникновение, так и от характера горящего объекта. Если в лаборатории возник пожар и есть угроза его распространения, то, пользуясь имеющимися под руками средствами тушения, одновременно нужно вызвать и пожарную охрану.

Если загорелись деревянные предметы пожар можно тушить водой, песком и с помощью огнетушителя. Если горит нерастворимое в воде вещество (например, бензин, скипидар и др.), то нельзя применять для тушения воду, потому что пожар не только не будет ликвидирован, но даже может усилиться. Многие огнеопасные органические вещества легче воды и при соприкосновении с ней образуют горящую пленку. Чем больше будет воды, тем больше по площади будет горящая пленка и тем опаснее пожар.

Нерастворимые в воде органические вещества следует тушить песком или же накрыванием асбестом или кошмой. Нужно именно накрывать очаг пожара, а не набрасывать, чтобы горящие брызги не разлетались в стороны.

Если горящее вещество растворимо в воде (например, спирт или ацетон), то его можно гасить водой. Во всех случаях весьма пригодным средством тушения является четыреххлористый углерод. При соприкосновении с огнем он образует тяжелые пары, обволакивающие горящее место, доступ воздуха уменьшается и горение прекращается.

При тушении водой горящих стен, столов струю воды следует направлять на низ пламени. Если в лаборатории нет пожарного крана, нужно быстро надеть на водопроводный кран резиновую трубку и тушить, как сказано выше.

Когда горит лабораторный стол, одновременно с тушением огня нужно быстро удалить близко стоящие огнеопасные вещества (главным образом, органические растворите-

ли) в безопасное место. Никогда не следует иметь около себя и в рабочем лабораторном столе большие запасы огнеопасных веществ, а также хранить их под столами или в рабочем помещении.

Самым необходимым противопожарным средством в лаборатории являются огнетушители, их существует несколько типов и в зависимости от характера работ в лаборатории следует иметь огнетушители соответствующей системы.

Работнику лаборатории необходимо ознакомиться с инструкцией по обращению с огнетушителем. Огнетушитель должен висеть в лаборатории так, чтобы его всегда можно было легко снять, и чтобы доступ к нему не был загорожен.

Хорошим средством тушения пожаров, особенно мелких, является песок. В лаборатории он должен быть всегда наготове в определенных местах. Засорять этот песок чем-либо не допускается. Песок следует время от времени перемешивать, чтобы он не слеживался. Песок должен быть сухим и сыпучим.

Самое главное при пожарах в лаборатории – это не давать пламени приближаться к местам, где хранятся легко воспламеняющиеся вещества.

На случай пожара в лаборатории, в определенных местах, известных каждому работающему, всегда должны быть:

– огнетушитель;

– ведро или ящик с чистым мелким песком;

– войлок, шерстяное одеяло или листовой асбест;

– четыреххлористый углерод;

– пожарный рукав.

О пожарах в лаборатории надо помнить следующее:

– при возникновении пожара в лаборатории все огнеопасные и взрывчатые вещества должны быть убраны в безопасное место, которое следует особо предохранять от пламени;

– все имеющиеся под рукой средства тушения надо немедленно использовать и одновременно вызвать пожарную охрану;

– надо помнить, что горящие не растворимые в воде вещества, особенно жидкости (бензол, бензин и т.п.), тушить водой нельзя;

– с инструкцией по обращению с огнетушителями должны быть знакомы все сотрудники, работающие в лаборатории;

– песок, заготовленный для противопожарных целей, всегда должен быть сухим, чистым и сыпучим;

– нельзя хранить около себя большие количества огнеопасных жидкостей;

– электрическая проводка всегда должна содержаться в исправном состоянии.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

2.1. Объекты испытаний

2.1.1. Состав и пищевая ценность продуктов питания

Пищевые продукты представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие из сотен химических соединений. Эти соединения можно условно разделить на следующие 3 группы:

1. ***Соединения, имеющие алиментарное значение***. Это необходимые организму нутриенты: белки, жиры, углеводы, витамины, минеральные вещества.

2. ***Вещества, участвующие в формировании вкуса, аромата, цвета***, предшественники и продукты распада основных нутриентов, другие биологически активные вещества. Они носят условно не алиментарный характер. К этой группе относят также природные соединения, обладающие антиалиментарными (препятствуют обмену нутриентов, на-

пример, антивитамины) и токсическими свойствами (фазин в фасоли, соланин в картофеле).

3. Чужеродные, потенциально опасные соединения антропогенного или природного происхождения. Согласно принятой терминологии, их называют ***контаминантами, ксенобиотиками, чужеродными химическими веществами***. Эти соединения могут быть неорганической и органической природы, в том числе микробиологического происхождения.

Важнейшим параметром пищевых продуктов является их качество, под которым понимают совокупность свойств продукта, обеспечивающих потребности организма человека в пищевых веществах, органолептические характеристики продукта, безопасность продукта для здоровья потребителя, надежность в отношении стабильности состава и сохранения потребительских свойств.

Важным показателем, относящимся к понятию качества пищевых продуктов, служит их ***пищевая ценность***. Она отражает все полезные свойства пищевых продуктов, включая степень обеспечения физиологических потребностей человека в основных пищевых веществах и энергии. Пищевая ценность определяется химическим составом пищевого продукта с учетом его потребления в общепринятых количествах.

Пищевая ценность продуктов, в свою очередь, включает понятия энергетической ценности пищи (калорийности) и биологической ценности белков пищи. Энергетическая

ценность или калорийность пищевых продуктов характеризуется количеством энергии, которая высвобождается из пищевых веществ в процессе биологического окисления и используется для обеспечения физиологических функций организма. Ориентировочно усвояемую энергию 1 г белков или углеводов принимают равной 16,7 кДж (4 ккал), а 1 г жиров – равной 37,7 кДж (9 ккал), хотя энергетическая ценность различных групп углеводов и жиров неодинакова.

Суточная норма калорий при активном образе жизни для мужчин – 3000 ккал, для женщин – до 2500 ккал.

Пищевая ценность продуктов характеризуется их:

– доброкачественностью (безвредностью);

– массовой долей пищевых веществ и биологически активных веществ, а также их соотношением;

– энергетической ценностью;

– органолептической ценностью;

– энергетической ценностью;

– физиологической ценностью.

На этикетке продукции указывается пищевая ценность, которая включает белки (вместе с аминокислотами), жиры и жирные кислоты, углеводы, витамины, минералы. Показатели указываются в граммах на порцию или на 100 гр. Энергетическая ценность указывается в калориях (ккал) и килоджоулях (кДж) тоже на порцию или на 100 гр. Также на этикетке должна присутствовать информация о процентных долях витаминов и минералов от их суточной нормы.

2.1.2. Классификация пищевых продуктов

1. ***Продукты растительного происхождения*** – это все те виды продуктов питания, что дарят нам именно растения (грибы и водоросли сюда не относятся). Среди них выделяют виды:

– фрукты;
– овощи;
– зерновые продукты;
– ягоды;
– орехи;
– травы;
– соки.

2. ***Продукты животного происхождения***, богатые белками, жирами и витаминами:

– мясо и субпродукты;
– рыбные продукты;
– яйца;
– икра;
– молочные продукты;
– моллюски: кальмары, улитки, осьминоги.

3. ***Грибы***

Этот вид продуктов питания необходимо вынести в отдельный список, поскольку сегодня учёные едины во мнении, что к растениям грибы не относятся. К их пищевым особенностям стоит отнести большое количество белков и уг-

леводов, наличие витаминов и очень часто – сильных ядов, расщепляющихся только при приготовлении в условиях высокой температуры. В целом по степени усваивания грибы уступают большинству продуктов растительного и животного происхождения.

4. ***Водоросли***

Они по многим свойствам близки к растениям, но имеют более примитивное строение. Из-за водного образа жизни имеют специфический состав, богаты углеводами и витаминами. Их главная особенность заключается в огромной биомассе, способной прокормить всё человечество, только вот добыть их сложнее, чем вырастить картошку на грядке.

5. ***Дрожжи и микроорганизмы***

Они используются не как самостоятельный продукт питания, а как добавка, улучшающую другие изделия, используемые человеком в питании. Например, благодаря дрожжам мы получаем спирт и пышный хлеб, а молочнокислые бактерии сквашивают для нас молоко.

6. ***Неорганические продукты***

К ним относятся различные виды солей, сахаров и минеральных компонентов, необходимым нам для нормального протекания всех химических реакций в организме или улучшения качества пищи.

7. ***Пищевые добавки***

Пищевые добавки – вещества, добавляющиеся в технологических целях в пищевые продукты в процессе производ-

ства, упаковки, транспортировки или хранения для придания им желаемых свойств, например, определённого аромата (ароматизаторы), цвета (красители), длительности хранения (консерванты), вкуса, консистенции и т. п.

Международные стандарты на пищевые добавки и примеси определяются Объединенным комитетом экспертов Международной сельскохозяйственной организации (JECFA) и Кодексом Алиментариус (Codex Alimentarius), принятым Международной комиссией ФАО/ВОЗ и обязательным к исполнению странами, входящими в ВТО.

Пищевые добавки можно разделить на следующие категории:

– пищевые красители: добавки с индексом (Е-100 – Е-199) придают продуктам питания цвет, восстанавливают цвет продукта, утраченный при обработке. Могут быть естественными, как бета-каротин, или химическими, как тартразин;

– консерванты: добавки с индексом (Е-200 – Е-299) отвечающие за сохранность продуктов, предотвращая размножение бактерий или грибков, а также химические стерилизующие добавки для остановки созревания вин, дезинфектанты;

– антиоксиданты: добавки с индексом (Е-300 – Е-399) защищают продукты питания от окисления, прогоркания и изменения цвета. Представляют собой как природные соединения (аскорбиновая кислота, витамин Е), так и химически синтезированные соединения. Добавляют в жировые и масляные эмульсии (например, майонез);

– стабилизаторы: добавки с индексом (Е-400 – Е-499) сохраняют консистенцию продуктов, повышают их вязкость;

– эмульгаторы: добавки с индексом (Е-500 – Е-599) создают однородную смесь из несмешиваемых в природе веществ, таких как вода и масло, вода и жир;

– усилители вкуса и аромата: добавки с индексом (Е-600 – Е-699) усиливают вкус и аромат, могут скрывать неприятный естественный вкус продуктов питания;

– антифоминги (глазирующие агенты): добавки с индексом (Е-900 – Е-999) предотвращают образование пены, помогают достичь однородной консистенции продуктов;

– глазирователи, подсластители, разрыхлители, регуляторы кислотности и другие не классифицированные добавки: коды добавок в этой группе Е-1000 и более;

– ферменты, биологические катализаторы: добавки в диапазоне Е1100 – Е1105;

– модифицированные крахмалы: добавки в диапазоне Е1400 – Е1450, применяются для создания необходимой консистенции продуктов питания;

– химические растворители с кодами Е1510 – Е1520.

На комбинатах системы государственного резерва России, кроме продуктов питания, хранится хозяйственное мыло. Методы испытания качества хозяйственного мыла будут также рассмотрены в данном курсе лекций.

2.1.3. Характеристика безопасности пищевой про-

дукции

Качество пищевой продукции – совокупность свойств, отражающих способность продукции обеспечивать органолептические характеристики, потребность организма в пищевых веществах, безопасность его для здоровья, надежность при изготовлении и хранении.

Медико-биологические требования к качеству пищевой продукции —комплекс критериев, определяющих пищевую ценность и безопасность продовольственного сырья и пищевой продукции.

Безопасность пищевой продукции – отсутствие токсического, канцерогенного, тератогенного, мутагенного или любого другого неблагоприятного действия пищевой продукции на организм человека при употреблении в общепринятых количествах. Безопасность гарантируется установлением и соблюдением регламентируемого уровня содержания загрязнителей химического, биологического и (или) природного происхождения.

Под ***тератогенным действием*** подразумевают аномалии в развитии плода, вызванные структурными, функциональными и биохимическими изменениями в организме матери и плода.

Мутагенным действием называют качественные и количественные изменения в генетическом аппарате организма. Различают два основных типа генетических повреждений – хромосомные и генные мутации. К мутагенным веществам

относятся радиоактивные изотопы, радионуклиды и некоторые сильные химические вещества, относящиеся к группе отравляющих веществ.

Канцерогены – это вещества, которые при длительном воздействии (употреблении в пищу, вдыхании, попадании на кожу и т.д.) способны вызывать в организме человека возникновение злокачественных заболеваний.

Ксенобиотики (от греч. xenos – чужой и bios – жизнь) – любые чуждые для организма вещества (пестициды, токсины, поллютанты), способные вызвать нарушение биологических процессов. Попадая в среду жизни, ксенобиотики могут:

– вызвать аллергические реакции или гибель организмов;

– изменить наследственность;

– снизить иммунитет;

– исказить обмен веществ;

– нарушить естественный ход природных процессов в экосистемах, вплоть до уровня биосферы в целом;

– вызывать специфические заболевания.

2.1.4. Государственное регулирование качества и безопасности пищевой продукции

В Российской Федерации, с целью создания общих обязательных требований, обеспечивающих безопасность пищевых продуктов при их производстве и обращении, действует Технический регламент Таможенного союза «О безопасно-

сти пищевой продукции» ТР ТС 021/2011 (далее – ТР ТС).

Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» устанавливает:

– объекты технического регулирования;

– требования безопасности (включая санитарно- эпидемиологические, гигиенические и ветеринарные) к объектам технического регулирования;

– правила идентификации объектов технического регулирования;

– формы и процедуры оценки (подтверждения) соответствия объектов технического регулирования требованиям настоящего технического регламента.

При применении ТР ТС должны учитываться требования технических регламентов Таможенного союза и ЕАЭС, дополняющие и (или) уточняющие требования ТР ТС. В настоящее время в сфере обеспечения безопасности пищевой продукции приняты Технические регламенты Таможенного союза:

– ТР ЕАЭС 044/2017 «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду»;

– ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции»;

– ТР ТС 034/2013 «О безопасности мяса и мясной продукции»;

– ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции»;

– ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств»;

– ТР ТС 027/2012 «О безопасности отдельных видов специализированной пищевой продукции, в том числе диетического лечебного и диетического профилактического питания»;

– ТР ТС 024/2011 «Технический регламент на масложировую продукцию»;

– ТР ТС 023/2011 «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей»;

– ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части ее маркировки»;

– ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна»;

– ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков»;

– ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки».

Производственный контроль за соответствием пищевой продукции требованиям безопасности должны осуществлять предприятия-изготовители.

Надзор за безопасностью пищевой продукции и биологически активных добавок к пище осуществляется территориальными органами Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

2.1.5. Идентификация пищевой продукции как объ-

екта технического регулирования

Для целей отнесения пищевой продукции к объектам технического регулирования, в отношении которых применяется технический регламент, заинтересованными лицами осуществляется идентификация пищевой продукции. Идентификация пищевой продукции проводится по ее наименованию и (или) ее признакам, изложенным в определении такой продукции в ТР ТС или в технических регламентах Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции, и (или) визуальным и (или) органолептическим, и (или) аналитическими методами.

Идентификация пищевой продукции проводится следующими методами:

– ***по наименованию*** – путем сравнения наименования и назначения пищевой продукции, указанных в маркировке на потребительской упаковке и (или) в товаросопроводительной документации, с наименованием, указанным в определении вида пищевой продукции в ТР ТС и (или) в технических регламентах Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции;

– ***визуальным методом*** – путем сравнения внешнего вида пищевой продукции с признаками, изложенными в определении такой пищевой продукции в ТР ТС и (или) в технических регламентах Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции;

– ***органолептическим методом*** – путем сравнения орга-

нолептических показателей пищевой продукции с признаками, изложенными в определении такой пищевой продукции в ТР ТС или в технических регламентах Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции. Органолептический метод применяется, если пищевую продукцию невозможно идентифицировать методом по наименованию и визуальным методом;

– ***аналитическим методом*** – путем проверки соответствия физико- химических и (или) микробиологических показателей пищевой продукции признакам, изложенным в определении такой пищевой продукции в ТР ТС или в технических регламентах Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции. Аналитический метод применяется, если пищевую продукцию невозможно идентифицировать методом по наименованию, визуальным или органолептическим методами.

Оценка (подтверждение) соответствия пищевой продукции требованиям ТР ТС и (или) технических регламентов Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции проводится в формах:

– подтверждения (декларирования) соответствия пищевой продукции;

– государственной регистрации специализированной пищевой продукции;

– государственной регистрации пищевой продукции нового вида;

– ветеринарно-санитарной экспертизы.

2.1.6. Причины загрязнения пищевой продукции

Основные причины загрязнения пищевой продукции:

– использование неразрешенных красителей, консервантов, антиокислителей или их применение в повышенных дозах;

– применение новых нетрадиционных технологий производства пищевой продукции или отдельных пищевых веществ, в том числе, полученных путем химического и микробиологического синтеза;

– загрязнение сельскохозяйственных культур и продуктов животноводства пестицидами, используемыми для борьбы с вредителями растений и в ветеринарной практике для профилактики заболеваний животных;

– нарушение гигиенических правил использования в растениеводстве удобрений, оросительных вод, твердых и жидких отходов промышленности и животноводства, сточных вод, осадков очистных сооружений и т.д.;

– использование в животноводстве и птицеводстве неразрешенных кормовых добавок, консервантов, стимуляторов роста, профилактических и лечебных медикаментов или применение разрешенных добавок и т. д. в повышенных дозах;

– миграция в продукты питания токсических веществ из пищевого оборудования, посуды, инвентаря, тары, упако-

вок, вследствие использования неразрешенных полимерных, резиновых и металлических материалов;

– образование в пищевых продуктах эндогенных токсических соединений в процессе теплового воздействия, кипячения, жарки, облучения, других способов технологической обработки;

– несоблюдение санитарных требований в технологии производства и хранения пищевых продуктов, что приводит к образованию бактериальных токсинов (микотоксины, батулотоксины и др.);

– поступление в продукты питания токсических веществ, в том числе радионуклидов из окружающей среды – атмосферного воздуха, почвы, водоемов.

2.1.7. Классификация загрязнения пищевой продукции ксенобиотиками химического и биологического происхождения

Классификация вредных и посторонних веществ в сырье, питьевой воде и продуктах питания представлена на рис. 2.1. Наибольшую опасность с точки зрения распространенности и токсичности имеют следующие контаминанты:

1. ***Токсические элементы (тяжелые металлы)***. Основной источник загрязнения – угольная, металлургическая и химическая промышленности.

2. ***Антибиотики*** получили распространение в результате нарушений их применения в ветеринарной практике. Оста-

точные количества антибиотиков обнаруживаются в 15 – 26% продукции животноводства и птицеводства. Методы контроля и нормативы разработаны только для нескольких применяемых препаратов. Обращает внимание большой уровень загрязнения левомицетином – одним из наиболее опасных антибиотиков.

3. ***Пестициды*** – это химические или биологические препараты, используемые для борьбы с вредителями и внешними паразитами растений, сорными растениями. Они накапливаются в продовольственном сырье и пищевых продуктах вследствие бесконтрольного использования химических средств защиты растений. Особую опасность вызывает одновременное наличие нескольких пестицидов, уровень которых превышает предельно – допустимые концентрации.

Таблица 2.1.

Загрязнители, подлежащие контролю в различных группах продовольственного сырья и пищевой продукции

4. ***Нитраты, нитриты, нитрозоамины.*** В настоящее время N – нитрозоамины встречаются практически во всех мясных, молочных и рыбных продуктах, при этом 36% мясных и 51% рыбных продуктов содержат их в концентрациях, превышающих гигиенические нормативы.

5. ***Диоксины и диоксиноподобные соединения*** – хлор-

органические, особо опасные контаминанты, основными источниками которых являются предприятия, производящие хлорную продукцию.

6. ***Полициклические ароматические углеводороды*** образуются в результате природных и техногенных процессов.

7. ***Радионуклиды.*** Причиной загрязнения может быть небрежное обращение с природными и искусственными источниками радиации.

Определен перечень приоритетных загрязнителей, подлежащих контролю в различных группах продовольственного сырья и пищевых продуктов (табл. 2.1.).

Группы продукции	Загрязнители
Зерно и зернопродукты	Пестициды Микотоксины (афлатоксины:B_1, зеараленон, вомитоксин)
Мясо и мясопродукты	Токсичные элементы Антибиотики Нитрозоамины Гормональные препараты Нитриты Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны
Молоко и молокопродукты	Пестициды Антибиотики Токсичные элементы Афлатоксин M_1 Полихлорированные бифенилы Полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны
Овощи, фрукты, картофель	Пестициды Нитраты Патулин

2.1.8. Меры токсичности чужеродных химических

веществ

На основе токсических критериев международными организациями – ВОЗ, ФАО и др., а также органами здравоохранения отдельных государств приняты базисные (основные) показатели – гигиенические нормативы. В большинстве случаев реализация того или иного эффекта зависит от концентрации. При повышении оптимальной физиологической концентрации элемента в организме может наступить интоксикация, а дефицит многих элементов в пище и воде может привести к достаточно тяжелым и трудно распознаваемым явлениям недостаточности.

Предельно-допустимая концентрация (далее – ПДК) – предельно-допустимые количества чужеродных веществ в атмосфере, воде, продуктах питания с точки зрения безопасности их для здоровья человека. ПДК в продуктах питания – установленное законом предельно-допустимое с точки зрения здоровья человека количество вредного чужеродного вещества. ПДК – это такие концентрации веществ, которые при ежедневном воздействии в течение сколь угодно длительного времени не могут вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований, в жизни настоящего и последующего поколений.

Допустимая суточная доза (далее – ДСД) – ежедневное поступление вещества, которое не оказывает негативного влияния на здоровье человека в течение всей жизни.

Допустимое суточное потребление (далее – ДСП) – величина, рассчитываемая как произведение ДСД на среднюю величину массы тела (60 кг).

Количественная характеристика токсичности веществ достаточно сложна и требует многостороннего подхода. Судить о ней приходится по результатам воздействия веществ на живой организм, для которого характерна индивидуальная реакция, индивидуальная вариабельность, поскольку в группе испытуемых животных всегда присутствуют более или менее восприимчивые к действию изучаемого токсина индивидуумы.

Существуют две основные характеристики токсичности: ЛД 50 и ЛД 100.

Летальная доза (далее – ЛД), т.е. доза вызывающая при однократном введении гибель 50% или 100% экспериментальных животных. Дозу обычно определяют в размерности концентрации. Токсичными считают те вещества, для которых ЛД мала. Принята следующая классификация веществ по признаку острой токсичности (ЛД 50 для крысы при пероральном введении, мг/кг):

Чрезвычайно токсичные ……..……менее 5

Высокотоксичные ……..5 —50

Умеренно токсичные ……50 —500

Малотоксичные …….500 – 5000

Практически нетоксичные ……. ……5000 – 15000

Практически безвредные ……..……более 15000

Величина $t_{0,5}$ характеризует время полувыведения токсина и продуктов его превращения из организма. Для разных токсинов оно может составлять от нескольких часов до нескольких десятков лет.

2.1.9. Показатели качества и безопасности пищевой продукции

Пищевая продукция, находящаяся в обращении на таможенной территории Таможенного союза в течение установленного срока годности при использовании по назначению должна быть безопасной.

Показатели безопасности пищевой продукции установлены в Приложениях к ТР ТС №№1, 2, 3, 4, 5 и 6. Показатели безопасности (кроме микробиологических) для пищевой продукции смешанного состава определяются по вкладу отдельных компонентов с учетом массовых долей и показателей безопасности для данных компонентов, установленных ТР ТС, если иное не установлено Приложениями к ТР ТС № №1, 2, 3, 4, 6 и (или) техническими регламентами Таможенного союза на отдельные виды пищевой продукции.

Безопасность пищевой продукции оценивается по гигиеническим нормативам, которые включают биологические объекты, потенциально опасные химические соединения, радионуклиды и вредные растительные примеси. Присутствие их в пищевых продуктах не должно превышать допустимых уровней содержания в заданной массе (объеме) исследуемой продукции. Указанные показатели безопасности установлены для 11 групп продуктов:

1. Мясо и мясопродукты, мясо птицы, яйца и продукты их переработки.
2. Молоко и молочные продукты.
3. Рыба, нерыбные продукты промысла и продукты, вырабатываемые из них.
4. Зерно (семена), мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия.
5. Сахар и кондитерские изделия.
6. Плодоовощная продукция.
7. Масличное сырье и жировые продукты.
8. Напитки.
9. Другие продукты.
10. Биологически активные добавки к пище.
11. Продукты детского питания.

Безопасность пищевых продуктов, как животного, так и растительного происхождения определяется, прежде всего, по микробиологическим показателям.

Во всех видах продовольственного сырья и пищевых про-

дуктов нормируются токсичные элементы: свинец, мышьяк, кадмий, ртуть. Дополнительно к перечисленным элементам в консервированных продуктах (консервы из мяса мясорастительные; консервы из субпродуктов; консервы птичьи; консервы молочные; консервы и пресервы рыбные; консервы из печени рыб; консервы овощные, фруктовые, ягодные; консервы грибные; соки, нектары, напитки, концентраты овощные, фруктовые, ягодные в сборной жестяной или хромированной таре) нормируется олово и хром. Информация об анализируемых вредных и токсичных веществах приведена в таблице 2.2.

Во всех видах продовольственного сырья и пищевых продуктов нормируются так называемые «глобальные» пестициды: гексахлорциклогексан, ДДТ и его метаболиты; в рыбе и продуктах ее переработки дополнительно нормируются 2,4-Д-кислота, ее соли и эфиры; в зерне и продуктах его переработки – гексахлорциклогексан, ДДТ и его метаболиты, гексахлорбензол, ртутьорганические пестициды, 2,4-Д-кислота, ее соли и эфиры.

Вредные и токсичные вещества	Алкогольная продукция	Безалкогольная продукция, столовые воды природные минеральные и	ресурсовводных биологических Рыба и иная продукция из	Чай и чайная продукция	Соковая продукция из фруктов и овощей	Кондитерские изделия	Мясо и мясная продукция	Мукомольно-крупяная промышленность, крахмал и крахмальная продукция
Свинец	+	+	+	+	+	+	+	+
Кадмий	+	+	+	+	+	+	+	+
Мышьяк	+	+	+	+	+	+	+	+
Ртуть	+	+	+	+	+	+	+	+
Олово	-	-	+	-	+	-	-	-
Хром	-	+	+	-	+	-	+	-
Цезий	+	+	+	+	+	+	-	+
Стронций	+	+	+	+	+	+	-	+
Селен	-	+	-	-	-	-	-	-
Фторид	-	+	-	-	-	-	-	-
Медь	-	+	-	-	-	-	+	-
Барий	-	+	-	-	-	-	-	-
Нитриты	-	+	-	-	-	-	-	-
Нитраты	-	+	-	-	+	-	+	-
ГХЦГ	-	-	+	-	+	+	+	-
Гистамин	-	-	+	-	-	-	-	-
ДДТ и его метаболиты	-	-	+	-	-	+	+	+
Микотоксины	-	+	-	-	-	+	+	-

Радиационная безопасность продуктов животного и растительного происхождения определяется их соответствием допустимым уровням удельной активности радионуклидов цезия-137 и стронция-90.

В продуктах животного происхождения регламентируется содержание ветеринарных препаратов: стимуляторов роста животных антибиотиков (в том числе гормональных препаратов), лекарственных средств (в том числе антибиотиков), применяемых в животноводстве для целей откорма, лечения и профилактики заболеваний скота и птицы. При этом контроль за ветеринарными препаратами основывается на информации, представляемой изготовителем.

«МР 2.3.7.0168—20 Оценка качества пищевой продукции и оценка доступа населения к отечественной пищевой продукции, способствующей устранению дефицита макро- и микронутриентов. Методические рекомендации» в приложении 2 устанавливает Перечень рекомендуемых методов исследований для определения показателей качества пищевой продукции.

Перечень методов исследований для определения показателей безопасности пищевой продукции приведен в «Перечне стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента «О безопасности пищевой

продукции» (ТР ТС 021/2011).

Таблица 2.2

Вредные и токсичные вещества, анализируемые в пищевой продукции

2.2. Общие сведения о методах определения качества и безопасности пищевых продуктов

2.2.1. Сенсорные методы

Полноценность, пищевые и биологические свойства продуктов питания сохраняются при условии их высокого качества. Для определения доброкачественности применяются разнообразные методы: органолептические, химические, физические, микробиологические, биологические, радиометрические и др. Стандарты предусматривают те или иные методы исследования пищевых продуктов. Однако довольно сложно установить уровень качества, если его показатель не может быть измерен инструментально. Это особенно характерно для оценки качества по органолептическим показателям.

Качество продукта органолептическим методом определяется на основании ощущений человека. С помощью органов чувств (зрения, обоняния, осязания) проводится органолептический или сенсорный (лат. sensus – ощущение, чувство) анализ. Особенностью сенсорного анализа является то, что в роли прибора для измерения выступает сам человек, поэтому такая оценка по своей природе субъективна. Тем не менее, с помощью сенсорных методов оценки можно сде-

лать достаточно точное заключение о качестве продукта без привлечения дорогостоящих приборов, оборудования и реактивов.

Объективность сенсорных исследований можно существенно повысить за счет обучения специалистов методам дегустационного исследования с использованием количественной оценки органолептических показателей по балльным шкалам при создании соответствующих условий для работ дегустаторов, обеспечении специалистов методическими материалами и др.

Сенсорные методы исследования позволяют довольно точно и с незначительными затратами средств и времени выявить имеющиеся недостатки пищевой продукции. Основываясь на знаниях сенсорики, можно получить необходимую информацию о качестве продуктов питания при разработке новых и изменении существующих рецептур, синтезе аналогов пищи и создании ароматизаторов, установить предел приемлемости продукта. Даже после полного перехода на инструментальные методы оценки качества органолептика остается посредником между прибором и чувственным восприятием свойств продукта потребителем.

В последнее время появились высокочувствительные приборы для изучения органолептических свойств продукции. Интеллектуальные сенсорные системы («электронный нос» и «электронный язык») созданы на основе неселективных сенсоров с последующей обработкой результатов измерений

методом распознавания образов с применением искусственных нейронных сетей.

«*Электронный язык*» представляет собой аналитическое устройство для качественного и количественного анализа многокомпонентных растворов различной природы, состоящее из массива неспецифических химических сенсоров, обладающих перекрестной чувствительностью. Это означает, что каждый из них «запоминает» свой отклик на анализируемый объект, а все вместе они создают достаточно представительный его образ. Сложная программа, «обучившись» предварительно на эталонных объектах, позволяет сравнить результаты анализа с эталоном и выдать результат.

«*Электронным носом*» называют мультисенсорную систему распознавания компонентов газовых смесей, работающие на различных физических принципах (проводимость, приращение массы, измерение емкостных зарядов, флуоресценция и др.). Принцип работы прибора заключается в измерении электропроводности сенсоров при их взаимодействии с парами летучих веществ. В результате адсорбции молекул исследуемого вещества электропроводность чувствительных материалов сенсоров увеличивается. Величина отклика каждого сенсора из набора на разные газы должна быть индивидуальна. Математическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать уникальный химический образ анализируемого объекта.

2.2.2. Качественный анализ

Качественный и количественный анализ являются предметом аналитической химии. Определение состава веществ включает выявление природы компонентов, из которых состоит исследуемое вещество, и установление количественных соотношений этих компонентов.

Сначала устанавливают качественный состав исследуемого объекта, т.е. решают вопрос, из чего он состоит, а затем приступают к определению количественного состава, т.е. узнают, в каких количественных соотношениях обнаруженные составные части находятся в объекте исследования.

Качественный анализ вещества можно проводить химическими, физическими, физико-химическими методами. Химические методы анализа основаны на применении характерных химических реакций для установления состава анализируемого вещества. Химический анализ вещества проводят двумя способами: «сухим путем» или «мокрым путем».

Анализ сухим путем – это химические реакции, происходящие с веществами при накаливании, сплавлении и окрашивании пламени.

Анализ мокрым способом – это химические реакции, протекающие в растворах электролитов. Анализируемое вещество предварительно растворяют в воде или других растворителях. В зависимости от массы или объема взятого для анализа вещества, от применяемой техники различают мак-

ро-, полумикро- и микрометоды.

Макрометод. Для проведения анализа берут 1—2 мл раствора, содержащего не менее 0,1 г вещества, и добавляют не менее 1 мл раствора реактива. Реакции проводят в пробирке, осадок отделяют фильтрованием. Осадок на фильтре промывают от примесей.

Полумикрометод. Для анализа берут в 10—20 раз меньше вещества (до 0,01 г). Так как в этом методе работают с малыми количествами вещества, то пользуются микропробирками, часовыми или предметными стеклами. Для отделения осадка от раствора применяют центрифугирование.

Микрометод. При выполнении анализа данным методом берут одну-две капли раствора, а сухого вещества – в пределах 0,001 г. Характерные реакции проводят на часовом стекле или фарфоровой пластинке.

При проведении анализа пользуются следующими операциями: нагревание и выпаривание, осаждение, центрифугирование, проверка полноты осаждения, отделение раствора центрифуга от осадка, промывание и растворение осадка.

2.2.3. Количественный анализ

Количественный анализ – совокупность химических, физико-химических и физических методов определения количественного соотношения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества.

Для определения количественного состава вещества или

продукта используются реакции нейтрализации, осаждения, окисления—восстановления, комплексообразования. Количество вещества можно определить по его массе или объему раствора, затраченного на взаимодействие с ним, а также по показателю преломления раствора, его электрической проводимости или интенсивности окраски и т. п.

Количественный анализ позволяет установить:

– количественные соотношения составных частей неизвестного индивидуального соединения, т.е. установить его формулу;

– содержание или концентрацию определяемого вещества в исследуемом образце;

– содержание всех или некоторых главных компонентов анализируемой смеси;

– содержание определенных форм того или иного элемента;

– содержание не главных компонентов смеси;

– содержание микропримесей в особо чистых веществах;

– содержание определенных радикалов, активных атомов, функциональных групп вещества, состав отдельных фаз смеси.

2.3. Методы количественного анализа

2.3.1. Классификация методов количественного анализа

Методами количественного анализа проверяют правильность технологических процессов, решают многие вопросы исследовательского и прикладного характера: оценивают содержание ценных веществ в биологических объектах, присутствие токсических веществ в продуктах питания, воде и т. д.

Методы количественного анализа являются ***измерительными*** методами, так как они базируются на информации, получаемой с использованием средств измерений и контроля. В основе всех методов анализа лежит измерение либо химического, либо физического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе.

По количеству вещества, взятого для анализа, различают ***макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды*** количественного анализа. В макрометодах масса пробы составляет обычно> 100 мг, объём раствора> 10 мл; в ультрамикрометодах – соответственно 1—10^{-1} мг и 10^{-3}—10^{-6} мл.

В зависимости от объекта исследования различают неорганический и органический количественный анализ. Органический количественный анализ подразделяется на эле-

ментный, функциональный и молекулярный анализ.

Элементный анализ позволяет установить содержание элементов (ионов).

Функциональный анализ – содержание функциональных (реакционноспособных) атомов и групп в анализируемом объекте.

Молекулярный количественный анализ предусматривает анализ индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой.

Важное значение имеет ***фазовый анализ*** – совокупность методов разделения и анализа отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем.

Важная характеристика методов количественного анализа – точность, то есть значение относительной ошибки определения. Точность и чувствительность в количественном анализе выражают в процентах.

Точность химических методов количественного анализа находится обычно в пределах 0,005—0,1%; ошибки определения инструментальными методами составляют 5—10%, а иногда и значительно больше.

Точность физико-химических методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001%) обладает кулонометрия, основанная на измерении количества электричества, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восстановление определяемых ионов или элементов. Большинство физико-хими-

ческих методов имеют погрешность в пределах 2—5%, что превышает погрешность химических методов анализа. Однако, такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как оно относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (около $10^{-3\%}$ и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны; при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с химическими методами. К числу существенных недостатков большинства физико-химических методов относится обязательное наличие эталонов и стандартных растворов.

Чувствительность некоторых методов количественного анализа приведена ниже (%):

Объёмный…10^{-1}

Гравиметрический…10^{-2}

Эмиссионный спектральный…10^{-4}

Абсорбционный рентгеноспектральный…10^{-4}

Масс-спектрометрический…10^{-4}

Кулонометрический…10^{-5}

Люминесцентный… 10^{-6}—10^{-5}

Фотометрический колориметрический…10^{-7}—10^{-4}

Полярографический…10^{-8}—10^{-6}

Активационный…10^{-9}—10^{-8}

Чтобы результаты количественного анализа были верны,

необходимо соблюдать ряд условий:

– подбор подходящей аналитической реакции или физического свойства вещества;

– правильное выполнение всех аналитических процедур;

– применение достаточно надежных способов измерения результатов анализа.

В зависимости от принципа получения аналитического сигнала все количественные методы аналитической химии делятся на следующие основные группы:

1. ***Химические методы*** анализа основаны на использовании химических реакций. При этом проводят реакцию, а затем наблюдают аналитический эффект или измеряют аналитический сигнал. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы). Химические методы применяют для определения состава и количества входящих в продукцию веществ. Они подразделяются на количественные и качественные – это методы аналитической, органической, физической и биологической химии.

2. ***Биологические методы*** анализа основаны на измерении интенсивности развития микроорганизмов в зависимости от количества анализируемого вещества. Биологические методы используют для определения пищевой и биологической ценности продукции. Их подразделяют на физиологические и микробиологические. Физиологические применя-

ют для установления степени усвоения и переваривания питательных веществ, безвредности, биологической ценности. Микробиологические методы применяют для определения степени обсемененности продукции различными микроорганизмами.

3. ***Физические методы*** анализа основаны на измерении физических свойств веществ, зависящих от химического состава. Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-либо физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции. При этом наблюдение аналитического эффекта или измерение аналитического сигнала выполняют непосредственно с анализируемым веществом. Химические реакции либо совсем не проводят, либо они играют вспомогательную роль. Основной упор делают на измерение аналитического сигнала.

Физические методы применяют для определения физических свойств – коэффициента рефракции, вязкости, липкости и др. К таким методам относятся микроскопия, поляриметрия, колориметрия, рефрактометрия, спектроскопия, реология, люминесцентный анализ и другие. Также, с помощью физических методов определяют относительную плотность и удельную массу, температуру плавления и затвердевания, концентрацию водородных ионов, показатель преломления света, механическую устойчивость и прочность, эластичность и пористость, наличие примесей и другие по-

казатели. В физических методах химические реакции отсутствуют или имеют второстепенное значение, хотя в спектральном анализе интенсивность линий всегда существенно зависит от химических реакций в угольном электроде или в газовом пламени. Поэтому иногда физические методы включают в группу физико-химических методов, так как достаточно строгого однозначного различия между физическими и физико-химическими методами нет, и выделение физических методов в отдельную группу не имеет принципиального значения.

4. ***Физико-химические методы анализа*** основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции. При этом сначала проводят реакцию, а затем измеряют физическое свойство продукта реакции или используют измерение физического свойства в ходе реакции для установления конечной точки титрования.

Деление методов на физические и физико-химические часто условно, так как бывает трудно отнести метод к той или иной группе. Физические и физико-химические методы называют еще инструментальными методами анализа, поскольку они требуют использования специальной аппаратуры. Кроме того, деление методов на химические и инструментальные осуществляют на основе типа взаимодействия:

в химических методах – взаимодействие вещества с веществом, в инструментальных – вещества с энергией. В зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (атомов, молекул, ионов); при этом меняется физическое свойство, которое может быть использовано в качестве аналитического сигнала.

Физико-химические методы анализа стали применять позднее, чем химические методы анализа, когда была установлена и изучена связь между физическими свойствами веществ и их составом.

Химические методы анализа иначе называют ***классическими***, а физические и физико-химические методы анализа – ***инструментальными***, т. к., проведение анализа с привлечением этих методов невозможно без использования измерительной аппаратуры.

Применяемые в настоящее время инструментальные методы исследования состава и свойств пищевых продуктов основываются на использовании физических, химических, биохимических и других эффектов взаимодействия исследуемого объекта с ***первичными преобразователями (датчиками)***. Сигналы от датчиков воспринимаются вторичными приборами и преобразуются в информацию (табл. 2.3.)

Таблица 2.3.

Классификация инструментальных методов иссле-

дования состава и свойств вещества

Измеряемые параметры	Определяемые свойства	Методы исследования
Механические	Плотность, удельный вес, коэффициент динамической и кинематической вязкости	Поплавковый
		Весовой
		Гидростатический
		Динамический
		Капиллярный
Термодинамические	Тепловой эффект реакции, упругость паров	Термохимический
		Манометрический
Электрохимические	Электрическая проводимость, электродный потенциал, сдвиг электродного потенциала, потенциал выделения ионов, предельная плотность тока, скорость электролиза	Кондуктометрический
		Потенциометрический
		Деполяризационный
		Гальванический
		Полярографический
		Кулонометрический
Волновые	Интенсивность излучения, рассеяния и поглощения света; показатель преломления света; вращение плоскости поляризации; интенсивность взаимодействия со средой рентгеновских и радиоактивных излучений; скорость распространения и поглощения ультразвука; интенсивность поглощения электромагнитных колебаний	Фотометрический
		Фотоколориметрический
		Нефелометрический
		Спектрометрический
		Оптико-акустический
		Квантометрический
		Рефрактометрический
		Интерферометрический
		Поляриметрический
		Рентгеноспектрометрический
		Радиоизотопный
		Ультразвуковой
		Ядерного магнитного резонанса
		Электронный
		Парамагнитного резонанса
Электрические и магнитные	Электрическая проводимость газов и паров, диэлектрическая проницаемость, удельная магнитная восприимчивость, удельный заряд частиц	Термическая ионизация
		Ионизация радиоактивными излучениями
		Фотоионизация
		Диэлькометрический
		Емкостный
		Термомагнитный
		Магнитоэффузионный
		Магнитомеханический

По способам определения различают ***прямые и косвенные*** методы анализа. В прямых методах количество вещества находят непосредственным пересчётом измеренного аналитического сигнала в количество вещества (массу, концентрацию) с помощью уравнения связи. В косвенных методах аналитический сигнал используется для установления конца химической реакции (как своеобразный индикатор), а количество определяемого вещества, вступившего в реакцию, находят с помощью закона эквивалентов, т.е. по уравнению, непосредственно не связанному с названием метода.

По способу количественных определений различают ***безэталонные и эталонные*** инструментальные методы анализа.

Безэталонные методы основаны на строгих закономерностях, формульное выражение которых позволяет пересчитать интенсивность измеренного аналитического сигнала непосредственно в количестве определяемого вещества с привлечением только табличных величин. В качестве такой закономерности может выступать, например, закон Фарадея, позволяющий по току и времени электролиза рассчитать количество определяемого вещества в растворе при кулонометрическом титровании. Безэталонных методов очень мало, поскольку каждое аналитическое определение представляет собой систему сложных процессов, в которых невозможно теоретически учесть влияние каждого из многочис-

ленных действующих факторов на результат анализа. В связи с этим при анализах пользуются определёнными приёмами, позволяющими экспериментально учесть эти влияния.

Наиболее распространённым приёмом является применение ***эталонов***, т.е. образцов веществ или материалов с точно известным содержанием определяемого элемента (или нескольких элементов). При проведении анализа измеряют определяемое вещество исследуемого образца и эталона, сравнивают полученные данные и по известному содержанию элемента в эталоне рассчитывают содержание этого элемента в анализируемом образце. Эталоны могут быть изготовлены промышленным способом (стандартные образцы) или приготовляются в лаборатории непосредственно перед проведением анализа (образцы сравнения). Если в качестве стандартных образцов применяют химически чистые вещества (примесей меньше 0.05%), то их называют стандартными веществами.

На практике количественные определения инструментальными методами осуществляют по одному из трёх способов: градуировочной функции (стандартных серий), стандартов (сравнения) или стандартных добавок.

При работе по ***методу градуировочной функции*** с помощью стандартных веществ или стандартных образцов получают ряд образцов (или растворов), содержащих различные, но точно известные количества определяемого компонента. Иногда этот ряд называют стандартной серией. Затем прово-

дят анализ этой стандартной серии и по полученным данным вычисляют значение чувствительности (в случае линейной градуировочной функции). После этого измеряют интенсивность аналитического сигнала в исследуемом объекте и вычисляют количество (массу, концентрацию) искомого компонента с помощью уравнения связи или находят по градуировочному графику.

Метод сравнения (стандартов) применим только для линейной градуировочной функции. Определение данного компонента проводят в стандартном образце (стандартном веществе), потом определяют в анализируемом объекте. Делением первого на второе вычисляют результат анализа.

Метод стандартных добавок применим тоже только к линейной градуировочной функции. В этом методе сначала проводят анализ навески исследуемого объекта, затем к навеске добавляют известное количество (массу, объём раствора) определяемого компонента и после анализа получают результат.

К инструментальным методам, используемым для оценки качества пищевых продуктов, предъявляется ряд требований:

– высокая чувствительность;
– хорошая селективность и разрешающая способность;
– высокая точность и воспроизводимость;
– быстрота проведения анализа;
– широкая область проведения анализа;

– возможность одновременного определения нескольких веществ;

– простота подготовки проб;

– легкость и простота работы с приборами;

– максимальная автоматизация процессов подготовки пробы и измерения;

– возможность работы в производственных условиях;

– приемлемая стоимость прибора.

Результаты определений показателей инструментальными методами не зависят от индивидуальных особенностей исследователя, отличаются точностью и выражаются в количественных показателях (процентах, граммах и др.).

2.3.2. Общая характеристика химических методов анализа

Химические методы анализа широко используются в экспертизе для установления химического состава пищевых продуктов и их соответствия требованиям техническим нормативным правовым актам. Ими определяют показатели качества сырья, а также изменения, происходящие в пищевых продуктах при транспортировании, хранении и реализации. Это методы аналитической, органической и биологической химии, основанные на химических свойствах веществ, способности их принимать участие в какой-либо специфической химической реакции.

К классическим химическим методам количественного

анализа относятся:

1. ***Гравиметрический анализ***, основанный на определении измерения массы анализируемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений.

2. ***Объёмный анализ***. Различают следующие виды объёмные методы анализа:

– титриметрический количественный анализ – измерение объёма израсходованного на реакцию реактива точно известной концентрации;

– газовый объёмный количественный анализ – анализ газовых смесей, основанный на избирательном поглощении из анализируемой газовой смеси определяемого компонента подходящими поглотителями;

– седиментационный объёмный количественный *анализ* основан на расслоении дисперсных систем под действием силы тяжести, сопровождающемся отделением дисперсной фазы в виде осадка и последующем измерении объёма осадка в градуированной центрифужной пробирке. Основными достоинствами химических методов анализа являются простота выполнения и достаточно высокая точность (0,10—0,01%).

К недостаткам химических методов анализа относятся большая продолжительность и высокий предел обнаружения.

Гравиметрический (весовой) метод является одним

из наиболее точных и универсальных методов. Сущность его состоит в том, что определяемый компонент осаждается в виде малорастворимого соединения и после прокаливания взвешивается на аналитических весах (метод осаждения) или выделяется в чистом виде и взвешивается (метод выделения), или отгоняется при прокаливании или высушивании и по разности в весе до прокаливания и после него определяется содержание летучего компонента (метод отгонки).

В практике товароведения гравиметрический метод чаще всего применяется для определения гигроскопической влаги и летучих веществ в пищевых продуктах.

Титриметрический метод. Сущность титриметрического (объемного) анализа заключается в определении количества вещества путем измерения объема другого вещества, вступающего с анализируемым веществом в реакцию.

В зависимости от типа реакции, лежащей в основе количественного определения, титриметрический анализ подразделяется на ряд методов (нейтрализация, окисление-восстановление, осаждение).

К ***методу нейтрализации*** относятся все объемные определения, в основе которых лежит реакция нейтрализации ($H^+ + OH^- = HOH$). В практике товароведения этот метод применяется при определении кислотности пищевых продуктов.

К ***методам окисления-восстановления (оксидимет-***

рии) относятся все объемные определения, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции. В зависимости от применения рабочего раствора оксидиметрия делится на ряд методов:

– ***перманганатометрия***, использующая окислительные свойства перманганата калия. В товароведной практике применяется для определения редуцирующих сахаров, нитритов, ионов металлов-восстановителей);

– ***йодометрия***, использующая окислительно-восстановительные свойства пары $I^-/2I^-$. Этот метод применяется для определения концентра-ции сульфатов в сухих веществах или в растворе;

– ***дихроматометрия***, использующая окислительные свойства бихромата калия.

В ***методах осаждения*** используются реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения. В товароведной практике для определения содержания поваренной соли в пищевых продуктах чаще всего применяют метод Мора, согласно которому раствор хлорида натрия титруют раствором нитрата серебра в присутствии индикатора хромата калия с образованием труднорастворимого соединения серебра – *аргентометрия.*

Комплексонометрия относится к методам комплексообразования, основанных на применении реакции образования прочных комплексных соединений. Реакция комплексообразования – взаимодействие ионов металла с молекулами

или ионными частицами, имеющими по меньшей мере один атом с неподеленной парой электронов, т.е. с веществами, являющимися донорами электронов. Наибольшее значение из методов комплексонометрии имеет трилонометрия, которая широко применяется для количественного определения щелочноземельных металлов, жесткости воды, микроэлементов в пищевых продуктах.

2.3.3. Общая характеристика физических методов анализа

В исследованиях качества пищевых продуктов чаще всего применяются оптические и реологические методы.

К ***оптическим методам*** относятся рефрактометрический и поляриметрический методы.

В основе ***рефрактометрии*** лежит способность сред преломлять проходящие через них лучи света. В товароведении рефрактометрический анализ применяют для определения количества сухих веществ в пиве, томатных продуктах, варенье, джеме, соках; содержания жира в продуктах и сахаров в сахарных сиропах и др. Для измерения показателей преломления используются рефрактометры и интерферометры.

Поляриметрический метод основан на измерениях, связанных с поляризацией света. Метод широко используется в пищевой промышленности. В сахарной промышленности его применяют для определения сахаристых веществ, в масложировой промышленности – для идентификации ма-

сел. Поляриметрический метод анализа проводится с помощью поляриметра.

Реологические методы применяются не только для изучения физических величин и расчета движения продуктов в рабочих органах машин, но и для оценки ряда технологических, в том числе и качественных, показателей продуктов, управления ими и получения заранее заданных технологических характеристик (упругой вязкости теста, липкости мясного фарша, прочности макаронных изделий, сахара-рафинада, вязкости майонеза и др.).

Для измерения сдвиговых характеристик продуктов применяются ротационные вискозиметры, капиллярные вискозиметры Оствальда и Убеллоде, пенетрометры.

Поверхностные свойства – адгезия и внешнее трение – измеряются при помощи адгезиометров, которые предназначены для тестовых продуктов, кондитерских масс, колбасного (мясного) фарша.

К физическим методам относится также метод определения температурных констант. Его проводят при исследовании качества жиров, установления их природы, чистоты, отсутствия примесей.

2.3.4. Общая характеристика физико-химических методов анализа

По виду энергии возмущения и измеряемого свойства (аналитического сигнала) физико-химические методы ана-

лиза можно классифицировать следующим образом (табл. 2.4.).

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода	Название группы методов
Поток электронов (электрохимические реакции в растворах и на электродах)	Напряжение, потенциал	Потенциометрия	Электрохимические
	Ток поляризации электродов	Вольтамперометрия полярография	
	Сила тока	Амперометрия	
	Сопротивление, проводимость	Кондуктометрия	
	Импеданс (сопротивление переменному току, ёмкость)	Осциллометрия, высокочастотная кондуктометрия	
	Количество электричества	Кулонометрия	
	Масса продукта электрохимической реакции	Электрогравиметрия	
	Диэлектрическая проницаемость	Диэлкометрия	
Электромагнитное излучение	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра	Оптические методы (ИК – спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминисцентный анализ, турбидиметрия, нефелометрия)	Спектральные
	Длина волны и интенсивность спектральной линии в рентгеновской области спектра	Рентгеновская фотоэлектронная, оже-спектроскопия	
	Времена релаксации и химический сдвиг	Спектроскопия ядерномагнитного и электронного парамагнитного	

	Количество теплоты	Калориметрия	
	Энтальпия	Термометрический анализ (энтальпиимметрия)	
	Механические свойства	Дилатометрия	
Энергия химических и физических (Ван-дер-Ваальсовые силы) взаимодействий	Электропроводность Теплопроводность Ток ионизации	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, гельпроникающая хроматографии	Хроматографические

Кроме перечисленных в таблице существует множество других частных физико-химических методов анализа, не подпадающих под данную классификацию.

Физико-химические методы характеризуются быстротой выполнения анализа, высокой степенью точности и малым количеством пробы при анализе.

Из ***фотометрических методов*** для исследования качества продуктов сырья и пищевых продуктов применяют метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов с использованием фотоэлектроколориметра, цветометрический метод с применением спектроколориметра, трансформационную инфракрасную спектрометрию с Фурье-преобразователем и др.

Колориметрия предназначена для определения концентрации вещества в растворе по поглощению света. Этим ме-

тодом устанавливают содержание аммиака, нитратов и нитритов в мясных продуктах; альдегидов, сивушных масел и фурфурола – в спирте; меди и олова – в консервах; железа, некоторых витаминов, величину pH – в продуктах; содержание антоцианов – в виноградных винах; кофеина – в чае и кофе; теобромина – в какао и др.

Таблица 2.4

Классификация физико-химических методов анализа пищевой продукции

Цветометрический метод предназначен для оценки цвета продо-вольственных товаров при их идентификации, экспертизе, разработке новых продуктов питания. Для отдельных товаров цвет нормируется действующими стандартами. По цвету пищевых продуктов можно судить об их свежести, ингредиентном составе, наличии или отсутствии фальсификации. Оценка цвета позволяет выявить дефекты сырья и нарушение технологии производства.

Спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрия, но в этом методе используется поглощение света определенной длины волны. Метод характеризуется высокой точностью.

Инфракрасная спектроскопия служит для определения состава и чистоты продукта или сырья. Полученные спектры сопоставляют со спектральными таблицами различных со-

единений. В настоящее время применяется более прогрессивная технология – Фурье-преобразование инфракрасного спектра.

Нефелометрия основана на определении количества света, рассеянного частицами суспензии. Этим методом устанавливают степень мутности раствора с помощью нефелометра.

Люминесцентный анализ основан на том, что при облучении ультрафиолетовыми лучами пищевых продуктов, не обработанных или обработанных специальными реактивами, некоторые составные их части выделяют лучистую энергию разных оттенков. Этот анализ предназначен для определения некоторых витаминов, содержания белков и жиров в молоке, исследования свежести мяса и рыбы, диагностики порчи овощей, плодов и обнаружения в продуктах консервантов, канцерогенных веществ, пестицидов. С его помощью можно обнаружить в исследуемом образце присутствие вещества в концентрации 10^{-11} г/г.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ основан на резонансном поглощении световой энергии свободными атомами анализируемых веществ, возникающем при пропускании пучка света через слой атомного пара. Метод атомной абсорбции обеспечивает рекордно низкие пределы обнаружения по многим элементам (в 1 $см^3$ раствора пробы можно определить содержание элемента в диапазоне 10^{-}

^{12}—10^{-4} г). Атомно-абсорбционный спектральный анализ применяется для определения тяжелых металлов при проведении сертификации продовольственного сырья и пищевых продуктов. Используют однолучевые и двухлучевые атомно-абсорбционные спектрофотометры фирм Hitachi, Varian, Bekman, Techtron, Perkin-Elmer.

Для контроля качества продовольственных товаров также широко используются ***электрохимические методы***. Наиболее распространенным для анализа водных экстрактов пищевых продуктов и воды является ***потенциометрический (ионометрический) метод***. Этот метод широко используется для измерения pH, по величине которого можно судить о свежести мяса, молока, соков и других продуктов, а также для количественного определения нитратов в свежей продукции растениеводства. Метод привлекает простотой, быстротой выполнения, возможностью вести определения в мутных и окрашенных средах.

Для количественного определения антиоксидантов в пищевых продуктах наиболее надежным представляется ***амперометрический метод***. В условиях амперометрического детектирования возможен предел в интервале 10^{-9}—10^{-12} г, а иногда и на уровне 10^{-15} г. В комбинации с высокоэффективной жидкостной хроматографией этим методом определяют содержание полифенолов в пищевых продуктах и напитках.

Хроматографические методы широко применяются при оценке пищевых продуктов, проведении сертификационных испытаний. Это наиболее эффективные методы разделения и анализа сложных смесей веществ. Они основаны на различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами. Одна из фаз – это неподвижный слой твердого вещества или жидкости с большой поверхностью, другая фаза – подвижная – поток жидкости или газа, фильтрующегося через неподвижный слой. Процесс состоит из повторения большого числа элементарных актов сорбции (поглощения) – десорбции (выделения). Поскольку скорость сорбции и десорбции хоть немного, но отличается, то после повторения большого числа элементарных актов происходит разделение смеси на отдельные компоненты.

Существуют различные способы классификации хроматографических методов:

1. В зависимости от выбранного типа подвижной и неподвижной фаз – *газовая, жидкостная хроматография*.

2. В зависимости от механизма распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами – *адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная, аффинная, эксклюзивная, молекулярная и хемосорбционная хроматография.*

3. По технике выполнения – *колоночная, плоскостная (бумажная и тонкослойная), капиллярная, хроматография в полях (электрических, магнитных и др.).*

4. В зависимости от цели проведения хроматографического процесса – аналитическая, неаналитическая, препаративная, промышленная хроматография.

Надежным способом исследования липидов, аминокислот, нуклео-тидов, сахаров, витаминов, алкалоидов и других соединений служит ***тонкослойная хроматография.***

С помощью ***газовой хроматографии*** можно разделить смеси на отдельные компоненты и определить их количественное содержание. Применяется она для обнаружения токсичных примесей (мышьяка, свинца, кадмия, алюминия и др.) в продовольственном сырье и пищевых продуктах.

Жидкостная хроматография высокого разрешения (высокоэффективная жидкостная хроматография) является компьютеризированным методом, позволяющим определить активные вещества и их соотношение с точностью до миллионных долей. Разновидностью жидкостной хроматографии, основанной на обмене ионов раствора на ионы твердой фазы, является *ионообменная хроматография с кондуктометрическим детектированием*. Метод широко используется для решения биохимических проблем в научных исследованиях. Для практических целей ионообменную хроматографию применяют для анализа аминокислот.

Для анализа применяют хроматографы различных марок и произ-водителей: «Цвет» (Россия), «Хром» (Чехия), Varian (США), SEC-3000 (Италия).

2.4. Выбор метода анализа и отбор пробы

2.4.1. Выбор метода анализа

Физико-химические методы анализа пищевой продукции позволяют сделать окончательный вывод о безопасности пищевой продукции и оценить ее пищевую ценность. Наибольшее распространение в испытательных лабораториях получили оптические, потенциометрические, хроматографические и радиологические методы. Выбор наилучшего метода анализа диктуется многими соображениями и представляет трудную задачу. Имеет значение химический состав анализируемого образца, оснащенность лаборатории необходимой аппаратурой, наличие соответствующих реактивов и многое другое. В том случае, если концентрация определяемого компонента мала, для анализа пригодны адсорбционные, электрофотометрические и кинетические методы.

При выборе метода важное значение имеют такие параметры, как точность анализа, время, затрачиваемое на подготовку к проведению анализа, количество анализируемых проб.

Предел обнаружения – минимальное содержание определяемого компонента в анализируемой пробе, которое может быть обнаружено данным методом с заданной вероятностью. Чаще всего предел обнаружения выражают в про-

центах или приводят его абсолютное значение в нанограммах (10^{-9} г). При расчете предела обнаружения применяемого метода учитывают аналитический сигнал холостой пробы (фон), чувствительность метода, минимальное значение аналитического сигнала, который может быть зарегистрирован прибором в данном методе.

Реально определяемые концентрации элементов на один-два порядка выше предела обнаружения. Поэтому важной характеристикой метода является диапазон определяемых концентраций, т. е. интервал содержания компонента, в котором возможно его определение данным методом. Наименьшее значение концентрации называют нижним пределом определяемых содержаний (Сн), а максимальное значение – верхним пределом (Св).

Физико-химические методы анализа сложных материалов состоят из следующих этапов:

1 – отбор пробы для анализа;

2 – разложение пробы и переведение ее в раствор;

3 – проведение химической реакции, при которой на определяемый компонент X воздействуют реагентом Р, в результате чего образуется продукт реакции П;

4 – измерение какого-либо физического параметра продукта реакции, реагента или самого определяемого вещества. На основе этого измерения судят о количестве или о содержании определяемого компонента в анализируемом материале.

2.4.2. Общие требования по отбору и упаковке пробы

Порядок ***отбора проб*** для анализа установлен «Правилами отбора образцов (проб) для проведения исследований (испытаний) и измерений пищевой продукции при применении и исполнении требований технических регламентов Евразийского экономического союза» (приложение к Рекомендации Коллегии Евразийской экономической комиссии от 31.07. 2018 г. №13).

Отбор образцов (проб) производится в соответствии с требованиями, устанавливающими методы отбора и испытаний, в количестве, необходимом для проведения исследований (испытаний) и измерений.

Процедура проведения отбора образцов (проб) включает в себя:

– отбор образцов (проб);

– оформление сопроводительной документации (акт отбора образцов);

– транспортирование отобранных образцов (проб).

При отборе каждая проба индивидуально упаковывается таким образом, чтобы исключить возможность подмены содержимого. Упаковка должна обеспечить неизменность свойств отобранной пробы в соответствии с рекомендациями изготовителя на всем протяжении транспортирования и проведения испытаний.

При отборе проб пищевых продуктов, методики исследования которых установлены соответствующими нормативными документами (ГОСТ, ОСТ, ТУ, СТО), следует руководствоваться указаниями раздела «Отбор проб», а в случае отсутствия – специальным стандартом по правилам отбора проб.

Перед отбором проб продуктов специалист, который будет проводить отбор, должен ознакомиться с имеющейся на данную партию продукта документацией (накладные, сертификаты и т.п.) и произвести наружный осмотр всей партии, обращая внимание на состояние тары (исправность, деформации, загрязнение и т.п.), внешний вид продукта, условия хранения.

После осмотра партии производится вскрытие отдельных единиц упаковки и выемка проб для исследования в лаборатории.

Порядок отбора проб пищевых продуктов включает в себя: выделение однородной партии, определение числа и отбор точечных проб (при необходимости), составление объединенной пробы и формирование из нее средней пробы, которая направляется на лабораторные испытания.

Значения массы точечных проб продуктов и необходимое количество проб зависят от требуемого значения массы объединенной пробы, при расфасовке в мелкую потребительскую тару (бутылки, пакеты, пачки и т.п.) эти фасовки рассматривают как точечные пробы.

Массу (объем) пробы продукта устанавливают в соответствии с нормативно – технической документацией на конкретный вид продукции, и она должна быть достаточной для проведения испытаний. Пробы в виде коробок, банок, плиток, пачек и др. завертывают в плотную бумагу. Пробы, отобранные от весовых продуктов в транспортной таре: ящиках, мешках, контейнерах и др., помещают в чистые сухие банки с притертыми стеклянными или хорошо пригнанными резиновыми крышками, или заворачивают в пергамент, целлофан, полимерную пленку, одноразовые мешочки или упаковывают в пластмассовые коробки с крышками. Пробы, требующие особых условий хранения (при пониженных температурах) – скоропортящиеся продукты, помещают в сумку-холодильник или обкладывают сухим льдом.

Отобранные пробы транспортируют в соответствии с условиями, установленными в нормативно – технической документации на конкретный вид продукции. В процессе транспортирования пищевых продуктов следует соблюдать меры предосторожности, чтобы предотвратить воздействие неприятных запахов, прямого солнечного света и других неблагоприятных условий. Температура хранения после отбора проб должна быть достигнута как можно быстрее. В отдельных случаях для лучшей сохранности проб возможно их консервирование, если это не противоречит требованиям нормативной документации на продукцию или методики выполнения измерений. Пробы замороженных продуктов

укладывают в сумки-холодильники, обеспечивающие сохранение проб в замороженном состоянии. Пробы скоропортящихся продуктов транспортируют при температуре плюс 5°С не более 6 час, за исключением продуктов, на которые предусмотрены специальные условия согласно нормативно—технической документации на конкретный вид продукции. Отобранные пробы маркируются, заполняется сопроводительная документация, в которой указывается наименование образца, масса (объем), время и место отбора, условия отбора и транспортировки, ставятся подписи специалистов, проводивших отбор проб и представителей заказчика.

2.4.3. Отбор пробы газов

Смеси газов гомогенны, поэтому генеральная проба может быть относительно небольшой и ее отбор не представляет трудностей. Пробу газа отбирают, измеряя его объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью; часто конденсируют газ в ловушках разного типа при низких температурах. В замкнутой емкости (например, цех предприятия) пробу газа отбирают в разных точках, объемы газа смешивают или анализируют отдельно каждую пробу.

При отборе пробы из потока газа используют метод продольных струй и метод поперечных сечений. Метод продольных струй применяют, когда состав газа вдоль потока не ме-

няется. Если состав газа вдоль потока меняется, то пробы берут на определенных расстояниях (часто через специальные отверстия в трубах) вдоль потока. Поскольку состав анализируемых газов часто меняется во времени в зависимости от состояния атмосферы, температуры в помещениях и других условий, то пробы усредняют или анализируют отдельно объемы газов, отобранные в разное время.

2.4.4. Отбор пробы жидкости

Пробу гомогенной жидкости отбирают при помощи соответствующих пипеток, бюреток и мерных колб из общей емкости после тщательного перемешивания. При анализе большого объема жидкости отбор пробы проводят на разной глубине и в разных местах емкости. Для отбора проб на разной глубине используют специальные пробоотборные устройства – батометры различной конструкции (цилиндрический сосуд вместимостью 1—3 л, закрывающийся сверху и снизу крышками). Отбор гомогенной жидкости из потока проводят через определенные интервалы времени и в разных местах.

Пробы гетерогенных жидкостей отбирают не только по объему, но и по массе. В одних случаях жидкость гомогенизируют, в других – добиваются полного ее расслоения. Гомогенизацию проводят, изменяя температуру, перемешивая жидкость или подвергая ее вибрации. Если гомогенизировать жидкость невозможно, то ее расслаивают и отбирают

пробу каждой фазы, используя при этом специальные пробоотборники с большим числом забирающих камер. Размер генеральной пробы жидкости обычно невелик и не превышает нескольких литров или килограммов.

При отборе проб (образцов) воды следует руководствоваться действующими нормативными документами на методы отбора проб воды.

Метод отбора проб выбирают в зависимости от цели испытаний и перечня определяемых показателей с таким расчетом, чтобы исключить (свести к минимуму) возможные изменения определяемого показателя в процессе отбора пробы. Методы отбора, подготовки к определению состава и свойств, транспортирования и хранения проб воды должны обеспечивать неизменность состава проб в интервале времени между отбором проб и их испытанием.

Пробы воды для проведения физико-химических исследований отбирают в емкости, изготовленные из химически стойкого стекла с притертыми пробками или из полимерных материалов, разрешенных для контакта с водой. Перед отбором пробы емкости для отбора проб не менее 2-х раз ополаскивают водой, подлежащей анализу, и заполняют ею емкость до верха. При отборе проб, подлежащих хранению, перед закрытием емкости пробкой верхний слой воды сливают так, чтобы под пробкой оставался слой воздуха и при транспортировании пробка не смачивалась.

2.4.5. Отбор пробы твердых веществ

При отборе генеральной, лабораторной и анализируемой пробы твердых веществ оптимальная масса проб обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, с которых начинается неоднородность, и требованиями к точности анализа, обычно определяемой погрешностью в отборе пробы.

Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны для веществ, находящихся в виде целого (банки, пачки и др.) или сыпучего продукта. При пробоотборе от целого твердого объекта необходимо учитывать, что он может быть неоднороден, поэтому при отборе пробы его либо дробят, если вещества хрупкие, либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах образца.

При отборе пробы сыпучих продуктов массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине, используя при этом специальные щупы-пробоотборники.

Генеральная (первичная, большая, грубая) проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта в количестве от 1 до 60 кг. Из генеральной пробы путем ее сокращения отбирают лабораторную пробу (от 1 до 25 кг). Одну ее часть используют для предварительных исследований, другую – для арбитражных анализов, третью – непосредственно для анализа (анализируемая проба). В случае необходимости пробу измельчают и усредняют. После отбора гене-

ральной (или лабораторной) пробы твердого вещества осуществляют процесс гомогенизации, включающий операции измельчения и просеивания. Пробы, содержащие крупные куски, разбивают в дробильных машинах и мельницах разного типа, меньшие частицы измельчают в шаровых мельницах и специальных ступках. Для тонкого измельчения используют фарфоровые, агатовые, яшмовые и кварцевые ступки с пестиками из такого же материала.

Для проведения анализа берут так называемую среднюю (представительную) пробу. Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы.

Для анализируемой пробы проводят несколько определений компонента: из отдельных навесок 10—1 000 мг (если анализируемый объект твердое вещество) или аликвот (если анализируемый объект – жидкость или газ). Анализируемая проба должна быть представительной, но не очень большой.

При отборе пробы необходимо учитывать следующее: агрегатное состояние анализируемого объекта (способы отбора различны для газов, жидкостей и твердых веществ); неоднородность анализируемого материала; размер частиц, с которых начинается неоднородность; требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта в зависимости от задачи анализа и приро-

ды исследуемого объекта. Необходимо учитывать возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени (например, изменение концентрации компонентов в пищевых продуктах).

Во избежание потерь в процессе измельчения периодически отделяют крупные частицы от мелких частиц просеиванием и растирают их отдельно. Операции измельчения и просеивания чередуют до тех пор, пока не получат достаточно растертую однородную пробу.

Следующий этап отбора пробы – усреднение, включающее операции перемешивания и сокращения пробы. Перемешивание проводят механически в емкостях, перекатыванием из угла в угол на различных плоскостях. Сокращение пробы проводят способами квартования, шахматного отбора и механического делителя.

Способ квартования заключается в том, что проба, отобранная из различных ящиков, мест и т. п., смешивается, рассыпается ровным слоем, делится накрест на 4 части (квартуется), из них две противоположные удаляются, а две оставшиеся вновь перемешиваются и снова делятся на 4 части. Так поступают, пока количество материала не уменьшится до необходимого для анализа. Степень сокращения может быть определена заранее на основании расчета величины генеральной и анализируемой проб.

2.4.6. Потери и загрязнения при отборе и хранении

пробы

В процессе отбора и хранения пробы возможны потери определяемого компонента, внесение загрязнений, изменение химического состава, что приводит к увеличению общей погрешности анализа. Потери в виде пыли можно в заметной степени уменьшить просеиванием пробы при измельчении. Другой возможный источник ошибок при отборе и хранении пробы – потеря летучих продуктов вследствие изменения температурного режима при хранении или разогрева при измельчении твердых образцов. Большие потери могут быть также вследствие адсорбции определяемого компонента на поверхностях емкостей для отбора и хранения пробы.

Состав анализируемого объекта может меняться за счет проходящих в нем химических реакций (разложения компонентов, окисления их при взаимодействии с атмосферным кислородом). Например, концентрация пестицидов в растениях, почве и пищевых продуктах со временем значительно понижается вследствие их химических превращений. Погрешности, обусловленные внешними загрязнениями, особенно велики при определении примесей компонентов, их следовых количеств. Поэтому при растирании образцов используют ступки из особо твердых материалов и хранят пробы в посуде из особых сортов стекла или полиэтилена. Например, пробы воды для определения кремния отбирают только в полиэтиленовые бутыли. При определении органических соединений предпочтительнее посуда из стекла.

В отдельных случаях для сохранения определяемого компонента его экстрагируют органическими растворителями или адсорбируют на различных твердых веществах. Пробы можно стабилизировать на несколько часов охлаждением до 0ºС и на несколько месяцев – резким охлаждением до минус 20ºС. Для консервирования определяемых компонентов добавляют разные консерванты (кислоты, образующие комплексные соединения вещества и др.). Хранят пробы в условиях, гарантирующих постоянство их состава в отношении тех компонентов, которые предполагается определять.

2.5. Подготовки пробы к анализу

2.5.1. Высушивание пробы

Подготовка пробы зависит от природы анализируемого объекта и от способа измерения аналитического сигнала.

При подготовке пробы к анализу можно выделить три основные стадии:

– высушивание;

– разложение (чаще с переведением пробы в раствор);

– устранение влияния мешающих компонентов.

Анализируемый образец содержит, как правило, переменное количество воды. Это может быть химически несвязанная вода, например, адсорбированная на поверхности пробы твердого вещества, сорбированная щелями и капиллярами аморфных веществ (крахмал, белок), окклюдированная полостями твёрдых веществ.

Анализируемый объект может также содержать химически связанную воду. Это может быть кристаллизационная вода (например, в соединениях $BaCl_2$ $2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) или конституционная вода, выделяющаяся в результате разложения вещества при нагревании. Часть химически связанной воды может теряться в процессе отбора и хранения пробы.

Для установления состава объекта и получения воспроизводимых результатов необходимо удалить влагу из образ-

ца, высушив его до постоянной массы. Чаще всего анализируемый образец высушивают на воздухе или в сушильных шкафах при температуре от +105ºС до +120ºС в течение 1—2 ч или в эксикаторах над влагопоглощающими веществами (прокаленный хлорид кальция, фосфорный ангидрид). Длительность и температуру высушивания образца, зависящих от его природы, устанавливают заранее методом термогравиметрии.

Содержание воды определяют гравиметрически косвенным или прямым методом. В косвенном методе о содержании воды судят по потере массы анализируемой пробы при ее высушивании или прокаливании. Прямой гравиметрический метод основан на поглощении выделившейся из образца воды подходящим поглотителем. О содержании воды судят по увеличению массы предварительно взвешенного поглотителя.

Для определения воды также применяют титриметрический метод, газожидкостную хроматографию и инфракрасную спектроскопию.

2.5.2. Разложение пробы

Процесс ***разложения (вскрытия) пробы*** заключается в переводе анализируемой пробы в удобное для анализа агрегатное состояние или соединение. Для перевода пробы в раствор в химических методах, ее непосредственно обрабатывают жидкими растворителями (водой, кислотами, ще-

лочами) или переводят в соединения, способные растворяться, путём разрушения прокаливанием, сожжением, сплавлением с плавнями или другими способами. В физических методах перевод вещества в необходимое для анализа состояние (например, газообразное) обычно производится воздействием потока энергии (искры, индукционно-связанной плазмы, электрического тока и др.)

Способы разложения делят на сухие и мокрые. К сухим относят термическое разложение, сплавление и спекание с различными веществами (солями, оксидами, щелочами и их смесями), к мокрым – растворение анализируемой пробы в различных растворителях.

Растворитель в ***мокром способе*** должен растворять пробу быстро, в достаточно мягких условиях и не мешать на последующих стадиях анализа. Лучшим растворителем является вода. Для растворения органических соединений применяют органические растворители (спирты, хлорированные углеводороды, кетоны). В отдельных случаях используют смесь воды и смешивающегося с ней органического растворителя (например, смесь воды и этанола).

При мокром способе разложения пробы часто применяют различные кислоты высокой степени очистки и их смеси при нагревании с использованием сосудов из соответствующего (инертного к кислотам) материала. Лучшим растворителем для многих металлов является соляная кислота. Для ускорения разложения кислотами иногда используют катализа-

торы (например, ферменты). Для обеспечения разложения веществ, не взаимодействующих с реагентами при обычной температуре и давлении, растворение проб часто проводят в автоклавах.

Выбор ***сухого способа*** разложения (сплавление, спекание и термическое разложение) определяется задачей анализа, природой разлагаемого вещества, выбранным методом определения компонентов, наличием необходимой аппаратуры.

Сплавление как метод разложения пробы сухим способом чаще используют при анализе неорганических веществ.

При сплавлении тонко измельченный образец перемешивают с 8—10-кратным избытком реагента (плавня) и нагревают при температуре от +300°С до +1 000°С до получения прозрачного сплава. Сплавление считается законченным, когда масса в тигле становится совершенно однородной, прозрачной и легкоподвижной. После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах. При сплавлении используют щелочные, кислые и окислительные плавни.

Спекание – это взаимодействие веществ при повышенной температуре в твердой фазе, основанное на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам, на диффузии и реакциях обмена. В отдельных случаях спекание позволяет провести разложение пробы быстрее и проще, способствует уменьшению количества загрязнений, поскольку при этом часто используют

Таблица 2.5 **Температура озоления некоторых материалов (определение общей зольности)**

меньший (двух- или четырехкратный) избыток реагентов и менее высокие температуры. Спекание проводят обычно со смесью карбонатов щелочных металлов и оксидов магния, кальция или цинка. Рекомендуется использовать спекание при разложении проб силикатов, сульфидов, оксидов металлов.

Сухое озоление (термическое разложение, сожжение) наиболее распространено при вскрытии проб органического происхождения в токсикологическом анализе следовых содержаний примесей металлов. Сухое сожжение органических веществ проводят под действием кислорода воздуха или кислорода из баллона. Большинство пищевых продуктов сгорает при температуре от +550°С до +600 °С (таблица 2.5).

Анализируемый материал	Навеска, г	*t*, °C
Злаки	3–5	600
Мука, мучные продукты	3–5	550
Крахмал	3–5	800
Варенье, фруктовый сок	25	525
Кофе, чай	5–10	525
Какао	2–5	600
Сахар	5–10	525
Мед	5–10	600
Орехи	5–10	525
Пряности	2	550–600
Молоко, сливки	5	500
Сыр	1	550
Желатин	5	550
Мясо	3–7	550

Преимуществом сухого озоления является простота аппаратуры (термопечи и тигли), минимум внимания оператора, отсутствие загрязнений от реактивов; недостатком – возможность потерь легколетучих элементов (Hg, As, Se, Te), взаимодействие с материалом тигля и длительность процесса. Широкое распространение получило сухое сожжение с озоляющими добавками (окислители, разбавители, плавни, вещества, препятствующие улетучиванию элементов).

Сухой способ используют тогда, когда мокрый способ не дает удовлетворительных результатов, поскольку возрастает вероятность и величина погрешностей, особенно при сплавлении.

Пиролиз – процесс термического разложения в отсутствие веществ, реагирующих с разлагаемым соединением.

При пиролизе органических веществ характеристические фрагменты органических соединений появляются главным образом в интервале от +300°С до +700 °С. Неорганические вещества разлагаются, как правило, при температурах от +1 000°С до +1 500 °С.

Пиролиз желательно проводить в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме при большой скорости нагрева. Его проводят различными способами: прокаливают пробу в тигле или небольшой лодочке в печи, наносят образец на металлическую проволоку или спираль и нагревают их до нужной температуры, помещают вещество в вакуумированную или заполненную инертным газом стеклянную или кварцевую трубку и также нагревают ее до необходимой температуры. Кроме того, применяют облучение лазером, потоком электронов высокой энергии, нагревание смеси пробы с ферромагнитным материалом (например, с порошком железа) в высокочастотном электрическом поле и т. д.

Пиролиз чаще используют при анализе органических веществ, особенно полимеров. Газообразные продукты пиролиза определяют различными аналитическими методами (газовая хроматография, ультрафиолетовая (УФ-) и инфракрасная (ИК-) спектроскопия, масс-спектрометрия).

Высокоэффективным способом окислительной минерализации является ***разложение образцов с помощью низкотемпературной кислородной плазмы***, предполагающее пропускание газообразного кислорода под давлением 133

—665 Па через высокочастотное электрическое поле. Этот способ успешно используют для определения Zn, Cd, Pb и Cu методом дифференциальной инверсионной вольтамперометрии наряду с методом мокрого озоления в смеси хлорной и азотной кислот. Достоинствами метода являются отсутствие опасности загрязнения пробы материалом сосуда или реагентами, а также селективность (отделение органической части от неорганической), что важно при анализе почв, медико-биологических образцов, объектов животного и растительного происхождения.

При ***микроволновом разложении*** пробы источником тепла для мокрой минерализации веществ является энергия микроволнового (МВ) излучения (300—30 000 МГц), приводящая к быстрому разогреву всего объема образца, поглощающего МВ-энергию. В результате вместо 1—2 ч для полного разложения проб кислотой требуется 10—15 мин, а температура кипения достигается в течение 2 мин.

Современные способы измерения температуры и давления непо-средственно в МВ-печи позволили определить температуры разложения основных компонентов пищевых продуктов азотной кислотой под давлением (углеводы – 140°С, белки – 150°С, жиры – 160°С). Достаточно 10 мин для полного разложения азотной кислотой всех компонентов пищевых продуктов. Использование МВ-печей позволяет автоматизировать процесс подготовки пробы и значительно ускорить ход анализа. При разложении различных проб

в микроволновом поле в большинстве случаев используют смесь ($HNO_3 + H_2O_2$).

Использование ультразвука в подготовке пробы. При ультразвуковой (УЗ) обработке пробы происходит дробление частиц, увеличение поверхности перемешивания, образование эмульсий с большой поверхностью контакта. УЗ-обработка в подготовке проб пищевых продуктов и объектов окружающей среды применяется для перемешивания и измельчения материалов.

Фотохимическая подготовка пробы широко используется при определении органических веществ, углерода, азота и фосфора, присутствующих в воде. За последние годы увеличилось применение ультрафиолета в подготовке проб биологических объектов и пищевых продуктов. Особое место занимает УФ-минерализация органических веществ в катодной адсорбционной вольтамперометрии.

Электрохимический метод подготовки пробы основан на том, что в присутствии обычно хлорид-ионов ведется прямое анодное окисление органических веществ либо косвенное их окисление через реакции с частицами генерированных окислителей. Преимуществом этого метода является минимальное загрязнение проб из-за отсутствия окисляющих реактивов и возможность совмещения подготовки пробы с определением тяжелых металлов. Данный метод эффективен при обработке проб, содержащих органические вещества в малых количествах, например, в природных водах.

Экстракция. Для извлечения из проб пищевых продуктов органических веществ используется экстракция – процесс распределения вещества между двумя или более несмешивающимися фазами. С целью усиления экстракции в одну из фаз экстракционной системы вносят экстрагент. При анализе пищевых продуктов в качестве экстрагентов используют воду, спирты, бензол, ацетон, дихлорметан и др. Выбор экстрагента зависит от природы пищевых продуктов. Экстракционный способ имеет недостаток – необходимость отгонки значительных объемов растворителя, что может привести к потерям веществ, особенно летучих или образующих с растворителем азеотропные смеси.

Жидко-жидкостная экстракция (далее – ЖЖЭ) – классический способ извлечения пестицидов из водных образцов при использовании дихлорметана. В настоящее время появилась микроЖЖЭ – экстракция из большого объема воды (400 мл) очень малым объемом растворителя (500 мкл), которая применяется для подготовки пробы для анализа методом газовой хроматографии без стадии испарения, что важно для определения высоколетучих соединений. В сравнении с твердофазной экстракцией данный метод подготовки пробы является более быстрым и дешевым.

Твердофазная экстракция применяется при анализе природных вод, пестицидов и продуктов их распада. Ее преимущества – экономия времени и растворителей, исключение опасности образования эмульсий, возможность выделе-

ния следовых количеств аналита и автоматизации.

Сверхкритическая жидкостная экстракция является относительно новым методом, применяемым для извлечения веществ с помощью специальных экстрагентов – «сверхкритических» жидкостей (жидкие CO_2, NH_3, пропан, бутан и др.). Сверхкритическая жидкостная экстракция используется для анализа пестицидов в почвах, тканях растений и животных.

2.5.3. Устранение влияния мешающих компонентов

Большинство аналитических методов недостаточно селективны (избирательны), т. е. обнаружению и количественному определению данного вещества могут мешать другие вещества, присутствующие в анализируемом объекте. Для устранения этого мешающего влияния используют методы разделения анализируемой смеси или выделения из нее определяемого вещества. Разделение заключается в разъединении анализируемой смеси на группы веществ, одна из которых, кроме определяемого вещества, должна содержать только те компоненты смеси, которые не мешают анализу. Если это не помогает, то применяют выделение определяемого вещества. Оно основано на извлечении этого вещества из смеси в чистом виде или в виде соединения известного химического состава.

В случае, когда концентрация определяемого вещества меньше предела обнаружения данного метода или меньше

нижней границы его рабочего диапазона, то применяют концентрирование определяемого вещества.

Концентрирование – это повышение отношения концентрации (или количества) определяемого микрокомпонента к концентрации (или количества) макрокомпонента. Различают абсолютное и относительное концентрирование. При абсолютном концентрировании определяемое вещество собирают в меньшем объеме или массе анализируемой смеси, а при относительном – выделяют из смеси так, чтобы отношение его концентрации к концентрации не отделившихся примесей увеличилось.

Для разделения, выделения и концентрирования используют химические, физические и физико-химические методы.

Из химических методов, в основном, применяют маскирование, осаждение и соосаждение.

Маскирование заключается в связывании мешающих ионов в малодиссоциированные, в основном, комплексные соединения, или перевод их в другую форму (например, изменением степени окисления) без удаления из анализируемого раствора, поскольку в таком состоянии они не мешают определению данного вещества. Для маскировки широко применяют добавление в анализируемый раствор таких комплексообразователей, как органические кислоты (лимонная, уксусная, винная, щавелевая и др.), комплексоны, а также неорганические соединения, например, фториды, цианиды

и др.

Осаждение основано на выделении одного или нескольких ионов или веществ в виде малорастворимого соединения. Осаждение применяют для разделения элементов в химическом анализе и в химической технологии. Разделение осаждением основано на различной растворимости соединений, преимущественно в водных растворах.

Соосаждение – это захват посторонних веществ (примесей) осадком основного вещества (макрокомпонентом). При этом, примеси не образуют собственной твердой фазы, а лишь соосаждаются за счет выделения на поверхности осадка основного вещества (адсорбция) или распределения по объему осадка в процессе его образования (окклюзия), или образования совместной кристаллической решетки с макрокомпонентом (изоморфизм), или образования химического соединения с ним (хемосорбция). Осадок основного вещества называют носителем или коллектором.

Коллекторы – это органические или неорганические вещества, которые должны полностью захватывать нужные вещества и не захватывать мешающие микрокомпоненты и компоненты основного вещества.

В качестве неорганических коллекторов используют гидроксиды, сульфиды, фосфаты и др., т. е. преимущественно соединения, образующие аморфные (некристаллические) творожистые осадки с большой развитой поверхностью. Например, в качестве коллектора при анализе кадмия высокой

чистоты используют оксид марганца (IV), позволяющий соосадить примеси As, Bi, Ga, In, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti.

Среди органических коллекторов различают в основном три вида:

– малорастворимые ассоциаты, состоящие из объемистого органического катиона и аниона (например, катион кристаллического фиолетового или метиленового синего, или тиоцианат-ион);

– хелаты (дитиокарбаминаты, дитизонаты, b-дикетоны и др.);

– органические индифферентные соединения, которые не содержат комплексообразующих групп.

В качестве физических методов используют методы испарения: отгонку, перегонку (дисцилляцию), возгонку (сублимацию) и др.

Отгонка (выпаривание) – это одноступенчатый процесс разделения и концентрирования. При выпаривании удаляются вещества, которые находятся в форме готовых летучих соединений, ими могут быть и основа, и примеси, причем последние отгоняют реже. Выпаривание проводят разными способами, например, нагреванием снизу (с помощью водяной бани) или сверху (под инфракрасной лампой). В первом случае потери могут достигать до 50— 70%, во втором – меньше. Распространена отгонка с предварительным химическим превращением, как основы, так и примесей, в легколетучие соединения в результате химических реакций.

Один из таких методов – сжигание органических и биологических проб (сухая и мокрая минерализация). ***Сухую минерализацию*** проводят путем сжигания вещества в трубчатых печах в атмосфере воздуха или кислорода. Образующиеся летучие соединения CO, CO_2, N_2, SO_2, SO_3, H_2O и другие улавливают с помощью адсорбционных систем и определяют. ***Мокрую минерализацию*** проводят в растворах анализируемых веществ, получая легколетучие соединения добавлением концентрированных кислот, их смесей или сильных окислителей (H_2O_2, $KClO_3$, $KMnO_4$ и др.).

Перегонка (дистилляция) – разделение жидких смесей на фракции различных составов путем их частичного испарения с последующей конденсацией образовавшихся паров. Разделение основано на различии температур кипения жидкостей, составляющих данную смесь. Используют при анализе органических и неорганических смесей.

Возгонка (сублимация) – это перевод вещества из твердого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. К возгонке прибегают, когда разделяемые компоненты трудно плавятся или растворяются. Использование метода ограничено небольшим числом сублимирующихся веществ.

В качестве физико-химических методов применяют экстракцию, сорбцию, ионный обмен, хроматографию и различные электрохимические методы, например, электролиз, электрофорез, электродиализ и др.

Экстракция – это процесс извлечения одного или

нескольких веществ из раствора путем добавления к нему другого растворителя, значительно лучше растворяющим извлекаемые вещества, но не смешивающимся с первым растворителем. Разделение основано на различной растворимости веществ в различных растворителях. Экстракцию широко используют для разделения смесей элементов.

Сорбция – это процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями на твердом носителе (сорбентами). В качестве поглотителей используют различные высокопористые вещества: активные (активированные) угли, силикагель, диатомовую землю, желеобразные гели с различным размером пор между их частицами, а также различные органические поглотители (цеолиты). Сорбция веществ может происходить на поверхности сорбента (адсорбция), или всем его объемом (абсорбция), или путем образования химических соединений между материалом сорбента и разделяемыми веществами (хемосорбция).

Активированные угли получают при действии на уголь неактивных паров H_2O или CO_2 при 850—950 C^0. При этом часть угля выгорает и получается активированный уголь, пронизанный порами с радиусом менее 1 нм. Активные угли используют в качестве эффективных сорбентов для извлечения Pb из атмосферного воздуха; Ca, Ba, Sr из концентрированных растворов солей, щелочей и других соединений; Cr, Mo, V из воды и др.

Силикагель – это высушенная кремниевая кислота:

Ионный обмен основан на разделении смеси ионов с помощью твердых веществ – ионитов, способных обменивать свои ионы на ионы раствора, который пропускают через слой ионита. Обмен ионами может происходить как в гомогенном растворе, так и в гетерогенной системе. Под ионным обменом понимают гетерогенный процесс, посредством которого осуществляется обмен между ионами, находящимися в растворе и в твердой фазе, называемой ионитом или ионообменником.

В зависимости от того, какие ионы подвижны, иониты делят на катиониты и аниониты. Катиониты содержат неподвижные анионы и обмениваются катионами, для них характерны кислотные свойства – подвижный ион водорода или металла. Например, катионит $RSO_3^-H^+$ (здесь R – структурная основа с неподвижной функциональной группой SO_3^- и противоионом H^+). По виду содержащихся в катионите катионов его называют Н-катионитом, если все его подвижные катионы представлены только водородом, или Na-катионитом, Са-катионитом и т. п. Их обозначают RH, RNa, R_2Ca, где R – каркас с неподвижной частью активной группы катионита. Широко используются катиониты с неподвижными функциональными группами —SO_3^-, —PO_3^{2-}, —COO^-, —AsO_3^{2-} и др.

Аниониты содержат неподвижные катионы и обменива-

ются анионами, для них характерны основные свойства – подвижный гидроксид-ион или ион кислотного остатка. Например, анионит $RN(CH_3)_3^+OH^-$, с функциональной группой $—N(CH_3)_3^+$ и противоионом OH^-. Анионит может быть в разных формах, как и катионит: OH-анионит или ROH, SO_4-анионит или RSO_4, где R – каркас с неподвижной частью активной группы анионита. Наиболее часто применяют аниониты с неподвижными группами – $[N(CH_3)_3]^+$, – $[N(C_5H_5)_3]^+$, $NH_3^+NH,^+$ и др.

Хроматография – это совокупность методов разделения и анализа смесей с помощью подвижной и неподвижной фаз хроматографической системы, которые не смешиваются друг с другом. Разделение основано на различном сродстве компонентов смеси к этим фазам, а за счет этого – на различной скорости перемещения компонентов в потоке подвижной фазы относительно слоя неподвижной фазы.

Электролиз – это совокупность методов разделения и анализа растворов электролитов, основанная на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции под действием пропускаемого через электролит электрического тока, с выделением продуктов электролиза на электродах. Разделение основано на различной способности веществ выделяться на электродах, в зависимости от величины тока или напряжения электролиза.

Электрофорезом называется движение заряженных дис-

пергированных (раздробленных) частиц в жидкости под действием электрического поля. Разделение основано на различной подвижности частиц различных веществ в электрическом поле постоянного тока.

Электродиализ – это ускоренная форма диализа, основанного на разделении растворенных частиц, значительно различающихся между собой размерами и массой, с помощью полупроницаемой мембраны. При электродиализе скорость движения частиц через мембрану задается электрическим полем. Для его создания по обе стороны мембраны помещаются электроды, на которые подается внешнее напряжение. Например, с помощью электродиализа можно отделить примеси электролитов от чистого растворителя, используя мембрану проницаемую для ионов электролита.

В большинстве методик по испытанию пищевой продукции изложены методы отбора и подготовки проб.

2.6. Примеры применения разных способов подготовки пробы для проведения анализа качества пищевых продуктов

2.6.1. Способ сухой минерализации проб

ГОСТ 26929—94 устанавливает порядок проведение подготовки пробы разными способами минерализации для определения содержания токсичных элементов в сырье и пищевых продуктах.

Подготовка к минерализации

Способ сухой минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья или продуктов в электропечи при контролируемом температурном режиме и предназначен для всех видов сырья и продуктов, кроме животных, растительных жиров и масел.

Непосредственно перед использованием лабораторную посуду обрабатывают горячим раствором азотной кислоты (1:1), затем ополаскивают дистиллированной водой, обрабатывают горячим раствором соляной кислоты (1:1), ополаскивают 3—4 раза дистиллированной водой, затем 1—2 раза бидистиллированной или деионизированной водой и сушат. Обработку горячим раствором кислоты проводят следующим образом: посуду помещают в термостойкий хими-

ческий стакан вместимостью 1000 $см^3$, заливают раствором кислоты, нагревают до кипения и отключают подогрев. Выдерживают до полного охлаждения и промывают, как указано выше.

Вместо обработки посуды одним из растворов кислот допускается выдерживание чаш или тиглей с раствором уксусной кислоты на кипящей водяной бане в течение 1 ч.

Продукты, содержащие углекислый газ (пиво, шипучие и игристые вина, минеральные воды, газированные напитки и соки), освобождают от него.

При анализе пива колбу вместимостью 1000 $см^3$ на треть заполняют пивом (температура продукта должна быть комнатной), закрывают пробкой с отверстием, в которое вставлена трубка, и встряхивают в течение 20—30 мин.

При анализе вина, минеральной воды, газированных соков и напитков в пробе продукта, помещенного в колбе с тубусом, создают вакуум при помощи водоструйного или масляного насоса в течение 2—3 мин до исчезновения пены и появления больших пузырей на поверхности жидкости.

В чашу (чашку, тигель) берут навеску продукта из подготовленной к испытаниям пробы. Необходимый объем жидкого продукта отмеряют пипеткой. Значения массы навески (или объема пробы) указаны в таблице 1 ГОСТ 26929—94.

Минерализация проб для определения содержания меди, свинца, кадмия, цинка, хрома, никеля, алюминия, а также железа методом атомно-абсорбционной спек-

трофотометрии

При содержании в продукте до 20% влаги чашу с навеской помещают на электроплитку и проводят осторожно обугливание, не допуская сильного дымления. После прекращения выделения дыма чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°С.

При содержании влаги в продукте от 20 до 80% чашу с навеской помещают на кипящую водяную баню или в сушильный шкаф (доводя его температуру до 150°С), или на электрическую плитку и удаляют влагу. Затем осторожно обугливают содержимое чаши на газовой горелке или электрической плитке до прекращения выделения дыма, не допуская сильного дымления, воспламенения и выбросов. Чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°С, а продукцию, содержащую более 20% сахаров, помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 150°С.

При содержании в продукте влаги более 80% навеску в чаше обрабатывают следующим образом:

– винодельческие продукты упаривают досуха на водяной бане и помещают в электропечь;

– пиво, минеральную воду, безалкогольные напитки и плодоовощные соки и напитки на электроплитке упаривают досуха и проводят обугливание до прекращения выделения дыма, затем помещают в электропечь, отрегулированную на температуру около 150°С;

– в навеску жидких молочных продуктов (молока, кисломолочных продуктов и молочных консервов) добавляют раствор азотной кислоты из расчета 1 $см^3$ на 50 г продукта, перемешивают, помещают на электроплитку и осторожно проводят обугливание до прекращения выделения дыма, затем чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250°С.

Для интенсификации процесса обугливания рекомендуется:

а) одновременно обогревать чашу с навеской продукта инфракрасной лампой;

б) в чашу с навеской добавить этиловый спирт из расчета 5 $см^3$ на 1 г сухого вещества, закрыть часовым стеклом и выдержать 24—48 ч, затем проводить обугливание;

в) для проб продуктов, содержащих более 20% сахаров (варенье, джем и др.), а также темноокрашенных соков и компотов добавить к навеске раствор серной кислоты (1:9) из расчета 5 $см^3$ на 1 г сухого вещества, закрыть часовым стеклом и выдержать 48 ч, затем проводить обугливание;

г) для проб продуктов, содержащих 20—60% жира (сыр, масличные семена, жмых, шрот и белковые продукты), в навеску добавить раствор азотной кислоты (1:1) из расчета 1—1,5 $см^3$ на каждые 10 г навески, выдержать 15 мин, затем проводить обугливание.

После окончания обугливания минерализацию проб про-

водят в электропечи, постепенно (на 50°С через каждые 30 мин) повышая температуру до 450°С. Продолжают минерализацию при этой температуре до получения серой золы. Допускается минерализация зерна и зернопродуктов при температуре 500°С.

Чашу с золой вынимают из электропечи через 10—15 ч озоления, охлаждают до комнатной температуры и смачивают содержимое по каплям минимальным количеством раствора азотной кислоты.

Выпаривают кислоту досуха на водяной бане с последующей выдержкой в сушильном шкафу при температуре до 140°С либо под инфракрасной лампой, либо на электроплитке со слабым нагревом. После охлаждения чашу с навеской снова помещают в охлажденную электропечь. Постепенно доводят температуру до 300°С и выдерживают в течение 0,5 ч. Указанный цикл повторяют несколько раз. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета, без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором азотной кислоты или водой.

Параллельно в двух чашках проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

Минерализация проб для колориметрического определения содержания железа

Минерализацию проб пищевых продуктов, кроме сыров, плодоовощного сырья и продуктов его переработки, прово-

дят так, как было описано выше.

При минерализации сыров, плодоовощного сырья и продуктов его переработки пробу подвергают обработке азотной кислотой. Пробу плодоовощных продуктов перед обработкой высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°С. Содержимое чаши смачивают азотной кислотой так, чтобы вся поверхность была покрыта кислотой (2—3 $см^3$), и нагревают на водяной бане до прекращения выделения паров. Обработку азотной кислотой повторяют еще два раза. Затем обработанную навеску обугливают на электроплитке и проводят минерализацию так, как было описано выше.

Параллельно проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

Минерализация проб для определения содержания мышьяка

В чашу с навеской продукта, содержащего менее 80% влаги, добавляют 10% массы навески в расчете на сухое вещество оксида магния и такое же количество спиртового раствора азотнокислого магния (в расчете на безводную соль). Полученную смесь тщательно перемешивают до образования однородной кашицы.

При анализе жидких продуктов, содержащих 80% влаги и более, вносят в чашу с навеской по 5% массы навески в расчете на сухое вещество оксида магния и раствора азотнокислого магния.

Допускается минерализацию зерна, продуктов его перера-

ботки и кондитерских продуктов проводить без добавления смеси оксида магния и азотнокислого магния.

Чашу с навеской помещают на водяную баню или в сушильный шкаф при температуре 80—100°С и выпаривают досуха, после чего переносят на электроплитку и обугливают при слабом нагреве до прекращения выделения дыма. Затем чашу помещают в электропечь, ранее отрегулированную на температуру 250°С, повышают температуру до 450°С постепенно на 50°С в час и продолжают минерализовать при этих условиях до получения серой золы. Далее проводят минерализацию, используя вместо раствора азотной кислоты воду. Параллельно в двух чашках проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для проверки их чистоты.

2.6.2. Способ мокрой минерализации проб

Подготовка к минерализации

Способ основан на полном разрушении органических веществ пробы продукта при нагревании с серной и азотной концентрированными кислотами с добавлением хлорной кислоты или перекиси водорода, или при нагревании только с перекисью водорода и предназначен для всех видов сырья и продуктов, кроме сливочного масла и животных жиров.

Навеску жидких и пюреобразных продуктов массой, указанной в таблице 1 ГОСТ 26929—94, взвешивают в стакане, переносят в колбу Кьельдаля или в плоскодонную колбу,

смывая стенки стакана 10—15 $см^3$ дистиллированной воды. Допускается брать навеску непосредственно в плоскодонную колбу. Навеску твердых и пастообразных продуктов массой, указанной в таблице 1, берут на обеззоленный фильтр, заворачивают в него и стеклянной палочкой помещают на дно колбы Кьельдаля или плоскодонной колбы.

Из подготовленной пробы пива, минеральной воды, безалкогольного напитка отмеряют пипеткой объем, указанный в таблице 1 ГОСТ 26929—94, переносят в колбу Кьельдаля и упаривают на электроплитке до 10—15 $см^3$.

Из подготовленной и отфильтрованной пробы винодельческих продуктов отмеривают пипеткой объем, указанный в таблице 1ГОСТ 26929—94, переносят в колбу Кьельдаля.

Навеску сухих продуктов (желатин, сухие яичные продукты) помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 15 $см^3$ воды, перемешивают. Желатин затем оставляют на 1 ч для набухания.

Кислотная минерализация проб сырья и пищевых продуктов, кроме винодельческих продуктов, растительных масел, маргарина, пищевых жиров, для определения содержания олова, меди, железа, алюминия

В колбу с пробой продукта, подготовленной к минерализации, вносят азотную кислоту из расчета 10 $см^3$ на каждые 5 г продукта, на каждые 1—2,5 г консервированного молока или 20 $см^3$ пива, минеральной воды или безалкогольно-

го напитка и выдерживают не менее 15 мин. Можно оставить на ночь. Затем в колбу вносят 2—3 стеклянных шарика для равномерного кипения, закрывают грушевидной стеклянной пробкой и начинают нагревать на электроплитке слабо, затем сильнее, упаривая содержимое колбы до объема 3—5 $см^3$. Колбы охлаждают, вносят 10 $см^3$ азотной кислоты, содержимое упаривают до объема 5 $см^3$, после чего охлаждают. Эту процедуру повторяют 2—4 раза.

В колбу вносят 10 $см^3$ азотной кислоты, 5 $см^3$ серной кислоты, 4 $см^3$ хлорной кислоты (или вместо хлорной кислоты 4 $см^3$ перекиси водорода) из расчета на каждые 5 г продукта или на 20 $см^3$ пива, минеральной воды или безалкогольного напитка. Минерализацию молочных продуктов при определении меди и железа проводят без добавления серной кислоты. Не допускается изменять последовательность внесения кислот; хлорная кислота всегда добавляется последней. Содержимое колбы упаривают до объема около 5 $см^3$, не допуская образования коричневой окраски жидкости. При появлении коричневой окраски нагревание прекращают.

Колбу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты и 2 $см^3$ хлорной кислоты (или вместо хлорной кислоты 2 $см^3$ перекиси водорода) и снова нагревают до появления белых паров серного ангидрида. Если при этом раствор не обесцветился, эту процедуру повторя-

ют. Минерализацию считают законченной, если раствор после охлаждения остается бесцветным или бледно-желтым.

Для удаления остатков кислот в охлажденную колбу добавляют 10 $см^3$ воды и кипятят 10 мин с момента выделения белых паров, затем охлаждают. Добавление воды и нагревание повторяют еще два раза.

Если при этом образуется осадок, в колбу вносят 20 $см^3$ воды, 2 $см^3$ серной кислоты, 5 $см^3$ соляной кислоты и кипятят до растворения осадка, постоянно дополняя испаряющуюся воду. Полученный минерализат после охлаждения используют для анализа, полностью или количественно переносят водой в мерную колбу, доводят до метки водой и перемешивают.

Параллельно проводят минерализацию добавляемых реактивов для контроля их чистоты.

Кислотная минерализация проб растительных масел, маргарина, пищевых жиров для определения содержания меди и железа

Пробу продукта в колбе Кьельдаля, подготовленную к минерализации, нагревают на электроплитке 7—8 ч до образования вязкой массы, охлаждают, добавляют 25 $см^3$ азотной кислоты и вновь осторожно нагревают, избегая бурного вспенивания. После прекращения вспенивания колбу с содержимым охлаждают, добавляют еще 25 $см^3$ азотной кислоты и 12 $см^3$ хлорной кислоты и нагревают до получения бес-

цветной жидкости. Если во время сжигания жидкость темнеет, то к ней добавляют периодически по 5 $см^3$ азотной кислоты и продолжают нагревание до завершения минерализации. Минерализацию считают законченной, если раствор после охлаждения остается бесцветным.

Параллельно проводят минерализацию добавляемых реактивов для контроля их чистоты.

Кислотная минерализация проб сырья и пищевых продуктов, кроме винодельческих продуктов, пива, растительных масел, маргарина, сыров для определения содержания мышьяка

В колбу Кьельдаля с навеской вносят азотную кислоту из расчета 2—3 $см^3$ кислоты на 1 г сухих веществ (при этом азотная кислота должна полностью покрывать продукт) и выдерживают не менее 12 ч. После этого в колбу вносят 2—3 стеклянных шарика и медленно нагревают на электроплитке в течение 1,5—2 ч, избегая бурной реакции.

После охлаждения к содержимому колбы осторожно добавляют 10 $см^3$ смеси равных объемов концентрированной серной и азотной кислот и нагревают в течение 1,5—2 ч. Прекращают нагревание, как только парообразование становится чрезмерным.

Если раствор в колбе до этого времени не обесцветился, то колбу охлаждают и добавляют в зависимости от интенсивности окраски азотную кислоту в количестве, равном

первоначальному, или смешанный раствор азотной кислоты и перекиси водорода (2:1 по объему) и кипятят еще 0,5—2 ч до обесцвечивания жидкости. Если обесцвечивания не происходит, то вновь добавляют азотную кислоту и кипятят до прекращения выделения бурых паров окислов азота.

В колбе при кипячении всегда должно оставаться не менее 5 $см^3$ жидкости.

Для удаления остатков кислот в колбу добавляют бидистиллированную воду в двойном количестве по отношению к первоначальному количеству азотной кислоты и кипятят до выделения белых паров. Затем в колбу добавляют 20 $см^3$ воды, 0,1—0,2 г сернокислого гидразина и кипятят содержимое колбы в течение 1,5—2 ч. Готовый раствор должен быть бесцветным, допускается соломенно-желтая окраска.

Минерализация проб винодельческих продуктов с перекисью водорода для определения содержания меди

В колбу Кьельдаля с пробой продукта добавляют для вин и виноматериалов с массовой концентрацией сахара до 10 г/$дм^3$, коньяков и коньячных спиртов 5 $см^3$ перекиси водорода, для вин и виноматериалов с массовой концентрацией более 10 г/$дм^3$ – 10 $см^3$ перекиси водорода и нагревают на газовой горелке или электроплитке до кипения.

Вина и виноматериалы с массовой концентрацией сахара до 100 г/$дм^3$ кипятят до объема 5—6 $см^3$, затем колбу помешают в кипящую водяную баню и выпаривают содержимое

до 2—3 $см^3$.

Вина и виноматериалы с массовой концентрацией сахара от 100 $г/дм^3$ и более кипятят до объема 7—10 $см^3$, охлаждают, добавляют еще 5 $см^3$ перекиси водорода, кипятят до объема 5—6 $см^3$, затем выпаривают на водяной бане до объема 2—3 $см^3$.

Если при выпаривании на водяной бане жидкость потемнеет, то после охлаждения добавляют еще 5 $см^3$ перекиси водорода, кипятят до объема 5—6 $см^3$ и вновь выпаривают на водяной бане до 2—3 $см^3$.

После минерализации к содержимому колбы добавляют 1 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:36) и выпаривают на водяной бане до объема 2—3 см. Минерализат используют для анализа полностью, без разбавления.

Параллельно в двух колбах проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

2.6.3. Метод минерализации при повышенном давлении

ГОСТ 31671—2012 (EN 13805:2002) определяет порядок подготовки проб пищевых продуктов методом минерализации при повышенном давлении для определения следовых элементов.

Кислотная минерализация при повышенном давлении яв-

ляется физико-химическим методом получения раствора следовых элементов пробы, используемым при подготовке пробы к определению этих элементов в соответствии со стандартизованными методиками, ссылающимися на данный метод и аттестованными в комбинации с ним.

Пробу гомогенизируют с помощью оборудования, гарантирующего незначительную степень контаминации определяемыми элементами, затем минерализуют при высокой температуре и давлении с использованием обычного или микроволнового способа нагрева в герметичном сосуде, помещенном в контейнер, выдерживающий высокое давление.

Следует иметь в виду, что при кислотной минерализации материалов с высоким содержанием углерода (например, углеводов, жиров и пр.) существует опасность взрыва.

Перед началом работы с аппаратом для минерализации под давлением следует внимательно ознакомиться с инструкциями по его эксплуатации и технике безопасности. Особое внимание следует обратить на риск отравления персонала лаборатории окислами азота. Детальное описание процедуры минерализации должно быть доступно в лаборатории в форме рабочей инструкции.

При подготовке пробы следует всеми возможными мерами предотвращать ее контаминацию определяемыми элементами. Например, при подготовке проб для определения хрома и никеля нельзя использовать ножи из нержавеющей стали.

Массу навески пробы подбирают, исходя из вместимости сосуда для минерализации, строго соблюдая инструкции производителя по обеспечению безопасности.

Например, в сосуд вместимостью 70 $см^3$ в большинстве случаев можно поместить для минерализации до 400 мг сухой пробы или до 4 $см^3$ жидкой пробы, эквивалентных 200 мг углерода. При меньшем содержании углерода допустимо использовать навеску пробы большей массы. Объем кислоты, необходимый для минерализации, зависит от природы материала пробы. Как правило, для минерализации пробы в указанных выше количествах достаточно 3 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. При минерализации чистых жиров может возникнуть необходимость использовать навеску пробы меньшей массы и порцию кислоты большего объема. Для предотвращения цементирования материала пробы на стенках сосуда и достижения полного смешивания пробы с кислотой добавляют от 0,5 до 1 $см^3$ перекиси водорода.

При определении железа в сосуд с навеской пробы дополнительно вносят 0,5 $см^3$ соляной кислоты для предотвращения потерь вследствие адсорбции на стенках сосуда.

Температуру, необходимую для достижения полной минерализации, определяют опытным путем, исходя из результатов анализов следовых элементов используемым методом. Например, применение более высокой температуры

приводит к уменьшению остаточного содержания углерода в минерализате. Вследствие этого снижается фон при анализе методами электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы, уменьшаются матричные эффекты при определении хрома с помощью масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы и устраняются помехи при вольтамперных измерениях.

В начале минерализации рекомендуется плавное повышение температуры. Общей закономерностью является улучшение качества минерализации с повышением температуры. При определении мышьяка с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией гидридов минерализацию необходимо проводить при температуре 320°С, если имеется вероятность присутствия в пробе органических веществ, содержащих мышьяк.

Рекомендуемая продолжительность минерализации гомогенизированной пробы – около 3 ч. Продолжительность минерализации в микроволновых устройствах – от 15 до 30 мин. Продолжительность минерализации при высокой температуре можно сократить, если предварительно выдержать сосуд с навеской пробы и добавленной кислотой при комнатной температуре более длительное время, например, в течение ночи.

Для снижения давления внутри сосуда для минерализации его охлаждают в закрытом состоянии до температуры,

близкой к комнатной.

Охлажденный сосуд с минерализованной пробой помещают в вытяжной шкаф, открывают и выдерживают до прекращения видимого выделения коричневого дыма. Настоятельно рекомендуется дегазировать минерализат с помощью ультразвуковой бани.

Минерализат должен быть прозрачным, а его объем должен быть примерно таким же, как до минерализации. При заметном уменьшении объема минерализата, свидетельствующем о разгерметизации контейнера, минерализацию следует повторить.

Минерализат разбавляют водой до нужного объема, полученный таким образом раствор пробы переносят в сосуд из кварцевого стекла (настоятельно рекомендуется при определении ртути), перфторэтиленпропилена или перфторалкоксиполимера.

Для контроля над контаминацией проводят всю процедуру минерализации с холостой пробой, состоящей из того же объема кислоты и воды объемом до 4 $см^3$ (в зависимости от массы навески пробы продукта).

Для контроля качества результатов анализа при испытании каждой серии образцов проводят анализ контрольной пробы с известным содержанием определяемого элемента, включающий все стадии, начиная с минерализации.

2.6.4. Способ кислотной экстракции (неполной ми-

нерализации)

Подготовка к экстракции

Способ основан на экстракции токсичных элементов из пробы продукта кипячением с разбавленными соляной или азотной кислотами и предназначен для растительного и сливочного масел, маргарина, пищевых жиров и сыров. В термостойкую колбу с навеской продукта, массой, указанной в таблице, вносят цилиндром 40 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1) по объему. Допускается вместо раствора соляной кислоты применять раствор азотной кислоты (1:2) для указанных продуктов, за исключением сыров, при колориметрическом определении содержания железа.

В колбу добавляют несколько стеклянных шариков, вставляют в нее холодильник, помещают на электроплитку, покрытую асбестом, и кипятят в течение 1,5 ч с момента закипания. Затем содержимое колбы медленно охлаждают до комнатной температуры, не вынимая из холодильника.

Колбу с экстракционной смесью сливочного масла или жиров, или маргарина с кислотой помещают в холодную водяную баню для затвердевания жира. Затвердевший жир прокалывают стеклянной палочкой, водный слой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, используемой для экстракции, в сосуд, выбор которого определяется дальнейшим ходом анализа и зависит от определяемого элемента (реакционную колбу, колбу Кьельдаля, кварцевую или фарфоровую чашу). Оставшийся в колбе жир расплав-

ляют на водяной бане, добавляют 10 $см^3$ раствора используемой кислоты, встряхивают, охлаждают, после охлаждения жир прокалывают и промывную жидкость сливают в тот же сосуд через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5—7 $см^3$ воды.

Экстракционную смесь растительного масла с кислотой переносят в делительную воронку. Колбу ополаскивают 10 $см^3$ раствора используемой кислоты, который сливают в ту же воронку. После разделения слоев нижний водный слой сливают через фильтр, смоченный раствором используемой кислоты, в сосуд, выбор которого определяется дальнейшим ходом анализа, затем фильтр промывают 5—7 $дм^3$ воды.

Экстракционную смесь сыра с кислотой фильтруют через фильтр, смоченный раствором кислоты, в сосуд, выбор которого определяется дальнейшим ходом анализа. Колбу ополаскивают 10 см раствора кислоты, который фильтруют через тот же фильтр, затем фильтр промывают 5—7 см воды

Подготовка экстрактов к определению содержания мышьяка

При использовании для экстракции раствора соляной кислоты экстракционную смесь фильтруют сразу в реакционную колбу для отгонки мышьяковистого ангидрида.

При использовании для экстракции раствора азотной кислоты экстракционную смесь фильтруют в коническую колбу,

вносят 0,2 г сернокислого гидразина и кипятят содержимое колбы в течение 1,5—2 ч. Затем раствор количественно переносят в реакционную колбу для отгонки мышьяковистого ангидрида, смывая колбу порциями воды.

Подготовка экстрактов к колориметрическому определению содержания меди и железа

Экстракционную смесь фильтруют в колбу Кьельдаля. При использовании для экстракции раствора азотной кислоты содержимое колбы упаривают на электроплитке до объема 5—7 $см^3$, колбу охлаждают, добавляют 1 $см^3$ хлорной кислоты и кипятят до получения бесцветного или слабоокрашенного раствора.

При использовании для экстракции раствора соляной кислоты в колбу вносят 5 $см^3$ азотной кислоты, упаривают на электроплитке до объема 5—7 $см^3$, колбу охлаждают, добавляют 4 $см^3$ азотной кислоты и 1 $см^3$ хлорной кислоты и кипятят до получения бесцветного или слабоокрашенного раствора.

При определении меди в растительных маслах и маргарине обработку экстрактов не проводят.

Для удаления остатков кислот в охлажденную колбу с экстракционной смесью добавляют 10 см воды и кипятят 10 мин, затем охлаждают. Добавление воды и нагревание повторяют еще два раза. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу. Объем раствора доводят до мет-

ки водой и перемешивают.

Подготовка экстрактов для полярографического и атомно-абсорбционного анализа

Экстракционную смесь фильтруют в кварцевую или фарфоровую чашу. Жидкость осторожно выпаривают, а затем обугливают на электроплитке. Затем чашу помещают в электропечь и далее продолжают минерализацию.

Параллельно в двух колбах проводят экстракцию и подготовку экстрактов к анализу реактивов для контроля их чистоты.

2.6.5. Подготовка проб с помощью измельчения, дробления, размола и растирания

Подготовка проб продуктов переработки фруктов и овощей, консервов мясных и мясорастительных для лабораторных анализов осуществляется по методам, установленным ГОСТ 26671—2014.

Подготовка лабораторных проб для твердых продуктов, в том числе мясных консервов, заключается в получении однородной массы продукта с помощью измельчения, дробления, размола и растирания в зависимости от вида продукта.

Лабораторные пробы жидких и пюреобразных продуктов однородной консистенции (соковую продукцию с мякотью, фруктовые и овощные пюре, овощную икру, томатную пасту, паштеты, фарш, повидло и т.д.) только перемешивают. Варенье и джем тщательно растирают в ступке до состояния

однородной массы.

Измельчение лабораторных проб

Пробы продуктов в зависимости от консистенции измельчают с помощью дробилки, гомогенизатора, миксера или ступки до получения гомогенной массы. Перед измельчением пробы продукта:

– в продуктах из косточковых фруктов удаляют косточки, в консервах из домашней птицы и дичи – кости, в остальных продуктах – специи, веточки, чашелистики и посторонние примеси;

– продукты, содержащие животные жиры, нагревают на водяной бане до расплавления жира;

– замороженные продукты предварительно размораживают в закрытом сосуде, жидкую часть, образующуюся при размораживании, добавляют к продукту.

В продуктах, содержащих легко разделяемые жидкую и твердую части, измельчению подвергают только твердую часть, предварительно слив жидкость в стакан, а затем обе части объединяют, перемешивают и растирают по частям в ступке до состояния однородной массы.

Дробление лабораторных проб

Дробление проб до размеров 10 мм осуществляют на щековых дробилках, до 2 мм – на валковых. Измельчение до размеров менее 1 мм, если это необходимо, проводят с использованием истирателей различных типов (дисковых, вибрационных) или мельниц (шаровых, стержневых), а также

в лабораторных ступках. Внутренняя часть дробилки (мельницы) должна быть очищена, чтобы избежать загрязнения пробы, для чего через агрегат пропускают материал, попадание которого в пробу не приведет к загрязнению нежелательными компонентами. В процессе дробления (истирания) не должно быть потерь материала пробы.

Размол

Размалывание должны проводить как можно быстрее с тем, чтобы лабораторная проба подвергалась воздействию атмосферы ограниченное время. Если необходимо, предварительно перед размалыванием проводят дробление или крошение кусочков до нужных размеров. Важно, чтобы лабораторная проба была тщательно перемешана перед каждой стадией.

Если проба проходит через сито с отверстиями 1 мм, ее тщательно перемешивают. Затем пробу разделяют последовательно, используя делитель или аппарат для квартования до тех пор, пока не будет получена проба нужного размера.

Если проба не проходит через сито с отверстиями 1 мм, но проходит через сито с отверстиями 2,80 мм, ее тщательно перемешивают и готовят пробу нужного размера путем проведения последовательных делений, как было сказано выше. Осторожно размалывают эту пробу на хорошо очищенной мельнице, до полного прохода через сито с отверстиями 1 мм.

Если лабораторная проба не проходит через сито с отвер-

стиями 2,80 мм, ее осторожно размалывают на хорошо очищенной мельнице до полного прохода через сито с отверстиями 2,80 мм. Тщательно перемешивают.

Размолотую лабораторную пробу последовательно разделяют при помощи делительного аппарата до тех пор, пока не будет получена проба нужного размера, необходимая для всех видов анализа (испытаний). Эту пробу размалывают на хорошо очищенной мельнице до ее полного прохода через сито с отверстиями 1 мм.

2.6.6. Подготовка проб с помощью центрифугирования

Подготовка лабораторных проб соковой продукции для лабораторных анализов осуществляется по методу, установленному в ГОСТ 26671—2014.

Осветленные соки и сокосодержащие напитки с объемной долей мякоти до 10% включительно (соки и нектары из цитрусовых фруктов, ананаса, персика, абрикоса и др.) или содержащие нерастворимые в воде вещества фильтруют через обеззоленный фильтр или центрифугируют с фактором разделения не менее 990 g в течение 15 мин.

Соки и сокосодержащие напитки с объемной долей мякоти свыше 10% (из манго, томата, банана и др.) предварительно разбавляют водой в соотношении 1:5 (по объему) для осветления раствора и центрифугируют с фактором разделения не менее 990 g в течение 15 мин. В случае неполного оса-

ждения нерастворимых в воде частиц пробу вновь фильтруют через обеззоленный фильтр или центрифугируют с фактором разделения не менее 990 g в течение 15 мин.

Концентрированные соки и пюре предварительно разбавляют водой в соотношении 1:5 весовым методом.

В том случае, если концентрированный сок представляет собой пюре или содержит нерастворимые в воде вещества, пробу дополнительно центрифугируют.

При проведении хроматографического анализа часть подготовленной пробы продукта отбирают в медицинский шприц с дисковым фильтром диаметром пор 0,45 мкм и отфильтровывают его в виалу.

2.6.7. Требования к подготовке лабораторных проб

В процессе подготовки лабораторных проб с целью сохранения их свойств следует принимать особые меры.

Для определения массовой доли тяжелых металлов в продукте измельчение проводят в оборудовании из материала, не загрязняющего продукт металлами. Для определения массовой доли витамина С в продукте не допускается контакт пробы продукта с металлическими поверхностями, его аэрация и нагрев.

Для определения массовой доли минеральных примесей в продукте методом флотации пробу продукта перемешивают и измельчают, не подвергая растиранию.

Подготовленную пробу продукта помещают в банку под-

ходящего объема по ГОСТ 5717.2 с плотно закрывающейся крышкой и снабжают этикеткой с указанием наименования предприятия-изготовителя, наименования продукта, даты выработки.

От подготовленной пробы одним из указанных способов отбирают пробы для всех последующих анализов (испытаний), причем каждый раз перед взятием пробы всю массу тщательно перемешивают.

Для определения витаминов, каротиноидов и других нестабильных веществ анализы (испытания) проводят сразу после приготовления пробы, а для остальных анализов (испытаний) – берут по мере необходимости в течение суток. При этом пробу хранят при температуре от 0°С до 5°С.

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

3.1. Характеристика титриметрического анализа

3.1.1. Основные термины, применяемые в титриметрическом анализе

Титриметрический (объемный) анализ объединяет группу методов количественного химического анализа, основанных на процессе титрования. Он заключается в измерении объема раствора реагента, израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом. По концентрации и объему раствора реагента вычисляют содержание определяемого вещества. Титриметрический метод анализа применим для определения средних и больших содержаний веществ (свыше 1%).

Титрование – процесс постепенного контролируемого приливания раствора с точно известной концентрацией к определенному объему другого раствора.

Титрант (титрованный, рабочий раствор) – раствор, который приливают, имеет точно известную концентрацию.

Титруемый раствор – раствор, к которому приливают

титрант.

Титриметрическая система – смесь веществ, образовавшаяся при взаимодействии титранта и титруемого вещества.

Точка эквивалентности (далее – ТЭ) – момент титрования, когда число эквивалентов титранта равно числу эквивалентов определяемого вещества.

Индикатор – вещество или прибор, применяемые для установления конечной точки титрования, которая обычно мало отличается от точки эквивалентности.

Степень оттитрованности (f) – отношение количества эквивалентов титранта, пошедшего на титрование в любой момент титрования, к исходному количеству эквивалентов определяемого вещества.

Стандарт (исходное вещество, установочное вещество) – химическое соединение, используемое для приготовления раствора с точно известной концентрацией (первичный стандарт), удовлетворяющее ряду требований:

– вещество должно быть химически чистым;

– состав вещества должен строго соответствовать формуле;

– вещество должно быть устойчивым при хранении в твердом виде и в растворе;

– вещество должно иметь большую молярную массу эквивалента. Лишь немногие вещества удовлетворяют этим требованиям.

Стандартизация титранта – процесс определения точной концентрации титранта титрованием ранее стандартизированного раствора или установочного вещества.

Фиксанал – запаянная ампула, в которой находится определенное количество соответствующего вещества. Фиксаналы используют для приготовления растворов первичных стандартов. Ампулу разбивают над воронкой, помещенной в мерную колбу, вещество смывают дистиллированной водой и раствор доводят до метки.

3.1.2. Общая характеристика методов титрования

Реакции, используемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

– реакция должна протекать количественно, т.е. константа равновесия реакции должна быть достаточно велика;

– реакция должна проходить быстро;

– реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций;

– должен существовать способ определения окончания реакции. Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

В зависимости от типа реакции, которая лежит в основе определения, различают следующие методы титриметрического анализа: ***кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное титрование, осадительное***

титрование и комплексиметрическое титрование.

По способу индикации конечной точки различают ***визуальное, потенциометрическое, фотометрическое, кондуктометрическое, амперометрическое титрование и др.***

В зависимости от способа проведения титрование бывает ***прямым, обратным, косвенным (по заместителю)***.

Титрование можно проводить из отдельных навесок и пипетированием. В первом случае титруют все количество определяемого вещества. При пипетировании исследуемый раствор (или навеску вещества) количественно переносят в мерную колбу, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Далее из мерной колбы отбирают пипеткой несколько проб раствора (аликвоты) для параллельных титрований.

Титриметрические методы характеризуются высокой точностью, возможностью автоматизации, высокой скоростью определений, простотой, низкой стоимостью, широким ассортиментом используемых реакций, позволяющих определять количественно практически все ионы металлов и многие анионы; конец титрования (конечную точку титрования) можно регистрировать как визуально, так и инструментально.

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом в ходе титрования. В классическом вари-

анте титрант подается в исследуемый раствор механически, небольшими порциями из стеклянной градуированной бюретки, которая позволяет тщательно измерить объем титранта.

При добавлении каждой порции титранта в титруемом растворе протекает химическая реакция между определяемым (титруемым) веществом *A*и введенным в раствор реагентом *R*, содержащимся в титранте, и в системе устанавливается равновесие. Эту реакцию называют ***реакцией титрования***, уравнение которой можно записать в общем виде:

$aA + rR$ « -» продукты реакции.

Титрование продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто стехиометрическое соотношение между количеством определяемого компонента и количеством реагента.

Точка, соответствующая стехиометрическому соотношению реагирующих веществ, называется ***точкой стехиометричности*** (далее – ТС), или ***точкой эквивалентности*** (далее – ТЭ).

На практике во многих случаях расчет результатов титриметрических определений удобнее проводить на основе принципа эквивалентности.

Согласно принципу эквивалентности в любом титровании, в точке эквивалентности число моль (ммоль) эквивалентов стандарта точно равно числу моль (ммоль) эквивалентов реагирующего с ним вещества (вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах), т. е. число мг/

экв одного соединения (N_1V_1) равно числу мг/экв другого (N_2V_2):

$N_1V_1 = N_2V_2$ (3.1)

Формула (3.1) является основной при проведении расчетов в титриметрическом методе анализа.

3.1.3. Кривые титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации вещества титранта и продуктов реакции, при этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора.

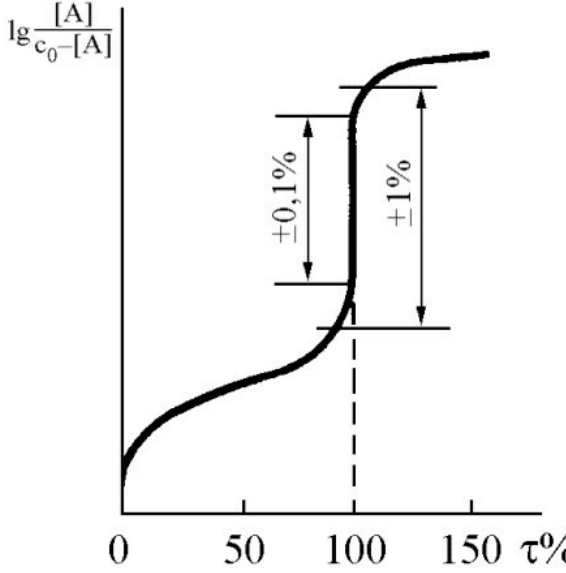
График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта от состава раствора в процессе титрования, называют ***кривой титрования***. Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. Если по оси ординат отложить логарифм концентрации (отношения концентраций) или величину, пропорциональную

Рисунок 3.1 – Логарифмическая кривая титрования

этому логарифму, получают ***логарифмические кривые*** титрования. Если же по оси ординат отложить концентрацию или физико-химический параметр, пропорциональный концентрации, получают ***линейные кривые*** титрования. На ло-

гарифмических кривых титрования ТЭ соответствует точке перегиба кривой титрования.

Логарифмические кривые титрования имеют две пологие ветви (рисунок 3.1), между которыми находится крутой участок, называемый ***скачком титрования***. Величина скачка титрования определяется значением константы равновесия реакции титрования, концентрациями титранта и титруемого вещества, а также выбором точки начала и точки конца скачка титрования.



Конечная точка титрования (далее – КТТ) – точка кривой титрования, при которой прекращается титрование, должна находиться в пределах скачка титрования.

Эту точку можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физико-химического свойства раствора.

В классических вариантах титриметрии чаще всего используют органические красители – индикаторы.

Индикаторами называют вещества, которые при изменении концентрации определяемого вещества или титранта изменяют свою окраску, степень люминесценции или образуют осадок в точке эквивалентности или вблизи нее. Присутствуя в достаточно малых концентрациях, они не требуют ощутимого количества титранта в процессе титрования.

Различают следующие типы визуальных индикаторов: одноцветные, двухцветные, кислотно-основные, адсорбционные, хемилюминесцентные, экстракционные, флуоресцентные, металлохромные, металлофлуоресцентные, смешанные, окислительно-восстановительные, осадительные.

Индикаторы характеризуются ***интервалом перехода окраски индикатора***, т. е. минимальными пределами концентрации ионов водорода, металла или другого вещества, в которых человеческий глаз способен различать оттенки интенсивности окраски, степень флуоресценции или другого свойства визуального индикатора, обусловленные изменени-

ем концентраций, участвующих в процессе двух форм этого индикатора. Указанные пределы обычно выражают в виде pH, а для окислительно-восстановительных индикаторов – пределами окислительно-восстановительного потенциала.

КТТ и ТЭ обычно несколько не совпадают, что обуславливает в случае применения индикатора ***индикаторную погрешность***, которая может колебаться в диапазоне от сотых долей процента до нескольких процентов. В общем случае интервал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования и как можно ближе к ТЭ кривой титрования, а в оптимальном варианте – перекрывать ТЭ. При визуальной регистрации добавление реагента прекращают, достигнув конечной точки титрования. При инструментальной регистрации титрант обычно добавляют и после конечной точки (примерно до двойного стехиометрического количества), определяя затем КТТ графически из кривой титрования.

3.1.4. Правила титрования

Точные объемы растворов в титриметрическом анализе отмеряют с помощью измерительной посуды – мерных колб, пипеток, бюреток.

Титрование проводят, приливая титрант из бюретки (градуированной стеклянной трубки) к раствору определяемого вещества.

Бюретка градуирована в сантиметрах кубических ($см^3$)

с делениями через 0,1 или 0,2 сантиметра кубических ($см^3$). По системе СИ рекомендуется выражать объемы в дециметрах кубических ($дм^3$) и сантиметрах кубических ($см^3$), однако допускаются и старые единицы: литры и миллилитры. 1 л занимает объем 1 $дм^3$, 1 мл – 1 $см^3$. Обычные бюретки имеют емкость 10, 25 и 50 $см^3$ (мл), а отсчет объема раствора в них дает три цифровых знака – десятки, единицы и десятые доли миллилитра. Сотые доли миллилитра определяют приближенно.

Мерные колбы обычно имеют емкость 25, 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 $см^3$ (мл). Пипетки обычно делают объемом 5, 10, 15, 20, 25, 50 $см^3$ (мл).

Пользуясь мерной посудой, следует помнить, что ее емкость часто неточно соответствует обозначенной. Посуда первого класса емкостью более 10 мл пригодна для работы с точностью 0,1%, для посуды второго класса допускаемые отклонения вдвое больше.

Чистую бюретку заполняют на 1/3 титрантом, убеждаются в исправности затвора и отсутствии в нем пузырька воздуха. Для этого кончик бюретки поднимают и слегка открывают зажим. Если жидкость идет ровной струей, без пузырьков воздуха, бюретка заполнена правильно. Наклоняя и поворачивая бюретку, смачивают стенки раствором, после чего сливают почти весь раствор через носик. Перед началом титрования бюретку устанавливают строго вертикально и запол-

няют титрантом до нуля. При этом уровень мениска жидкости вогнутой частью должен совпадать с нулевым делением шкалы (нулевое деление должно находиться на уровне глаз) для бесцветных растворов.

Для окрашенных растворов нуль устанавливают по верхнему краю мениска.

Чистую пипетку с помощью резиновой груши заполняют титруемым раствором до начала расширения. Закрыв верхний конец указательным пальцем, несколько раз поворачивают пипетку, стараясь смочить раствором всю внутреннюю поверхность немного выше метки. Сливают раствор.

Теперь заполняют пипетку с помощью резиновой груши немного выше метки. Снимают грушу, отверстие слегка закрывают пальцем, держа метку пипетки на уровне глаз, осторожно сливают избыток раствора так, чтобы мениск жидкости вогнутой частью совпадал с меткой. После этого отверстие пипетки зажимают и переносят ее в другой сосуд. Верхнюю часть пипетки открывают и дают жидкости спокойно вытечь. После того как жидкость из пипетки стечет, последние капли сливают, касаясь стенки сосуда, в который выливают жидкость. Затем пипетку вынимают, не обращая внимания на жидкость, которая в ней осталась. Выдувать жидкость из пипетки нельзя.

Место, где проводится титрование, должно быть хорошо подготовлено и освещено. На основание штатива с бюреткой следует положить лист белой бумаги. Бюретку укрепляют па-

раллельно стержню штатива.

Титруют малыми порциями – по каплям. Открывают зажим бюретки левой рукой, а колбу для титрования держат правой, постоянно перемешивая ее содержимое вращательными движениями. После вытекания раствора отсчет делений на бюретке производят через 20—30 с, чтобы дать возможность стечь жидкости, оставшейся на стенках бюретки.

Отсчет снимают по нижнему (бесцветные растворы) или по верхнему (окрашенные растворы) краю мениска. Мениск должен находиться на уровне глаз. Для получения достоверных результатов повторяют титрование не менее трех раз. Каждое повторное титрование начинают с нулевого отсчета бюретки.

При титровании возможны случайные и систематические погрешности. Случайные погрешности связаны с измерением объема и массы навески, систематические (индикаторные) появляются при несоответствии точки конца титрования точке эквивалентности.

Погрешности измерения растворов возникают вследствие неточности отмеривания растворов вещества и титранта. Они складываются из объема одной капли (V ~ 0,05 мл), которой обычно перетитровывают раствор, и по- грешности калибровки измерителей (бюретки, пипетки, мерной колбы), у которых допускаются отклонения ± (0,01—0,02) мл. Относительная погрешность титрования зависит от объема затраченного титранта или титруемого раствора и опре-

деляется как ± (ν/ V) 100%, где ν – сумма объема капли (~0,05 мл) и отклонений в объеме бюретки (—0,02 мл) и пипетки (~0,02 мл); V – объем титруемого раствора или титранта, мл.

3.1.5. Классификация титриметрических методов анализа

Различают три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя. Второй и третий способы применяют, когда не выполняется одно из требований, предъявляемых к реакции прямого титрования.

Прямое титрование – наиболее простой и точный способ, когда анализируемый раствор непосредственно титруют стандартным раствором. При этом типы реакций должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Взаимодействие титруемого вещества со стандартным раствором должно быть стехиометричным и специфическим. Побочные реакции должны быть исключены или их влияние должно быть ничтожным.

2. Реакция титрования должна протекать количественно и быстро.

3. Используемый индикатор должен четко фиксировать конец титрования.

Обратное титрование – титрование избытка стандартного раствора, добавленного к анализируемому раствору. Его называют также ***титрованием остатка***, или ***титрова-***

нием по остатку. Обратное титрование обычно применяют в случае малой скорости прямой реакции, когда отсутствует подходящий индикатор или если определяемое вещество летучее. При обратном титровании к анализируемому веществу добавляют точно известный избыточный объем первого стандартного раствора (т. е. известное количество первого реагента). По завершении реакции остаток первого стандартного раствора титрируют вторым стандартным раствором.

Титрование заместителя **(*титрование по заместителю, косвенное титрование*)** применяют, если невозможно определить КТТ при прямом титровании, при работе с неустойчивыми веществами или когда прямая реакция не стехиометрична в связи с протеканием побочных реакций. В этом случае к анализируемому раствору добавляют избыток вспомогательного реагента, с которым определяемое вещество образует стехиометричное количество нового соединения – заместителя. Полученный заместитель должен легко определяться прямым титрованием.

Титриметрические методы классифицируются ***по реакциям титрования***. Отдельные титриметрические методы называются по реагентам, применяемым в этих методах (таблица 3.1).

В титриметрических методах анализа воспроизводимость и правильность конечного результата в очень большой степени определяются точностью приготовления стандартных

растворов и точностью измерения объемов титранта и титруемого вещества. Для точного измерения объемов употребляются бюретки, пипетки и мерные колбы двух классов точности измерений, различной вместимости и модификаций, изготавливаемые промышленностью в соответствии с требованиями стандартов и калиброванные при температуре +20 °С.

Таблица 3.1

Классификация титриметрических методов по типам реакций титрования

Выделяют несколько способов приготовления стандартных растворов (стандартный, способ отдельных навесок, способ пипетирования).

Стандартным (рабочим, титрованным) называют раствор с точно известной концентрацией. Его готовят растворением точно известного количества ***первичного стандарта*** в мерной колбе известной вместимости, получая ***первичный стандартный раствор***, либо растворением приблизительно известного количества вещества и концентрацию полученного раствора определяют титрованием этим раствором точно отмеренного количества другого реагента. Полученный раствор называют ***вторичным стандартным раствором***, а саму процедуру нахождения точного значения концентрации – ***стандартизацией*** **раствора**.

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Отдельные методы
Кислотно-основное титрование, протолитометрия, $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$	Ацидиметрия	
	Алкалиметрия	
Окислительно-восстановительное титрование, редоксметрия, $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 = bOx_2$	Оксидиметрия	Перманганатометрия
		Йодометрия
		Дихроматометрия
		Броматометрия
		Йодатометрия
		Цериметрия
	Редуциметрия	Титанометрия
		Хромометрия
		Аскорбинометрия
Комплексонометрическое титрование, комплексонометрия, $M + L = ML$	Хелатометрия	Меркуриметрия
		Цианидометрия
		Комплексонометрия
Осадительное титрование, седиметрия, $M + X = MX_{me}$		Аргентометрия
		Меркурометрия

Правильность результатов дальнейших титриметрических определений существенно зависит от первичного стандарта, применяемого для приготовления первичных и вторичных стандартных растворов.

Первичным стандартным раствором называют раствор, приготовленный по точной навеске специального вещества – первичного стандарта, состав которого точно соот-

ветствует химической формуле. Для этих целей обычно используют препараты марки «х.ч.» (химически чистый) или «ч.д.а.» (чистый для анализа) после высушивания или прокаливания.

Вторичным стандартным раствором называют раствор, характеристики которого установлены по подходящему первичному стандарту.

Для стандартизации растворов по точным навескам первичных стандартных (установочных) веществ применяют два способа: титрование отдельных навесок и способ пипетирования.

При ***способе отдельных навесок*** берут серию из 3—5 близких навесок первичного стандартного вещества, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и титрируют с индикатором стандартизируемым раствором до изменения окраски индикатора. Далее проводят статистическую обработку результатов параллельных определений и находят среднее значение концентрации.

При ***способе пипетирования*** точную навеску первичного стандарта растворяют в мерной колбе, а затем порцию раствора, содержащую долю растворенной навески (аликвоту), титрируют. По результатам титрования вычисляют среднее арифметическое значение измеренных по шкале бюретки объемов титранта. Способ пипетирования более оперативен, чем способ отдельных навесок.

В ряде случаев стандартизацию титранта проводят по дру-

гому стандартному раствору. Для устранения систематических погрешностей целесообразно использование стандартных образцов, близких по составу к анализируемым образцам, но с точно заданным содержанием компонентов, установленным при аттестации.

3.2. Кислотно-основное титрование

В основе ***метода кислотно-основного титрования*** лежит протолитическая реакция, в частности, в водных растворах:

$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$

Этот метод еще называют ***методом нейтрализации***, который относится к методам прямого титрования. Прямым титрованием стандартными растворами щелочей и сильных кислот определяют содержание растворимых в воде сильных и слабых кислот и оснований, включая соли, образованные сильными и слабыми кислотами и др. Метод нейтрализации широко используется в промышленных и научных лабораториях. В практике товароведения этот метод применяется для определения кислотности продуктов, содержания карбонатов, анализа цинковых, свинцовых белил, определения временной жесткости воды и других целей.

В зависимости от того, что является рабочим раствором, метод нейтрализации подразделяется на алкалиметрию (рабочий раствор – щелочь) и ацидиметрию (рабочий раствор – кислота). При ***алкалиметрии*** титрование производится раствором сильной щелочи (NaOH или KOH) и определяется содержание:

– сильных кислот: $H_2SO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$;

– слабых кислот (минеральных и органических): CH_3CO-$OH + NaOH = NaCH_3COO + H_2O$;

– солей, которые в результате гидролиза дают кислую реакцию среды: $NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH$

При ***ацидиметрии*** титрование производится раствором сильной кислоты (HCl или H_2SO_4) и определяется содержание:

– щелочей: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

– слабых оснований (аммиака, органических оснований): $NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl$

– солей, которые в результате гидролиза дают щелочную реакцию среды: $2HCl + Na_2CO_3 = 2\ NaCl + H_2CO_3$

Точную концентрацию титрованных растворов приходится устанавливать с помощью установочных (исходных) веществ.

Обратным титрованием определяют малорастворимые в воде оксиды и карбонаты, аммонийные соли, некоторые сложные эфиры. Титрованием заместителя определяют многие вещества, обладающие слабовыраженными или практически не обладающие кислотно-основными свойствами.

КТТ определяют визуально с помощью индикаторов. В качестве индикаторов используют одноцветные (фенолфталеин) и двухцветные (метиловый оранжевый и др.) индикаторы. Выбирают индикатор для титрования так, чтобы интервал перехода окраски индикатора (или pT) ближе всего сов-

падал бы с pH титруемого раствора в точке эквивалентности.

Для сужения интервала перехода и получения более резкого перехода окраски применяют смешанные индикаторы, состоящие из индикатора и красителя. При титровании возможны случайные погрешности, которые связаны с измерением объема и массы навески, и систематические погрешности, связанные с несовпадением ТЭ и КТТ. Систематические погрешности могут быть положительными (перетитрование) и отрицательными (недотитрование). Для уменьшения систематической погрешности рекомендуется использовать контрольный раствор, называемый ***свидетелем***

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «Литрес».

Прочитайте эту книгу целиком, купив полную легальную версию на Литрес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.