

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Северо-Кавказский федеральный университет»
(СКФУ)

**Методические указания
по выполнению практических работ**

по дисциплине
Цифровая метрология

Ставрополь, 2026 г.

Методические рекомендации разработаны в помощь магистрантам при выполнении практических работ по дисциплине «Цифровая метрология». Рекомендации включают в себя цели работ, теоретическую часть, контрольные вопросы, перечень литературы, рекомендуемой при подготовке к практическим занятиям.

Методические рекомендации предназначены для магистрантов очной и заочной формы обучения, обучающихся по направлению подготовки 27.04.01 «Стандартизация и метрология», направленность (профиль) «Цифровая метрология и управление качеством».

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

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

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

Работа с аналитическими весами

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

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

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

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

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

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

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

8. После прекращения колебаний стрелки считать показания шкалы на экране. Плюс у цифры на шкале показывает, что величину данного отсчета нужно прибавить к массе помещенных на весы разновесов и показания лимбов, минус – вычесть. Последняя цифра результата взвешивания соответствует отсчету по делениям шкалы.

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

Работа с мерной посудой

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

Мерные колбы используют в аналитической лаборатории для приготовления и разбавления растворов точной концентрации, иногда для отбора точных объемов. Объем жидкости, заполняющей колбу, соответствует указанному, когда нижний край мениска точно совпадает со штрихом кольцевой метки на горлышке колбы, причем глаза наблюдателя находятся на одном уровне с мениском и меткой. Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов: точную навеску первичного стандарта растворяют и разбавляют до требуемого объема (в аналитических лабораториях наиболее распространены мерные колбы вместимостью от 25 до 2000 мл). Также их используют, чтобы точно разбавлять растворы: отбирают определенный объем более концентрированного раствора и доводят до метки. Поскольку мерную посуду нагревать нельзя, то образцы, растворяющиеся при нагревании, предварительно растворяют в стакане или конической колбе, а полученный раствор количественно переносят в мерную колбу (многократным ополаскиванием стенок стакана дистиллированной водой; промывные воды также вносят в мерную колбу). После доведения раствора до метки колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают, переворачивая ее и встряхивая. Мерные колбы не предназначены для хранения растворов, особенно щелочных. Пипетки служат для переноса точно измеренных объемов (от 1 до 100 мл) из одних сосудов в другие. Для заполнения пипетки рекомендуется применять резиновую грушу, а не всасывать раствор ртом; при этом грушу следует держать левой рукой, а пипетку – большим и средним пальцами правой руки; указательный держат наготове, чтобы закрыть отверстие пипетки. Перед употреблением пипетку промывают дистиллированной водой, а затем ополаскивают исследуемым раствором (набирают раствор, затем выливают в слив). Для наполнения пипетки набирают раствора несколько выше метки, закрывают верхнее отверстие указательным пальцем. Осторожно ослабляя нажим, доводят уровень жидкости до метки и тогда плотно зажимают верхнее отверстие. Пипетку помещают над сосудом, в который надо перенести раствор и, держа ее вертикально, дают жидкости стечь. Последнюю каплю снимают, касаясь отверстием пипетки внутренней стенки колбы

(не выдувать!). Затем стенки колбы омывают дистиллированной водой из промы- валки. Помимо пипеток с одной меткой (пипетки Мора) существуют градуирован- ные пипетки (от 1 до 25 мл), жидкость из них выливают до соответствующей метки.

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №1

Изучение методов и средств для определения кислотности молока и молочных продуктов

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

Сущность метода

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

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

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

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

Реактивы

NaOH, стандартизованный 0,1 н. раствор.

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

Ход определения

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

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

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

Точное титрование выполняют не менее трех раз. Измеряют объем титранта по бюретке с точностью до сотых миллилитра. Вычисляют средний объем титранта, израсходованный на титрование и заносят экспериментальные результаты, соответствующие точному титрованию, в приведенную ниже таблицу. Кислотность молока или молочного продукта (K_M) рассчитывают по формуле:

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

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

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

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

Результаты экспериментальных измерений представляют в виде таблицы:

№ п/п	V_{NaOH} , мл	K_M , °Т	$C_{NaOH} =$ $K_{NaOH} =$ (моль/л)
1			
2			
3			
Среднее значение			

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №2

Изучение методов и средств для определения содержания аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах и прохладительных напитках

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

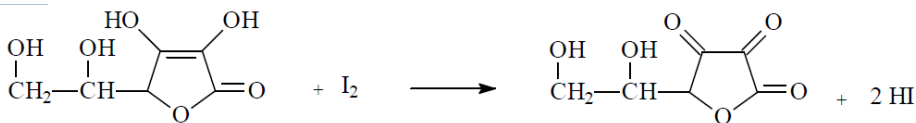
Сущность метода

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

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

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

Аскорбиновая кислота – белое кристаллическое вещество, по химической природе представляет собой лактон ненасыщенной 2,3-дигидрогулоновой кислоты. Она является хорошим восстановителем, и это ее свойство широко используется в аналитической химии; даже есть метод титриметрического анализа веществ, обладающих окислительными свойствами – аскорбинометрия. При действии окислителей она переходит в дегидро-L-аскорбиновую кислоту (γ-лактон 2,3-дикетогулоновой кислоты). Стремятся подобрать условия окисления таким образом, чтобы не шло более глубокое окисление аскорбиновой кислоты (до L-треоновой и щавелевой кислот). Например, можно пользоваться умеренными окислителями типа элементарного иода I_2 , KIO_3 , $K_3[Fe(CN)_6]$ и некоторыми дру-гими:



аскорбиновая кислота

дегидроаскорбиновая кислота

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

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

Реактивы

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

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

Ход определения

Перед началом работы следует точным разбавлением приготовить 0,005 н. раствор иода из 0,05 н., для чего отобрать пипеткой 25,00 мл концентрированного раствора, перенести в мерную колбу вместимостью 250 мл и довести до метки дистиллированной водой. Если раствор иода имеет другую (но точно известную) концентрацию, получается раствор с концентрацией точно в 10 раз меньше. Если проводится определение содержания аскорбиновой кислоты в твердом образце, то сначала рассчитывают массу навески образца, содержащего аскорбиновую кислоту, исходя из того, чтобы содержание определяемого компонента находилось в интервале 5–30 мг. Вычисленную навеску образца взвешивают на аналитических весах, переносят в коническую колбу емкостью 250 мл и растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 250,0 мл; если раствор мутный, его фильтруют, промывают фильтр несколькими порциями воды, собирая промывные воды в эту же колбу, доводят раствор до метки водой и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора, равную 50,0 мл, переносят в коническую колбу для титрования, добавляют 1–2 капли индикатора и титруют раствором иода из бюретки до перехода окраски индикатора в сине-фиолетовый цвет. Титрование повторяют не менее трех раз.

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

$$\omega\% = \frac{V_{\text{I}_2} \cdot K \cdot T \cdot f_a}{m_n \cdot 10} (\%),$$

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

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

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

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

m_n – масса навески образца, г.

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

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

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

как указано выше.

Содержание аскорбиновой кислоты в напитке рассчитывают по формуле:

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

где V – объем раствора иода, затраченного на титрование, мл;

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

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

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

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

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

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №3

Изучение методов и средств для определения общей жесткости питьевой воды

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

Сущность метода

Когда природная вода протекает через почвенные слои, легкорастворимые соли кальция и магния экстрагируются из почвы в воду, обуславливая тем самым ее жесткость. Постоянная (неустраняемая кипячением) жесткость воды характеризуется наличием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния, а временная – бикарбонатов кальция и магния, частично железа. Сумма временной и постоянной жесткости представляет собой общую жесткость. Ее определяют прямым титрованием аликвотной части исследуемой воды, содержащей соли металлов, стандартизованным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т в аммиачном буферном растворе при $\text{pH} \approx 9$. Индикатор образует с ионами металлов комплексное соединение розового (при большей концентрации красно-фиолетового) цвета. При титровании ЭДТА образует более прочные комплексы с металлами, и в точке эквивалентности красно-фиолетовая окраска переходит в голубую (при большей концентрации сине-фиолетовую), характерную для свободного индикатора.

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

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

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

Реактивы

ЭДТА, стандартизованный 0,05 М раствор.

Аммиачная буферная смесь с pH 9-10.

Гидроксилламин солянокислый, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, твердый.

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

Ход определения

Пипеткой или мерной колбой отмеряют аликвоту исследуемой воды 100 мл, не забывая омыть мерную посуду исследуемым раствором, т. е. водопровод-

ной водой, переносят в колбу для титрования, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя и несколько кристалликов гидроксилamina, титруют по каплям раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора из красно-фиолетовой в синюю (при меньшем количестве индикатора, что рекомендуется – из розовой в голубую).

Рассчитывают результаты определения по формуле:

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

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

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

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

№ п/п	$V_{\text{ЭДТА}}$, мл	Q, мг-экв/л.
1		
2		
3		
Среднее значение		

$C_{\text{ЭДТА}} =$ (М)

$V_{\text{H}_2\text{O}} =$ (мл)

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №4

Изучение методов и средств для определения содержания уксусной кислоты в пищевой уксусной эссенции методом потенциометрического кислотно-основного титрования

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

Сущность метода

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

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

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

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

В большинстве растительных объектов обнаружены нелетучие моно- и трикарбоновые кислоты, предельные и непредельные, в том числе гидроксикислоты. В продуктах переработки плодов, например, в мезге, могут быть выявлены летучие кислоты – муравьиная и уксусная. Кислотность молока и молочных продуктов формируется как за счет молочной кислоты, образуемой в результате биохимических превращений лактозы молока, так и за счет других содержащихся в молоке кислот и кислых солей, а также кислотных групп казеина. Основные источники пищевых кислот – растительное сырье и продукты его переработки. Органические пищевые кислоты содержатся в большинстве видов растительных пищевых объектов – ягодах, фруктах, овощах, в том числе в корнеплодах,

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

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

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

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

Уксусная кислота (ледяная) Е460 является наиболее известной пищевой кислотой и выпускается в виде эссенции, содержащей 70-80% собственно кислоты.

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

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

Реактивы и оборудование

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

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

Стандартный раствор NaOH, 0,1 М.

Уксус пищевой.

Колба мерная вместимостью 250 мл – 1 шт. __

Пипетка вместимостью 5 мл – 1 шт.

Пипетка вместимостью 10 мл – 1 шт.

Бюретка вместимостью мл – 1 шт.

Химический стакан для титрования емкостью 150 мл – 1 шт.

Ход работы

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

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

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

Таблица 5

Плотности и концентрации растворов уксусной кислоты

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

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

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

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

В мерную колбу вместимостью 250 мл вносят пипеткой округленный до целых значений рассчитанный объем пищевого уксуса. Доводят раствор дистиллированной водой до метки и перемешивают. В химический стакан для титрования отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора и, пользуясь делениями стакана, разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Промывают электроды дистиллированной водой из промывалки. Осторожно осушают их кусочком фильтровальной бумаги и погружают потенциометрический и температурный

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

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

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

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

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

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

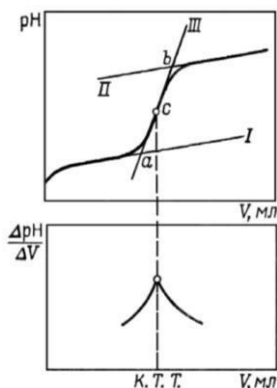


Рис. 1. Нахождение конечной точки титрования

Расчет результатов определения

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

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

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

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

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

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

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

ρ – плотность раствора пищевого уксуса, г/см³.

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №5

Изучение методов и средств для определения для контроля качества дистиллированной воды и изучение содержания питьевой воды

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

Сущность метода

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электрической проводимости (УЭП) растворов. До недавнего времени электрическую проводимость измеряли с использованием мостиковой схемы Уитстона. В настоящее время получили распространение полуавтоматические цифровые кондуктометры прямого отсчета УЭП. Цифровой кондуктометр позволяет также автоматически осуществлять температурную компенсацию УЭП. Кондуктометр называют вторичным преобразователем. Первичный преобразователь аналитического сигнала – это пара платиновых электродов с жестко фиксированным расстоянием между ними d . Электроды имеют площади поверхности S .

В отличие от металлических проводников, которые называют проводниками I рода, растворы электролитов проводят электрический ток благодаря электромиграции ионов. Это проводники II рода. И те, и другие проводники подчиняются закону Ома: $I = U/R$. Сопротивление раствора пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально площади их поверхности:

$R = \rho \cdot d/S$. Или $\kappa R = d/S$. Здесь ρ – удельное сопротивление, а κ – удельная проводимость раствора. Отношение d/S называют постоянной ячейки (постоянной кондуктометрического датчика). Постоянную датчика устанавливают экспериментально, измеряя водные растворы KCl, удельная проводимость которых хорошо изучена в прецизионных экспериментах.

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

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

Таблица 6

Эквивалентная электрическая проводимость ионов при бесконечном разведении водных растворов при 25°C (См·см²/моль·эquiv)

Катионы	λ^0_+	Анионы	λ^0_-	Катионы	λ^0_+	Анионы	λ^0_-
H ⁺	350	ОН ⁻	199	1/2Ba ²⁺	64	NO ₃ ⁻	71
K ⁺	74	1/2SO ₄ ²⁻	80	Ag ⁺	62	1/2CO ₃ ²⁻	70
NH ₄ ⁺	74	Br ⁻	78	1/2Ca ²⁺	60	ClO ₄ ⁻	67
1/2Pb ²⁺	70	I ⁻	78	Na ⁺	50	HCO ₃ ⁻	45
1/3Fe ³⁺	68	Cl ⁻	76				

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

Для смешанных растворов электролитов справедливо уравнение:

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

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

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

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование (косвенная кондуктометрия). Прямую кондуктометрию используют для определения суммарного содержания ионов в водных средах. Например, для контроля качества воды, применяемой в лаборатории. Современные установки для перегонки или деминерализации воды оснащают кондуктометрическими датчиками.

Кондуктометрическим методом оценивают соленость океанической воды, степень минерализацию почв, зольность пищевых продуктов и др. При этом для анализа используют основное уравнение кондуктометрии в видоизмененной форме, например:

$$\kappa = K c_{\text{общ}},$$

где K – коэффициент пересчета,

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

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

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

В левую часть уравнения входит измеренная при температуре $T^{\circ}\text{C}$ удельная проводимость анализируемого образца κ_T , а также температурный коэффициент, который вычисляется по формуле: $\alpha_T = 1 + 1.996 \cdot 10^{-2}(T-25) + 5.84 \cdot 10^{-5}(T-25)^2$. В данном уравнении κ_T , измеренная при температуре T , пересчитывается на стандартную температуру 25°C . Эту процедуру пересчета называют приведением УЭП к стандартной температуре.

Температурные условия эксперимента важны, поскольку удельная электропроводность существенно зависит от температуры раствора. Так, при изменении температуры на 1°C УЭП изменяется примерно на 2 %. Температурную зависимость характеризуют температурным коэффициентом: $\alpha = \kappa_1 (\Delta\kappa / \Delta E)$. В сравнительно узком интервале температур $\alpha \approx 0,02$; мало зависит от природы электролита и его концентрации. Это обстоятельство используют для аппаратурной компенсации УЭП, т. е. приведения значения УЭП к желаемой (обычно к 25°C) температуре. Температурная компенсация позволяет только частично решать проблему влияния температуры на воспроизводимость УЭП. Более строгим решением этой проблемы является термостатирование растворов при измерениях. Однако термостатирование требует дополнительного оборудования кондуктометра термостатом, стоимость которого существенно превышает стоимость кондуктометра. В аналитической практике считается достаточным соблюдать правило, согласно которому измерения со стандартными образцами и анализируемыми пробами должны выполняться одновременно и при одинаковой температуре.

Реактивы и оборудование

Анализатор жидкости кондуктометрический Мультитест КСЛ-101 или его аналог.

Датчик кондуктометрический.

Мешалка магнитная.

Стаканы химические низкие вместимостью 50 мл – 3 шт.

Склянка с пробкой вместимостью 500 мл – 2 шт.

Промывалка.

Пинцет.

Стандартный раствор 0,01 М хлорида калия.

Ход работы

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

Проверка настроек кондуктометра по стандартным растворам УЭП.

Прибор должен быть предварительно настроен на приведение температуры к 25°C в режиме автоматической компенсации температуры. Необходимо

также использовать записанную в памяти кондуктометрического датчика константу k_{AB} , которую прибор считывает в память при его настройке в режиме авто-матического выбора константы датчика.

В измерительный стакан приливают 30-40 мл стандартного 0,01 М раствора KCl с $\kappa_{(25^{\circ}\text{C})} = 1,411$ мСм/см. Помещают в раствор вертушку магнитной мешалки. Погружают датчики в раствор. Включают мешалку. Регулируют скорость перемешивания и глубину погружения электродов так, чтобы образующаяся воронка не оголяла электроды. При этом мешалка не должна задевать датчики, а глубина погружения электродов должна быть не менее 1,5 см. Измерительный стакан, датчики и якорек мешалки следует предварительно ополоснуть небольшим количеством стандартного раствора. Переходят в режим измерения, нажав клавишу «ВВОД». Выждав 20-30 с, записывают в лабораторном журнале измеренное значение УЭП и температуру. При этом на дисплее в поле вывода температуры должно отображаться сообщение «Тк+». Измерение УЭП повторяют еще дважды с новыми порциями стандартного раствора KCl. За оценку действительного значения УЭП принимают ее среднее. Если измеренное значение УЭП отличается от стандартного значения более, чем на 1 %, то вычисляют новую постоянную кондуктометрической ячейки по формуле:

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

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

Контроль качества лабораторной дистиллированной воды.

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

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

электрическая проводимость дистиллированной воды при 20°C не должна превышать 5 мкСм/см. Делают заключение о качестве получаемой в лаборатории дистиллированной воды.

Измерение солесодержания водопроводной воды.

Электропроводность природной воды зависит от степени минерализации (концентрации растворенных минеральных солей) и температуры. Поэтому по величине электрической проводимости воды можно с определенной степенью погрешности судить о степени минерализации воды. Природная вода представляет собой раствор смесей сильных и слабых электролитов. Минеральная часть воды состоит из ионов натрия (Na^+), калия (K^+), кальция (Ca^{2+}), хлора (Cl^-), сульфата (SO_4^{2-}), гидрокарбоната (HCO_3^-). Именно эти ионы и обуславливают электропроводность природных вод. Присутствие же других ионов, например трехвалентного и двухвалентного железа (Fe^{3+} и Fe^{2+}), марганца (Mn^{2+}), алюминия (Al^{3+}), нитрата (NO_3^-), гидрофосфатов (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) и других не столь сильно влияет на электропроводность (конечно, при условии, что эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах, как бывает, например, в производственных или хозяйственно-бытовых сточных водах). Нормируемые величины минерализации приблизительно соответствуют удельной электропроводности 2 мСм/см (1000 мг/л) и 3 мСм/см (1500 мг/л) в случае как хлоридной (в пересчете на NaCl), так и карбонатной (в пересчете на CaCO_3) минерализации.

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

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

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №6

Изучение методов и средств для определения цветности пива

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

Сущность метода

Пиво по цвету делится на темное и светлое. Но практически любая марка пива имеет свой оттенок. Цветность пива определяется характеристиками солода наличием окисления и проч. Процедура определения цвета пива регламентируется ГОСТ 12789 – 87 "Пиво. Методы определения цвета". Цветность пива определяют сравнением окрасок пива и стандартного раствора иода, выражают в миллилитрах раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, добавляемых к 100 мл дистиллированной воды, что соответствует цветовым единицам (ц. ед).

Также для оценки цвета пива используется шкала цветности ЕВС, разработанная Институтом пивоварения Великобритании и Европейской конвенцией пивоваров (European Brewery Convention). Данные о допустимой цветности пива приведены в табл. 7.

Таблица 7

Допустимые показатели цветности пива

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

Реактивы и оборудование

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

Мерные колбы емкостью 100 мл – 5 шт.

Пипетки вместимостью 2 мл – 1 шт.

Пипетки емкостью 10 мл – 1 шт.

Химический стакан вместимостью 100 мл – 1 шт.

Фотоэлектрический колориметр КФК-2 с набором кювет.

Ход работы

Анализируемое пиво наливают в стакан вместимостью 100 мл. Поскольку в процессе ферментации пиво насыщается диоксидом углерода, его следует освободить от CO_2 , иначе пузырьки газа будут мешать фотометрическому определению, рассеивая свет. Удаление газа производится перемешиванием пива стеклянной палочкой. Если пиво непрозрачное, его необходимо профильтровать через бумажный фильтр. Темное пиво перед измерением разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1 : 3.

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

Расчет результата определения

Цветность пива, выраженную в миллилитрах раствора иода с концентрацией 0,1000 моль/дм³ в 100 мл раствора, вычисляют по формуле:

$$Ц = V_x \cdot K,$$

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

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

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №7

Изучение методов и средств для определения суммарного содержания сахаров в кондитерских изделиях

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

Сущность метода

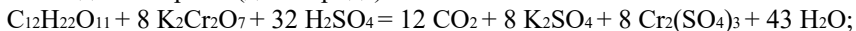
По химическому составу сахар представляет собой практически чистую сахарозу ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Сахароза является дисахаридом и состоит из глюкозы и фруктозы. Сахароза хорошо растворяется в воде, причем с увеличением температуры с 20 до 100 °С ее растворимость возрастает почти в 2,5 раза. При растворении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

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

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

Окисление протекает по следующим реакциям:

– для сахарозы (дисахарида)



– для глюкозы и фруктозы (моносахаридов)



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

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

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

Реактивы и оборудование

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

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

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

моль/л.

Сернокислый раствор дихромата калия готовят растворением навески $K_2Cr_2O_7$ в небольшом объеме теплой дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Одновременно в химическом стакане смешивают 300 мл дистиллированной воды с 300 мл концентрированной серной кислоты.

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

Мерные колбы вместимостью 100 мл – 6 шт.

Мерные пипетки вместимостью 10 мл – 3 шт.

Коническая колба вместимостью 500 мл.

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

Мерный цилиндр вместимостью 25 мл – 2 шт.

Воронка диаметром 9 см.

Фильтровальная бумага.

Фарфоровая чашка с пестиком.

Кристаллизатор.

Фотоэлектрический колориметр КФК-2 с набором кювет. Аналитические весы 2-го класса точности.

Термометр (100 °C).

Водяная баня.

Ход работы

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

Пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл, раствор должен занимать половину объема колбы.

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

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

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

Готовят серию стандартных растворов сахарозы. В 6 мерных колб пипет- кой отбирают по 25 мл сернокислого раствора дихромата калия и добавляют пи- петкой 0; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 и 10,00 мл стандартного раствора сахарозы. Затем

вводят 10,00; 8,00; 6,00; 4,00; 2,00 и 0 мл дистиллированной воды до общего объ- ема раствора 35 мл. Колбы помещают на 10 мин в кипящую водяную баню, затем охлаждают в кристаллизаторе до 20 °С, доводят до метки дистиллированной во- дой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенных в зеленый цвет растворов, при оптимальной длине волны падающего света $\lambda = 670$ нм (красный светофильтр) и в кювете толщиной поглощающего слоя $l = 3$ см, от- носительно раствора сравнения. Раствором сравнения служит раствор, не содер- жащий сахарозу. Результаты измерений заносят в отчет по практической работе в табличной форме:

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

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

Пользуясь данными измерения оптической плотности исследуемого рас- твора после его пробоподготовки, находят по градуировочному графику концен- трацию сахарозы в исследуемом растворе.

Расчет результатов анализа.

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

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

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

V_k – вместимость мерной колбы, мл;

V_a – объем аликвоты фильтрата водной вытяжки, мл;

m_n – масса навески анализируемого продукта, г.

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

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

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №8

Изучение и сравнение расходомеров

Цель работы: изучить принцип работы расходомеров и сравнить области применения различных моделей.

Кольцевой счетчик

Общие сведения. Кольцевые счетчики являются непосредственными счетчиками объема. Они работают по вытеснительному принципу. Счетчики принципиально являются чисто механическими, работающими без вспомогательной энергии приборами.

Кольцевые счетчики, как правило, входят в специальные установки для приемки молока.



Рисунок 1 – Внешний вид кольцевого счетчика (с механическим запорным вентилем)



Рисунок 2 - Измерительный механизм кольцевого счетчика

Принцип работы. Подвижный элемент кольцевого счетчика – кольцевой поршень 6, находящийся внутри измерительной камеры 5. Под давлением жидкости, поступающей через отверстие 2, кольцевой поршень катится по внутренней поверхности камеры 5 и одновременно скользит вдоль перегородки 1, вытесняя жидкость из измерительной камеры через выходное отверстие 7. При этом ось кольцевого поршня движется по часовой стрелке вокруг оси 4 внутри цилиндра.

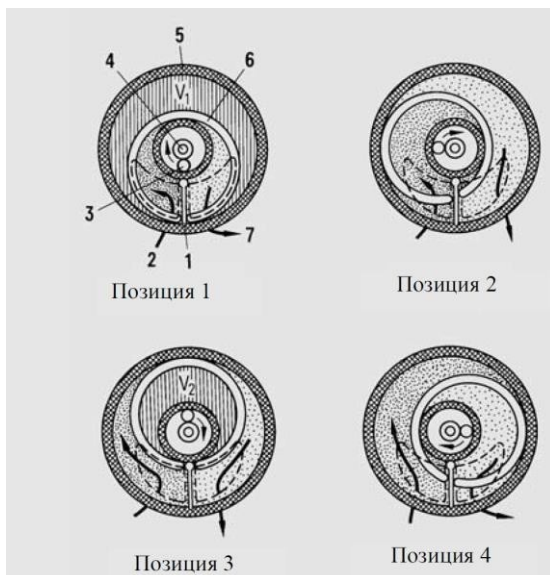


Рисунок 3 – Процесс работы концевой счетчика: 1 – разделительная перегородка; 2 – входное отверстие; 3 – ось кольцевого поршня; 4 – ось камеры; 5 – стенка камеры; 6 – кольцевой поршень; 7 – выходное отверстие

После поворота оси 3 на 180° , внутри кольцевого поршня окажется замкнутой определенный объем жидкости. Под давлением жидкости, поступающей снаружи концевой поршня, последний будет продолжать свое движение и вытеснять замкнутую в нем жидкость через отверстие 7.

Таким образом втекающее измеряемое вещество наполняет серповидные пространства, хочет их увеличить и вращает при этом кольцевой поршень, пока друг за другом не достигаются объемы V_1 и V_2 . Так как оба серповидных пространства - внутреннее и внешнее - смешены друг по отношению к другу, при движении поршня не возникает мертвой точки.

Магнитная муфта, связанная с осью, передает перемещение оси механизму, регистрирующему измеренный объем жидкости.

Измерительный объем счетчика определяется выражением

$$V_{\text{и}} = \left[\pi(r_{\text{и}}^2 - r_{\text{ц}}^2) - 2\pi r_{\text{к}} \delta \right] H - s_{\text{п}},$$

где $r_{\text{и}}$ – внутренний радиус камеры;

$r_{\text{ц}}$ – наружный радиус внутреннего неподвижного кольца

$r_{\text{к}}$ – средний радиус кольцевого поршня;

δ – толщина кольцевого поршня;

H – высота камеры и кольцевого поршня;

$s_{\text{п}}$ – площадь поперечного сечения перегородки.

Преимущества:

- простота устройства (прежде всего движущегося элемента – кольцевого поршня);
- высокая точность измерения при длительной эксплуатации;
- большой диапазон расхода;
- небольшая зависимость от вязкости;
- малая потеря давления
- простота разборки и очистки счетчика.

Недостатки: как и большинство других камерных счетчиков, кольцевые создают небольшую неравномерность движения жидкости в пределах каждого цикла.

Область применения: жидкие пищевые продукты (соки, молоко, сиропы и т.д.)

Метрологические характеристики: Погрешность счетчика уменьшается с увеличением вязкости жидкости и сокращением диапазона измерения. Для жидкостей, имеющих очень малую вязкость (менее $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$), погрешность $\pm 1\%$ в диапазоне от 30 до 150% $q_{\text{ном}}$. При вязкости от $0,7 \cdot 10^{-6}$ до $300 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ погрешность равна $\pm 0,5\%$ в диапазоне от 15 до 150% $q_{\text{ном}}$. Погрешность снижается до $\pm 0,2\%$ при уменьшенном диапазоне измерения от 60 до 150% $q_{\text{ном}}$ и вязкости от $6 \cdot 10^{-6}$ до $300 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

Вихревые расходомеры

Общие сведения. Вихревыми называют расходомеры, основанные на зависимости от расхода частоты колебаний давления, возникающих в потоке в процессе вихреобразования или колебания струи.

Вихревые расходомеры с обтекаемым телом

Принцип работы. Поток измеряемого вещества проходя по внутреннему сечению расходомера, встречает на своем пути препятствие – тело обтекания.

Тело, находящееся на пути потока, изменяет направление движения обтекающих его струй и увеличивает их скорость за счет соответствующего уменьшения давления. За минимальным сечением тела начинается обратный процесс уменьшения скорости и увеличения давления. Пограничный слой, обтекающий тело, пройдя его минимальное сечение, отрывается от тела и под влиянием пониженного давления за телом изменяет направление движения, образуя вихрь. Поскольку развитие вихря с одной стороны препятствует такому же развитию с другой стороны, то образование вихрей с одной и другой стороны происходит поочередно. При этом за обтекаемым телом образуется вихревая дорожка Кармана шириной a , имеющая постоянное отношение b/a , которое для обтекаемого цилиндра равно 0,281.

Преимущественное применение в вихревых расходомерах нашли призматические тела прямоугольной, треугольной или трапецидальной (дельтаобразной) форм. У последних основание обращено навстречу потоку. Такие тела образуют сильные и регулярные вихревые колебания, хотя и создают несколько большую потерю давления. Кроме того, они удобны для организации второй ступени преобразования частоты в выходной сигнал.

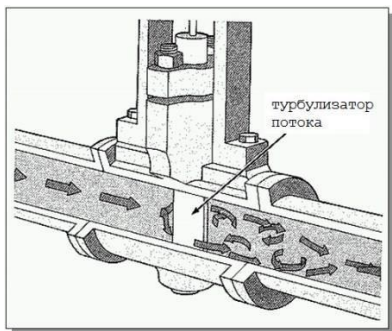
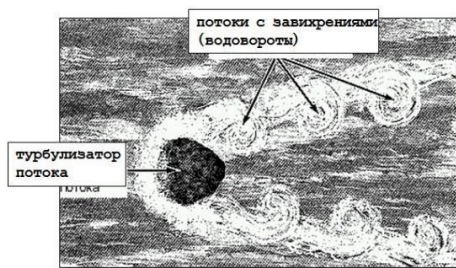


Схема вихревого расходомера



Пример потока с завихрениями

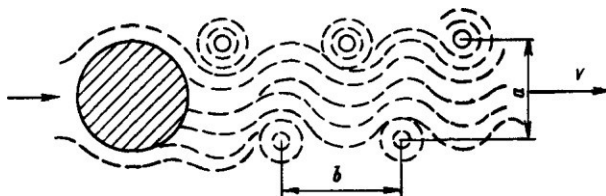


Схема образования вихрей



Преимущества:

- отсутствие подвижных частей;
- простота и надежность преобразователя расхода;
- независимость показаний от давления и температуры;
- большой диапазон измерения, доходящий в некоторых случаях до 15-

20;

- хорошая точность (погрешность $\pm 0,5 \dots 1,5\%$);
- стабильность показаний

Недостатки:

- значительная потеря давления, достигающая 30...50 кПа;
- они непригодны при малых скоростях из-за трудности измерения сигнала, имеющего малую частоту;
- изготавливаются лишь для труб, имеющих диаметры от 25 до 150...300 мм (применение их для больших труб затруднительно, а при очень малых диаметрах нет устойчивого вихреобразования);
- не применяются при $Re < 10^3 \dots 10^4$;
- многие конструкции вихревых расходомеров для измерения загрязненных и агрессивных веществ, способных нарушить работу преобразователей выходного сигнала.

6.3 Электромагнитные расходомеры

Общие сведения. В основе работы электромагнитных расходомеров лежит взаимодействие движущейся электропроводной жидкости с магнитным полем, подчиняющееся закону электромагнитной индукции.

Основное применение получили такие электромагнитные расходомеры, у которых измеряется ЭДС, индуцируемая в жидкости при пересечении ею магнитного поля. Для этого в участок 2 трубопровода, изготовленный из немагнитного материала, покрытого внутри неэлектропроводной изоляцией и помещенного между полюсами 1 и 4 магнита или электромагнита, вводятся два электрода 3 и 5 в направлении, перпендикулярном как к направлению движения жидкости, так и к направлению силовых линий магнитного поля. Разность потенциалов E на электродах 3 и 5 определяется уравнением

$$E = BDv = 4BQ_0/\pi D,$$

где B – магнитная индукция;

D – расстояние между концами электродов, равное внутреннему диаметру трубопровода;

v – средняя скорость жидкости;

Q – объемный расход
жидкости.

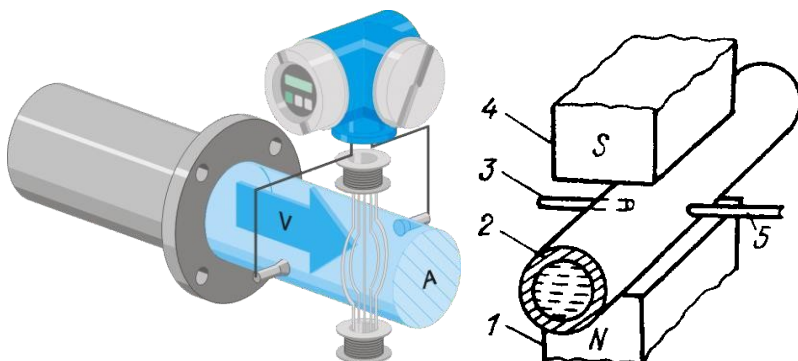


Рисунок 1 Принципиальная схема преобразования расхода у электромагнитного расходомера

Таким образом, измеряемая разность потенциалов E прямо пропорциональна объемному расходу Q_0 . Для учета краевых эффектов, вызываемых неоднородностью магнитного поля и шунтирующим действием трубы, уравнение умножается на поправочные коэффициенты, обычно весьма близкие к единице.

Область применения: пригодны для измерения расхода жидкости, у которых удельная электрическая проводимость не менее 10^{-3} См/м. Можно измерить водопроводную воду, щелочи, кислоты и другие жидкости в пищевой промышленности, сточные жидкости и т.п. С помощью особых электрических измерительных схем предел применения рассматриваемых расходомеров повышен до 10^{-5} См/м

Преимущества:

- независимость показаний от вязкости и плотности измеряемого вещества;
- возможность применения в трубах любого диаметра
- отсутствие потери давления;
- линейность шкалы;
- высокое быстродействие;
- возможность измерения агрессивных, абразивных и вязких жидкостей.

Недостатки:

- неприменимы для измерения расхода газа и пара, а также жидкостей ди-электриков, таких, как спирты и нефтепродукты.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №9

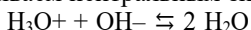
Изучение и сравнение pH-метров

Цель работы: изучить принцип работы pH-метров и сравнить области применения различных моделей

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH

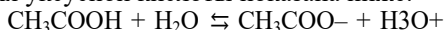
Почему мы считаем такую повседневную жидкость, как уксус, кислой?

Причина в том, что уксус содержит избыток ионов гидроксония (H_3O^+), и этот избыток ионов гидроксония в растворе делает его кислым. Избыток гидрок- сильных ионов (OH^-) делает вещество основным (щелочным). В чистой воде все ионы гидроксония нейтрализуются гидроксильными ионами, и такой раствор имеет то, что мы называем нейтральным значением pH.



Реакция кислотной и основной форм воды.

Если молекулы вещества испускают ионы водорода или протоны путём диссоциации, мы называем это вещество кислотой, а раствор становится кислотным. Некоторые из наиболее известных кислот – это соляная, серная и уксусная кислоты. Диссоциация уксусной кислоты показана ниже:



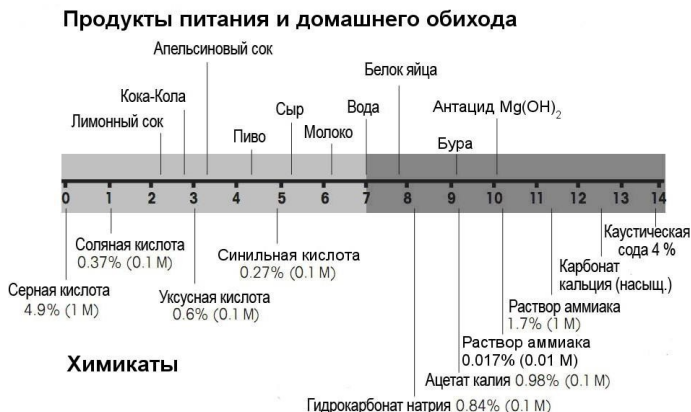
Реакция диссоциации уксусной кислоты.

Не каждая кислота одинаково сильна. Насколько кислотно вещество, определяется общим числом водородных ионов в растворе. Значение pH тогда описывается как отрицательный логарифм концентрации ионов водорода.

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

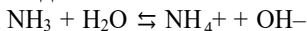
Формула для вычисления значения pH по концентрации ионов гидроксония

Количественное отличие между кислотными и щелочными веществами можно определить, выполняя измерения значения pH. Примеры значений pH некоторых веществ и химикатов приведены на рисунке



Значения pH некоторых веществ и химикатов.

Щелочная часть шкалы находится между рН 7 и 14. В этом диапазоне шкалы присутствуют в избытке гидроксильные или OH^- -ионы. Растворы с этими значениями рН создаются путём растворения оснований в водной среде. Основание диссоциирует с высвобождением гидроксильных ионов, что делает раствор щелочным. Некоторые из наиболее известных оснований – это гидроксид натрия, аммиак и сода.



Реакция аммиака с водой

Полная шкала значений рН в водных растворах включает и кислотный, и щелочной диапазоны. Значения могут варьироваться от 0 до 14, где значения рН от 0 до 7 называются кислотными, а значения рН от 7 до 14 называются щелочными. Значение рН, равное 7, является нейтральным.

Чтобы измерять рН, требуется средство измерения, чувствительное к ионам водорода, которые определяют значение рН. Принцип измерения состоит в наблюдении реакции между сенсором со стеклянной мембраной, чувствительной к ионам водорода, и раствором образца. Тем не менее, наблюдаемый потенциал одного рН-чувствительного электрода не обеспечивает достаточно информации, поэтому необходим ещё один сенсор – электрод сравнения. Он обеспечивает калибровочный сигнал или потенциал для рН-сенсора. Необходимо использовать разницу потенциалов обоих электродов вместе, чтобы определить значение рН измеряемого образца.

Отклик рН-чувствительного электрода зависит от концентрации ионов H^+ и, таким образом, даёт сигнал, определённый тем, насколько кислотным или щелочным является раствор.

Электрод сравнения, с другой стороны, не реагирует на концентрацию ионов H^+ в растворе образца и всегда производит один и тот же постоянный потенциал, относительно которого измеряется потенциал рН-сенсора.

Потенциал между двумя электродами – это мера ионов водорода в растворе, которая, по определению, даёт рН значение раствора. Этот потенциал является линейной функцией концентрации ионов водорода в растворе, что позволяет проводить количественные измерения.

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

E = измеренный потенциал;

E_0 = стандартный электродный потенциал;

R = универсальная газовая постоянная;

T = температура (в градусах

Кельвина); n = заряд иона;

F = постоянная Фарадея.

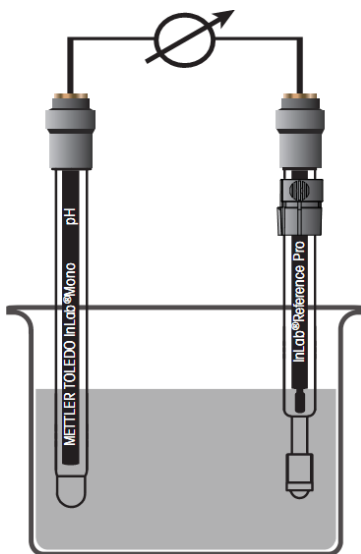


Рис. 1. Измерение значения pH с помощью pH-электрода и электрода сравнения

На рис. 1 показана конструкция для измерения pH с двумя отдельными сенсорами, электродом сравнения и pH-чувствительным. Сейчас обычно применяется объединение двух отдельных сенсоров в один электрод; такая комбинация электрода сравнения и pH-электрода называется комбинированным pH-электро- дом.

Каждый из этих трёх электродов отличается от остальных и имеет свои важные черты и свойства.

а) pH-электрод

pH-электрод – это та часть, которая фактически чувствительна к pH раствора. Он состоит из стеклянного стержня с тонкой стеклянной мембраной на конце, чувствительной к H^+ -ионам. Наружная сторона этого мембранного стекла формирует гелевый слой, когда мембрана входит в контакт с водным раствором. Подобный гелевый слой также формируется на внутренней поверхности мембранного стекла, так как электрод также наполнен водным раствором электролита. Пример этого гелевого слоя показан на рисунке ниже:

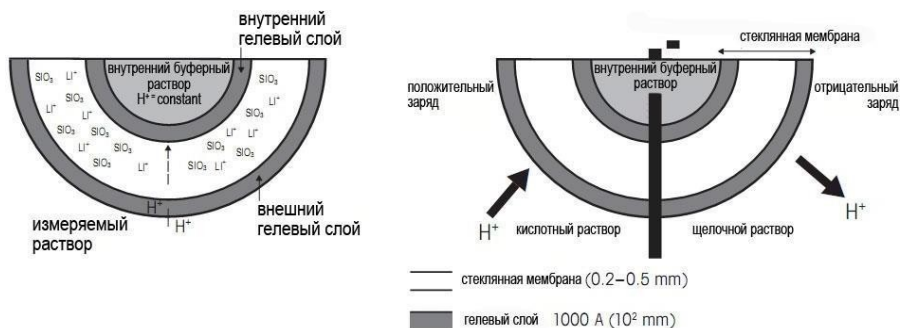


Рис. 2. Поперечное сечение стеклянной мембраны.

H^+ -ионы в гелевом слое и вокруг него могут диффундировать как внутрь слоя, так и из него в зависимости от значения pH и, следовательно, от концентрации H^+ -ионов в измеряемом растворе. Если раствор щелочной, H^+ -ионы диффундируют из слоя и на наружной стороне мембраны устанавливается отрицательный заряд. Поскольку стеклянный электрод имеет внутренний буферный раствор с постоянным значением pH, потенциал на внутренней поверхности мембраны остаётся постоянным в течение измерения. Таким образом, потенциал pH-электрода есть разница между внутренним и внешним зарядом мембраны. Изображение стандартного pH электрода показано на рис.3.



Рис. 3. pH-электрод с pH-чувствительной мембраной

б) электроды сравнения

Цель электрода сравнения – обеспечить определённый стабильный потенциал, относительно которого измеряется потенциал pH сенсора.

Для этого электрод сравнения должен быть сделан из стекла, нечувствительного к H^+ -ионам в растворе. Он также должен быть открыт для среды образца, в которую он погружён. Чтобы достигнуть этого, в стержне электрода сравнения сделано отверстие или мембрана, через которую внутренний раствор или электролит сравнения может вытекать в образец. Электрод сравнения и pH-полужайка должны находиться в одном и том же растворе для правильных измерений. Схема типичного электрода сравнения приведена ниже:

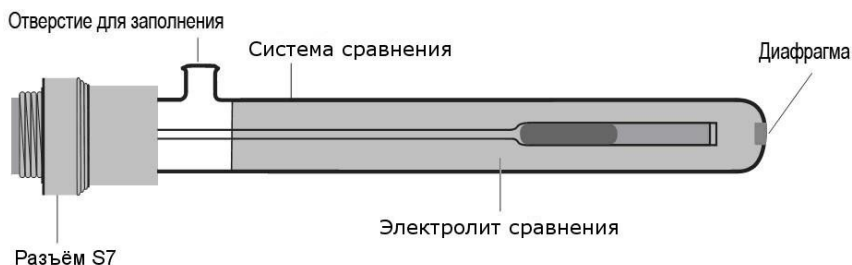


Рис. 4. Электрод сравнения с электролитом, элементом сравнения и мембраной

Конструкция электрода такова, что внутренний элемент сравнения погру- жён в определённый буферный раствор и непрямо контактирует с раствором об- разца через мембрану. Эта контактная цепь обеспечивает стабильный потенциал. Существуют несколько систем сравнения, но в настоящее время исполь- зуется почти исключительно хлорсеребряный электрод. Потенциал такой системы сравнения определяется электролитом и собственно хлорсеребряным электродом. Важно, что электролит сравнения имеет высокую концентрацию ионов, что при- водит к низкому электрическому сопротивлению.

Поскольку электролит вытекает в раствор образца во время измерения, следует предусмотреть возможность реакций между электролитом сравнения и раствором образца, так как это может повлиять на электрод и измерение.

Комбинированные электроды (рис. 5) намного более просты в обраще- нии, чем два отдельных электрода, и очень часто используются в настоящее время. В комбинированном электроде рН-чувствительный стеклянный электрод концентрически окружён электродом сравнения, наполненным электролитом.

Сами по себе части комбинированного электрода имеют те же свойства, что и отдельные электроды. Единственное их отличие в том, что они скомбини- рованы в один электрод для простоты использования.

Использование отдельных рН-электродов и электродов сравнения целе- сообразно только в том случае, если ожидаемые сроки службы двух компонентов комбинированного электрода будут сильно отличаться.

Чтобы ещё больше упростить измерения рН, можно поместить в ту же конструкцию, что и рН-сенсор и элемент сравнения, температурный датчик. Это позволяет проводить измерения с температурной компенсацией. Такие электроды также называются «3-в-1».

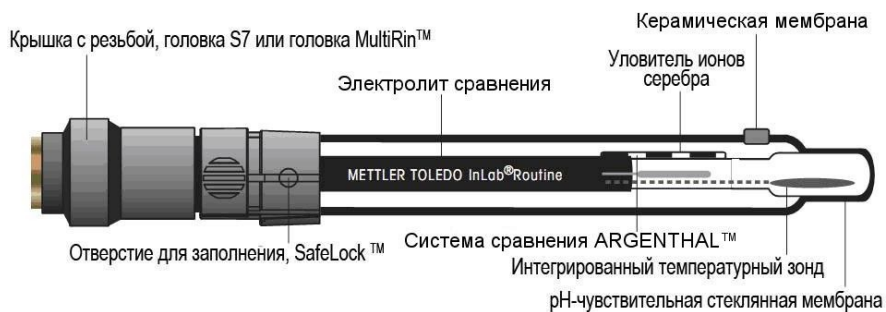


Рис. 5. Стандартный комбинированный pH-электрод со внутренним pH-сенсором и внешним элементом сравнения

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №10

Изучение и сравнение вискозиметров

Цель работы: изучить принцип работы вискозиметров и сравнить области применения различных моделей

Измерительные системы

Инструментальные измерительные системы, используемые в пищевой реологии, можно условно разделить на *фундаментальные* и *эмпирические*.

Фундаментальные системы основаны на создании в материале строго заданного напряжения и измерении деформации (или скорости сдвига) либо измерении напряжения, создаваемого путем приложения строго определенной скорости сдвига.

Основываясь на геометрии приборов, фундаментальные измерительные системы можно разделить на две группы:

- капиллярные вискозиметры, принцип действия которых основан на использовании силы тяжести (гидростатического напора) или давления, создаваемого с помощью поршня либо сжатого газа;

- ротационные вискозиметры, в которых образец находится между вращающимися или колеблющимися поверхностями.

Эмпирические системы позволяют быстро получать результаты, но они произвольны, не строго определены, не имеют абсолютного стандарта и эффективны только для ограниченного числа пищевых продуктов. Как правило, такие измерительные системы используют для измерения деформации и течения при механической нагрузке, в целях последующего определения корреляционных связей с исследуемой характеристикой продукта.

Капиллярные вискозиметры (рис. 9.2) – простейший тип существующих вискозиметров, с помощью которых можно получить абсолютные значения вязкости для ньютоновских жидкостей и ограниченную информацию для жидкостей, подчиняющихся степенному закону.

При использовании капиллярных вискозиметров измеряемым параметром является время t , в течение которого фиксированный объем V исследуемой жидкости истекает через капиллярную трубку длиной L . Осевая часть образца жидкости и часть жидкости, контактирующей со стенками трубки, движутся с разными скоростями.

Жидкость течет по капилляру под воздействием силы тяжести, определяемой по разнице гидростатических напоров в двух резервуарах, имеющих в стеклянном вискозиметре с U -образной трубкой, сжатого газа или плунжера (в капиллярных вискозиметрах высокого давления).

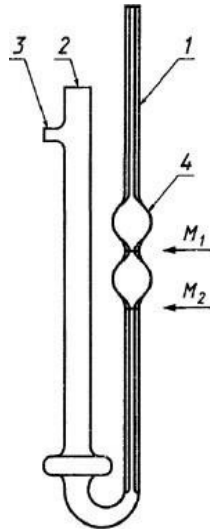


Рис. 9.2. Вискозиметр Пинкевича (ВПЖТ-4, ВПЖ-4): 1 – трубка; 2 – капиллярная трубка; 3 – отводная трубка; 4 – расширение; M1 и M2 – метки измерительной части вискозиметра

В целях определения расхода жидкости в капилляре или трубке для ньютоновских жидкостей используют уравнение, называемое законом Хагена–Пуазейля (Hagen–Poiseuille):

$$\frac{Q}{d^3} = \frac{\pi d \Delta p}{128 \mu L}.$$

Уравнение связывает скорость потока с создающим поток давлением, при этом многочисленные переменные такой системы представлены в уравнении через константы. Данное уравнение может быть преобразовано в уравнение

$$\mu = \frac{\pi \Delta p d^4}{128 L Q},$$

где μ – коэффициент вязкости; Δp – разность давления в капилляре, Н·м²; d – диаметр капилляра, м; L – длина капилляра, м; Q – расход жидкости, вытекающей через капилляр, м³/с.

Поскольку для вискозиметров значения d и L являются фиксированными величинами, то, измеряя Q при известном Δp , можно вычислить коэффициент вязкости μ .

Рабочий объем жидкости V в капилляре также является фиксированной величиной, поэтому Q можно заменить на отношение V/t , где t – время истечения жидкости через капилляр.

Силой, создающей поток в стеклянном капиллярном вискозиметре с U-образной трубкой, является гидростатический напор, равный ρgh , где ρ – плотность жидкости, g – гравитационная постоянная, h – разница уровней жидкости в резервуарах системы.

В *ротационном* вискозиметре (реометре) исследуемый продукт помещают между двумя поверхностями, из которых одна вращается при проведении испытания (рис. 9.3). Таким образом рабочими элементами ротационного вискозиметра являются подвижный и неподвижный цилиндры.

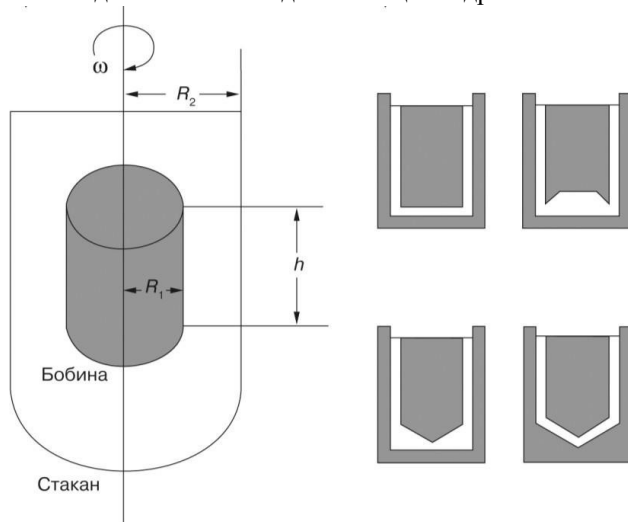


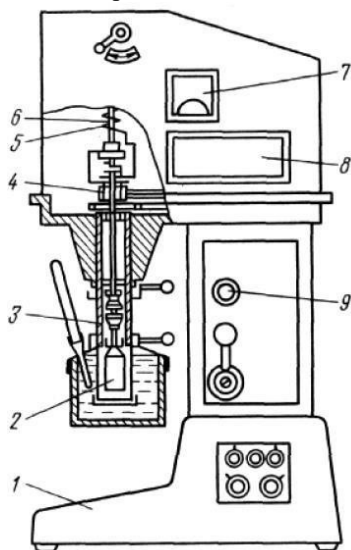
Рис. 9.3. Коаксиально-цилиндрический вискозиметр: общая схема (а) и различные профили дна – плоский, угловой и углубленный (б)

Геометрия этих поверхностей может быть различной: в виде концентрических цилиндров, конуса и плоскости или пары параллельных плоскостей. В зависимости от способа управления вращением эти вискозиметры подразделяются на устройства с регулируемой (контролируемой) скоростью или с регулируемым напряжением.

В устройствах с регулируемой скоростью сдвига контролируют скорость вращения поверхности, а на измеряемой поверхности регистрируют переданный крутящий момент, тогда как в устройствах с регулируемым напряжением контролируемым параметром является крутящий момент, приложенный к одной из поверхностей, а регистрируют результирующую скорость вращения.

Изначально ротационные вискозиметры были запроектированы для проведения измерений при контролируемом напряжении или контролируемой скоро-

сти сдвига, однако в настоящее время имеются комбинированные устройства, позволяющие производить измерения в обоих режимах. Вискозиметр «Реотест-RV» (рис. 9.4) является одной из первых моделей этой марки.



Вискозиметр «Реотест-RV»

Внутри станины 1 прибора установлен синхронный электродвигатель, соединенный с 12-ступенчатой коробкой передач, которая позволяет изменять частоту вращения внутреннего цилиндра 2 от 0 до 1500 с^{-1} . Крутящий момент от коробки передач передается ведущему валу 6 и далее через спиральную пружину 5 – ведомому валу 4, соединенному с внутренним цилиндром 2 муфтой. Наружный цилиндр 3 крепится к корпусу вискозиметра специальным зажимом. В приборе имеется термостатирующий сосуд. Величина крутящего момента отсчитывается по шкале прибора 8, скорость вращения – по указателю 9. Измеритель моментов торсионного типа с омическими датчиками работает на принципе превращения механических усилий в электрические импульсы. Показания прибора 8 прямо пропорциональны крутящему моменту, а также напряжению сдвига и вязкости исследуемого материала. Частота вращения синхронного электродвигателя и, следовательно, внутреннего цилиндра 2 зависит от напряжения тока в сети. Отклонения от номинальной частоты 50 Гц фиксируются прибором 7.

Пределы измерения: вязкости – от 10–2 до $104 \text{ Па} \cdot \text{с}$; скорости сдвига – от 0,1667 до $1,458 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; напряжения сдвига – от 12 до $3 \cdot 10^3 \text{ Па}$; температуры – от 30 до $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Погрешность измерений составляет $\pm 3 \%$ (для ньютоновских жидкостей).

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №11

Изучение и сравнение приборов для исследования оптических свойств пищевых продуктов

Цель работы: изучить принцип работы приборов для исследования оптических свойств пищевых продуктов и сравнить области применения различных моделей

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

При прохождении светового луча через поверхность раздела двух сред он отклоняется от первоначального направления, т. е. преломляется. Величина угла отклонения зависит от концентрации и температуры вещества. Углы падения и преломления связаны соотношением, которое называется *показателем преломления (рефракции)*. Метод измерения показателя преломления называется *рефрактометрией*.

Оптически активными (анизотропными) называются вещества, обладающие свойством изменять направление электромагнитных колебаний при прохождении поляризованного света.

Метод измерения угла поворота плоскости поляризации света раствором, содержащим оптически активное вещество, называется *поляризацией*.

11.1. Теория и практика рефрактометрии

Если монохроматический луч P проходит через поверхность раздела двух сред, то луч Q проходит через вторую среду, изменяя при этом направление движения, т. е. преломляется (рис. 7.1).

Преломление луча света описывается законом Снеллиуса:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2,$$

где θ_1 – угол падения, град; θ_2 – угол преломления, град; n_1 и n_2 – показатели преломления первой и второй сред.

В большинстве случаев при измерении показателей преломления в качестве стандартной среды используют вакуум. Отношение скорости света в вакууме к скорости света в данной среде называют абсолютным показателем преломления этой среды.

В некоторых случаях абсолютным считают показатель преломления, рассчитанный по отношению к воздуху, что не вносит большой ошибки, так как нет существенной разницы при распространении электромагнитной волны в воздухе и вакууме (в некоторых источниках эту величину называют относительным показателем преломления, отнесенным к воздуху). Показатель преломления среды по отношению к воздуху на 0,03 % меньше абсолютного показателя преломления по отношению к вакууму.

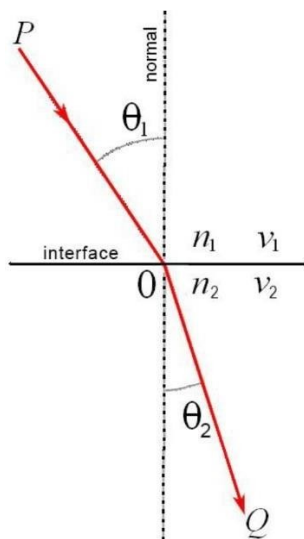


Рис. 11.1. Схема преломления луча света, проходящего через поверхность раздела двух сред

Измерение показателя преломления проводят в монохроматическом свете с известной длиной волны. Для этого обычно используют спектральную линию желтого натриевого пламени (D -линия, $\lambda = 583,3$ нм) или три спектральные линии водорода (H_α -линия, $\lambda = 656,3$ нм; H_β -линия, $\lambda = 486,1$ нм; H_γ -линия, $\lambda = 434,1$ нм). Длину волны, при которой был измерен показатель преломления, обозначают соответствующим индексом, например: n_D , n_α , n_β или n_γ .

Показатель преломления зависит от температуры и концентрации раствора, а также от длины волны проходящего света. Поэтому рефрактометрические измерения принято выполнять при температуре 20 °C. Если измерения проводят при температуре выше или ниже 20 °C, то значение показателя преломления приводят к 20 °C по формуле

$$n^{20} = n^t + (t - 20) 0,00035,$$

где n^{20} – показатель преломления при температуре 20 °C; n^t – показатель преломления при температуре опыта; t – температура опыта, °C; 0,00035 – поправка к показателю.

Для измерения показателя преломления жидких веществ и растворов применяют приборы, называемые рефрактометрами. Большинство рефрактометров устроены так, что исследуемое вещество помещается между двумя призмами (двумя половинами призмы). Свет, пропущенный через призму, преломляясь или отражаясь от границы раздела сред (призма–вещество), освещает только часть шкалы, образуя достаточно резкую границу света и тени. Положение этой гра-

ницы на шкале зависит от угла полного внутреннего отражения исследуемого вещества. На шкале указаны показатели преломления, соответствующие различным значениям угла полного внутреннего отражения.

Для определения составных частей сырья и готовой продукции используют рефрактометр ИРФ-454 (рис. 7.2, а) и рефрактометр ИРФ-464 (см. рис. 7.2, б) и др.

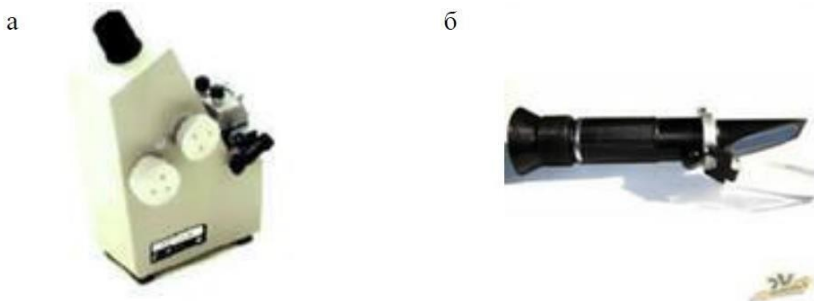


Рис. 11.2. Рефрактометры ИРФ-454 (а) и ИРФ-464 (б)

Лабораторные рефрактометры позволяют измерять показатели

преломле-

ния в интервале температур от 0 до 80 °С. Рефрактометры специального назначения позволяют осуществлять измерения в интервале температур от 0 до 200 °С.

Показатель преломления прозрачных сред определяют в проходящем свете, полупрозрачных – в отраженном. В этом случае контрастность значительно хуже, чем при измерении в проходящем свете.

Для измерения показателя преломления прозрачных тел на поверхность измерительной призмы рефрактометра наносят каплю жидкости, показатель преломления которой выше, чем у исследуемой жидкости (например, монобромнафталин). Затем плотно прикладывают полированную плоскую поверхность измеряемого тела, причем освещающая призма остается открытой.

Показатель преломления сильноокрашенных жидкостей определяют в отраженном свете, нанося вещество прямо на поверхность измерительной призмы. Если температура плавления вещества находится в диапазоне температур, регулируемых термостатом, то измеряют показатель преломления вещества в расплавленном состоянии.

Рефрактометрию широко используют для анализа содержания углеводов в пищевых продуктах, а также для определения массовой доли сухих веществ в томатопродуктах, сладкой консервной продукции, соках, патоке и т. д.

Шкала рефрактометра градуирована таким образом, что когда прибор установлен по дистиллированной воде, содержание сухих веществ (правая шкала) равно 0, а показатель преломления – 1,333. При нанесении на измерительную призму исследуемой жидкости происходит сдвиг границы светотени и соответственно изменяются показания прибора.

Содержание сухих веществ (СВ) в процентах вычисляют по формуле

$$\text{CB} = 2 \, a, \tag{11.3}$$

где a – содержание сухих веществ по рефрактометру с учетом поправки на температуру, %

Показатель преломления характеризует чистоту, насыщенность и степень окисленности жиров. По величине показателя преломления можно судить о при- роде масла, его чистоте и степени окисленности.

Интервалы значений показателя преломления для некоторых пищевых жиров и масел:

- подсолнечное масло – от 1,4736 до 1,4762;
- кукурузное масло – от 1,4720 до 1,4740;
- свиной жир – от 1,4536 до 1,4588.

Показатель преломления возрастает при увеличении молекулярной массы жира в результате присоединения кислорода.

Существенным недостатком рефрактометрии является испарение жидко- сти с поверхности измерительной призмы рефрактометра.

11.2. Основы поляриметрии

Атомы в составе молекул некоторых веществ способны поляризоваться, т. е. приобретать дипольный момент в электрическом поле. Поляризация атомов обусловлена смещением в молекуле атомов разного типа, что связано с несиммет- ричным распределением электронной плотности в молекуле. Вещества, содержа- щие такие асимметрические атомы, обладают оптической активностью. Они спо- собны вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через исследуе- мое вещество света.

Величина угла вращения зависит от концентрации вещества, поэтому по- ляриметрию широко применяют для измерения концентрации оптически актив- ных веществ, например, сахаров.

Если оптическая активность обусловлена особенностями строения их кристаллической решетки, то вещество проявляет оптическую активность только в кристаллическом состоянии. Если оптическая активность обусловлена особенностями молекулярного строения вещества, то она проявляется только в раство- рах. К веществам последней группы относятся сахароза, фруктоза, глюкоза, вин- ная кислота. Для их количественного определения используют поляриметрию.

Оптическая активность вещества характеризуется *удельным вращением*. Под удельным вращением понимают угол поворота плоскости поляризации при прохождении поляризованного луча через раствор, в 1 мл которого содержится 1 г растворенного вещества, при толщине слоя раствора 1 дм.

Под плоскостью поляризации понимают плоскость, проходящую через поляризованный луч перпендикулярно направлению его колебаний.

Удельное вращение $[\sigma]$ зависит от природы исследуемого вещества и рас- творителя, температуры, толщины слоя исследуемого раствора, поэтому его вели- чину измеряют при температуре 20 °С и относят к желтой линии натрия D , указы- вая используемый растворитель.

Угол вращения плоскости поляризации $[\alpha]$ определяют по формуле

$$[\alpha] = [\sigma] \frac{l C}{100},$$

где $[\sigma]$ – удельное вращение, град.; l – длина трубки, дм; C – концентрация исследуемого вещества, г/100 мл;

Для расчета концентрации вещества C (г/100 мл) используют формулу

$$C = \frac{[\alpha] \cdot 100}{l [\sigma]}.$$

Исследования оптически активных веществ осуществляют путем использования поляриметров (рис 7.3, а) или сахариметров (см. рис. 7.3, б), с помощью которых можно определять содержание сахарозы.

а



б



Рис. 11.3. Общий вид поляриметра (а) и сахариметра СУ-5 (б)

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №12

Изучение и сравнение приборов для определения плотности жидких продуктов

Цель работы: изучить принцип работы приборов для исследования плотности жидких продуктов и сравнить области применения различных моделей

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ

Плотность, т.е. масса единицы объема вещества, является одной из наиболее важных его физических характеристик. В соответствии с Международной системой единиц (СИ) плотность измеряется в килограммах на 1 метр кубический (кг/м³), по Государственной фармакопее - в граммах на 1 см³ (г/см³). В ряде случаев удобнее пользоваться относительной плотностью, которая представляет собой отношение плотности данного вещества к плотности дистиллированной воды при 4 °C. Относительная плотность является безразмерной величиной, ее принято обозначать буквой d , а плотность - буквой ρ . Поскольку плотность зависит от температуры, то необходимо указывать условия, при которых проводилось измерение. Так, запись d означает, что относительная плотность определялась для вещества при 15 °C по отношению к плотности воды при 4 °C. При пользовании справочными данными необходимо обращать внимание на температуру, к которой они относятся.

В практике проведения технического анализа на химико-фармацевтических заводах обычно определяют плотность жидкостей с помощью пикнометра или ареометра.

12.1 Определение плотности жидкости при помощи пикнометра

Чистый сухой пикнометр (рис. 4) взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем заполняют его дистиллированной водой немного выше метки, закрывают пробкой и помещают в термостат. После 20-минутной выдержки в термостате при температуре 20±0,1 °C уровень воды в пикнометре быстро доводят до метки, отбирая излишек воды пипеткой, капилляром или свернутой полоской чистой неволокнистой фильтровальной бумаги. Пикнометр снова закрывают пробкой, термостатируют еще 10 мин, проверяют соответствие уровня жидкости метке, протирают снаружи досуха чистой мягкой тканью или фильтровальной бумагой и оставляют на 10 мин за стеклом коробки аналитических весов, а затем снова взвешивают. После этого пикнометр освобождают от воды, споласкивают последовательно спиртом и эфиром, затем удаляют остатки эфира продуванием воздуха, заполняют пикнометр испытуемой жидкостью и проводят те же операции, что и с дистиллированной водой.

Относительную плотность жидкости вычисляют по формуле:

$$d_4^{20} = \frac{(m_2 - m) \cdot 0,99703}{m_1 - m} + 0,0012,$$

где d - относительная плотность испытуемой жидкости; m - масса пустого пикнометра, г; m_1 - масса пикнометра с дистиллированной водой, г; m_2 - масса пикнометра с испытуемой жидкостью, г; 0,99703 - значение относительной плотности воды при 20 °C с учетом плотности воздуха; 0,0012 - плотность воздуха при 20 °C и давлении 760 мм рт. ст.

Значение 0,0012 надо прибавить к рассчитанной плотности, так как пикнометр перед заполнением жидкостью содержал воздух.



Рис. 4. Пикнометры

Следует обращать внимание на то, чтобы при вытирании пикнометра на его стенках не оставались волокна фильтровальной бумаги или ткани. Нельзя сушить пикнометр путем нагревания. Применение пикнометра позволяет определять относительную плотность с точностью до 0,001.

Плотность жидкости в граммах на 1 мл при температуре 20 °C рассчитывают, исходя из массы 1 мл анализируемого вещества, и прибавляют поправку на взвешивание в воздухе в соответствии со следующей таблицей:

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

Массу 1 мл жидкости определяют делением выраженной в граммах массы в воздухе, заполняющей пикнометр жидкостью при 20 °C, на объем пикнометра, выраженный в миллилитрах. Объем пикнометра устанавливают аналогично описанному выше, исходя из того, что 1 л воды при 20 °C имеет массу 997,18 г.

12.2 Определение плотности жидкости ареометром

Плотность жидкости может быть приближенно (с точностью до 0,01) определена с помощью ареометра. Этот метод находит широкое практическое применение при определении относительной плотности серной, азотной и соляной кислот, этилового спирта и др. Достоинствами этого метода являются быстрота определения и возможность использования для анализа вязких жидкостей. К недостаткам метода, помимо невысокой точности, следует отнести необходимость использования относительно большого количества анализируемой жидкости.

Ареометр (рис. 5) представляет собой стеклянный тонкостенный цилиндрический сосуд, расширяющийся внизу и имеющий на конце стеклянный резервуар, заполненный дробью, реже ртутью. В верхней части ареометра имеется шкала с делениями, соответствующими относительной плотности жидкости, и указанием температуры, при которой следует производить определение. Имеются ареометры для жидкостей легче и тяжелее воды, для серной кислоты, едких щелочей, а также ряд специальных ареометров для измерения плотности спирта (спиртометр), молока (лактометр) и др. Для повышения точности измерения промышленности выпускает наборы ареометров, шкалы которых охватывают определенный диапазон плотностей.

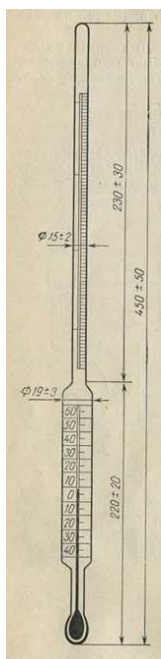


Рис. 5. Ареометр с термометром



Рисунок 6 – Ареометр с дробью в качестве балласта

Как правило, градуировку ареометров производят при 20 С и относят к плотности воды при 4 С, поэтому показания шкалы дают величину d . Если в соответствии с указаниями стандарта температура анализируемой жидкости отличается от температуры, указанной на шкале ареометра, то следует внести поправку на разницу температур.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №13

Изучение и сравнение приборов для определения температуры

Цель работы: изучить принцип работы приборов для измерения температуры и сравнить области применения различных моделей

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТНЫМИ МЕТОДАМИ

Термометры расширения и термометры манометрические

Жидкостные стеклянные термометры.

Самые старые устройства для измерения температуры – жидкостные стеклянные термометры – используют свойство теплового расширения тел. Действие термометров основано на различии коэффициентов теплового расширения термометрического вещества и оболочки, в которой оно находится (термометрического стекла или реже кварца).

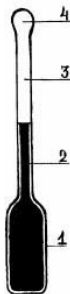


Рис. 1

Жидкостный термометр состоит из стеклянного баллона 1, капиллярной трубки 3 и запасного резервуара 4 (рис. 4). Термометрическое вещество 2 заполняет баллон и частично капиллярную трубку. Свободное пространство в капиллярной трубке и в запасном резервуаре заполняется инертным газом или может находиться под вакуумом. Запасной резервуар или выступающая за верхним делением шкалы часть капиллярной трубки служит для предохранения термометра от порчи при чрезмерном перегреве (рис. 5).

Термометры, заполненные органическими жидкостями, применяются для измерения температур в диапазоне от 73,15 до 600 К. Органическим жидкостям свойствен такой недостаток, как отсутствие цвета. Кроме того, они смачивают стекло. Для удобства наблюдения и отсчета в термометрическую жидкость добавляется красящее вещество, которое не должно влиять на результат измерения: выделяться из жидкости, осаждаться на стенках капилляра. Термометрическая жидкость не должна быть вязкой, чтобы уменьшить время установления показаний при снижении температуры. Кроме того, при измерении температур ниже 230 К может наблюдаться разрыв столбика жидкости из-за возрастания ее вязкости.

Разрыв столбика может происходить во всех термометрах из-за наличия в жидкости пузырьков газа или пара. Для устранения испарения и конденсации

термометрической жидкости свободное пространство капилляра заполняют осушенным и очищенным от кислорода инертным газом (азотом, гелием, аргонem) под давлением. Увеличение давления в капилляре способствует повышению предела измерения термометра. В зависимости от исполнения термометров форма соединительного капилляра (между резервуаром и измерительным капилляром) может изменяться: выпускают как прямые, так и угловые термометры. У угловых термометров (рис. 5в и 5г) соединительная часть капилляра образует угол в 90, 135, 150°.

Стеклянные жидкостные термометры по конструктивному исполнению подразделяют на: термометры с наружной шкалой; термометры с вложенной шкалой и палочные.

В термометрах с наружной шкалой (рис. 6а) капилляр с резервуаром и шкальная пластина крепятся к пластмассовому, металлическому или деревянному основанию. Термометры такой конструкции используются для измерения температуры в помещениях.

Термометры с вложенной шкалой (рис. 6б) выполнены таким образом, что шкальная пластина и капилляр герметично заключены в стеклянную защитную оболочку, припаянную к резервуару. Шкальная пластина плотно прилегает к капилляру и кривится к нему так, чтобы могла свободно расширяться при нагревании термометра. Для определения сдвига шкальной пластины наносится штриховая метка (у медицинских термометров против числовой отметки «38»).

Термометры с вложенной шкалой нашли широкое распространение, так как наиболее удобны при измерениях.

Палочные термометры (рис. 6в) изготавливаются из массивных толстостенных капиллярных трубок, из которых выдувается резервуар. Шкала наносится методом травления непосредственно на части передней поверхности капиллярной трубки (измерительный капилляр). Измерительный капилляр должен внутри гладким, ровным, его внутреннее сечение должно быть одинаковым по всей длине.

При изготовлении термометров с ограниченным интервалом температур (например, от 100 до 250 °С) шкалу в неиспользуемом интервале сокращают или прерывают, создавая расширение в капилляре. При этом на шкальную пластину может быть нанесена вспомогательная шкала для проверки термометра при фиксированной температуре, например, в точке таяния льда.

Выбирая термометр очень важно учесть, при каком погружении он градуировался: полным или частичном. Показания жидкостного стеклянного термометра зависят не только от температуры резервуара, но и от температуры столбика жидкости в капилляре. Термометр, при использовании которого все термометрическое вещество должно находиться в среде, называется термометром полного погружения. Так как в условиях эксплуатации термометры не всегда могут быть погружены полностью, при точных измерениях необходимо учитывать погрешность из-за неполного погружения. Для термометров с частичным погружением на шкальной пластине обычно делается пометка, указывающая глубину погружения термометра. Такие термометры градуируются при температуре среды, окружающей непогруженную часть, равной 20 °С.

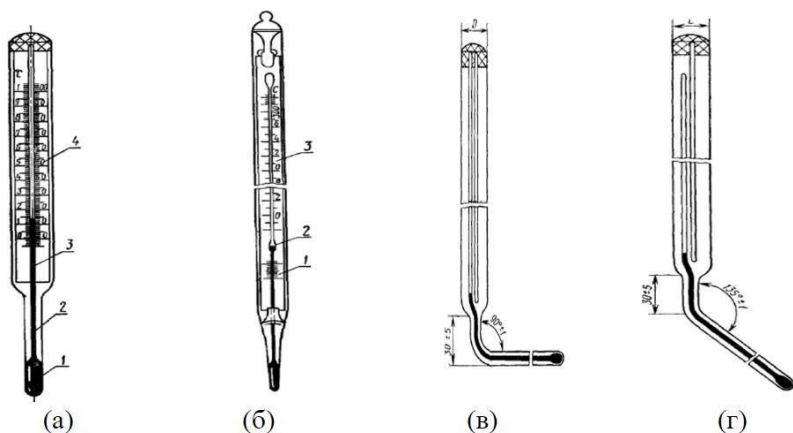


Рис. 5. Термометр жидкостной стеклянный (а): 1 – стеклянный резервуар; 2 – соединительный капилляр; 3 - измерительный капилляр; 4 – шкальная пластина. (б): 1 – стеклянный резервуар; 2 – промежуточный резервуар; 3 – измерительный капилляр.

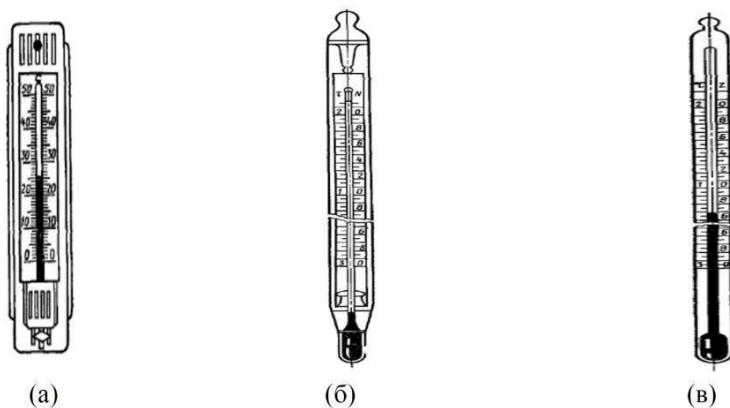


Рис. 6. Термометры стеклянные жидкостные с различным размещением (а) термометр с наружной шкалой (б) термометр с вложенной шкалой (в) палочный термометр

Термометры биметаллические.

Биметалл представляет собой прочное соединение двух пластин металлов или сплавов с разными коэффициентами линейного теплового расширения, например, сталь ($\alpha = 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) и алюминий ($\alpha = 23 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), титан ($\alpha = 8,09 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) и молибден ($\alpha = 5,19 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), титан ($\alpha = 8,09 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) и алюминий ($\alpha = 23 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), сталь ($\alpha = 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) и ниобий ($\alpha = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$).

Толщина пластин примерно одинаковая. При воздействии тепла биметалл изгибается в сторону слоя с меньшим коэффициентом линейного расширения. Биметаллическая пластина является чувствительным элементом термометра. Ее изгиб при изменении температуры передается на механизм показывающего устройства или на контактную группу, которая замыкается или размыкается.

Для показывающих приборов необходим большой изгиб, поэтому пластины делают как можно тоньше. При работе в релейном режиме или для привода релейной пары требуется большое усилие. Для предохранения биметалла от пластических деформаций при повышении температуры его перемещение ограничивают упорами.

Линейная зависимость между перемещением биметалла и температурой свойственна только для ограниченного температурного диапазона.

Диапазон измеряемых температур биметаллических термометров находится в интервале от -60 до $+600$ °С и зависит от материала биметаллических пластин.

Биметаллические показывающие термометры используются для измерения температуры в помещениях. В них применены биметаллы в виде плоской спирали (рис. 12). В промышленности чаще используют биметаллические термометры с цилиндрической пружиной (рис. 13).

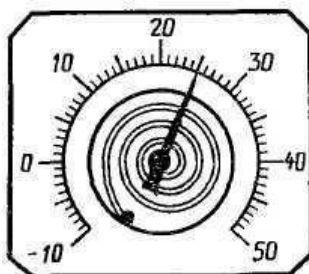


Рис. 12. Биметаллический термометр с плоской спиралью

Биметалл, свернутый в цилиндрическую спираль, вставляют в защитную арматуру, соединенную с головкой термометра, в которой размещен передаточный механизм, стрелка и шкальная пластина. Тепловой контакт между защитной арматурой и спиралью должен быть как можно лучше для увеличения быстродействия термометра.

Биметаллическое температурное реле показано на рис. 14.

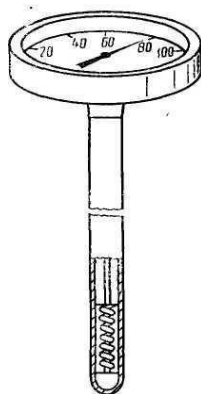


Рис. 13. Биметаллический термометр с цилиндрической пружиной

Биметаллическая пластина 1 под воздействием температуры изгибается в сторону металла с меньшим коэффициентом линейного расширения и при требуемой температуре замыкает контакт 2.

Заданное значение температуры устанавливается регулирующим винтом 3, закрепленным в пластине из однородного металла. Обе пластины (однородная и биметаллическая) крепятся к изолятору 5. Для защиты от воздействия окружающей среды, температура которой регулируется, пластины помещены в корпус 4.

Полупроводниковые термометры.

Наряду с термочувствительными преобразователями из металлов и термометрах используют преобразователи из полупроводников. Термочувствительными свойствами полупроводников являются электрическое сопротивление, термоэлектродвижущая сила, сила тока в прямом и обратном направлении в диодах и напряжение на коллекторе транзистора.

Полупроводниковые термометры сопротивления.

Температурный коэффициент сопротивления полупроводников по модулю значительно больше в сравнении с металлами. Это привело к широкому применению полупроводниковых термометров сопротивления в автоматике, электро-технике, термометрии.

Полупроводники, изменяющие сопротивление в зависимости от температуры, называют терморезисторами. Если терморезистор имеет отрицательный коэффициент сопротивления, то его называют термистором, положительный – позистором.

Механизм проводимости электронов в полупроводнике состоит в том, что электроны, находящиеся в определенном энергетическом состоянии, могут перейти в другое состояние через запрещенную зону, если им сообщить энергию. При повышении температуры большее число электронов в термисторе переходит в более высокое энергетическое состояние, электропроводность увеличивается, а сопротивление падает.

Для создания резисторов применяют различные полупроводниковые материалы: смеси оксидов Mn, Co, Ni, Si, Al, Be, Mg; закись – окись железа Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) с добавками $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$; окись железа Fe_2O_3 , легированная двуокисью титана TiO_2 ; окислы никеля NiO или кобальта CoO с добавками окиси лития LiO. Для позисторов используют полупроводниковые поликристаллические соединения типа керамик, содержащие соединения Sr, Sn, Zr или Pb.

Полупроводниковые термоэлектрические термометры.

Для изготовления чувствительных элементов термометров используют различные термопары.

Термопара молибден – силицид молибдена ($\text{Mo} - \text{MoSiO}_2$) применяется при измерениях на воздухе и в кислороде до 1700°C , в восстановительной среде до 1850°C . ТермоЭДС равна 24 мВ при 1800°C , выше 200°C изменяется линейно. Термопара вольфрам – окись тория (2%) – n-карбид кремния имеет термоЭДС около 500 мВ при 2000°C . Разброс по температуре для разных термопар составляет $\pm 1\%$.

Термопара из карбида кремния ($\text{nSiC} - \text{pSiC}$), легированная примесями, применяется в окислительных средах при кратковременном действии до 2000°C . ТермоЭДС при 1700°C составляет 100 мВ.

ТермоЭДС графитвольфрамовой термопары в неокислительной среде равна 45 мВ при температуре 2100°C . Разброс для разных термопар составляет $\pm 5\%$. Отклонения в процессе эксплуатации составляют $\pm 10^\circ\text{C}$.

Термопара графит – графит - бор (1%) при 2000°C имеет термоЭДС 90 мВ, погрешность 10 К, разброс для разных термопар достигает $\pm 35^\circ\text{C}$, используется в нейтральной и восстановительной атмосфере до 2600°C .

ТермоЭДС термопары графит – карбид кремния ($\text{C} - \text{SiC}$) равна 500 мВ при 1700°C , может применяться до 2700°C , погрешность составляет $\pm 10^\circ\text{C}$.

Термопара карбид ниобия – карбид циркония ($\text{NbC} - \text{ZrC}$) применяется при температурах $3000\text{--}3500^\circ\text{C}$.

Нижний предел применения полупроводниковых термопар различен, он колеблется в диапазоне от 200 до 1000°C . Такие устройства применяют для измерения температуры жидких металлов, сплавов, тугоплавких огнеупорных материалов, стекол и солей.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №14

Изучение и сравнение приборов для исследования свойств теста

Цель работы: изучить принцип работы приборов для исследования свойств теста и сравнить области применения различных моделей

ПРИБОРЫ ДЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ, КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ И ГОТОВНОСТИ ПРОДУКТА

Фаринограф (рис. 1, *а*) используется в заводских лабораториях для исследования свойств теста и определения на этой основе «силы» муки. Принцип работы заключается в измерении сопротивления теста при его механической нагрузке и построении кривой «сила – время». Важным критерием этой кривой – фаринограммы (рис. 1, *б*) является точное измерение водопоглотительной способности муки при одинаковой консистенции теста. Произвольная проба теста загрузается в месилку 1, в которой имеются два z-образных вала. Движение месильным лопастям передается от электродвигателя – динамометра 2, ось ротора которого находится в подшипнике 3. Сопротивление, которое испытывают лопасти месилки, измеряется и как реактивный момент передается на корпус двигателя, поворачивая его в противоположное направление. Это сопротивление через систему рычагов 4, колебания которых смягчаются демпфером 7, передается на шкалу 5 и регистрирующий прибор 6.

При первом опыте снимают так называемую кривую титрования. Определенное количество муки перемешивается с водой из бюретки до получения теста с консистенцией 500 фаринографических единиц (ФЕ). Используемая для этой цели вода характеризует водопоглотительную способность муки. С конкретными количествами муки и воды делается второй опыт, при котором вода прибавляется сразу при включении прибора. Продолжительность испытания теста зависит от способа расшифровки – обычно после достижения кривой максимального значения прибор работает еще 12 мин, затем его выключают.

По полученной фаринограмме (*б*) определяют следующие величины:

- показатель водопоглотительной способности – количество воды (в %), добавленное в муку, чтобы получилось тесто, имеющее 500 ФЕ (т. е. чтобы средняя линия диаграммной ленты находилась на линии 500);
- время образования теста (участок *В*) – период времени достижения средней линии диаграммы (величина 500). Эта величина (в мин) отсчитывается по диаграмме на абсциссе ($B = 3,5$ мин);
- стабильность (стойкость) теста (участок *С*) – время (в мин), в течение которого тесто сохраняет свою максимальную консистенцию (расстояние между двумя точками пересечения на линии 500);
- упругость теста (участок *Д*) – определяется по ширине диаграммной ленты в конце образования теста на границе между *В* и *С*. Выражается в единицах фаринографа;

- степень разжижения теста (участок *E*) – показывает, на сколько снизилась в конце опыта средняя линия на диаграмме в сравнении с линией 500. Выражается в ФЕ.

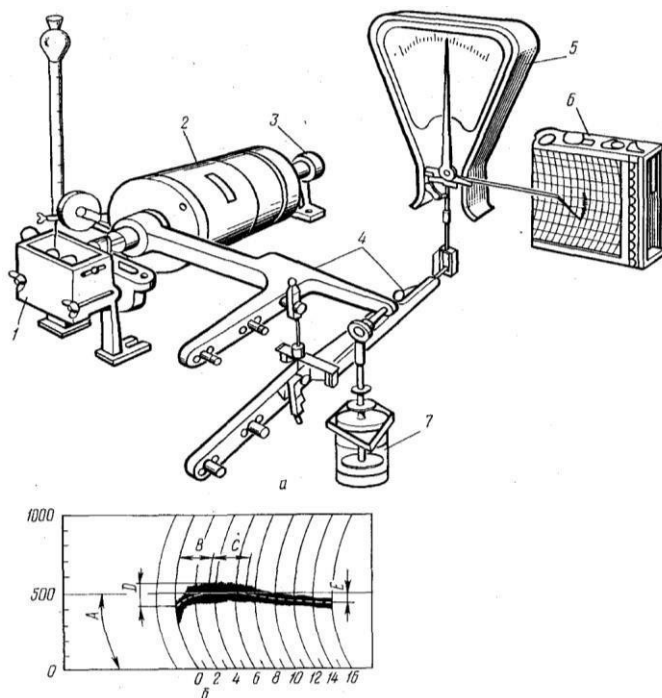


Рисунок 1. Схема фаринографа (а) и фаринограмма (б)

Амиллограф Брабендера (рис. 2, а) представляет собой прибор для определения физико-химических свойств крахмала и крахмалсодержащих продуктов. За- ранее подготовленная суспензия (мучная суспензия приготавливается из 80 г муки влажностью 14 % и 450 г дистиллированной воды и перемешивается в течение 2 мин) наливается в мерный сосуд 7, который приводится в движение синхронным двигателем 13 с постоянной скоростью. В суспензию погружается диск 1 со штиф- тами (выполняют роль датчика), который посредством вала связан с чувствитель- ной измерительной системой – динамометром 4.

При равномерном вращении сосуда 7 диск 1 поворачивается на определен- ный угол в зависимости от вязкости суспензии. Возникающий крутящий мо- мент регистрируется пишущим прибором 3.

Исследование можно вести как при постоянной температуре, так и при температуре, непрерывно и равномерно повышающейся со скоростью 1,5 или 2,5 °С за одну минуту. Обогрев осуществляется нагревателями 8, а автоматическое измерение температуры – контактным термометром 6 с помощью микродвигателя и механизма передачи. При помощи кнопки 5 температуру можно регулировать и вручную. За работой нагревателей следят по контрольной лампочке 9. Включение

прибора – через главный выключатель **12**. Исследование обычно ведется в интервале от 30 до 95 °С за 45 мин. Время задается часами **11** и зуммером **10**. Верхняя часть прибора поднимается с помощью рычага **2**.

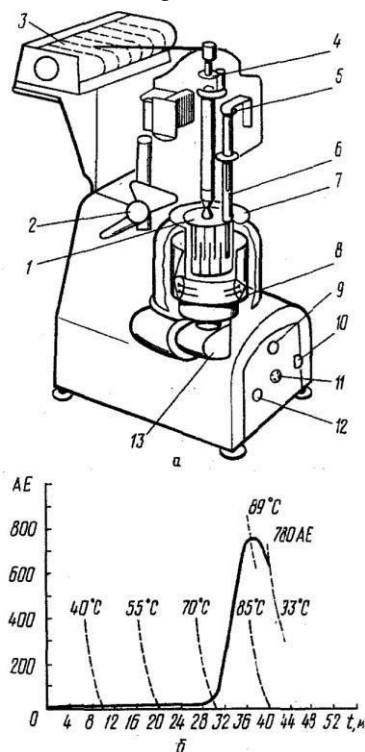


Рис. 2. Схема амилаграфа (а) и амилограмма (б)

Кривая изменения вязкости и консистенции водокрахмальных суспензий с течением времени, которую записывает прибор, называется амилограммой (рис. 2, б). В целом она отражает процесс склеивания крахмала. При этом определяются следующие параметры: вязкость в момент максимального склеивания – как максимальное значение кривой в АЕ (амилографских единицах); температура, при которой получен этот максимум. Кривая показывает, что максимум склеивания - 780 АЕ достигается при температуре 89 °С за 46 мин. При температуре до 70°С и времени до 30 минут изменения вязкости не наблюдается, затем – от 30 до 46 мин – вязкость резко возрастает и в дальнейшем снова снижается. Исследование заканчивается после достижения этого максимума. Так как 1000 АЕ соответствуют 175 Па·с, то в случае работы с более вязкими суспензиями можно специальными грузами увеличить в несколько раз возможности прибора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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