

М. Ф. Клещев
Т. Д. Костиркіна
Н. Ю. Масалітіна

ОЦІНКА ЯКОСТІ

ТА БЕЗПЕЧНІСТІ

ПРОДУКЦІЇ

Навчальний посібник

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Клещев М. Ф., Костиркіна Т. Д., Масалітіна Н. Ю.

ОЦІНКА ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕЧНОСТІ ПРОДУКЦІЇ

Навчальний посібник

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 20.10.2010 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2011

ББК 30.607
К48
УДК 006.015.5

Рецензенти:

І. М. Демидов, д-р тех. наук, проф., Український науково - дослідний інститут олії та жирів НААН України;

В. І. Чусшов, д-р фарм. наук, проф., Національний фармацевтичний університет

Клещев М. Ф. та ін.

К48 Оцінка якості та безпечності продукції: навчальний посібник / М. Ф. Клещев, Т. Д. Костиркіна, Н. Ю. Масалітіна. – Харків : НТУ «ХП», 2011. – 256 с.

ISBN 978-966-593-922-1

Наведено короткі відомості з питань класифікації та кодування інформації про продукцію, показники її якості, види та методи контролю. Розглянуто методи відбору та розкриття проби, загальні методи випробувань продуктів на чистоту, домішки, вміст води, сухих речовин, золи та інших загальних показників якості, а також найпоширеніші методи визначення фізичних показників якості продукту.

Призначено студентам біотехнологічного напрямку підготовки. Може бути використано для студентів напрямку «Харчова технологія та інженерія».

Іл. 38. Табл. 16. Бібліогр.: 68 назв.

ББК 30.607
УДК 006.015.5

© М.Ф. Клещев, Т.Д. Костиркіна,
Н.Ю. Масалітіна, 2011

© НТУ «ХП», 2011

ISBN 978-966-593-922-1

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	7
1. Продукція та інформація про неї	8
1.1. Продукція, продукт, товар.....	8
1.2. Методи кодування інформації. Положення про штрихове кодування.....	8
1.3. Штрихове кодування, його значення, нанесення та зчитування кодів.....	9
1.4. Асоціація Товарної нумерації України „САН-Україна”.....	10
1.5. Найпоширеніші штрих-коди.....	11
1.6. Продукти, що не підлягають штриховому кодуванню.....	14
1.7. Гармонізована система опису і кодування товарів.....	14
1.8. Державні класифікатори України. Українська класифікація товарів зовнішньоекономічної діяльності.....	15
2. Показники якості та їх визначення	18
2.1. Якість, властивість, ознака, параметр продукції.....	18
2.2. Показники якості продукції.....	20
2.3. Споживчі показники якості.....	22
2.4. Види контролю якості продукції.....	25
2.5. Статистичні методи контролю.....	27
2.5.1. Статистичні методи контролю: нормативні документи, мета і типи, місце в системі якості.....	27
2.5.2. План та схема статистичного контролю.....	31
2.5.3. Приймальне та бракувальне число. Рівень дефектності.....	32
2.5.4. Статистичний приймальний контроль за альтернативною ознакою.....	33
2.5.5. Вибірковий контроль за кількісною ознакою.....	34
3. Кваліметрія. Оцінка рівня якості	43
3.1. Теоретична та прикладна кваліметрія.....	43
3.2. Рівень якості.....	49
3.3. Комплексна оцінка якості продукції.....	50
3.4. Карта технічного рівня і якості продукції.....	53
4. Пробовідбір	55

4.1. Способи подання продукції на контроль	55
4.2. Методи відбору одиниць продукції у вибірку	56
4.3. Класифікація вибірок та їх відбір	57
4.4. Приклади застосування методів відбору одиниць продукції у вибірку	58
4.5. Забезпечення випадковості та представництва вибірок	60
4.6. Проба генеральна і лабораторна	61
4.7. Похибки пробовідбору та пробопідготовки	63
4.8. Похибки при скороченні проби	64
4.9. Кількість проб та періодичність їх відбору	69
4.10. Відбір проб лікарських засобів	71
5. Пробопідготовка	73
5.1. Розкриття проби: зміст поняття та вимоги до процедури	73
5.2. Пробопідготовка водорозчинної продукції	75
5.3. Суха мінералізація проби	78
5.4. Метод спалювання в трубі. Визначення вуглецю, водню, азоту. Метод Дюма	80
5.5. Спалювання киснем у закритих посудинах	81
5.6. Сплавлення з пероксидом натрію	82
5.7. Деструкція з металевими натрієм і калієм	83
5.8. Мокра мінералізація	83
5.9. Основні методи інтенсифікації пробопідготовки	86
5.9.1. Інтенсифікація мокрої мінералізації	86
5.9.2. Інтенсифікація сухої мінералізації	88
5.9.3. Інтенсифікація концентрування	89
6. Випробування на чистоту та домішки	90
6.1. Випробування, що регламентовані Державною фармакопеею України	90
6.2. Неінструментальні випробування на чистоту і граничний вміст домішок	90
6.3. Розчинність та розчинники	94
6.4. Метод фазової розчинності	95
7. Загальні показники якості	97

7.1. Втрата маси при висушуванні	97
7.2. Загальна зола. Повітряно-сухі та абсолютно сухі речовини	98
7.3. Температурні межі перегонки	99
7.4. Визначення вмісту спирту в багатокомпонентних сумішах	100
7.5. Визначення вмісту сухих речовин	101
8. Визначення вмісту води	103
8.1. Стехіометрична та нестехіометрична вода та методи її визначення	103
8.1.1. Гравіметричне визначення вмісту води	104
8.1.2. Визначення вмісту води методом відгону	105
8.1.3. Хроматографічне визначення вмісту води	107
8.1.4. Визначення вмісту води методом ІЧ-спектроскопії	107
8.1.5. Метод Фішера	111
8.1.6. Визначення вмісту води автоматичними аналізаторами	112
8.1.7. Одночасне визначення вмісту води та інших показників якості	114
9. Визначення фізичних показників якості	116
9.1. Реологічні властивості продукту та їх використання	116
9.2. Контроль якості за зсувними компресійними і поверхневими характеристиками	118
9.3. Визначення в'язкості продукту	119
9.4. Визначення густини	131
9.4.1. Залежність густини від концентрації і температури розчину	132
9.4.2. Прилади для визначення густини та принципи їх дії	134
9.4.3. Методи визначення густини	138
10. Поляриметрія	140
10.1. Принцип поляриметрії	140
10.2. Фактори, що впливають на кут обертання площини поляризації	142
10.3. Питоме оптичне обертання	143
10.4. Схема та принцип роботи поляриметра	144
10.5. Поляриметричне визначення концентрації	147

10.6. Спектрополяриметрія	148
11. Рефрактометрія. Інтерферометрія	149
11.1. Абсолютний та відносний показник заломлення.....	149
11.2. Фактори, що впливають на показник заломлення	151
11.3. Питома та молярна рефракція.....	153
11.4. Відносна, питома та молярна дисперсія.....	155
11.5. Принцип аналізу на основі показника заломлення.....	156
11.6. Визначення вмісту сухих речовин у розчинах рефрактометричним методом	165
11.7. Інтерферометрія.....	167
12. Паперова хроматографія	173
12.1. Методи хроматографії в біотехнології.....	173
12.2. Розподільна паперова хроматографія та її види.....	174
12.3. Хроматографічні камери, кювети та папір	175
12.4. Очистка хроматографічного паперу.....	177
12.5. Вибір розчинника	178
12.6. Низхідна, висхідна та радіальна хроматографія амінокислот	179
12.7. Двовимірна хроматографія амінокислот	181
12.8. Кількісне визначення амінокислот	182
13. Валідація	184
13.1. Види валідності.....	184
13.2. Валідація аналітичних методик та випробувань	185
13.3. Типи аналітичних методик та їх валідаційні характеристики	188
13.3.1. Проведення валідації аналітичної методики	193
13.3.2. Дослідження специфічності (вибірності)	193
13.3.3. Дослідження лінійності	195
13.3.4. Дослідження діапазону застосування	195
13.3.5. Дослідження правильності	196
13.3.6. Дослідження точності	197
13.3.7. Дослідження межі виявлення та кількісного визначення	198
13.3.8. Дослідження робастності	200
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	201
ДОДАТКИ.....	206

ПЕРЕДМОВА

Даний посібник пропонується студентам п'ятого курсу з напряму підготовки «Біотехнологія» спеціальностей «Промислова біотехнологія» та «Біотехнологія біологічно активних речовин». Він містить короткі відомості з питань класифікації та кодування інформації про продукцію, показники її якості та методи оцінки якості. Розглядаються методи відбору та розкриття проби, методи випробувань продуктів на чистоту, домішки, вміст води, сухих речовин, золи та інших загальних показників якості. Наведено методи визначення фізичних показників якості продукту – густини, в'язкості, показника заломлення та ін.

У кінці кожної теми наводяться контрольні запитання, що допоможуть студентам підготуватися до модульно-рейтингової системи контролю знань.

У додатках подані основні характеристики, необхідні для розв'язання задач та виконання лабораторних робіт.

Посібник призначений студентам денної та заочної форми навчання для самостійної роботи при виконанні домашніх завдань та підготовки до лабораторних занять.

1. ПРОДУКЦІЯ ТА ІНФОРМАЦІЯ ПРО НЕЇ

1.1. Продукція, продукт, товар

Продукція – це матеріалізований результат трудової діяльності людини, який має корисні властивості, набуті у визначеному місці за означений інтервал часу, і призначений для використання споживачами з метою задоволення їх потреб як у суспільному, так і в особистому плані.

Міжнародний стандарт ISO 9000 вводить поняття „**продукт**”, що є більш загальним і включає поняття „**продукція**”. Поняття „продукт” визначене як результат процесу. При цьому виділено такі чотири основні види продукту: кінцева продукція, програмні продукти, послуги і перероблювані матеріали.

Продукція біотехнології, харчової та хімічної технологій в основному є **товаром**, тобто продуктом праці, що виробляється та реалізується суб'єктами підприємницької діяльності безпосередньо або через оптову та роздрібну торговельні мережі.

1.2. Методи кодування інформації. Положення про штрихове кодування

У світі зараз виробляється та реалізується безліч видів різної продукції. Для того щоб полегшити, прискорити та здешевити обіг товарів, було впроваджено кодування інформації про товар. Зараз у більшості країн товар має право продаватися на внутрішньому чи зовнішньому ринку тільки за умови, що на ньому є міжнародний код, який зачитується машиною. Кодування інформації поширилося після впровадження ЕОМ, тобто більше 30 років тому.

Найпоширеніші методи кодування інформації:

- штрихове кодування (ШК);
- кодування магнітними смугами (картки в бібліотеки та метро і т.д.);
- кодування спеціальними знаками та ін. Цей вид кодування має технічні обмеження, дорожчий за попередні і використовується в банках та для інших спеціальних призначень.

В Україні в 1996 р. було розроблене Положення про штрихове кодування товарів, яке визначає терміни, товар та суб'єкт підприємницької дія-

льності, а також регламентує всі основні дії в галузі штрихового кодування товарів, а саме:

- ким і як надається ШК;
- ким і як здійснюється маркування та реалізація маркованих товарів;
- які товари не підлягають обов'язковому маркуванню ШК;
- терміни впровадження штрихового маркування товарів (товари, що експортуються чи імпортуються – з 1.07.97; товари для підприємств Держхарчопрому – з 1.01.98; для всіх інших товарів, а також штрихування внутрішніми штрих-кодами – з 1.01.99).

1.3. Штрихове кодування, його значення, нанесення та зчитування кодів

Штрихове кодування одними із перших впровадили США (1973 р.). Зараз у країнах Західної Європи, США, Японії практично 100 % товарів мають штрихові коди. Такі коди дешеві, стійкі до зношування, їх можна зчитувати без докику і на відстані. Маючи такі переваги, штрихові коди надзвичайно поширені в світовій практиці, їх зараз використовують більше 80 держав.

Штриховий код – це послідовність знаків, що записана в зручній для введення в ЕОМ формі. Він складається з чіткого малюнка вузьких і широких смуг, пробілів між ними і чисел. Все це наноситься на упаковку. Смуги і пробіли між ними позначаються певними цифрами в кодах ЕОМ, яка може їх зчитувати скануючою системою. Кожний товар має свій індивідуальний штриховий код.

Значення штрихового кодування:

- 1) дає можливість ефективно управляти виробництвом товарів;
- 2) дає можливість здійснювати сортування, відбір і відвантажування товарів;
- 3) у сфері торгівлі дає можливість швидко приймати товар, контролювати його запаси та відвантажувати товар зі складу;
- 4) дає можливість автоматизованої ідентифікації товарів на базі комп'ютерної техніки;

5) створює умови для впровадження інформаційних технологій автоматизованої ідентифікації та електронного обміну даними і створення інформаційної бази для контролю та управління товарно-грошовим обігом;

6) підвищує конкурентоспроможність товарів на вітчизняному та зарубіжних ринках;

7) скорочує час товарообігу завдяки застосуванню електронних засобів обліку при виробництві товару, його складуванні, транспортуванні, реалізації та звітності державним органам.

Усе це підвищує продуктивність праці. Економічна ефективність використання штрихового кодування на виробництві, в оптовій та роздрібній торгівлі становить від 12 до 30 % від вартості кодованих товарів.

Здійснюється штрихове кодування нанесенням на упаковку за допомогою поліграфічної техніки, матричних, термічних, лазерних і струменевих принтерів.

Обладнання, що зчитує штрих-коди, можна поділити на три групи:

1. *Зчитуючий олівець*: на його кінці є невеликий передатчик світлового променя і приймальне обладнання. Діаметр світлового променя 0,2–0,3 мм, тому штрих меншої ширини олівцем не зчитується.

2. *Лазерне зчитуюче обладнання*: його принцип дії такий самий як і в олівця, зчитує на відстані 0,5–1 м. Має форму пістолета, який направляється на об'єкт, натискається курок і лазерний промінь зчитує штрих-код декілька разів підряд, що підвищує ймовірність правильного зчитування. Пістолет можна держати в руці або закріпити стаціонарно.

3. *Спеціальна зчитуюча камера з використанням напівпровідників* може зчитувати штрихові коди з великої відстані, що дозволяє використовувати її на промислових об'єктах, у портах і т.д.

Для розпізнавання кодування спеціальними знаками голівка для зчитування установлюється в потрібну точку.

1.4. Асоціація Товарної нумерації України „САН-Україна”

У 1977 р. утворилася Міжнародна Асоціація Товарної нумерації – EAN International, яка запропонувала штрихові коди EAN.

Україна приєдналася до неї в 1994 р. Україну представляє в EAN International Асоціація Товарної нумерації України „САН-Україна”. Ця ор-

ганізація з 1994 р. представляє інтереси українських виробників і дистриб'юторів також і в інших міжнародних асоціаціях і організаціях, що діють у галузі автоматизованої ідентифікації та штрихового кодування.

Згідно з Положення про штрихове кодування товарів, кодування товарів EAN та реєстрація суб'єктів підприємницької діяльності, товари яких маркуються штриховими кодами EAN, здійснюється асоціацією „САН-Україна”.

За даними на 1 січня 2002 р. членами асоціації „САН-Україна” зареєстровано 2988 товаровиробників, дистриб'юторів, підприємств торгівлі, приватних підприємств. Міжнародний ідентифікаційний товарний номер з префіксом „482” отримали понад 80 тисяч найменувань українських товарів. Членство в асоціації „САН-Україна” та участь у міжнародній системі ідентифікації та штрихового кодування EAN/UPC (UPC – код держав Північної Америки) надає підприємству широкі можливості збільшити обсяги реалізації продукції, запровадити автоматизацію у виробничих та логістичних процесах, підвищити ефективність відносин з підприємствами-партнерами.

1.5. Найпоширеніші штрих-коди

Найпоширенішими є штрихові коди EAN, UPC.

Штриховий код EAN – числовий код, який представлений комбінацією послідовно розташованих паралельних штрихів та проміжків між ними, розміри та розташування яких встановлені певними правилами, і який присвоюється одиницям обліку товару відповідно до нормативних документів національної нумерувальної організації.

Цифровий еквівалент коду EAN-13 складається із 13 цифр. Перші зліва направо три або рідше дві цифри називають префіксом. Він позначає державу походження, виробника або продавця товару. Його ще називають «прапором країни». Наступні 4–5 цифр позначають реєстраційний номер фірми, відомства, виробника товару, з 8-ї по 12-ту цифри – товарний код, який присвоюється продукції з урахуванням вимог системи EAN, остання 13-та цифра – контрольна, яка використовується для перевірки правильності „зчитування” попередніх цифр коду скануючою системою.

Наприклад, штрих-код майонезу „Провансаль”, виготовленого в Україні (Львівський жиркомбінат), має такий числовий вираз:

82	3 0 0 0	3 0 0 0 1	9
код країни	код виробника	код товару	контрольна цифра

Кожна країна має присвоєний їй префікс. Наприклад, США, Канада – 00–09; Мексика – 75.0; Аргентина – 77,9; Болгарія – 380; Бразилія – 78,9; Німеччина – 440; Великобританія, Ірландія – 50; Данія – 57; Франція – 30–7; Фінляндія – 64; Туреччина – 869; Австрія – 90–91; Норвегія – 70; Угорщина – 59.9; Греція – 52.0; Китай – 690; Японія – 45,49; Росія – 460–469; Тайвань – 471; Польща – 590; Італія – 80–83; Сінгапур – 888; Україна – 482.

Частину коду, що характеризує країну (префікс), встановлює Міжнародна асоціація з кодування виробів.

Частину коду, що характеризує підприємство-виробника та товар, присвоює відповідна національна асоціація. В Україні ці функції виконує Українська асоціація „САН-Україна”, яка створена в 1994 р.

Якщо пакунок маленький, то використовують штриховий код EAN-8.

За допомогою контрольної цифри штрихового коду EAN-13 можна перевірити справжність товару. Наприклад, товар має штриховий код з такими цифрами: 6417489002243.

Контрольною цифрою є остання цифра – 3. Вона має бути отримана за допомогою таких підрахунків:

1. Додаємо цифри, які стоять на парних місцях:
 $4 + 7 + 8 + 0 + 2 + 4 = 25$.
2. Отриману суму множимо на контрольну цифру: $25 \times 3 = 75$.
3. Додаємо цифри, які стоять на непарних місцях без контрольної цифри: $6 + 1 + 4 + 9 + 0 + 2 = 22$.
4. Додаємо цифри, отримані в пунктах 2 і 3: $75 + 22 = 97$.
5. Відкидаємо десятки: отримуємо 7.
6. Від 10 віднімаємо отримане в пункті 5: $10 - 7 = 3$.

Результат співпав із контрольною цифрою, що підтверджує справжність товару, тобто ідентифікує його.

Внутрішній штриховий код EAN – штриховий код EAN, який присвоюється одиницям обліку (товару) суб'єктами підприємницької діяльності відповідно до нормативних документів національної нумерувальної організації. Він є унікальним і однозначним у визначеному обмеженому середовищі та призначений для використання тільки в цьому середовищі.

Штриховий код UPC – числовий код, який представлений комбінацією послідовно розташованих паралельних штрихів та проміжків між ними, розміри та розташування яких встановлені певними правилами, і який присвоюється одиницям обліку товару відповідно до рекомендацій Міжнародної організації Північної Америки УСС, відповідальної за їх присвоєння.

Для одержання на товар штрихового коду EAN суб'єкт підприємницької діяльності подає в асоціацію „САН-Україна” такі документи:

- 1) заяву та заповнену реєстраційну карту суб'єкта підприємницької діяльності;
- 2) заявку на присвоєння товару ідентифікаційного номера в системі EAN.

Після отримання всіх документів асоціація „САН-Україна” в тижневий термін видає свідоцтво на присвоєння товару штрихового коду EAN.

Кодування товарів внутрішніми штриховими кодами EAN здійснюється суб'єктами підприємницької діяльності відповідно до чинних нормативних документів асоціації.

Інформація про штрихове кодування накопичується в Центральному депозитарії штрихових кодів вітчизняних товарів.

На Україні діють регіональні центри штрихового кодування, наприклад, західний регіональний центр (на базі науково-виробничої фірми „Кодіак”). В Харкові та в Харківській області повноважним представником Асоціації Товарної нумерації „САН-Україна” є Харківська Торгівельно-промислова палата.

Маркування товарів штриховими кодами EAN здійснюється відповідно до чинних державних стандартів та іншої нормативної документації України, Міжнародної асоціації Товарної нумерації EAN International та національної нумерувальної організації України „САН-Україна”. Маркування товарів, що виробляються або реалізуються в Україні, здійснюється

суб'єктами підприємницької діяльності. Імпортні товари, що не мають штрихових кодів EAN/UPC, підлягають обов'язковому маркуванню штриховими кодами EAN суб'єктами підприємницької діяльності, які ввозять в Україну ці товари для реалізації. Товари, які підлягають на підприємствах торгівлі додатковій обробці (фасуванню, зважуванню, переупаковці і т.д.), підлягають кодуванню внутрішніми штриховими кодами EAN.

Імпортні товари, марковані штриховими кодами EAN/UPC, що зареєстровані в країнах походження товарів, не підлягають обов'язковому перекодуванню.

1.6. Продукти, що не підлягають штриховому кодуванню

Обов'язковому маркуванню штриховими кодами EAN не підлягають:

- 1) дослідні зразки;
- 2) товари народних промислів та авторські роботи;
- 3) товари, що виготовлені за індивідуальним замовленням;
- 4) товари, для яких за нормативними документами не передбачено пакування або прикріплення етикетки та на які нанесення штрихових кодів неможливе з технічних причин (товари в роздрібній торгівлі, які реалізуються покупцеві шляхом розважування або іншого вимірювання).

1.7. Гармонізована система опису і кодування товарів

Набагато раніше, ніж штрихове кодування, виникли та застосовувалися *цифрові коди*, що присвоювалися товарам. Існуючий досвід класифікації та цифрового кодування було узагальнено статистичним відділом ООН і в 1950 р. запропонована Стандартна Міжнародна торгова класифікація, яка всі товари міжнародної торгівлі (близько 30 тис.) описувала п'ятизначним цифровим кодом. Багато держав прийняли цю класифікацію за основу при розробці своїх національних зовнішньоекономічних класифікацій. Згодом виникали та впроваджувалися вдосконалені класифікації товарів.

З 1 січня 1988 р. вступила в силу Міжнародна конвенція про Гармонізовану систему (ГС) опису і кодування товарів, яка почала впроваджуватися в Україні з 1993 р.

Ця система всі експортно-імпортні продовольчі товари ділить на розділи. У кожному розділі товари об'єднуються у декілька груп. Наприклад, продовольчі товари поділені на 4 розділи:

1. Живі тварини і продукція тваринництва. Товари об'єднані у 5 груп.
2. Продукція рослинного походження. Товари об'єднані у 13 груп.
3. Жири і масла тваринного або рослинного походження, продукти їх розщеплення, приготовлені харчові жири, віск тваринного і рослинного походження. Товари об'єднані у 15 груп.
4. Продукція харчової промисловості, алкогольні та безалкогольні напої, оцет, п'южон і його замітники. Товари об'єднані у 9 груп.

Кожному товару код присвоюється з урахуванням номера групи та номера найменування товару в цій групі і має не менше чотирьох знаків. Наприклад, томати свіжі або охолоджені, що входять у групу 07 під номером 2, будуть мати код 0702.

ГС впроваджена з метою полегшення заповнення митних, банківських, страхових, статистичних документів і є неодмінною умовою контрактів купівлі-продажу.

ГС є основою для Товарної номенклатури зовнішньоекономічної діяльності та застосовується всіма державами для класифікації своєї продукції.

1.8. Державні класифікатори України. Українська класифікація товарів зовнішньоекономічної діяльності

Зараз в Україні діє близько двох десятків державних класифікаторів, наприклад:

1. ДК 004 Класифікатор нормативних документів;
2. ДК 011 Класифікатор систем позначень одиниць вимірювання та обліку;
3. ДК 016 Державний класифікатор продукції та послуг (ДКПП);
4. ДК 017 Українська класифікація товарів зовнішньоекономічної діяльності (УКТЗЕД).

Розглянемо УКТЗЕД, її призначення та об'єкти класифікації, структуру коду. УКТЗЕД є складовою частиною державної системи класифікації

і кодування техніко-економічної та соціальної інформації. Класифікацію розроблено відповідно до Державної програми переходу на міжнародну систему обліку і статистики, що була затверджена в 1995 році. УКТЗЕД призначено для:

- збору статистичних даних про зовнішньоекономічну діяльність;
- проведення митного контролю;
- виконання робіт під час декларування, ліцензування та квотування;
- регулювання експорту та імпорту товарів державного значення;
- вивчення кон'юнктури ринку.

Об'єктом класифікації в УКТЗЕД є всі товари, що мають обіг у міжнародній торгівлі.

За структурою УКТЗЕД складається з двох блоків: ідентифікації та назви.

Блок ідентифікації має ієрархічну систему класифікації, яка містить вісім рівнів класифікації: розділ, група, підгрупа, позиція, співпозиція, підпозиція, категорія, підкатегорія.

Для позначення розділів та підгруп використовуються римські цифри, а для груп, позицій, підпозицій, категорій та підкатегорій – арабські. Для співпозицій не передбачено цифрового коду, вони позначаються знаком дефіс „-”, який ставиться перед їхньою назвою.

Загальна кодова структура УКТЗЕД має такий вигляд:

$$Y_1 \text{ XX } Y_2 \text{ XXXX } Z_i \text{ XX } Z_j \text{ XX } Z_k \text{ XX},$$

де Y_1 – розділ (I–XXI);

XX – група (01–97);

Y_2 – підгрупа [є у групах: 28 (I–VI), 29 (I–XIII) 39 (I–II), 63 (I–III),

69 (I–II), 71 (I–III), 72 (I–IV)];

XXXX – товарна позиція;

Z_i – i співпозицій ($i = 1 \div n$);

XXXX XX – товарна підпозиція;

Z_j – j співпозицій ($j = 1 \div m$);

XXXX XX XX – товарна категорія

Z_k – k співпозицій ($k = 1 \div 1$);

XXXX XX XX XX – товарна підкатегорія,

де n, m, l – відповідна кількість дефісів „-” перед назвами співпозицій.

Приклад: VI 28 I 2804 29 10 00. Це код гелію – інертного газу, що використовується для газової хроматографії та з іншою метою.

VI – розділ „Продукція хімічних і пов'язаних з нею галузей промисловості”;

28 – група „Продукти неорганічної хімії”;

I – підгрупа „Хімічні елементи”;

2804 – товарна позиція „Водень, інертні гази та інші неметали”;

(без коду) – співпозиція „гази інертні”;

2804 29 – товарна підпозиція „інші”;

2804 29 10 00 – товарна категорія „гелій”.

На рівні шести знаків (2804 29) класифікація товарів у УКТЗЕД повністю відповідає Гармонізованій системі опису та кодування товарів, а на рівні восьми знаків (2804 29 10) – Комбінованій номенклатурі Європейського Союзу. Національний рівень класифікації відображено у дев'ятому та десятому розрядах коду. Для встановлення єдиної структури розрядності цифрового коду класифікаційні угруповання, що у подальшому не деталізуються, доповнюються двома нулями „00” до десяти знаків.

Під час формування розділів використовуються такі ознаки: походження матеріалу, з якого вироблено товар, призначення, хімічний склад.

Під час формування товарних позицій та підпозицій у кожній групі часто застосовується своя послідовність ознак. Але в усій структурі можна виділити чотири основних: ступінь оброблення, призначення, вид матеріалу, з якого вироблено товар, значення товару у світовій торгівлі.

В УКТЗЕД дотримано принцип однозначного віднесення товарів до класифікаційних угруповань. Це досягається завдяки поданим тут же правилам (їх шість) класифікації товарів та приміткам до розділів, груп і товарних позицій. Ці правила містять основоположні принципи побудови класифікаційної системи і передбачають послідовне занесення конкретного товару до визначеної групи, а потім до відповідної позиції.

Примітки, що розроблені до всіх розділів та груп, є невід'ємною частиною УКТЗЕД та мають юридичну силу. Примітки визначають межі угруповань, наводять списки товарів, що вилучаються з розділу, групи, товарної позиції, підпозиції, категорії чи підкатегорії.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення поняттям: продукція, продукт, товар.
2. Які є методи кодування інформації? Про що йдеться у „Положенні про штрихове кодування”?
3. Штрихове кодування, його значення, нанесення та зчитування кодів.
4. Асоціація Товарної нумерації України „ЄАН-Україна” та її функції.
5. Найпоширеніші штрих-коди. Як перевірити справжність продукту за його штриховим кодом?
6. Продукти, що не підлягають штриховому кодуванню.
7. Гармонізована система опису і кодування товарів.
8. Державні класифікатори України та їх значення. Українська класифікація товарів зовнішньоекономічної діяльності.

2. ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ТА ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ

2.1. Якість, властивість, ознака, параметр продукції

Якість продукції – це сукупність її властивостей, що обумовлюють придатність продукції задовольняти потреби споживача відповідно до призначення цієї продукції. Наприклад, якість молока визначається такими властивостями, як вміст жиру, білка, цукру, мінеральних речовин, вітамінів, кислотність (загальна та активна), доброякісність (чистота, бактеріальна обсімененість); якість зерна – кольором, смаком, запахом, вологістю, ступенем засміченості та зараженості, однорідністю.

Стандарт ДСТУ ISO 9000-2001 трактує якість як спроможність сукупності характеристик, що реалізуються і притаманні продукту, системі або процесу, виконувати вимоги, що ставляться.

У командно-адміністративній економіці якість трактується з позицій виробника, в ринковій – з позицій споживача. Чим чіткіше і докладніше сформульовано вимоги до характеристик об'єкта, тим обґрунтованіше можна визначити його якість.

Критеріями якості харчових чи кормових продуктів є такі обов'язкові елементи, як харчова чи кормова цінність та безпека споживання і відповідність вимогам нормативної документації (ДСТУ, ТУУ, ГОСТ та ін.), що встановлює норми показників якості та методи випробувань.

Критерії якості лікарських засобів устанавлюються Всесвітньою організацією охорони здоров'я.

Властивість продукції – об'єктивна особливість, що проявляється при утворенні продукції, експлуатації або споживанні. Властивості поділяються на прості та складні.

Якість продукції включає не всі її властивості, а лише ті з них, що пов'язані з можливістю задоволення відповідних суспільних та особистих потреб відповідно до її призначення. Характер цих потреб і означає вимоги до властивостей продукції.

Якісна чи кількісна характеристика будь-яких властивостей чи станів продукції є *ознакою продукції* (смак, колір, запах і т.д.), а ознака, що кількісно характеризує будь-які її властивості, в тому числі і ті, що входять до складу якості продукції, є *параметром* (наприклад, вміст клейковини і її група, тобто параметри, що характеризують силу пшениці; вміст жиру в молоці і т.д.).

Параметри можуть характеризувати структуру якості продукції та визначати геометричні та інші ознаки. Так, хімічний склад трав'яної муки, концентрованих кормів чи молока є прикладом структурних якостей даних видів продукції, а розмір за найменшим поперечним діаметром плодів культур, площа шкіри вбитої тварини – приклади геометричних параметрів. Дані параметри продукції мають точні кількісні вираження.

Параметри продукції не завжди мають однакову значимість: одні з них можуть стати найважливішими, інші другорядними, а треті можуть зовсім не мати значення і ніяк не впливати на ефективність використання даної продукції. Наприклад, картопля як продовольчий продукт оцінюється найперше за смаковими якістьми, розміром та формою клубнів; як сировина для виробництва крохмалю – за вмістом у клубнях крохмалю; якщо картопля заготовлюється для кормових цілей – за вмістом кормових одиниць та придатністю для тривалого зберігання і т.д. Якості, що характери-

зують фізичний стан та наявність механічних пошкоджень плодів, у ряді випадків можуть розцінюватися як другорядні.

Значить, якість тієї самої продукції може бути визнана високою при використанні її з однією метою і низькою при використанні з іншою.

Вимоги до якості продукції не постійні. Вони змінюються відповідно до рівня розвитку техніки, науки, життєвого рівня населення, культури і т.д. Більш розвиненому матеріальному виробництву відповідає і виготовлення продукції більш високої якості.

2.2. Показники якості продукції

Показник якості продукції – кількісна характеристика однієї або кількох її властивостей, що складають якість, і розглядається стосовно до визначених умов створення та споживання. До показника якості продукції входить найменування показника (жирність, густина і т.д.) та числове його значення, яке може змінюватися залежно від різних умов. Показник якості кількісно характеризує придатність продукції задовольняти відповідні потреби. Наприклад, показник вмісту цукру в буряках кількісно характеризує їх якість і дозволяє приблизно зробити висновок про вірогідний вихід цукру.

Залежно від властивостей розрізняють такі показники якості: одиничний, комплексний, визначальний та інтегральний.

Одиничний показник якості продукції – це показник, що характеризує одну з її властивостей, – окремі харчові, смакові та технологічні властивості продукції. Наприклад, кислотність і жирність молока і т. ін. Одиничні показники можуть відноситися як до одиниці продукції, так і до сукупності одиниць однорідної продукції, характеризуючи одну просту властивість.

Комплексний показник якості продукції – це показник, що характеризує кілька її властивостей. Комплексним показником є сортність продукції, тобто градація продукції визначеного виду за одним або декількома одиничними показниками якості, що встановлена стандартами або технічними умовами, наприклад, ГОСТ 13264-70 „Молоко коров'яче”. Вимоги при заготовках: до першого сорту відносять молоко, що має кислотність 16–18 °Т, за ступенем чистоти – I групу, за бактеріальною обсімененістю

(редуктажною пробою) – перший клас. До другого сорту відносять молоко кислотністю 16–20 °Т, за ступенем чистоти – II групу, за редуктажною пробою – другий клас. Молоко обох сортів повинно бути без присмаків та сторонніх запахів, що не властиві свіжому сирому молоку, мати густину 1,27.

Комплексний показник якості (K_0) можна обчислити по формулі:

$$K_0 = \sum_{i=1}^n K_i r_i, \quad (1)$$

де K_i – одиничний показник i властивості продукту, що оцінюється;

r_i – коефіцієнт вагомості показника K_i .

Відношення сумарної вартості (в фактичних цінах реалізації) випущеної за визначений час продукції до сумарної вартості її в перерахунку на найвищий сорт називається *коефіцієнтом сортності*. Коефіцієнт сортності залежить від якості праці, засобів виробництва, як власних, так і тих, що надходять із промислових підприємств або інших господарств. Застосовується для оцінки якості роботи окремих підприємств, що виробляють різносорту продукцію.

Визначальний показник якості – показник, за яким приймають рішення, оцінюючи якість продукції. За кількістю властивостей, що враховуються, він може бути одиничним або комплексним. Якщо визначальний показник є комплексним, його називають *узагальненим*. При використанні продукції треба мати на увазі, що якщо хоча б один із одиничних показників буде дорівнювати нулю, то і комплексний показник дорівнює нулю, тобто якість продукції є незадовільною.

Інтегральний показник якості продукції – це відношення сумарного корисного ефекту від споживання продукції до сумарних витрат на її створення. Він показує, який корисний ефект випадає на кожну гривню витрат.

Значення показників якості розрізняють такі: базове, номінальне, граничне та оптимальне.

Базове значення показника якості продукції – це значення, що прийняте за основу при порівняльній оцінці її якості. Наприклад, при оцінці якості молока за жирністю базовим показником може бути визнаний вміст жиру, що установлений нормативним документом (наприклад 3,2 %). Як базові значення можуть використовуватися значення показників якості

кращих вітчизняних та зарубіжних зразків та значення, яких було досягнуто попередньо.

При порівнянні значень показників якості продукції з базовим використовують відносне значення показника якості продукції, яке виражають у відсотках.

Номинальним називається регламентоване значення показника якості продукції, що відповідає середнім умовам і приймається за початок відхилення. Це значення наводиться в стандартах, технічних умовах та іншій довідковій літературі. Відхилення практичного показника від номінального, що знаходиться в межах, установлених нормативною документацією, є допустимим відхиленням.

Граничне – максимальне чи мінімальне значення показника якості продукції. Воно наводиться в нормативній документації і використовується при контролі якості продукції.

Оптимальним називають значення показника якості продукції, при якому досягається найбільший ефект від споживання продукції при заданих витратах на її виробництво та споживання, або заданий ефект при найменших витратах, або найбільше відношення ефекту до витрат.

2.3. Споживчі показники якості

Номенклатуру споживчих властивостей та показників якості конкретного товару визначають на основі розгорнутої номенклатури споживчих властивостей і показників якості товарів даної групи, що розробляється та затверджується головними міністерствами (відомствами) на основі типової номенклатури. Для цього вибирають найважливіші для товару показники, їх конкретизують та обґрунтовують. При виборі допускається виключення окремих показників якості або включення їх в розгорнуту номенклатуру.

Показники якості та споживчі властивості продовольчих товарів зводяться в типову номенклатуру (табл. 1).

Таблиця 1 – Типова номенклатура споживчих показників якості продовольчих товарів

Групові показники	Одиничні показники
1. Соціального призначення	Суспільна доцільність випуску товарів; Соціальна адреса і споживчий клас (типаж) товарів; Відповідність товарів оптимальному асортименту; Моральне зношення та супутні соціальні аспекти
2. Функціональні	Досконалість виконання основної функції; Універсальність застосування; Досконалість виконання допоміжних операцій
3. Надійність	Здатність до зберігання
4. Ергономічні	Гігієнічні; антропометричні; фізіологічні та психофізіологічні; психологічні
5. Естетичні	Інформаційна виразність; Раціональність форми; Цілісність композиції; Досконалість виконання; Стабільність товарного вигляду
6. Екологічні	Вміст шкідливих домішок, що викидаються в довкілля; незворотні зміни в довкіллі і т. ін.
7. Безпеки споживання	Ефективність дії захисних пристроїв; Безпечність для організму і т. ін.

Показники соціального призначення характеризують суспільні потреби, незадоволений попит, відповідність товару потребам конкретної групи споживачів. Залежно від орієнтації товару на певну групу споживачів установлюють споживчий клас (типаж), наприклад, дієтичні вироби, продукти для дітей і т.д., а також характеризують ефективність використання товару в діючій або прогнозованій системі асортименту виробів даного виду. Моральне зношення може визначатися зміною суспільних норм і орієнтацій, наприклад, зараз консервна промисловість перестала випускати такі овочеві консерви, як капуста маринована, капуста різана з овочевим фаршем, ікра із зелених томатів та ін., бо вони вже не користуються попитом. Масовий випуск товарів може впливати на соціальні орієнтації і поведінку споживачів. Наприклад, зросли потреби населення в низькокалорійних та біологічно цінних продуктах, що привело до зниження жирів та вуглеводів у кондитерських, молочних та м'ясних виробках.

Функціональні показники якості товарів характеризують відповідність предмета споживання цільовому призначенню. Наприклад, корисний ефект продуктів, що характеризується показником досконалості виконання основної функції, вимірюється кількістю енергії (кДж або ккал), яка утворюється при окисленні жирів, білків, вуглеводів, а також хімічним складом продукту. Важливо, щоб продукт мав одночасно декілька корисних функцій (універсальність), наприклад, цукор добре засвоюється, має високу харчову цінність (калорійність близько 1650 кДж на 100 г) та солодкий смак, тому він має широке застосування, сіль – не тільки приправа до харчів, а й консервант, а також хімічний реактив, що застосовується в хімічній, текстильній та інших галузях промисловості.

Показники надійності характеризують здатність продукції до зберігання протягом періоду зберігання, транспортування та ремонту, тобто до відновлення своїх функцій. Наприклад, відновлення споживчих властивостей заморожених продуктів після розмороження.

Ергономічні показники характеризують комплекс „людина – продукт – середовище” і враховують комплекс властивостей продукту, що проявляється у виробничих та побутових процесах. До гігієнічних показників, наприклад, відноситься рівень токсичності, до антропологічних – форма тари різної місткості. Фізіологічний та психофізіологічний показники характеризують відповідність виробу фізіологічним вимогам, наприклад, при виготовленні маргарину склад саломасу підбирають таким, щоб його температура плавлення була близькою до температури тіла людини. Психологічні показники особливо важливі для продажу товару, вони повинні відповідати психологічним вимогам людини. Наприклад, покупці часто віддають перевагу красиво і зі смаком оформленим, яскравим виробам.

Естетичні показники продукції проявляються в художньо-образному вираженні соціально значимої інформації, в своєрідності ознак форми виробу та зовнішнього вигляду, наприклад, цукерки в обгортках. Раціональною може бути, відповідно до призначення, форма, наприклад, харчові продукти в сувенірному оформленні. Цілісність композиції виражається загальною логікою побудови форми, художнім осмисленням впливу конструкції, матеріалу, колориту та декоративності. Крім цього, на естетичне сприйняття форми впливає досконалість її виконання та стабільність товарного вигляду, що досягається чистотою виконання контурів,

чіткістю виконання фірмових знаків, супровідної документації та інформаційних матеріалів, збереженістю елементів форми та поверхні від пошкодження, стирання та зміни декоративних покриттів. Прикладом досконалості виконання і стабільності товарного вигляду є фірмові пряники, фігурні та святкові торти.

Екологічні показники характеризують рівень шкідливої дії на довкілля, що виникає при споживанні товарів, вірогідність викидів шкідливих частинок, газів та ін. Наприклад, тютюн містить алкалоїд нікотин, що переходить у дим.

При оцінці якості товарів з урахуванням екологічних показників виходять із нормативних документів (НД) та вимог ISO та інших міжнародних організацій, що займаються питаннями охорони довкілля, а також системою державних стандартів у сфері охорони довкілля.

Показники безпеки враховують вимоги, що захищають людину від шкідливого для здоров'я впливу, наприклад, обмежені норми вмісту афлатоксинів, пестицидів, солей важких металів.

При оцінці якості товарів з урахуванням показників безпеки виходять із норм та вимог національних та міжнародних нормативних документів, системи державних стандартів з безпеки праці, правил та норм з техніки безпеки, а також системи безпеки харчових продуктів HACCP (*Hazard Analysis and Critical Control Point* – система аналізу ризиків і контролю критичних точок).

2.4. Види контролю якості продукції

Контроль якості – складова частина системи управління якістю продукції.

Мета контролю – зіставлення кількісних чи якісних характеристик властивостей продукції з тими, що планувалися. Такий контроль називається також випробуванням.

Класифікація видів контролю випробувань продукції установа в ДСТУ 3021 „Випробування і контроль якості продукції. Терміни та визначення”.

Вид контролю – класифікаційне угруповання контролю за якісною ознакою. Згідно з ДСТУ-3021 існує 21 вид контролю. Розглянемо найпоширеніші види контролю.

Виробничий контроль – характеризується місцем проведення, тобто стадією виробництва.

✓ *За місцем знаходження* у виробничому процесі контроль поділяється на:

- вхідний;
- операційний, що проводиться під час виконання або після закінчення технологічної операції;
- безперервний – найпрогресивніша форма, виконується засобами контролю, які агреговані з технологічним обладнанням;
- приймальний, за результатами якого приймають рішення про придатність продукції для використання.

✓ *За обсягом продукції, що контролюється:*

- суцільний контроль об'єктів у складі партії;
 - вибірковий, тобто контроль вибірки із партії.
- ✓ *За дією на об'єкт контролю:*
- руйнівний – у результаті якого об'єкт руйнується повністю або частково;

• неруйнівний.

✓ *За характеристиками об'єкта контролю:*

- вимірювальний, що проводиться із застосуванням засобів вимірювання;
- органолептичний, що проводиться на основі органів відчуття людини;
- візуальний – органолептичний контроль, що виконується очима.

✓ *За іншими ознаками:*

- інспекційний, що виконується уповноваженими особами з метою перевірки правильності раніше виконаного контролю.

ДСТУ 3021 характеризує термін **технічний контроль** – перевірка відповідності об'єкта встановленим технічним вимогам. На підприємствах різних галузей господарства застосовується багато видів технічного контролю, які відрізняються за:

- 1) характеристиками об'єктів контролю;
- 2) місцем розташування у виробничому процесі;
- 3) обсягом продукції, що контролюється.

Об'єктами технічного контролю можуть бути:

- продукція;
- процеси її створення;
- процес споживання чи застосування;
- процес зберігання;
- процес транспортування та ін.

Система контролю – сукупність виконавців та засобів контролю, що взаємодіють з об'єктами контролю за встановленими правилами. Найперспективнішими системами контролю є автоматизовані та автоматичні, в яких контроль виконується з частковою безпосередньою участю людини або зовсім без неї.

2.5. Статистичні методи контролю

2.5.1. Статистичні методи контролю: нормативні документи, мета і типи, місце в системі якості

Поліпшення якості продукції і підтримка її на високому рівні нерозривно пов'язане із застосуванням статистичних методів контролю, що охоплюють усі стадії виробництва продукту, починаючи із сировини і матеріалів і закінчуючи готовими виробами. Вимоги до якості продукції, що вносяться нині у державні стандарти України, є на рівні вимог до кращих зразків, вироблених вітчизняними і зарубіжними фірмами. Суворий контроль виконання цих вимог найдосконаліше може бути забезпечений за допомогою статистичних методів. Тому статистичні методи контролю якості повинні органічно включатися в технологічний процес виробництва та при розробці технологічної документації на конкретні вироби.

Статистичний контроль – це контроль якості, що ґрунтується на застосуванні методів математичної статистики для перевірки відповідності якості продукції чи процесу встановленим вимогам і прийняття рішення: продовжувати, корегувати чи припинити процес або прийняти чи забракувати продукцію.

У рамках міжнародної та Державної систем стандартизації розробляється група стандартів, що визначають правила застосування прикладних статистичних методів при оцінці якості продукції.

Нормативну документацію на статистичні методи створюють та впроваджують: технічні комітети ISO/TC 69 Міжнародної організації зі стандартизації та технічний комітет ТК 70 Державного комітету України з метрології, стандартизації та сертифікації „Застосування статистичних методів”.

Розроблено гармонізовані з міжнародними нормативні документи (НД) України (ДСТУ) та повністю ідентичні міжнародним нормативним документам (ДСТУ ISO).

ДСТУ 3514-97 „Статистичні методи контролю та регулювання. Терміни і визначення”.

ДСТУ ISO 2859. „Статистичні методи. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою” Частина 0, 1, 2, 3, 4.

ДСТУ ISO 2859-0-2001 „Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Частина 0. Вступ до системи вибірки”.

ДСТУ ISO 2859-1-2001 „Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Частина 1. Плани вибіркового контролю, визначені приймальним рівнем якості для послідовного контролю партій”.

ДСТУ ISO 2859-2-2001 „Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Частина 2. Певний вибірковий контроль, визначений граничною якістю для перевірки ізольованих партій”.

ДСТУ ISO 2859-3-2001 „Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Частина 3. Вибіркові процедури з пропусками”.

ДСТУ ISO 3591: 2001 „Статистичний контроль. Вибірковий контроль за кількісною ознакою”.

ДСТУ ISO 7870: 2004 „Статистичний контроль. Карти вибіркового контролю. Вступ до настанови для користування та ін.”.

Існують також регіональні стандарти, що чинні в Україні – ДСТУ. Російські ГОСТ Р, як і стандарти ISO, не діють в Україні, але можуть використовуватися як технічна література.

Статистичний контроль якості включає дві мети: по-перше, так організувати процес виробництва, щоб частка дефектних виробів була найменшою, по-друге, виключити можливість відправлення споживачеві

дефектної продукції. Перше досягається шляхом організації і проведення статистичного контролю та регулювання технологічного процесу, друге – шляхом організації і проведення суцільного або вибіркового приймального контролю, при якому оцінка якості партії проводиться за результатами перевірки усіх виробів партії або за результатами перевірки однієї чи кількох вибірок.

Статистичне регулювання технологічного процесу здійснюється з метою контролю процесу виготовлення виробів і внесення в нього, в разі потреби, змін (підналагодження), тобто коригування процесу чи налагодження устаткування для усунення систематичного або випадкового зсуву процесу. При цьому можливі дві помилки:

1) ухвалення рішення про необхідність підналагодження в той час, коли процес виробництва цього не потребує;

2) продовження виробничого процесу в той час, коли устаткування не задовольняє запропонованим вимогам.

Статистичне регулювання технологічного процесу проводиться за допомогою контрольних карт, що служать для реєстрації результатів періодичного спостереження за якістю продукції або технологічного процесу.

До статистичного контролю належать:

- статистичний приймальний контроль за альтернативною ознакою;
- вибірковий приймальний контроль за характеристиками якості, що варіюються;

- стандарти статистичного приймального контролю;
- система економічних планів;
- плани безперервного вибіркового контролю;
- методи статистичного регулювання технологічних процесів.

Типи статистичного контролю:

1) *вибірковий*;

2) *суцільний*;

3) *неперервний*: проводиться в умовах безперервного виробництва з чергуванням суцільного і вибіркового статистичного контролю залежно від вихідного рівня дефектності;

4) *за альтернативною ознакою*: контроль якості продукції за якісною ознакою, під час якого кожна перевірену одиницю продукції зарахо-

вують до категорії придатних чи дефектних, а подальше рішення щодо контрольованої сукупності чи процесу приймають залежно від кількості дефектних виробів, які припадають на певну кількість якісної продукції;

5) *за якісною ознакою*: кожну перевірену одиницю продукції зараховують до певної групи, а подальше рішення щодо контрольованої сукупності чи процесу приймають залежно від співвідношення кількості одиниць, що опинилися в різних групах;

6) *за кількісною ознакою*: під час контролю визначають значення параметра продукту і приймають рішення залежно від порівняння його з контрольним нормативом;

7) *обмежений*: контроль, який слід припинити в момент, коли встановлено, що обсяг отриманої інформації достатній для прийняття рішення;

8) *нормальний*: контроль, який застосовують, коли результат контролю певною кількістю попередніх партій продукції не дає підстав для висновку, що рівень дефектності (РД) відхиляється від приймального;

9) *послаблений*: контроль, який застосовують, коли результат контролю заданої кількості попередніх партій продукції дає підставу для висновку, що РД нижчий ніж приймальний. Послаблений контроль характеризується меншим обсягом вибірки, ніж при нормальному контролі, та можливим зменшенням контрольних параметрів;

10) *посилений*: контроль, який застосовують, коли результати контролю певної кількості попередніх партій продукції дають підстави для висновку, що РД вищий ніж приймальний. Посилений контроль характеризується більш суворими контрольними нормативами, ніж при нормальному контролі.

Кожен різновид статистичних методів контролю якості має свої переваги та недоліки. Наприклад, вибірковий тип контролю за характеристиками якості, що варіюються, має ту перевагу, що потребує меншого об'єму вибірки. Недолік цього методу в тому, що для кожної контрольованої характеристики потрібний окремий план контролю. Якщо кожний виріб перевіряється, наприклад, за шістьма характеристиками якості, то необхідно мати шість окремих планів перевірок.

Як правило, плани вибіркового приймального контролю проектують таким чином, щоб була мала вірогідність помилково забракувати придатну

продукцію, або був „малий ризик виробника”. Більшість планів вибіркового контролю складаються так, щоб ризик виробника був $\alpha = 0,05$.

План приймального вибіркового контролю складається з таким розрахунком, щоб вірогідність прийомки продукції низької якості була малою, тобто був „малий ризик споживача”. Границя між хорошою і поганою продукцією називається *допустимою часткою браку в партії*.

Місце статистичного контролю в системі якості

Система управління якістю включає 11 етапів: вивчення ринку; НДР; проектування і розробка технологічних процесів; придбання матеріалів і комплектуючих; монтаж і налагодження; виробництво; обслуговування; контроль, випробування, аналіз; пакування та зберігання; збут; утилізація.

Ця система розробляється кожним підприємством для себе та сертифікується за ДСТУ 3419. Статистичні методи контролю і регулювання можуть використовуватися на всіх 11 етапах системи якості. Особливо велике значення ці методи мають на етапі виробництва продукції, оскільки вони дають можливість оперативно регулювати технологічний процес, що приводить до зменшення витрат та собівартості продукції.

Статистичні методи контролю на етапі контролю, виробництва та аналізу дають можливість вчасно виявити систематичні похибки в процесах виробництва чи вимірювань та скорегувати ці процеси.

2.5.2. План та схема статистичного контролю

План контролю – сукупність вимог і правил, яких слід дотримуватись, приймаючи рішення про відповідність продукту чи процесу вимогам НД або про прийняття чи забракування партії продукції, тобто це система правил, що регламентує методи відбору виробів для контролю та умови, за яких партію слід використовувати, забракувати або продовжити контроль (випробування).

План статистичного контролю включає:

- обсяг контрольованої партії;
- рівень і вид контролю;
- тип плану вибіркового контролю;
- обсяг вибірки;

- контрольовані нормативи;
- вирішальні правила та ін.

План вибіркового контролю включає сукупність даних про обсяг вибірок і нормативів, що контролюються. Він поділяється на:

- одноступінчастий, тобто рішення приймається за результатами контролю лише однієї вибірки;
- двоступінчастий, тобто рішення приймається за результатами контролю не більше 2-х вибірок, причому необхідність контролю другої вибірки залежить від результатів контролю першої;
- багатоступінчастий, тобто рішення приймається за результатами контролю кількох вибірок, максимальна кількість яких встановлюється заздалегідь, причому необхідність відбору наступної вибірки залежить від результатів контролю попередніх;
- послідовний, тобто рішення приймається аналогічно багатоступінчастому плану, але максимальна кількість вибірок заздалегідь не встановлюється.

Схема статистичного контролю – це повний комплект планів вибіркового контролю, поєднаний із сукупністю правил застосування цих планів.

2.5.3. Приймальне та бракувальне число. Рівень дефектності

Приймальне число – максимальна кількість дефектних одиниць продукції у вибірці чи кількість дефектів, що припадають на 100 одиниць продукції. Приймальне число є критерієм для прийняття партії продукції.

Бракувальне число – мінімальне число дефектних одиниць продукції у вибірці, що відноситься до 100 одиниць продукції і є критерієм для забракування партії продукції.

Рівень дефектності – частка дефектних одиниць продукції чи кількість дефектів на 100 одиниць продукції. Розрізняють такі рівні дефектності (РД):

- 1) вхідний РД – це РД у партії, яка надходить для контролю або є в потоці продукції за певний проміжок часу;
- 2) вихідний РД – це РД у партії чи потоці за певний проміжок часу після контролю;

3) середній вхідний та вихідний РД – це математичне очікування значення вхідного та вихідного РД, відповідно;

4) приймальний РД – це максимальний РД для одиничних партій чи середній РД для послідовності партій, який є задовільним для приймання продукції;

5) бракувальний РД – це мінімальний РД в одиничній партії, що розглядається як незадовільний для приймання продукції.

2.5.4. Статистичний приймальний контроль за альтернативною ознакою

Вибір між кількісною та альтернативною ознаками

Доцільність того чи іншого контролю визначають, виходячи з наступного:

Контроль за альтернативною ознакою

а) включає більшу кількість одиниць продукції, але він простіший і дешевший ніж за кількісною ознакою;

б) якщо стандартне відхилення відоме, то для контролю за альтернативною ознакою для σ -методу будуть потрібні найменші вибірки.

Контроль за кількісною ознакою

а) дає точнішу інформацію і якщо якість знижується, то відразу ж можуть прийматися відповідні заходи;

б) особливо доцільний, коли використовуються контрольні карти для кількісних ознак.

Контроль за кількісною ознакою незручно проводити, коли є декілька характеристик, що контролюються, бо тоді кожну з них треба розглядати окремо з виконанням відповідних дій.

Основною характеристикою партії виробів за альтернативною ознакою є генеральна частка дефектних виробів, q :

$$q = D/N, \quad (2)$$

де D – число дефектних виробів у партії об'ємом N виробів.

У практиці статистичного контролю генеральна частка q невідома і її оцінюють за результатами контролю випадкової вибірки.

Статистичний приймальний контроль починають із складання плану контролю. Існують такі види планів статистичного контролю за альтернативною ознакою:

- *одноступінчасті плани*, згідно з якими, якщо серед n випадково відібраних виробів число дефектних m буде не більше приймального числа C ($m \leq C$), то партія приймається, в іншому випадку партія бракується;

- *двоступінчасті плани*, згідно з якими, якщо серед n_1 випадково вибраних виробів число дефектних m_1 буде не більше приймального числа C_1 ($m_1 \leq C_1$), то партія приймається; якщо $m_1 \geq d_1$, де d_1 – число бракування, то партія бракується. Якщо C_1, m_1, d_1 рівні, то приймається рішення про взяття повторної вибірки об'ємом n_2 . Тоді, якщо сумарне число дефектних виробів у двох вибірках ($m_1 + m_2$) $\leq C_2$, то партія приймається, в іншому випадку партія бракується за даними двох вибірок;

- *багатоступінчасті плани* є логічним продовженням двоступеневих. Спочатку береться партія об'ємом n_1 і визначається число дефектних виробів m_1 . Якщо $m_1 \leq C_1$, то партія приймається і т.д. Схема аналогічна, тільки має не два, а k кроків ($n_j = n_1 + n_2 + \dots + n_k$). Якщо серед проконтрольованих виробів є m_k дефектних і $m_k \leq C_k$, то партія приймається, в іншому випадку бракується;

- *послідовні плани* контролю аналогічні багатоступінчастим, але рішення про контрольовану партію приймається після оцінки якості вибірок, загальне число яких попередньо не встановлено і визначається в процесі контролю за результатами попередніх вибірок.

Одноступінчасті плани простіші за організацією контролю на виробництві. Двоступінчасті, багатоступінчасті та послідовні плани контролю забезпечують при тому ж об'ємі вибірки більшу точність прийнятих рішень, але вони складніші.

2.5.5. Вибірковий контроль за кількісною ознакою

Вибірковий контроль за кількісною ознакою (ВККО) включає вимірювання значення контрольованого параметра, обчислення вибіркового

середньоарифметичного і оцінку його відхилення від однієї (верхньої чи нижньої) або двох заданих меж.

Ці відхилення порівнюють з раніше установленими контрольними нормативами і за результатами порівняння приймають рішення про відповідність чи невідповідність продукції установленим вимогам.

ВККО згідно з ДСТУ ISO 3951 застосовують для контролю неперервних серій партій продукції.

Тобто, можна сказати, що ВККО – це процедура прийняття, в якій вимірюється специфічна характеристика для того, щоб статистично встановити допустимість партії за результатами, отриманими з членів вибірки.

2.5.5.1. Використання нормального, посиленого та послабленого контролю

Нормальний контроль використовують, починаючи процес контролю і до тих пір, поки не стане потрібним посилений, або не буде дозволено послаблений контроль.

Посилений контроль встановлюють, якщо при нормальному контролі не прийняті дві партії із не більше 5-х послідовних партій тому, що середній результат вимірювань контролю (\bar{x}) перевищує приймальний рівень якості, або є переривання неперервного вибіркового контролю. Якщо за посиленого контролю приймається п'ять послідовних партій, то повертаються до нормального контролю.

Якщо за посиленого контролю не приймається більше п'яти партій, то процедуру прийняття переривають і посилений контроль відновлюють після вдосконалення якості продукції (процесу чи послуги).

Послаблений контроль встановлюють після прийняття 10 послідовних партій за нормального контролю, у випадках коли:

- 1) ці партії були б прийняті, за умови, що приймальний рівень якості (ПРЯ) був би підсилений на один крок;

- 2) продукція знаходиться під статистичним контролем;

- 2) відповідальна організація дозволяє послаблений контроль.

Тобто, до послабленого контролю переходять коли результати контролю вказують, що середня невідповідність стабільна, надійна і знаходиться

ся на рівні нижчому ніж ПРЯ, а мінливість параметрів знаходиться під статистичним контролем.

Послаблений контроль зупиняють і переходять до нормального, якщо:

- партію не прийнято;
- продукція стає нерегулярною або затримується;
- інші умови вказують, що треба застосувати нормальний контроль.

2.5.5.2. Межі специфікації. Константа та критерій прийнятності.

Статистика якості

Межа специфікації – це граничне значення (нижнє або верхнє), що його задають для якісної характеристики продукту. Вона задається в нормативному документі або встановлюється в результаті попереднього аналізу дуже великої кількості продукту впродовж тривалого терміну стабільного виробництва. Межі специфікації бувають:

➤ *нижня (L) та верхня (U) межі специфікації* є межі специфікації, що визначають нижню та верхню границі відповідності для індивідуальної одиниці продукту чи процесу;

➤ *одинична межа специфікації* значить, що задається тільки одна межа – верхня або нижня;

➤ *окремі подвійні межі специфікації* – термін, що використовують, коли є обидві – верхня та нижня – межі, для яких установлені окремі приймальні рівні якості і їх застосовують для кожної межі індивідуально;

➤ *скомбінована подвійна межа специфікації* – термін, що використовують, коли обидві – верхню та нижню – межі визначають і приймальний рівень якості застосовують до скомбінованої відсоткової невідповідності для двох меж.

Константи прийнятності (k) – константи, що залежать від заданого значення приймального рівня якості (ПРЯ) та розмірів вибірки. Ці константи подаються в ДСТУ ISO 3951. Розрізняють верхню та нижню константи прийнятності – k_U та k_L , тобто константи, що відповідають верхній та нижній межам специфікації.

Статистика якості – показник, що розраховується для верхньої (U) та нижньої (L) меж специфікації і обчислюється за формулами:

$$Q_U = \frac{U - \bar{x}}{s} \quad (3)$$

$$Q_L = \frac{\bar{x} - L}{s}, \quad (4)$$

де \bar{x} – середнє арифметичне; s – стандартне відхилення результатів вимірювань.

Критерій прийнятності – це умова, коли статистика якості не менше верхньої та нижньої константи прийнятності:

$$Q_U \geq k_U \quad \text{і} \quad Q_L \geq k_L. \quad (5)$$

2.5.5.3. Приймальний рівень якості та рівень контролю

Приймальний рівень якості (ПРЯ) – границя задовільної середньої невідповідності продукції чи процесу.

ДСТУ ISO 3951 встановлює 11 значень ПРЯ, в діапазоні 0,1–10 % невідповідності для нормального контролю.

Існує ще два ПРЯ (0,065 % та 15 %), що використовуються при посиленому чи послабленому контролі.

Рівень контролю визначає обсяг вибірки та вимогливість контролю, тобто характеризує ступінь ризику. Всього існує п'ять рівнів контролю: три загальних (I, II, III) та два спеціальних (S-3, S-4). Спеціальні рівні контролю ДСТУ ISO 3951 не передбачені, але ще існують.

Вибір рівня контролю та ПРЯ визначають числом урахованих факторів, але практично найчастіше – балансом між видатками на контроль та наслідками невідповідності.

Нормальна практика – це використання контролю *рівня II*, поки спеціальні обставини не вкажуть, що найприйнятнішим є інший рівень контролю.

Рівень I застосовують, коли вимоги до контролю менші, ніж для *рівня II* та необгрунтоване прийняття невідповідної партії не приводить до значних витрат.

Рівень III застосовують, коли прийняття невідповідної партії приводить до значних витрат або вартість контролю незначна.

Спеціальні рівні контролю $S-3$, $S-4$ застосовують тоді, коли потрібен контроль малих об'ємів, наприклад, при руйнівному контролі. Найменші вимоги до контролю та об'єм вибірки для рівня $S-3$.

У ДСТУ ISO 3951 подаються залежності між ПРЯ, відсотком прийнятих партій та відсотком невідповідностей графічно у вигляді кривих операційних характеристик та у вигляді таблиць.

2.5.5.4. Класи невідповідності

Невідповідність – це невиконання певної вимоги за якісною характеристикою продукту, процесу чи послуги. Невідповідність класифікується за ступенем серйозності за класами: класи A , B і т.д.:

Клас A – невідповідності, які мають найбільше значення, а тому вони характеризуються дуже малими значеннями ПРЯ;

Клас B – складають ті невідповідності, які мають менше значення, тому вони виділяються більшими значеннями ПРЯ ніж для *класу A* та меншими для *класу C* (якщо такий третій клас існує і т.д.).

Число класів та вміщення до класу установлюють виходячи із вимог якості в певній ситуації.

2.5.5.5. Методи оцінювання прийнятності партії та їх вибір

Невідповідною є одиниця продукції або послуг, що має хоч одну невідповідність.

Існують три методи оцінювання:

1) *σ -метод* – метод оцінювання прийнятності партій, оснований на використанні стандартного відхилення контрольованої партії чи процесу і вибирається, якщо σ – відома;

2) *s -метод* – метод оцінювання прийнятності партії, що використовує вибіркоче стандартне відхилення і застосовується, якщо σ – невідома;

3) *R -метод* – метод оцінювання прийнятності партії, що базується на використанні середнього розмаху членів підгрупи вибірки, використовується, якщо σ – невідома.

Вибір методу. Якщо використовують контроль за кількісною ознакою, то першим постає питання, який метод потрібно обрати σ -, s - або R -метод.

Найекономніший у обсязі вибірки σ -метод, але перед тим, як працювати з ним, потрібно встановити значення σ .

За обсягом вибірки s -метод має невелику перевагу перед R -методом, але обчислювання s охоплює більшу кількість операцій.

R -метод простий для обчислювання, але потребує більшого обсягу вибірки для ПРЯ. Також він має ту небажану властивість, що для вибірок обсягом 10 або більших прийнятність партії може залежати від того, як вибірка поділена на підгрупи.

Починати необхідно з s - або R -методу і, якщо якість є задовільною, то можна користуватися послабленим контролем та застосувати менший обсяг вибірки, а згодом, коли набереться багато даних, можна перейти до s -методу.

Якщо варіабельність знаходиться під контролем та партії продовжують приймати, то буде більш економічним перейти до σ -методу, і тоді обсяг вибірки буде ще менший та критерій прийняття стане простішим.

2.5.5.6. Вибіркові плани контролю за кількісною ознакою

Вибіркові плани контролю за кількісною ознакою застосовують для нормальних розподілів і неперервної продукції. Побудова вибіркового плану контролю передбачає таку послідовність дій:

1) вибір методу: *σ -метод*, якщо стандартне відхилення відоме, і *s -метод* (чи *R -метод*) якщо невідоме;

2) вибір рівня контролю: якщо він не заданий, то використовують рівень II ;

3) визначення ПРЯ та межі специфікації за НД на продукт та за ДСТУ ISO 3951, користуючись відповідними таблицями.

Далі, користуючись стандартними процедурами для кожного з методів (σ , s , R), що подані в ДСТУ ISO 3951, проводять контроль продукції.

Для прикладу розглянемо стандартну процедуру для *s -методу*.

2.5.5.7. Стандартна процедура для s -методу

Стандартна процедура для s -методу виконується за таким планом:

1. *Визначення плану контролю.*

а) за заданим рівнем контролю (нормально це повинен бути рівень II) і за обсягом партії визначити кодову літеру, використовуючи таблицю E1 ДСТУ ISO 3951 (див. додаток E).

б) з цією кодовою літерою і ПРЯ за таблицею E2 отримують обсяг вибірки (n) і константу прийнятності (k);

в) взявши випадкову вибірку цього обсягу, вимірюють характеристику x для кожної одиниці продукції і тоді підраховують вибіркове середнє (\bar{x}), та стандартне відхилення (s). Якщо \bar{x} знаходиться за межею специфікації, партія може вважатися непринятною без підрахунку s . Можливо, однак, що буде необхідним підрахувати s з метою опису.

2. *Обчислення критеріїв прийнятності для однієї або окремо подвійних меж специфікації.*

Якщо одна або окремо подвійні межі специфікації задані, підраховують статистику якості за формулами (3), (4).

Порівнюють статистику якості (Q_U і/або Q_L) з константою прийнятності k , отриманою з таблиці 1 додатка E ДСТУ ISO 3951 для нормального контролю. Якщо отримана статистика якості більше або дорівнює константі прийнятності, то партію приймають, якщо менша, то не приймають. Якщо задано тільки верхню межу специфікації U , партія є:

- прийятна, якщо $Q_U \geq k$;
- неприятна, якщо $Q_U < k$.

Або, якщо тільки задано нижню межу специфікації L , то партія є:

- прийятна, якщо $Q_L \geq k$;
- неприятна, якщо $Q_L < k$.

Коли обидві межі U та L задані (значення k є різне, якщо ПРЯ є різне для верхньої та нижньої специфікації), то партія є:

- прийятна, якщо $Q_L \geq k_L$ і $Q_U \geq k_U$;
- неприятна, якщо $Q_L < k_L$ і $Q_U < k_U$.

Приклад. Максимальна температура під час роботи приладу визначена як 60 °C. Продукцію контролюють партіями по 100 одиниць продукції. Застосовують рівень контролю II та нормальний контроль з ПРЯ = 2,5 %. З таблиці I-A ДСТУ ISO 3951 кодовою літерою обсягу вибірки

є F , з таблиці II-A ДСТУ ISO 3951 видно, що потрібний обсяг вибірки 10 і що константа прийнятності k дорівнює 1,41. Припустимо, що результати вимірювання є такі: 53 °C, 57 °C, 49 °C, 58 °C, 59 °C, 54 °C, 58 °C, 56 °C, 55 °C, 50 °C. Потрібно встановити відповідність з критерієм прийняття.

<i>Потрібна інформація</i>	<i>Отримані значення</i>
Обсяг вибірки n	10
Вибіркове середнє $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$	54,9
Стандартне відхилення вибірки	3,414
$s : \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$	
Визначальна межа (верхня): U	60
Статистка якості $Q_U = (U - \bar{x})s$	1,494
Константа прийнятності: k (за таблицею I-A)	1,41
Критерій прийнятності порівнюють Q_L	1,494 > 1,41

Таким чином, партія відповідає критерію прийняття і тому її приймають.

Графічний метод для однієї межі специфікації

При використанні графічного методу будують лінію $\bar{x} = U - ks$ (для верхньої межі) або $\bar{x} = L + ks$ (для нижньої межі) на листі графіка з вертикальною віссю \bar{x} та горизонтальною віссю s (рис. 1).

Коли контролювання має справу з верхньою межею специфікації, то зона прийнятності є зоною під лінією. Коли розглядають нижню визначальну межу, то зона прийнятності є зоною над лінією. Використовуючи значення s та \bar{x} , підраховані з вимірювання, одержаних з вибірки, наносимо точку (s, \bar{x}) на графік. Якщо ця точка лежить у зоні прийнятності, то партію приймають, якщо поза зоною – то не приймають.

Приклад. Використовуючи дані прикладу 14,2, відмітимо точку $U = 60$ на (вертикальній) осі \bar{x} і нарисуємо лінію, що проходить через цю точку з нахилом $-k$ (за $k = 1,41$ це означає, що лінія проходить через точки $(s = 1, \bar{x} = 58,59)$, $(s = 2, \bar{x} = 57,18)$, $(s = 3, \bar{x} = 55,77)$ тощо. Вибираємо

прийняту точку та проводимо пряму лінію через неї і точку ($s = 0, \bar{x} = 60$), тобто U . Зона прийняття є тоді областю під цією лінією. Підрахуємо значення s та \bar{x} , що відповідно дорівнюють 3,414 та 54,9. Наносимо точку (s, \bar{x}) на графік. На рис. 1 видно, що вона лежить у зоні прийняття, отже, партію приймають.

Графік може бути підготовлений перед початком контролю серії партії. Тоді для кожної партії наносимо точку (s, \bar{x}) і вирішуємо, чи прийнятна партія чи ні.

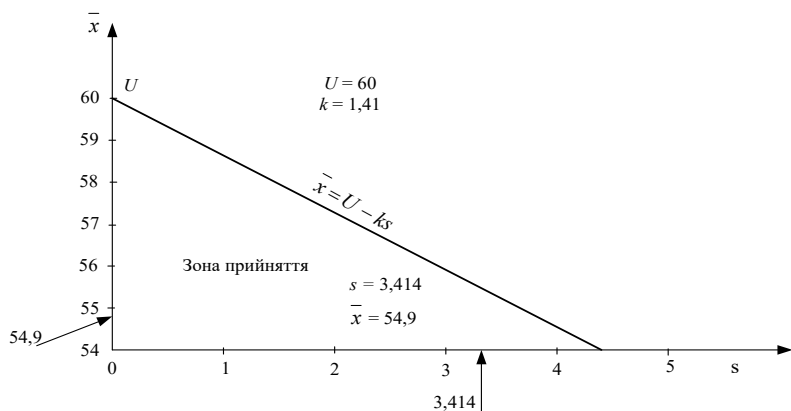


Рисунок 1 – Приклад використання карти прийнятності для однієї визначальної межі: s-метод

Контрольні запитання

1. Статистичні методи контролю та їх призначення.
2. Які є нормативні документи із статистичних методів контролю?
3. Мета та типи статистичного контролю, його місце в системі якості.
4. Що таке та як будуються план та схема статистичного контролю?
5. Що таке приймальне та бракувальне число?
6. Що таке рівень дефектності? Рівні дефектності: вхідний, вихідний, середній вхідний та вихідний, приймальний, бракувальний.

7. Використання посиленого, нормального та послабленого контролю.

8. Межі специфікації. Константа та критерії прийнятності. Статистика якості.

9. Вибір між кількісною та альтернативною ознакою.

10. Як проводиться статистичний приймальний контроль за альтернативною ознакою?

11. Що таке вибірковий контроль за кількісною ознакою?

12. Використання нормального, посиленого та послабленого контролю.

13. Що таке межі специфікації, константа та критерії прийнятності, статистика якості?

14. Приймальний рівень якості та рівень контролю.

15. Класи невідповідності.

16. Методи оцінювання прийнятності партії та їх вибір.

17. Що являють собою вибіркові плани контролю за кількісною ознакою?

18. Як виконується стандартна процедура для s-методу?

3. КВАЛІМЕТРИЯ. ОЦІНКА РІВНЯ ЯКОСТІ

3.1. Теоретична та прикладна кваліметрія

Кваліметрія – наука про методи кількісної оцінки якості продукції. Її мета – розробка науково обґрунтованої методології вимірювання та кількісної оцінки якості продукції. Одержала свою назву від латинського кореня „квал”, що утворює слово „якість”, і старогрецького слова „метрео” – вимірювати. Від цього терміна утворені й інші слова: наприклад, учений, дослідник, що займається кваліметрією – *кваліметролог*, підхід до вивчення якогось об’єкта з погляду його якості – *кваліметричний підхід* і т.д.

Для того щоб управляти яким-небудь процесом, треба, насамперед, уміти вимірювати його параметри, тобто необхідні методи кількісного опису якості. Тому проблема вимірювання і кількісної оцінки якості продукції є вузловою проблемою підвищення якості продукції.

Останнім часом основні наукові категорії, що ставляться не тільки до технічних, але і до природничих і навіть гуманітарних наук, усе в більшому ступені починають піддаватися спочатку формалізації, а потім – кількісному вираженню (квантифікації).

Існуючі зараз методики оцінки якості, незважаючи на те, що об'єкт оцінки в них самий різноманітний, характеризуються внутрішньою єдністю. Вона полягає в тому, що ці методики базуються на загальних принципах кваліметрії. Отже, із погляду теоретичної кваліметрії, ці методики однорідні і можуть бути описані одним алгоритмом.

Комплексні кількісні оцінки якості усе більше і більше впроваджуються в різноманітні сфери людської діяльності. У вітчизняній і зарубіжній науково-технічній, науково-популярній і навіть суспільно-політичній літературі усе частіше торкаються проблеми комплексної оцінки якості різного роду об'єктів, що не є продуктами праці, або оцінки якості протікання різноманітних процесів.

У останні десятиліття в найрозвинутіших країнах, найрізноманітніших галузях виробництва пропонуються численні засоби і методи кількісного вимірювання й оцінки якості різноманітних видів продукції. Оцінюють якість харчових продуктів, лікарських засобів, міських житлових комплексів та квартир, зброї, взуття, автомобілів і багатьох інших видів продукції та процесів їх виробництва.

Методи оцінки різних видів продукції мають загальні принципи і задачі і ґрунтуються на математичній основі. Як відомо, математика абстрагується від властивостей конкретних предметів або процесів і розглядає тільки їх ідеальні математичні моделі і взаємозв'язок між цими моделями. Тому і математична модель якості може розглядатися як деяка абстрактна система окремих властивостей, що мають різний ступінь складності. Ця модель якості внаслідок свого абстрактного характеру є однаковою для самих різноманітних видів продукції.

У той же час підстановка в цю модель значень конкретних показників властивостей якості, характерних для того або іншого конкретного виду продукції, дозволяє перейти від загальної абстрактної моделі якості взагалі до визначеної моделі якості реально існуючого виду продукції.

Таким чином, сформувалася галузь дослідницької діяльності, що має відношення до найрізноманітніших продуктів праці. Ця галузь має свій специфічний *об'єкт досліджень* (загальні принципи і методи оцінки якості), свій специфічний *предмет дослідження* (сукупність властивостей продуктів праці), свій специфічний математичний апарат, свої специфічні проблеми і ця дисципліна називається кваліметрією.

У кваліметрії використовуються два основних поняття – вимірювання та оцінка.

Вимірювання – визначення фізичної величини дослідним шляхом за допомогою спеціальних технічних засобів – засобів вимірювання.

Під *кількісною оцінкою* в кваліметрії розуміється деяка функція відношення (виражена частіше усього у відсотках) показника якості аналізованої продукції до показника якості продукції, прийнятої за еталон.

Розглянемо найпростіший приклад, що характеризує поняття „*вимірювання*” та „*оцінка*”. Контрольний зразок молока при випробуванні показав вміст жиру 3,7 %. У даному випадку число 3,7 – це результат вимірювання якості, тобто значення показника якості. Але, щоб оцінити якість молока або, інакше кажучи, одержати уявлення – добре молоко чи погане, потрібно показник якості порівняти з базовим. Припустимо, вміст жиру повинний рівнятися 3,2 %, тоді оцінка буде дорівнювати $3,7/3,2 = 1,16$ або 116 %. Якщо вміст жиру повинний рівнятися тільки 4,0 %, оцінка якості буде значно нижчою: $3,7/4 = 0,93$ або 93 %. Це приклад одиничного (диференційного) показника якості, тобто показника якості продукту, що ставиться до однієї з його властивостей.

Особливо велике значення у кваліметрії мають *комплексні оцінки*, тобто оцінки показників якості продукції, що ставляться до сукупності її властивостей, а також оцінки *інтегрального показника якості*, що є комплексним показником якості продукції, який відбиває співвідношення сумарного корисного ефекту від споживання чи експлуатації продукції і сумарних витрат на її створення, або створення та експлуатацію.

Зараз кваліметрія досягла такої стадії розвитку, коли її можна поділити на дві частини: теоретичну і прикладну.

Теоретична кваліметрія абстрагується від конкретних об'єктів (предметів або процесів) і вивчає тільки загальні закономірності та мате-

матичні моделі, пов'язані з оцінкою якості. Об'єктом теоретичної кваліметрії є філософські і методологічні проблеми кількісної оцінки якості.

Прикладна кваліметрія має такі завдання:

1. Розробка методів визначення чисельних значень показників технічного рівня і якості продукції, збору й опрацювання даних для їхніх обчислень і установлення вимог до точності показників;

2. Обґрунтування вибору і встановлення складу показників якості продукції при плануванні технічного рівня і якості продукції;

3. Розробка єдиних методів вимірювання й оцінки показників якості;

4. Розробка і розвиток методів оцінки показників якості продукції (одиничних, комплексних і інтегральних).

Кваліметрія базується на загальних принципах вимірювання та оцінки якості. Вона використовує знання та прийоми, що створені в інших галузях науки:

1) класифікацію продукції за видами і сортами, що створена в товарознавстві;

2) статистичні методи та методи теорії ймовірності;

3) теорію розпізнавання образів – галузі прикладної математики та ін.

У відповідності з положеннями кваліметрії *загальний алгоритм кількісної оцінки якості* можна подати у вигляді таких послідовних дій:

а) побудова ієрархічної структури показників якості;

б) визначення абсолютних значень показників якості;

в) визначення базових значень показників якості;

г) визначення коефіцієнтів вагомості;

д) визначення значення комплексної кількісної оцінки якості, що часто характеризується балами.

Для прикладу наводимо бальну оцінку якості житнього та житньо-пшеничного хліба, а також пива (табл. 2, 3).

Таблиця 2 – Оцінка якості житнього та житньо-пшеничного хліба

Показник якості	Вищий бал	Коефіцієнт вагомості	Бали
Визначаються візуально:			
- зовнішній вигляд	5	0,2	1,0
- рівномірність утворення шкуринки	5	0,6	3,0
- структура та розрихленість м'якушки	5	0,7	3,5
Визначаються за допомогою нюху:			
- повноцінність та інтенсивність аромату, наявність неприємних запахів	5	0,4	2,0
Визначається в процесі дегустації (при розжовуванні):			
- смак (солоність, солодкість, кислотність, гіркість, прісність та ін.)	5	0,5	2,5
- аромат (повнота, чистота, інтенсивність, відсутність або наявність неприємних відтінків запаху)	5	1,6	8,0
Сума балів			20

Максимальна сума балів відповідає продукту вищої якості.

Для оцінки якості продукту харчової біотехнології пива використовуються показники якості, що регламентуються нормативною документацією: прозорість, колір, смак, хмельова гіркота, аромат і піноутворення. Ці показники визначаються дегустацією за 25-бальною шкалою. Дегустаційні келихи повинні бути тонкостінними із безбарвного скла і звужуватися доверху. Висота келихів – 105–110 мм, діаметр – 70–75 мм. Значення параметрів наведені в табл. 3

Таблиця 3 – Органолептична оцінка якості пива

Параметр	Оцінка				
	1	2	3	4	5
Прозорість	Слабкопрозоре	Без блиску з одиничними дрібними зависями	Прозоре з блиском	Не присвоюється	Не присвоюється
Колір	На мінімально допустимому рівні	На середньому рівні	Повністю відповідає даному сорту	Не присвоюється	Не присвоюється
Смак	Не присвоюється	Сторонні присмаки	Не дуже чистий, слабо виражений	Хороший, чистий, але не дуже гармонійний	Повний, чистий, гармонійний
Хмельова гіркота	Не присвоюється	Нехмільова, груба	Груба або слаба	Не дуже зладжена, грубувата	М'яка, зладжена
Аромат	З вираженими сторонніми тонами	Із сторонніми відтінками	Хороший	Чистий, свіжий, виражений	Не присвоюється
Піноутворення* бутилкове пиво	Не присвоюється	10/1	20/2	30/3	40/4
Бочкове пиво	Не присвоюється	Не присвоюється	15/1,5	25/2,5	35/3,5

*Піноутворення визначається висотою піни (перша цифра) і стійкістю її в хвиликах (друга цифра).

Відмінним вважається пиво, що набрало в сумі 22–25 балів, хорошим – 19–21 бал, задовільним – 13–18.

Методи кваліметрії поділяються на диференційні (окрема властивість) та комплексні (загальні властивості), а також на інструментальні, органолептичні та комбіновані.

Кваліметрія також класифікує свої методи за такими ознаками:

- принципом врахування вагомості властивостей (враховуються чи ні);
- принципом визначення вагомостей окремих властивостей продукту методи кваліметрії діляться на вартісний, експертний, імовірнісний і комбінований;
 - видом залежності між показниками якості та їх оцінками (лінійна, нелінійна, неявна);
 - способом зведення воедино оцінок окремих властивостей (з допомогою середньої арифметичної, середньої геометричної, середньої гармонійної).

3.2. Рівень якості

Важливим показником якості продукції є *рівень якості*. Це відносна характеристика якості, що основана на порівнянні значень показників якості оцінюваної продукції з базовими значеннями відповідних показників. При виробництві продукції встановлюється оптимальна величина рівня якості, тобто така якість продукції, яка б задовольняла потреби споживача при мінімальних затратах на виробництво.

Розрізняють середні рівні вхідної і вихідної якості, які не пов'язані з базовими показниками якості. *Середнім рівнем вхідної якості* називається середня частка дефектних виробів у ряді контрольованих партій. Для прикладу в табл. 4 наведені результати перевірки 10 партій виробів.

Таблиця 4 – Результати перевірки якості продукції

Показники	Номери партій									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кількість виробів	100	50	120	80	200	100	60	90	200	150
Кількість дефектних виробів	1	1	3	0	4	0	0	2	1	0

Середній рівень вхідної якості тим вище, чим менше значення середньої частки виявлених дефектів виробів, яка обчислюється за формулою

$$\sigma = \sqrt{\frac{S^2}{n} \left(1 - \frac{n}{N}\right)}, \quad (6)$$

де D_i – кількість дефектних виробів; n – кількість виробів у перевірених партіях.

Середнім рівнем вихідної якості називається середня частка дефектних виробів у ряді вироблених і прийнятих партій.

За даними табл. 4 отримуємо:

$$X = \frac{1 + 1 + 3 + 0 + 4 + 0 + 0 + 2 + 1 + 0}{100 + 50 + 120 + 80 + 200 + 100 + 60 + 90 + 200 + 150} \quad (7)$$

Якщо розглядати попередній приклад як продукт виробництва, то були перевірені всі 1150 виробів і з них прийнято 1138 штук, тому що 12 виявилися дефектними. Якщо всі контролери робили перевірку сумлінно, можна вважати, що споживачу будуть поставлені тільки якісні вироби і середня частка дефектних виробів у прийнятій продукції буде дорівнювати нулю.

Таким чином, якщо навіть у виробництві частка дефектних виробів велика, шляхом суцільного контролю вона може бути зведена до нуля. Проте, практично, навіть при суцільному контролі, через неточність вимірів і помилок контролерів не завжди виявляються дефектні вироби. Крім того, суцільний контроль не завжди можливий, тому з кожної партії перевіряється тільки частина виробів, що називається вибіркою. При цьому в прийнятну продукцію неминуче потраплять і дефектні вироби, але їх кількість не повинна перевищувати установлені границі.

3.3. Комплексна оцінка якості продукції

Комплексна оцінка якості продукції складається із чотирьох етапів.

I етап включає дослідження:

- характеру та обсягу потреб;
- умов споживання;

- переліку необхідних властивостей продукту;
- побудови ієрархічної структурної схеми властивостей продукту, необхідних і достатніх для оцінки його якості.

II етап включає оцінку простих властивостей продукту:

- визначення інтервалу зміни значень кожного показника;
- вибір базових показників для порівняння;
- визначення виду залежності між показниками простих властивостей та їх оцінками;
- визначення оцінок окремих показників.

III етап включає оцінку складних властивостей та якості продукту в цілому:

- вибір шкали розмірностей комплексної оцінки для приведення одиниць вимірювання окремих властивостей до одного виду;
- визначення способу знаходження вагомості показників простих властивостей, прийнятеного для отримання комплексної оцінки якості продукту;
- вибір методу зведення воедино оцінок окремих властивостей для отримання комплексної оцінки якості;
- обчислення комплексної оцінки якості продукту.

IV етап – аналіз обчисленої оцінки якості та прийняття рішення.

Аналіз цих операцій допомагає визначити, які головні ознаки доцільно покласти в основу класифікації методів вимірювання та оцінки якості продукції. До таких ознак можна віднести: спосіб урахування вагомості властивостей, принцип визначення вагомості властивостей, вид залежності між показниками якості, їх оцінками та спосіб зведення воедино оцінок окремих властивостей.

Вагомість властивостей найчастіше визначають експертними методами, однак недостатня їх методологічна розробка перешкоджає підвищенню точності експертних методів, а значить, і ефективності їх застосування. *Процедуру визначення вагомості властивостей можна розбити на три етапи:*

- 1) проведення опитування;
- 2) обробка результатів та визначення вагомості властивостей; аналіз отриманих результатів;

3) підвищення точності експертних методів вимагає вирішення питань, що входять у всі ці етапи.

Важливим є вибір експертів. У процесі прийняття рішення на експерта діють різні перешкоди. Похибка, що має систематичні та випадкові складові, залежить від досвіду роботи експерта, його інформованості, нервової діяльності, смаку і т. п. Наприклад, якщо експерт приділяє багато уваги зовнішньому вигляду продукції то, мабуть, він буде завжди завищувати вагомість естетичних властивостей, тобто, в вагомості буде присутня систематична похибка.

Систематична складова величина похибки менш небезпечна, ніж випадкова, оскільки причини її появи можуть бути визначені. Це дозволяє досліднику, що проводить експертне опитування, внести корективу в анкету або інформацію, що надходить експерту для того, щоб зменшити систематичну похибку. Є й інші способи зменшення цієї похибки. Що стосується випадкової похибки, то для її визначення необхідне багаторазове проведення експерименту. Одним із критеріїв кваліфікації експерта може бути значення похибки його відповіді.

Інший шлях полягає в розробці тестових завдань. Однак цей поширений у психології метод, на жаль, мало використовується в кваліметрії, хоч його перспективність очевидна.

Наступним важливим питанням є розробка карт опитування. Необхідна чітка постановка усіх питань, що є в анкеті, яка забезпечить однозначність їх розуміння експертами. Крім того, треба так розробити анкету, щоб експерти відповідали на порівняно прості запитання. Розробка анкет, що враховують ці вимоги, є евристичною задачею. Навіть добре розроблена анкета не гарантує, що експерти правильно зрозуміють запитання, які в ній знаходяться. Досвід авторів з проведення експертного опитування серед фахівців у галузі будівництва та приладобудування показав, що ефективніші результати дає анкета – інтерв'ю, коли експерти заповнюють анкету в процесі розмови з дослідником або після неї. Однак, проводячи бесіду, необхідно пам'ятати, що є небезпека «нав'язування» експертам думки дослідника.

3.4. Карта технічного рівня і якості продукції

Карта технічного рівня і якості продукції (карта рівня) входить до складу технічної документації на знову освоювану, модернізовану продукцію, відображаючи її технічну досконалість. Вона використовується для обґрунтування доцільності розробки продукції, постановки її на виробництво (зняття з виробництва й експлуатації) або модернізації, при сертифікації і визначенні конкурентоспроможності, аналізі відповідності основних показників кращим світовим зразкам, а також при державній реєстрації.

Карта рівня складається на конкретну продукцію, розробка і постановка на виробництво якої здійснюються відповідно до вимог ГОСТ 15001-88. Обов'язковою є розробка карти рівня на таку продукцію: яка підлягає сертифікації; передбачена переліком продукції машинобудування, що має важливе народногосподарське значення; підлягаючій державній реєстрації. Для продукції, що утворює типорозмірний (параметричний) ряд, і групи продукції, що не утворюють параметричний ряд, але плануються до випуску за єдиною технологією й за одним і тим же нормативним документом, припускається складати *карту рівня на типового представника* цієї групи продукції.

Карта технічного рівня і якості продукції включає:

1. *Загальні дані:* призначення, сфера застосування і характеристика продукції; головна організація; організація-розробник; виробник; країни, у яких продукція має патентну чистоту; результати оцінки технічного рівня та ін.

2. *Визначення технічного рівня якості:* найменування показників; значення показників оцінюваної продукції, базового, перспективного і замінного зразків, кращих вітчизняних і закордонних аналогів.

3. *Відомості про представників типорозмірного ряду, групи продукції:* найменування представника продукції, найменування і значення показників технічного рівня продукції й ін.

4. *Дані про аналоги:* код продукції; країна і підприємство-виготовлювач; рік постановки продукції на виробництво.

5. *Відомості про якість продукції:* результати державних випробувань, дані про сертифікацію.

4. ПРОБОВІДБІР

4.1. Способи подання продукції на контроль

Усі види продукції виробничо-технічного призначення і товари народного споживання надходять на контроль у вигляді окремих одиниць продукції. Для статистичних методів аналізу і регулювання технологічних процесів розроблено правила відбору одиниць продукції у вибірку, які визначають способи подання продукції на контроль.

Продукція може бути представлена на контроль одним із трьох способів.

Перший спосіб подання продукції на контроль, що умовно називається «ряд», характеризується такими особливостями:

- одиниці продукції, що надходять на контроль, упорядковані;
- вони легко можуть бути пронумеровані суцільною нумерацією (наприклад, від 0, 1, 2 ... n);
- можна легко відшукати і дістати одиницю продукції, позначену будь-яким номером;
- одиниці продукції надходять на контроль у вигляді деякої обмеженої сукупності, сформованої незалежно від процесу виробництва.

Прикладами продукції, що надходить на контроль способом «ряд», можуть служити пляшки, електродвигуни, автомобілі та ін.

Другий спосіб, що умовно називається «розсип», характеризується такими особливостями:

- одиниці продукції, що надходять на контроль, неупорядковані, їх важко нумерувати і практично неможливо відшукати і дістати якусь визначену одиницю продукції;
- кількість одиниць продукції, що надходять на контроль, велика;
- одиниці продукції надходять на контроль у вигляді деякої обмеженої сукупності, сформованої незалежно від процесу виробництва.

Прикладами продукції, що надходить на контроль способом «розсип», можуть служити шайби, резистори, кнопки.

Третій спосіб надходження продукції на контроль умовно називається «потік» і характеризується наступними особливостями:

Карту рівня розробляє і веде **головний розробник** продукції, починаючи з етапу підготування технічного завдання і закінчуючи зняттям продукції з виробництва. Укладаючи цю карту, він на всіх стадіях життєвого циклу продукції повинен використовувати результати науково-дослідних і експериментальних робіт, патентних досліджень, враховувати вимоги міжнародних і національних стандартів на аналогічну продукцію, результати державних випробувань дослідних зразків, щоб своєчасно вносити зміни і доповнення.

Головна організація щодо даного виду продукції (якщо вона не є розроблювачем) подає розроблювачу інформацію про технічний рівень і якість кращих вітчизняних і зарубіжних аналогів. При її особистій участі визначається єдина номенклатура показників якості для групи однорідної продукції, що включається в карту рівня відповідно до рекомендацій щодо застосовності показників.

Карту рівня підписують такі особи: *розробник* – на етапі упорядкування технічного завдання; *замовник* (основний споживач) продукції – одночасно з узгодженням технічного завдання. Копії карт рівня розроблювач передає головній організації, замовнику, базовій (головній) організації стандартизації, головному виготовлювачу, а дублікат першотвору – у встановленому порядку для державної реєстрації продукції.

Контрольні запитання

1. Основні завдання теоретичної та прикладної кваліметрії.
2. Як визначається середній рівень вхідної та вихідної якості?
3. Як проводиться комплексна оцінка якості продукції?
4. Карта технічного рівня і якості продукції: для чого потрібна, які відомості входять до неї, хто її складає та веде?

- одиниці продукції надходять на контроль безперервним потоком одночасно з випуском продукції;

- кількість одиниць продукції, що надходять на контроль, велика;
- одиниці продукції, що надходять на контроль, упорядковані, можна легко відшукати і дістати кожну другу, п'яту, десятую і т.д. одиниці продукції.

Прикладом продукції, що надходить на контроль способом „потік”, може служити продукція, виготовлена на верстатах-автоматах і конвеєрах.

4.2. Методи відбору одиниць продукції у вибірку

Залежно від способу подання продукції на контроль для відбору одиниць продукції у вибірку застосовують методи:

- випадкового відбору;
- найбільшої об'єктивності;
- систематичного відбору.

Метод випадкового відбору застосовується для тих випадків, коли продукція однорідна і представлена на контроль у вигляді „ряду”.

Метод випадкового відбору рекомендується застосовувати у всіх інших випадках для однорідної продукції, якщо це не веде до великих труднощів економічного або технічного порядку.

Застосування методу випадкового добору виключає систематичні помилки, пов'язані з вибірковим контролем.

Застосовують два варіанти (А і Б) методу випадкового добору одиниць продукції у вибірку:

А – для відбору одиниць продукції у вибірку застосовують таблиці випадкових чисел (ГОСТ 11.003-73);

Б – для добору одиниць продукції у вибірку застосовують картки.

При відборі за допомогою карток одиниці продукції попередньо нумерують. Кількість задалегідь пронумерованих карток повинна збігатися з кількістю пронумерованих одиниць. Номер кожної картки відповідає номеру визначеної одиниці продукції. Картки ретельно перемішують і довільно дістають по одній; номер картки вказує, яку одиницю продукції варто включити у вибірку.

Метод найбільшої об'єктивності при доборі одиниць продукції у вибірку застосовується в тих випадках, коли продукція представлена на контроль у вигляді „розсипу”. Він може бути застосований і в тому випадку, коли застосування методу випадкового добору виконувати технічно важко або економічно не вигідно.

Метод найбільшої об'єктивності не рекомендується застосовувати в тих випадках, коли браковані одиниці продукції можна визначити при відборі візуально.

При застосуванні даного методу необхідно:

- прагнути включати у вибірку одиниці продукції з різних частин контрольованої партії;
- відбирати одиниці продукції незалежно від суб'єктивних припущень контролера щодо якості одиниці продукції, що відбирається.

Метод систематичного відбору одиниць продукції у вибірку полягає в тому, що відбирають якусь кількість одиниць продукції через визначений інтервал. Наприклад, якщо вибірка повинна скласти 5 % від контрольованої партії, то відбирається кожна двадцята одиниця продукції. Початок відліку визначається випадковим способом, наприклад, за допомогою таблиць випадкових чисел ДСТУ ISO 3951 (або ГОСТ 11.003).

Даним методом можна утворити вибірку, якщо є визначений порядок проходження одиниць продукції. При цьому необхідно мати на увазі, що в наступних одна за одною одиницях продукції значення контрольованого параметра не повинне мінятися з тією ж періодичністю, що і періодичність відбору одиниць у вибірку.

Метод систематичного відбору застосовується в основному в тих випадках, коли продукція представлена на контроль у вигляді „потокую”.

4.3. Класифікація вибірок та їх відбір

Вибірки, що витягаються з контрольованої сукупності, розбиваються на прості і розшаровані.

Проста вибірка – це вибірка, при узятті якої контрольована сукупність розглядається як єдине ціле.

Прості вибірки варто застосовувати в тих випадках, коли продукцію можна вважати однорідною за контрольованим параметром і немає економічних або технічних обмежень для здійснення відбору виробів.

Прості вибірки витягаються одним із зазначених вище методів, у залежності від способу представлення продукції на контроль.

У розширеному вибірку одиниці продукції відбираються в заданих обсягах із різних частин контрольованої сукупності.

Розширені вибірки варто застосовувати в тих випадках, коли або контрольовану сукупність не можна вважати однорідною, але можна виділити однорідні шари (частини), або існують економічні і технічні обмеження для відбору виробів.

При поділі контрольованої сукупності на частини (шари) у першу чергу потрібно керуватися забезпеченням представництва вибірки і уже потім приймати до уваги обмеження економічного і технічного характеру.

При виборі того або іншого методу відбору одиниць продукції у вибірку необхідно в основному керуватися способом представлення продукції на контроль.

Перевагу при рівних інших умовах треба віддавати варіантові А методу випадкового відбору.

При формуванні партій продукції, що підлягають контролю, потрібно передбачити заходи, що забезпечують однорідність партії і попереджають змішування в ній неоднорідних сукупностей.

4.4. Приклади застосування методів відбору одиниць продукції у вибірку

Приклад 1. Продукція, представлена на контроль у вигляді „ряду”, складається з 60 одиниць продукції. Потрібно випадковим способом відібрати для контролю 6 одиниць продукції.

Застосовуємо варіант А методу випадкового відбору. Привласнюємо кожній одиниці продукції свій порядковий номер від 0 до 59. Складемо ряд двозначних випадкових чисел. Відкинемо з цього ряду всі числа більше 59. Виберемо з тих, що залишились, перші шість різних чисел – це і будуть номери одиниць для контролю.

Якщо за початок відліку взяти рядок 15 стовпчика 4 у табл. 1 (ГОСТ 11.003-73), то одержимо числа 8, 53, 10, 31, 56, 30. Таким чином, для контролю необхідно взяти 8, 10, 30, 31, 53, 56 одиниці продукції.

Приклад 2. Продукція представлена на контроль у вигляді „розсипу”, кількість одиниць продукції 1000, необхідно проконтролювати 100 одиниць. Одиниці продукції покладені в 10 шухляд по 100 одиниць у кожній. З кожної шухляди методом найбільшої об'єктивності вибираємо для контролю по 10 будь-яких одиниць продукції.

Приклад 3. Необхідно проконтролювати продукцію, що надходить з конвеєра за перші п'ять змін місяця. За зміну виготовляється 100 одиниць продукції. Вибірка повинна скласти 10 % від продукції, виготовленої за зміну. Для відбору одиниць у вибірку застосовуємо метод систематичного відбору. Випадковим способом вибираємо початок відліку для перших п'яти змін. Якщо візьмемо двадцять перший рядок і четвертий, п'ятий, шостий, сьомий, восьмий стовпчик у табл. 2 ГОСТ 11.003-73, то одержимо числа: 8, 5, 1, 9, 4. Оскільки вибірка – 10 %, то відбираємо кожну десятю одиницю. Для першої зміни у вибірку потраплять такі одиниці: 8, 18, 28, 38, 48, 58, 68, 78, 88, 98. Для другої зміни у вибірку потраплять наступні одиниці: 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95.

Приклад 4. Партія складається з 1000 одиниць продукції. Вибірка повинна скласти 5 % від контрольованої партії, тобто складатися з 50 одиниць продукції.

Відомі додаткові дані про партію: продукція надходить на контроль із трьох конвеєрів різної потужності; перший конвеєр випускає 500 одиниць; другий – 300 одиниць; третій – 200 одиниць продукції.

Щоб забезпечити представництво вибірки, з першого конвеєра відбираємо 25 одиниць, із другого конвеєра відбираємо 15 одиниць, із третього – 10 одиниць продукції.

Методом систематичного відбору з кожного конвеєра відбираємо кожну двадцятку одиниць продукції і включаємо її у вибірку.

Приклад 5. Необхідно проконтролювати продукцію складу, що містить 8 тис. ящиків з лампами. Відомо, що в кожному ящику лежать по дві лампи. Обсяг вибірки дорівнює 320 лампам (160 ящиків).

Ящики покладені в чотири штабелі по 2 тис. шт. у кожному. У кожному штабелі ящики щільно покладені в чотири ряди по 500 шт. (20 × 25) у кожному ряду. Доступ до кожного штабеля однаково вільний з будь-якої сторони.

Для забезпечення представництва формуємо розшаровану вибірку. Кожен штабель є одним вибірконим шаром. Обсяг вибірки з кожного шару пропорційний кількості ящиків у штабелі і складає 40 ящиків.

У зв'язку з тим, що доступ до центру штабеля скрутий і по верхній і бічній поверхнях знаходиться значна частина ящиків, вибірку формуємо в такий спосіб: з одного штабеля, наприклад другого, обраним методом випадкового відбору (варіант Б) робимо вибірку зі всього обсягу. З інших трьох штабелів (1, 3, 4-го) робимо вибірку тільки по верхній і бічній поверхнях.

Для відбору одиниць застосовуємо варіант А методу випадкового відбору.

Ящики другого штабеля нумеруємо від 0000 до 1999. Якщо за початок відліку взяти рядок 16 стовпчика 9 і табл. 2 ГОСТ 11003-73, то відкидаючи числа більше 1999, одержимо числа 1858, 1961, 61, 1270, 76, 1860, 1392, 1743, 1838, 716, 1167, 1028, 1099, 267, 1675, 221, 709, 1577, 1781, 891, 1953 і так далі, доки не наберемо 40 чисел. Отже, для контролю необхідно взяти: 61, 76, 221, 267, 709, 716, 891, 1028, 1099, 1167, 1270, 1392, 1577, 1675, 1743, 1781, 1838, 1858, 1860, 1953, 1961 ... і т.д. ящики.

Ящики першого, третього і четвертого штабелів, контрольованих по верхній і бічній поверхнях, нумеруємо від 000 до 758 кожний.

Вибравши випадковим способом для кожного штабеля початок відліку за таблицями випадкових чисел ГОСТ 11.003-73, визначаємо номери шухляд, які необхідно включити у вибірку.

Отримана в такий спосіб вибірка буде представницькою і характеризуватиме властивості представленої для контролю партії.

4.5. Забезпечення випадковості та представництва вибірок

Відбираючи одиниці продукції у вибірку, необхідно прагнути до того, щоб вибірка була випадковою і представницькою.

Для забезпечення *представництва вибірки* при формуванні партії продукції, що підлягає контролю, потрібно передбачити заходи, що забезпечують однорідність партії і попереджають змішування неоднорідних сукупностей. Збереження однорідності партії необхідно для того, щоб після проведення контролю висновок був зроблений саме про ту сукупність одиниць продукції, з якої була зроблена контрольна вибірка.

У тих випадках, коли сформувати однорідну партію продукції не вдається, але можна виділити однорідні сукупності, для забезпечення представництва вибірки вдаються до розшарування партії і відбору виробів у вибірку від кожної однорідної сукупності пропорційно обсягові цієї сукупності.

У тих випадках, коли продукція, представлена на контроль, однорідна або розбита на однорідні сукупності, основним завданням формування вибірки є необхідність забезпечити її випадковість.

Щонайкраще *випадковість вибірки* забезпечується застосуванням таблиць випадкових чисел. Застосування цих таблиць дозволяє виключити систематичні помилки добору і забезпечує незалежність і рівну імовірність попадання кожного виробу у вибірку.

Метод систематичного добору не забезпечує незалежності попадання виробу у вибірку, але забезпечує рівну імовірність улучення кожного виробу при випадковому зсуві початку відліку.

Метод найбільшої об'єктивності забезпечує незалежність попадання виробів у вибірку, але не забезпечує рівну імовірність попадання виробів у вибірку.

У тому випадку, коли продукція однорідна і надходить на контроль у добре „перемішаному” виді, усі перераховані вище методи приводять до однакових результатів, тому що показність забезпечується однорідністю продукції, а випадковість – її попереднім „перемішуванням” (випадковість попадання на кожне визначене місце).

4.6. Проба генеральна і лабораторна

Аналіз речовини є багатоступеневою, багатостадійною процедурою і кожна стадія робить свій внесок у загальну похибку аналізу. Похибки

окремих стадій часто встановлюють незалежно. Для мінімізації загальної похибки велике значення має правильність відбору проби.

Перед пробовідбором проводять *попередню підготовку* продукту. Це насамперед відноситься до гетерогенних середовищ, наприклад, до сировини для складання живильних середовищ харчових чи інших продуктів. Гетерогенне середовище перед взяттям проби, по можливості, гомогенізують.

Проби є генеральні і лабораторні. **Генеральна** – це первинна проба продукту, що складається із багатьох проб продукту, відібраних у різних точках контейнера (точкові проби). **Лабораторна**, тобто паспортна, – отримана скороченням генеральної. Обидві проби повинні бути представницькими.

Генеральну пробу відбирають від партії продукції спеціальними пробовідбірниками згідно з нормативним документом на продукт. Пробовідбірники мають спеціальну конструкцію. Найчастіше це шупи у вигляді трубки, яку занурюють у речовину-продукт (кристали, порошок, рідину, зерно, здрібнені часточки рослин чи ін.).

Загальний порядок відбору проби. Для відбору генеральної проби окремі порції продукту відбирають із різних місць, об'єднують, якщо необхідно, подрібнюють і добре перемішують. Із генеральної проби відбирають лабораторну.

Пробу рідин відбирають відливанням після перемішування або пробовідбірником, що має форму тонкої трубки, яка занурюється на всю глибину рідини.

Пробу твердих продуктів відбирають методом квартування. Із пробовідбірників порції продукту висипають на спеціальний стіл. Утворюється конус із речовини, спеціальною формою (рис. 2) із нього роблять усічену піраміду, яку ділять на чотири частини (квартування). Потім для скорочення проби відбирають 1 та 2 частину і повторюють квартування доти доки не утвориться необхідна маса проби для аналізу. Маса проби повинна бути достатньою для проведення 6–10 паралельних визначень та для арбітражного аналізу.

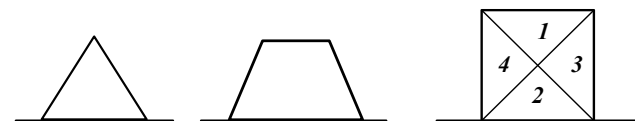


Рисунок 2 – Відбір проб методом квартування

Утворену лабораторну пробу поміщають у чистий посуд, щільно закривають та наклеюють етикетку з даними про неї.

4.7. Похибки пробовідбору та пробопідготовки

Проблеми, що виникають у процесі одержання представницьких аналітичних проб, обумовлені нерівномірністю розподілу контрольованих компонентів в обсязі матеріалу і полягають у встановленні оптимального способу відділення (відбору) від досліджуваної партії матеріалу такої її частини (вибірки), що була б достатньо велика, щоб найточніше відбивати вміст контрольованих компонентів у партії в цілому, і в той же час достатньо мала для того, щоб пробовідбір був економічним.

Сумарна похибка встановлення хімічного складу будь-якої партії матеріалу, шляхом аналізу відділеної від цієї партії і підготовленої до аналізу проби може бути охарактеризована як сумарна похибка окремих стадій:

$$S_{\text{заг}}^2 = S_{\text{відб}}^2 + S_{\text{підг}}^2 + S_{\text{вим}}^2, \quad (8)$$

де $S_{\text{заг}}^2$ – дисперсія, що характеризує сумарну похибку встановлення хімічного складу партії матеріалу; $S_{\text{відб}}^2$ – дисперсія, що характеризує похибку відбору проби, тобто похибка, що виникає через те, що аналізується не вся партія матеріалу, а її частина; $S_{\text{підг}}^2$ – дисперсія, що характеризує похибку підготовки наважки проби до аналізу; $S_{\text{вим}}^2$ – дисперсія, що характеризує похибку вимірювання аналітичного сигналу.

Похибки пробовідбору обумовлені:

1. Неоднорідністю продукту. Для того щоб уникнути цієї похибки, треба:

- гомогенізувати (по можливості) продукт перед відбором проби;

- відбирати зразки із різних місць тари;
- відбирати якомога більшу кількість порцій (точкових проб) для генеральної проби.

2. Недостатньою гомогенізацією генеральної проби;
3. Похибками при скороченні проби (розглянемо далі).

Похибки пробопідготовки. Підготовка проби до аналізу включає такі стадії: гомогенізація; кристалізація; розчинення, осадження; розкладання (мінералізація).

Похибки на стадії пробопідготовки складаються з:

- 1) похибок при *взятті наважки* (тип терезів та маса проби);
- 2) похибок, що *вносяться* самою *процедурою пробопідготовки*, наприклад, похибки при вимірюванні об'єму мірною колбою або піпеткою, а також за рахунок *неминучих втрат речовини при виконанні деяких процедур*, наприклад, при екстракції частина речовини залишається в пробі;
- 3) похибок *при розчиненні чи мінералізації проби*, які можливі в результаті утворення летких сполук чи неістинних розчинів (завесней).

Похибки вимірювання аналітичного сигналу обумовлені нормативними похибками засобів вимірювання.

4.8. Похибки при скороченні проби

Для реальних матеріалів, що складаються з частинок неправильної форми з різним вмістом компонента, що визначається, знайти загальну закономірність не просто. В літературі є ряд рівнянь для визначення *оптимальних умов скорочення проб*. Є рівняння, що основані на відомій у теорії ймовірності граничній теорії Лапласа.

Похибки при виділенні та скороченні проби обумовлені надлишком чи нестачею окремих компонентів у пробі порівняно з фактичним вмістом їх в продукті. Ці похибки найбільше залежать від ступеня дисперсності продукту, що аналізується, та від його неоднорідності, а саме:

- 1) від кількості елементарних проб у генеральних,
- 2) маси проби,
- 3) вмісту визначуваного компоненту в окремих речовинах проби,
- 4) розміру часточок проби та ін.

Розглянемо кожний із цих факторів.

Випадкові похибки при формуванні генеральної проби характеризуються середньоквадратичним відхиленням вмісту компонента в пробі від його середнього вмісту у всій партії аналізованого матеріалу (σ).

$$\sigma = \sqrt{\frac{S^2}{n} \left(1 - \frac{n}{N}\right)}, \quad (9)$$

де S – характеризується середньоквадратичним відхиленням (СКВ) визначуваного компонента у вибірці; n – кількість елементарних проб у генеральній (численність вибіркової сукупності); N – кількість досліджуваного матеріалу, виміряна кількістю елементарних проб однакової маси (численність генеральної сукупності).

При невеликих за масою пробах в порівнянні з масою всієї партії відношення n/N близьке до нуля. $(1 - n/N)$ можна прирівняти до 1. Тоді

$$\sigma = S / \sqrt{n}. \quad (10)$$

Це показує, що похибка при складанні генеральної проби є функцією двох змінних: неоднорідність матеріалів по довжині потоку, що є властивістю матеріалу і часто не піддається управлінню, характеризується СКВ (S) визначуваного компонента у вибірці і кількістю елементарних проб, із яких складається генеральна проба (збільшення кількості цих проб підвищує представництво генеральної проби).

Залежність похибки від маси проби. Розглянемо найпростіший випадок: речовина складається із двох компонентів. Якщо густина компонентів A та B однакові, тобто $\rho_1 = \rho_2$, то похибка при складанні генеральної проби дорівнює

$$S = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\sqrt{m}} \sqrt{p_1(1 - p_1)}, \quad (11)$$

де ω_1, ω_2 – масові частки визначуваного компонента в речовинах A і B , %; m – маса проби, г; p_1 – відношення кількості частинок речовини A до загальної кількості частинок суміші.

Для сумішей сталого складу і сталого розміру частинок при сталому відношенні між компонентами A і B середнє квадратичне відхилення вмісту компонента в наважці від вмісту його в пробі визначається рівнянням:

$$S = K/\sqrt{m}, \quad (12)$$

де K – константа, що визначається експериментально або на основі відомої в теорії вірогідності граничної теорії Лапласа.

Для наважки сталої величини при сталому вмістові компонентів A і B похибка також може визначатися за рівнянням, що виходить із рівняння (11).

$$S = \frac{\Delta\omega K}{\sqrt{m}}, \quad (13)$$

де $\Delta\omega$ – різниця вмісту речовини у компонентах суміші; K – константа, що визначається експериментально.

Це рівняння показує, що найневігідніші умови виникають тоді, коли різниця вмісту компонента, який визначається $\Delta\omega$, досягає максимальної величини.

Найвігідніші умови є при однаковому чи близькому вмісті компонентів, що визначаються в речовинах суміші.

У повсякденній роботі, при аналізі одного й того ж продукту, можна швидко спрогнозувати похибку, користуючись попередньо складеним графіком (рис. 3).

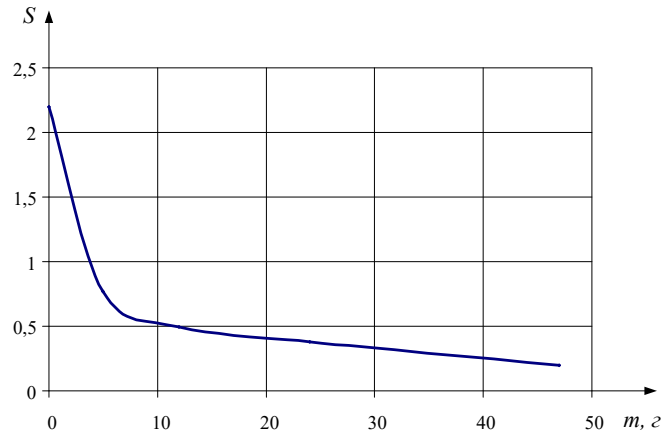


Рисунок 3 – Залежність похибки (S) від маси наважки (для забарвленого і безбарвного насіння гірчиці при однаковій густині (ρ) і однаковій сферичній формі компонентів)

Для проби, що має однаковий вміст визначуваної речовини в компонентах A і B , середньоквадратичне відхилення обчислюється:

$$S = K\sqrt{p_1(1-p_1)}. \quad (14)$$

Залежність похибки (S) від вмісту компоненту в пробі при сталій наважці і однаковій густині компонентів показано на рис. 4.

Із рис. 4 видно, що найнесприятливіше співвідношення компонентів при однаковій їх густині є в суміші при $p_1 = 0,5$. Зміна густини одного з компонентів приводить до зміщення екстремальної точки.

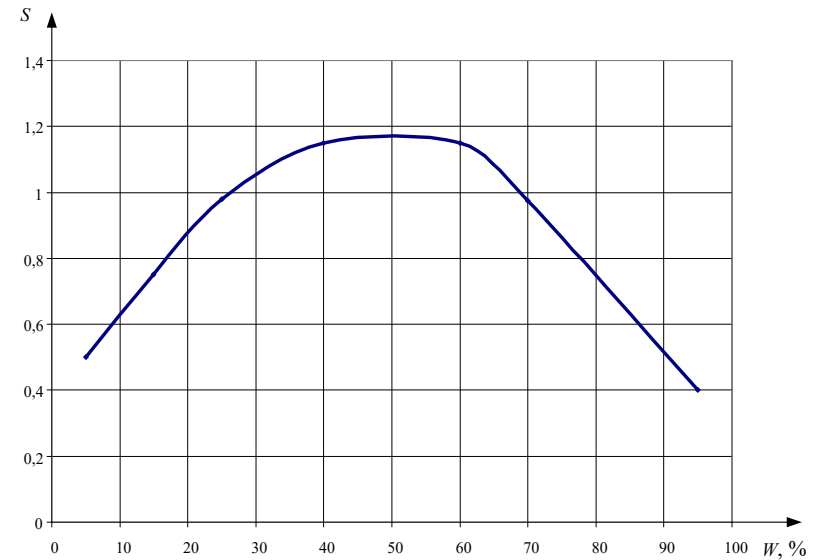


Рисунок 4 – Залежність похибки (S) від вмісту компонента в пробі при сталій наважці і однаковій густині компонентів, W – вміст компонента A (забарвленого насіння), %

Із цього рисунка видно, що найнесприятливіше співвідношення компонентів A і B при однаковій їх густині є в суміші при $p_1 = 0,5$. Зміна густини одного із компонентів приводить до зміщення екстремальної точки.

Для суміші сталого складу і однакової наважки пропонується:

$$S = K / \sqrt{n}, \quad (15)$$

де n – кількість частинок у наважці.

Для випадків, коли наважка виділяється із багатокомпонентних систем, умовно розділяють суміш на необмежену кількість компонентів і тоді

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^m (\omega_i - \bar{\omega})^2 p_i}, \quad (16)$$

де S – середнє квадратичне відхилення вмісту речовини в наважці від фактичного її вмісту в пробі; n – середня кількість частинок у наважці; m – кількість компонентів, на яку умовно поділяється суміш; ω_i – середній вміст речовини, що визначається в компонентах 1, 2... m , %; $\bar{\omega}_i$ – середній вміст речовини, що визначається у всій суміші, %; p_i – середній вміст компонента 1, 2... m в суміші ($p_1 + p_2 + \dots + p_m = 1$).

Для систем, що складаються із чотирьох компонентів, це рівняння має такий вигляд:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \left[(\omega_1 - \bar{\omega})^2 p_1 + (\omega_2 - \bar{\omega})^2 p_2 + (\omega_3 - \bar{\omega})^2 p_3 + (\omega_4 - \bar{\omega})^2 p_4 \right]}. \quad (17)$$

Якщо наважка виділяється в декілька стадій, наприклад, спочатку виділяється 50–100 г продукту, а потім продукт подрібнюється і для аналізу беруть 5–10 г, то на кожній стадії виникає похибка, яка враховується за однією із наведених вище формул. Сумарна похибка:

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + \dots + S_n^2}, \quad (18)$$

де $S_{1\dots n}$ – середнє квадратичне похибок окремих стадій скорочення проби.

На основі цих принципів знаходять для багатьох об'єктів оптимальні розміри макро- і мікронаважок, а також оптимальні розміри частинок, до яких треба подрібнювати речовини, що аналізуються при даній величині наважки.

4.9. Кількість проб та періодичність їх відбору

Проба за своїм складом являє собою матеріал, що аналізується, тільки з деяким наближенням. Представництво проби тим вище, чим однорідніший матеріал і чим більше величина проби.

Питання про те, яка кількість проб повинно бути в генеральній пробі, щоб вона була представницькою, вирішується за допомогою теорії ймовірності та математичної статистики. Тобто, партію сировини чи готової продукції можна розглядати як генеральну сукупність з різними значеннями якісних показників (аргументу), а проби, що відбираються з даної партії, – як вибірку сукупності, що отримана за схемою безповоротної вибірки, тобто такої, що не повертається до генеральної сукупності.

Позначимо: μ – середнє значення для генеральної сукупності; \bar{x} – середнє значення для вибірки; σ^2 – дисперсія для генеральної сукупності; S_2^2 – дисперсія для вибірки; M – математичне очікування величини; n – кількість проб (численність вибіркової сукупності); N – кількість матеріалу, що випробовується, яка виміряна кількістю елементарних проб однакової маси (численність генеральної сукупності).

Генеральна сукупність характеризується математичним очікуванням, генеральним середнім і генеральною дисперсією (характеристикою розкиду значень аргументу).

Вибіркова сукупність характеризується відповідно середнім арифметичним, вибірковою дисперсією.

Математичні характеристики вибіркової сукупності є лише приблизними оцінками відповідних характеристик генеральної сукупності.

У математичній статистиці доводиться, що середнє квадратичне відхилення S вибіркового середнього \bar{x} від свого математичного очікування $M(\bar{x})$ обчислюється за формулою

$$S = \sqrt{\frac{\sigma^2}{n} \left(1 - \frac{n}{N} \right)}. \quad (19)$$

При невеликих за масою пробах в порівнянні з масою всієї партії відношення n/N близьке до нуля. Значить, множник $(1 - n/N)$ можна прирівняти до 1. Тоді:

$$S = \sqrt{\frac{\sigma^2}{n}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (20)$$

Це показує, що похибка при складанні генеральної проби є функцією двох змінних: неоднорідності матеріалу по довжині потоку, що характеризується дисперсією σ^2 , і кількістю елементарних проб, із яких складається генеральна проба.

Неоднорідність потоку є властивістю матеріалу і часто не піддається управлінню. Тому підвищення точності проби практично може бути досягнуто в результаті збільшення кількості елементарних проб із яких складається генеральна проба.

Кількість проб, при якому величина похибки не перевищуватиме задане значення, може бути знайдено, виходячи з нормального розподілу випадкових похибок. Допустима абсолютна похибка: $\Delta = \pm uS$, для вірогідності (P) 95,5 % $u = 1,96 (\approx 2)$, для вірогідності 99,7 % $u = 3$, для вірогідності 99,9 % $u = 4$. Тоді кількість проб для $P = 95$ % дорівнюватиме

$$n = (2S)^2 / \Delta^2. \quad (21)$$

Якщо відбір іде із потоку, що рухається, і проби відбираються через рівні інтервали часу, то період відбору генеральної проби (змінної, добової та ін.) (T , в год.) і інтервал між відборами елементарних проб (τ , в хв.) дорівнюватиме

$$\tau = \frac{T}{n} \cdot 60, \quad \text{або} \quad \tau = \frac{T \Delta^2 60}{(2S)^2}. \quad (22)$$

Для обчислення кількості проб n треба визначити дисперсію, що характеризує ступінь неоднорідності ознаки, яка визначається. Дисперсія вмісту речовини, що визначається, найчастіше обчислюється таким чином: проводять не менше 50 визначень і обчислюють за формулою

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (23)$$

а потім оброблюють за цією ж формулою середні змінні дані за довгий період роботи заводу, наприклад за попередній рік. Отримане значення дисперсії підставляють у формулу (14) чи (15).

Найбільші розходження між теоретичними і практичними даними відносяться до вибірок, що складаються з малої кількості проб, що співпадає з теорією вибірок, згідно з якою середня похибка дорівнює

$$S^2 = \sigma / \sqrt{2n}. \quad (24)$$

4.10. Відбір проб лікарських засобів

Загальні правила відбору проб лікарських засобів регламентуються Національними фармакопеями.

Проби відбирають із окремих серій (партій) товару.

Пакувальну тару (ящики, коробки, барабани, бутили та ін.) піддають зовнішньому огляду для перевірки відповідності вимогам нормативних документів (НД).

Проби відбирають тільки із непошкоджених укупорених і упакованих згідно НД пакувальних одиниць.

При відборі проби необхідно приймати застережні заходи, враховуючи гігроскопічність, токсичність, вибухонебезпечність, пожежонебезпечність продукції, а також запобігати забрудненню як проби, так і продукції.

При відборі проб ядовитих і наркотичних лікарських засобів треба користуватися правилами роботи, передбаченими відповідними наказами, інструкціями і настановами, затвердженими МОЗУ, а також враховувати вимоги окремих фармакопейних статей на ці лікарські засоби.

Для проведення випробувань продукції на відповідність вимогам НД проводять багатоступеневий відбір проб, тобто пробу утворюють за ступенями і продукцію кожного ступеня відбирають випадковим способом у пропорційній кількості від одиниць, що відібрані в попередньому ступені. Кількість ступенів визначається видом пакування.

I ступінь – відбір одиниць пакувальної тари (ящиків, коробок, мішків та ін.).

II ступінь – відбір пакувальних одиниць, що знаходяться в пакувальній тарі (коробок, флаконів, банок та ін.).

5. ПРОБОПІДГОТОВКА

5.1. Розкриття проби: зміст поняття та вимоги до процедури

У більшості випадків при аналізі харчової, кормової чи фармацевтичної продукції біотехнології потрібно спочатку провести деструкцію речовини, тобто її мінералізувати, чи, як кажуть, „розкрити пробу”, тому що визначувані компоненти проби в біологічних системах часто перебувають у стані, недоступному для отримання аналітичного сигналу.

Однією з найважливіших характеристик аналізу є його експресність, яка значною мірою залежить від часу, що витрачається на підготовку проби для аналізу, тобто від стадії пробопідготовки. Наприклад, для визначення в продуктах харчування токсичних елементів, вміст яких регламентується медико-біологічними вимогами і санітарними нормами, згідно з чинними в СНД нормативними документами, використовують в основному полярографію після мокрої чи сухої мінералізації та аналіз є тривалим, оскільки стадія мінералізації триває від 3 (вина, напитки) до 40 (жири, м'ясо, молокопродукти, кондитерські вироби) і більше годин. Заміна полярографії на інший метод, наприклад на атомно-абсорбційну спектроскопію, дозволяє скоротити тривалість аналізу тільки на 15–20 хв.

Найдовшою стадією аналізу, що до того ж визначає метрологічні характеристики, є пробопідготовка, що займає до 95 % загального часу аналізу. Крім цього, пробопідготовка як одна із стадій аналізу впливає на метрологічні характеристики всього аналізу. Від методу розкриття залежить також економічна ефективність аналітичних робіт та їх якість.

Коротко розглянемо найпоширеніші методи пробопідготовки для різних типів біологічних та харчових продуктів.

Розкриття проби матеріалу ґрунтоване на руйнуванні його структури в результаті реакцій взаємодії компонентів, що входять до складу проби, із введеними реагентами. Залежно від складу, будови кристалічної решітки, щільності упаковки атомів у молекулах та інших властивостей, матеріали по-різному ставляться до реагентів, що застосовуються для розкриття проби.

Процес розкриття можна виконувати при кімнатній температурі та нормальному тиску, але найчастіше його проводять при нагріванні, а іноді

III ступінь – відбір продукції в первинній упаковці (ампул, флаконів, туб, контурних упаковок та ін.).

Для розрахунку кількості відбору проб продукції (N) на кожному ступені використовують формулу

$$N = 0,4 \sqrt{n}, \quad (25)$$

де n – кількість пакувальних одиниць даного ступеня однієї серії (партії).

Якщо в результаті розрахунку виходить дрібне число, то його округляють, збільшуючи до цілого числа, яке повинно бути не менше 3-х і не більше 30-ти.

У випадку недостатньої кількості пакувальних одиниць повторно відбирають додаткову їх кількість вищенаведеним способом.

Із відібраних на останньому ступені пакувальних одиниць після контролю за зовнішнім виглядом беруть пробу для випробування препарату на відповідність вимогам НД в кількості, необхідній для 4 повних фізико-хімічних аналізів (для контролюючих організацій – для 6 повних фізико-хімічних аналізів).

Відібрану пробу упаковують і зберігають відповідно до вимог НД на дану продукцію.

Проби сипучих чи в'язких матеріалів відбирають пробовідбірником, який виготовлений із матеріалу, що не реагує з матеріалом проби.

Для відбору проби рідинного матеріалу його спочатку старанно перемішують. Точкові проби відбирають за допомогою трубок, що виготовлені із міцного інертного матеріалу.

Якщо перемішування рідини важке (велика ємкість), точкові проби відбирають так, щоб у них потрапили всі шари матеріалу, що випробовується.

Контрольні запитання

1. Які є способи подання продукції на контроль?
2. Які є методи відбору одиниць продукції у вибірку?
3. Як класифікуються вибірки?
4. Загальні правила відбору продукції.
5. Як забезпечується випадковість та представництво вибірок?
6. Як формуються проби – генеральна і лабораторна?
7. Похибки пробовідбору та пробопідготовки.
8. Похибки при скороченні проби.
9. Як можна визначити кількість проб та періодичність їх відбору?
10. Як відбираються проби лікарських засобів?

і при підвищеному тискові. В більшості випадків розкриття (розкладання деструкції) проби зводиться до переведення її в розчин, який необхідно мати для наступного кількісного визначення елементів не тільки хімічними й фізико-хімічними методами аналізу, а й фізичними методами, наприклад, атомна абсорбція, емісійна спектроскопія чи рентгенофлуоресцентний аналіз.

Методів переведення проб у розчин багато. Вибір методу залежить як від хіміко-аналітичних властивостей матеріалу та реагентів, так і від наступного ходу аналізу.

Найважливіша вимога до переведення проб в розчин – повнота їх розкриття без втрат елементів, що визначаються. Крім цього, важливим є дотримання вимог, що ставляться до розчинів для аналізу: обмежений сольовий склад, використання неагресивних середовищ та ін. Наприклад, в абсорбційній та емісійній спектроскопії концентрація солей у розчинах найчастіше не повинна перевищувати 5–10 мг/мл, а концентрація хлоридної, сульфатної чи нітратної кислот – перевищувати 1 М, що обумовлено корозією апаратури при високій кислотності. Однак ці вимоги часто важко виконати безпосередньо при розкритті і потрібні додаткові фізико-хімічні операції.

Правильно вибрані умови розкладання аналізованого матеріалу дозволяють не тільки перевести потрібний компонент у розчин, а й відділити його від елементів, що заважають аналізу. Це досягається, коли в результаті розкриття проби визначуваний елемент та елементи, що заважають опиняються в різних фазах. Невдалий вибір способу розкладання може призвести до неповного розкриття та переведення в розчин досліджуваного матеріалу або забруднення його надлишковою кількістю солей чи домішок, що є в реагентах та в матеріалі посуду.

При розробці методики розкриття враховуються фактори, при яких можливі часткові чи повні втрати визначуваного компонента: можливість утворення летких сполук визначуваних компонентів у процесі нагрівання; можливість співосадження визначуваних компонентів у ході подальшого аналізу, якщо допустити утворення великих об'ємних осадків.

Загальних правил вибору способу розкладання проби не існує, бо в кожному конкретному випадку підбирається спосіб, що дає максимальне

розкриття при мінімальному забрудненні та мінералізації отриманого розчину, а також мінімальній тривалості процедури розкриття.

Найчастіше пробу оброблюють окислювачем, при цьому утворюються вуглекислий газ та вода. Іноді достатньо нагріти пробу з сильним відновником, щоб зруйнувати ковалентні зв'язки і вивільнити визначуваний елемент від вуглецевого залишку.

Окислювальні методи ділять на 2 категорії: сухі та мокрі. Тобто, мінералізація водонерозчинної проби може проводитися сухим чи мокрим методом.

5.2. Пробопідготовка водорозчинної продукції

Продукти біотехнології можна розділити на 2 групи: водорозчинні та ті, що не розчиняються в воді.

Для водорозчинних продуктів (амінокислоти, лимонна кислота, деякі сухі напої, цукор та ін.), а також продуктів, що змішуються з водою у всіх співвідношеннях (соки, винно-горілчані вироби і т.д.) мінералізація може бути виключена і пробопідготовка може складатися з трьох операцій – розчинення або розбавлення наважки, руйнування органічних сполук та концентрування визначуваного компонента.

Залежно від виду продуктів та домішок, що в них визначаються, ця схема може трохи змінюватися.

Для прикладу розглянемо особливості пробопідготовки без мінералізації при аналізі харчових продуктів (табл. 5). Необхідно відмітити, що аналіз без мінералізації можливий лише для небагатьох продуктів (пиво, вина, напої, молоко, соки, листові овочі). Тоді пробопідготовка зводиться до дегазації газованих продуктів методом кип'ятіння чи дією ультразвуку, іноді застосовують часткове озолення проби при невисокій температурі (280 °С) чи обробку сумішами реагентів або екстракцію відповідним розчинником.

Таблиця 5 – Визначення домішок в деяких продуктах без мінералізації

Об'єкт аналізу	Елемент, що визначається	Метод аналізу	Особливості прободготовки	ГДК*, мг/кг	Метрологічні характеристики
Пиво, вина, напої	Cu, Fe, Zn	ПААС	Дегазація кип'ятінням упродовж 10 хв	Cu-5,0; Fe-15,0; Zn-10,0	ГВ**: Cu-0,08; Fe-0,10; Zn-0,05; $S_r \leq 0,07$
Ігристі вина	Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Hg	ПААС Cu, Fe, Zn; ЕТААС Pb, Cu, Cd; ААС „холодного пару” Hg	Дегазація дією ультразвуку впродовж 2 хв	Pb-0,3; Cu-5,0; Cd-0,03; Zn-10,0; Fe-15,0; Hg-0,005	ГВ ПААС***: Cu-0,05; Fe-0,10; Zn-0,02; ГВ ЕТААС****: Pb-0,04; Cd-0,0002
Молоко	Cd	ЕТААС	Часткове озолення 5–15 хв при 280 °С	0,03	ГВ 0,02
Виноградний сік	Pb	Полярографія	Обробка сумішшю (1:1) 0,75 М LiCl і 1 М HCl	0,3	ГВ 0,01 $S_r \leq 0,06-0,27$
Молоко	NO ₃ + NO ₂	Полярографія	-	Не нормується	ДВК***** 0,35–35,0 $S_r \leq 0,12$
Капуста, листові овочі	NO ₃	Полярографія; Потенціометрія з ІСЕ	Екстракція дистиллятом або 1 %-м розчинном алюмокалієвих квасців	400–2000	ГВ 12,0 $S_r = 0,12-0,18$

Примітки. ГДК* – гранично допустима концентрація; ГВ** – границя виявлення, мг/кг; ДВК – діапазон, концентрацій, що визначаються, мг/кг; S_r – відносне стандартне відхилення результату аналізу; ІСЕ – іоноселективний електрод; ПААС – атомно-абсорбційна спектрофотометрія з полуменевою атомізацією; ЕТААС – атомно-абсорбційна спектрофотометрія з електротермічною атомізацією; ААС – атомно-абсорбційна спектрофотометрія.

При аналізі вин, пива, деяких напоїв та коньяку можливе пряме атомно-абсорбційне з полуменевою атомізацією визначення міді, заліза та цинку. При цьому урівнюють вміст етанолу і цукру в стандартних розчинах і в розчинах проб або використовують метод добавок. Іноді застосовують для видалення спирту перед аналізом кип'ятіння або дію ультразвуку.

Цукор – один із найскладніших об'єктів мінералізації. Його суха мінералізація займає 30 год і більше, але для того, щоб уникнути цього, при визначенні домішок свинцю, міді та кадмію можна застосувати екстракцію комплексних сполук цих металів з органічними реагентами, наприклад з діетилдитіокарбаматом, із водних розчинів цукру органічним розчинником, що не змішується з водою, – метилізобутилкетон. Однак екстракція можлива лише при концентрації цукру, що не перевищує 15 % і дає ступінь видалення металів близько 90 %. Останній можна підвищити до 98–99 % навіть при концентрації цукру до 75 г/л, якщо попередньо обробити розчини, що аналізуються ультразвуком.

Окрім ультразвуку, для підготовки проби без мінералізації використовують також модифікатори матриці, що усувають негативний для аналізу вплив матриці. Принцип дії модифікаторів матриці різний. Це можуть бути вивільнюючі модифікатори матриці чи вивільнюючі добавки. При введенні в матрицю такої добавки відбувається зв'язування компонента, що заважає утворенню аналітичного сигналу, або вивільнення визначуваного компонента з подальшим утворенням аналітичного сигналу. Найчастіше використовують переведення компонента у міцну комплексну сполуку. Модифікатори матриці використовують також для підвищення температури атомізації, створення в середовищі постійної іонної сили та ін. Наприклад, при атомно-абсорбційному визначенні свинцю в шампанських винах негативний вплив матриці усувають додаванням суміші нітратів амонію і паладію. При полярографічному визначенні свинцю у виноградному соку також використовується модифікатор матриці.

Таким чином, для водорозчинної продукції прободготовка включає такі основні стадії:

- 1) дегазація кип'ятінням найчастіше впродовж 10 хв;
- 2) часткове озолення проби впродовж 5–15 хв при температурі близько 300 °С ;
- 3) обробка сумішшю мінеральних кислот;

4) екстракція дистильованою водою або 1 %-ним розчином алюмокалієвих квасців.

5.3. Суха мінералізація проби

Суха мінералізація – найпростіший метод розкладання органічних сполук, що включає озолення та прожарювання.

Озолення – це нагрівання в полум'ї у відкритій чашці або в тиглі до тих пір, поки весь вуглевмісний матеріал не окислиться до золи та вуглекислого газу. Для повного окислення часто необхідне **прожарювання** при температурі червоного жару.

У результаті озолення чи прожарювання на дні тигля чи чашки залишається твердий залишок. Після розчинення цього твердого залишку проводять визначення нелетких компонентів. На жаль, при сухому озоленні проби завжди виникає багато помилок при визначенні практично нелетких компонентів. Частково втрати обумовлені механічним винесенням наймілкіших часточок речовини конвекційними потоками навкруги тигля. Крім того, при спалюванні можливе утворення летких сполук металів. Так, мідь, залізо і ванадій помітно летять при нагріванні проб, що містять порфіринові сполуки.

Таким чином, суха мінералізація – це повільне спалювання проби речовини при 400–500 °С до отримання мінеральних сполук. Ця операція не трудомістка, і вона дає можливість повністю зруйнувати органічну матрицю проби. Однак вона має свої недоліки: довготривалість (до 30–40 год і більше) та можливість втрати летких елементів. Наприклад, для визначення ртуті суху мінералізацію використовувати не можна. Хоч суха мінералізація і є найпростішим методом деструкції органічних сполук, та його не завжди можна застосовувати. Не слід використовувати цей метод, поки не буде експериментально підтверджена його придатність для розкладання даного виду продукції.

При сухій мінералізації органічну сполуку спалюють на повітрі або в потоці кисню. Крім того, окислення може проходити в розплавах деяких солей.

На цей час відомі такі **методи сухої мінералізації** проби:

1. Найстаріший метод руйнування органічних речовин – **прожарювання на повітрі**. Прожарювання проводять у фарфоровій, кварцовій чи платиновій чашці спочатку обережно до видалення основної маси води, після чого температуру підвищують до 500 °С. Зола, що утворилася після прожарювання, яка вміщує нелеткі неорганічні речовини, аналізують одним із відомих способів.

2. **Метод спалювання в потоці кисню** відрізняється від попереднього тільки тим, що чашку (човник) з пробною поміщають у нагріту трубку, через яку пропускають кисень. Цей метод ефективніший, ніж спалювання на повітрі. Інколи спалювання проводять у закритих посудинах (бомбах), щоб можна було проаналізувати і газову фазу.

3. Іноді для полегшення наступного аналізу використовують **метод прожарювання зі спіканням**. Для цього до проби перед прожарюванням додають різні плавні: нітрат міді або магнію; суміш нітрату міді і хлорату калію; їдкий натрій; оксид кальцію або магнію; суміш оксиду кальцію з перманганатом калію.

4. **Метод спалювання з окисником** передбачає застосування різних речовин, наприклад, суміші їдкого натру з нітратом калію в срібному тиглі чи пероксиду натрію при використанні нікелевого або залізного тигля.

5. **Фотоліз** (фотохімічне розкладення) – ефективний **метод руйнування органічних та біологічних проб**. Завдяки дії потужного УФ-випромінювання ртутних і ксенонових ламп руйнуються комплекси металів з гуміновими та іншими кислотами. Тривалість фотолізу від кількох секунд до кількох хвилин.

6. **Плазмова деструкція** органічних сполук – **метод сухої мінералізації** з застосуванням низькотемпературної кисневої або аміачної плазми. Для розкладання міліграмових наважок органічних сполук у низькотемпературній (при 100 °С) кисневій плазмі високочастотного розряду потрібно не більше 3–10 хв.

7. Для швидкого **озолення** біологічних матеріалів перспективним є використання **лазерного випромінювання**.

5.4. Метод спалювання в трубці. Визначення вуглецю, водню, азоту. Метод Дюма

Деякі важливі елементи органічних сполук при окисленні зразка перетворюються в газові сполуки, які в спеціальних приладах можна ввіяти та кількісно визначити. Окислення звичайно проводять у скляній або кварцовій трубці для спалювання, через яку пропускають потік газу, що переносить леткі продукти в спеціальні частини приладу, де їх можна відділити і зберегти для визначення; найчастіше цей газ (сухий кисень чи повітря) є також і окислювачем. Цей спосіб використовують для визначення таких елементів, як вуглець, водень, кисень, азот, галогени, сірка.

На рис. 5 наведена класична установка з трубкою для спалювання, яку застосовують майже століття для визначення вуглецю і водню в органічних речовинах.

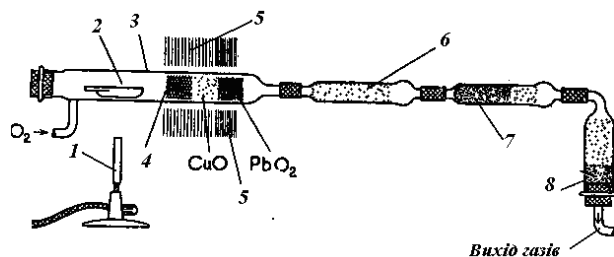


Рисунок 5 – Установка для визначення вуглецю і водню методом спалювання:
1 – пальник; 2 – платиновий або фарфоровий човник; 3 – трубка кварцова або фарфорова; 4 – платинова сітка; 5 – електрична трубчаста піч; 6 – поглинач води; 7 – поглинач CO₂; 8 – запобіжна трубка

Речовину в платиновому чи фарфоровому човнику спалюють, поступово підвищуючи температуру печі чи газового пальника. Продукти розкладання проби проходять над окислювальним каталізатором, що складається з нагрітої до 700–800 °С платинової сітки, за якою знаходиться оксид міді (II), що сприяє завершенню окислення проби до вуглекислого газу і води. Часто роблять додаткові насадки для видалення сполук, що заважають визначенню вуглекислого газу і води. Наприклад, для видалення

сполук галогенів і сірки застосовують хромат свинцю і срібло; для видалення сполук оксидів азоту – діоксид свинцю.

Суміш газів із трубки для спалювання спочатку пропускають через зважену трубку, що заповнена поглиначем води. За збільшенням маси трубки визначають водень у пробі. Вуглекислий газ з потоком газу потім падає в другу зважену трубку, заповнену аскаритом (гідроксид натрію, нанесений на азбест). За аскаритом поміщають осушувач для поглинання води. Останньою в установці є запобіжна рубка, що захищає обидві зважені трубки від забруднення з атмосфери.

Спалювання в трубці застосовується при використанні поширеного для визначення азоту *методу Дюма*, що оснований на спалюванні суміші проби з порошком оксиду міді (II) в потоці вуглекислого газу. Органічні речовини окислюються до води та вуглекислого газу. Весь азот переходить, головним чином, в елементний, хоч можуть утворюватися і оксиди азоту, які відновлюються до елементного азоту при пропусканні газу над шаром гарячої міді. Потім продукти спалювання пропускають у газову бюретку, що заповнена концентрованим розчином гідроксиду калію. Цей розчин повністю поглинає вуглекислий газ, воду та інші продукти згоряння, наприклад діоксид сірки і хлористий водень. Елементний азот у розчині лугу не розчиняється, і тому можна виміряти його об'єм.

5.5. Спалювання киснем у закритих посудинах

Спалювання киснем у закритих посудинах – це відносно простий метод деструкції органічних речовин, в якому продукти реакції поглинаються відповідним розчинником перед тим, як реакційну посудину відкривають, після чого їх аналізують звичайними методами. Прилад складається із товстостінної колби місткістю 300–1000 мл з притертою скляною пробкою.

На відтягнутому кінці пробки закріплюють кошик із платинового дроту, який утримує 2–200 мг зразка, що аналізується. Якщо аналізується тверда речовина, то її обмотують кусочком беззольного фільтра, що вирізаний так, як показано на рис. 6. Рідкі проби можна зважувати в желатинових капсулах, які потім аналогічно загортають у беззольний фільтр. Паперовий хвостик фільтра залишають для підпалювання проби.

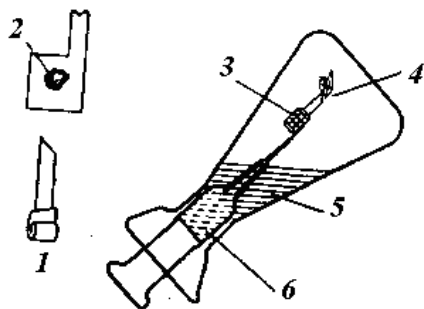


Рисунок 6 – Прилад для спалювання органічних сполук:

1 – зразок у кошику із платинового дроту; 2 – проба речовини; 3 – платиновий кошик; 4 – місце підпалювання; 5 – рідина для поглинання; 6 – пробка зі шліфом

У колбу поміщають невеликий об'єм поглинача і витісняють повітря із неї киснем. Потім підпалюють хвостик фільтра і швидко закривають колбу пробкою, після чого її перекидають так, як показано на рисунку, щоб запобігти витоку (втратам) летких продуктів окислення. Реакція проходить швидко, бо вона каталізується платиновою сіткою, якою оточена проба. В процесі спалювання колбу треба захищати від небезпеки у випадку вибуху.

Після охолодження колбу старанно струшують, розбирають прилад і старанно обмивають внутрішні стінки. Отриманий розчин аналізують.

5.6. Сплавлення з пероксидом натрію

В розплавленому стані пероксид натрію є сильним окислювачем, що швидко і найчастіше бурно реагує з органічними речовинами з перетворенням вуглецю в карбонат, сірки в сульфат, фосфору в фосфат, йоду і бром у йодат і бромат. В оптимальних умовах окислення проходить кількісно, і розчин, що отримується після розчинення розплавленої маси (вилужування) водою, придатний для визначення різних елементів.

5.7. Деструкція з металевими натрієм і калієм

Металеві натрій і калій – активні реагенти для відновлювального розкладання органічних сполук. В контрольованих умовах вони добувають (видаляють) із органічної речовини галогени, включаючи фтор, а також сірку, азот, що присутній у вигляді ціаніду, та інші неметали і перетворюють їх на розчинні у воді натрієві та калієві солі. Реакція з металевим натрієм є попередньою стадією в звичайних методиках якісного встановлення елементного складу органічних сполук.

Розкладання проби лужними металами є дуже корисним при кількісному визначенні галогенів взагалі і особливо фтору. Сполуки фтору часто надзвичайно стійкі до дії звичайних окислювачів. Відновлення лужним металом є простим способом отримання водних розчинів фториду.

Запропоновано декілька варіантів цієї методики. Один із них полягає в нагріванні зразка з розплавленим натрієм при 400 °С упродовж 15 хв в запаяній скляній ампулі. Після охолодження надлишок металу руйнують етиловим спиртом. Отриману масу потім розчиняють у воді. Водний розчин фільтрують і аналізують.

Інший варіант передбачає довге кип'ятіння органічної речовини в колбі з оборотним холодильником в присутності металевого натрію. Розчинниками в даному варіанті є різні спирти, етаноламін, діоксан та їх суміші.

5.8. Мокра мінералізація

Мокра мінералізація використовується головним чином тоді, коли суха для даного випадку не підходить. Мокра мінералізація не вимагає високих температур і тому не зв'язана з великими втратами летких речовин, що є перевагою. Недоліком є тривалість процедури (до 4–12 год) та необхідність введення великої кількості реагента-окисника, що може бути джерелом забруднення. Операцію розкладання проводять у платинових, фарфорових чи кварцових чашках або в спеціальних колбах.

Реагентами для мокрої способу можуть бути розчини індивідуальних мінеральних чи органічних кислот, а також різні суміші. Рідше для цього використовуються розчини солей та основ.

Мокра мінералізація проводиться за допомогою рідких окислювачів, таких як сульфатна, нітратна або хлорна кислоти. Розчини сильних окислювачів розкладають органічні сполуки. *Основна проблема*, що виникає при використанні цих реагентів: к запобігти втраті компонентів, що визначаються через їх леткість. Прикладом мокрого озолення (мінералізації) може бути метод обробки проби концентрованою сульфатною кислотою, який застосовується при визначенні білків (азоту) в органічних сполуках (метод К'ельдаля). Сульфатну кислоту часто застосовують також для розкладання органічних сполук при визначенні в них компонентів металів. Для збільшення швидкості окислення до розчину можна періодично добавляти нітратну кислоту. При такому способі розкладання ряд елементів випаровується, принаймні частково, особливо якщо в пробі є хлор; до таких летких елементів належать миш'як, бор, германій, ртуть, сурма, олово, галогени, сірка і фосфор.

Ще ефективнішим реагентом, ніж суміш сірчаної та азотної кислот, є суміш хлорної і нітратної кислот. Застосовувати цей реагент треба дуже обережно, оскільки гаряча безводна хлорна кислота в присутності органічних сполук є вибухонебезпечною. Вибуху можна уникнути, якщо почати роботу з розчином, в якому хлорна кислота розбавлена достатньою кількістю нітратної кислоти, що забезпечує повне окислення присутньої органічної речовини. По мірі нагрівання розчину нітратна кислота реагує з речовинами, що найлегше окислюються. При продовженні нагрівання вода і нітратна кислота видаляються за рахунок розкладання та випаровування, і розчин поступово стає сильним окислювачем. Якщо концентрація хлорної кислоти стає дуже високою перед тим, як закінчиться окислення, розчин темніє чи чорніє. Якщо це відбулося, треба негайно перестати нагрівати і розбавити суміш водою і нітратною кислотою. Потім нагрівання можна продовжити. Окислення хлорною і нітратною кислотою проходить швидко. Втрати іонів металів при цьому незначні.

Вибір розчинника обумовлюється метою аналізу – визначення матричних елементів чи домішок – і методом аналізу.

При визначенні вмісту матричних елементів вибирають такий склад розчинника, в якому повністю без втрат розчиняються всі компоненти

проби або вдається провести розділення елементів, що визначаються, від інших, що є в пробі.

При виборі кислоти враховуються її фізичні й хімічні властивості, які можуть впливати на хід аналізу і бути джерелом систематичних похибок. Наприклад, для атомно-абсорбційного аналізу важливі такі параметри кислоти як в'язкість, густина, поверхневий натяг розчину.

Найпоширенішими є такі методи мокрого розкриття проби:

➤ *Обробка азотною кислотою* (метод Каріуса) – старовинний метод, що передбачає нагрівання проби до 250 °C з азотною кислотою, яка димить, у запаяній трубці. Іноді нагрівання ведуть в азотній кислоті, що вміщує 5 % нітрату ртуті як каталізатора.

➤ *Обробка сульфатною кислотою* (метод К'ельдаля) – кип'ятіння з концентрованою сульфатною кислотою з каталізатором чи без нього.

➤ *Обробка сумішшю сульфатної й нітратної кислот* (метод Деніже) – розкладання проби проводять при співвідношенні сульфатної й нітратної кислот 1:2,5 при нагріванні в конічній колбі. Для уникнення втрат нітратної кислоти спочатку проводять слабе нагрівання, а потім – при температурі кипіння сульфатної кислоти до обезбарвлення розчину. Після охолодження в колбу добавляють воду і знову нагрівають до початку виділення парів сульфатної кислоти. Повторне нагрівання необхідне для руйнування нітрозилсульфатної кислоти NOHSO_4 , яка утворюється і є сильним окисником. Розкладання часто закінчують добавленням хлорної кислоти і повторним нагріванням до кипіння сульфатної кислоти.

➤ *Окислення пероксидом водню чи перманганатом* – найчастіше використовують для руйнування останніх слідів органічних речовин, які залишилися після обробки сумішшю сульфатної й нітратної кислот, чи однією з кислот-окислювачів (сульфатною, азотною, хлорною та ін.)

➤ *Обробка іншими окисниками* – застосовується рідше. Найчастіше використовують суміш сульфатної та хромової кислот, суміш сульфатної кислоти та пероксиду водню (1:1), суміш йодної та хлорної кислот (озолення вугілля), перхлорат калію в середовищі хлоридної кислоти та ін.

➤ *Обробка відновником*, найчастіше металевим натрієм у рідкому аміаку, абсолютному спирті та інших розчинниках (метод Степанова), замість натрію може використовуватися металевий калій, а також викорис-

товується нагрівання в потоці водню. В результаті такого розкладання проби галогени переходять у галогеніди, а сірка – у сульфід.

При аналізі продукції біотехнології, що є найчастіше водонерозчинними продуктами (дріжджі, білково-вітамінні концентрати, харчові та кормові продукти та ін.), операція мінералізації в більшості випадків є обов'язковою.

5.9. Основні методи інтенсифікації прободготовки

Основними методами інтенсифікації процесів розкриття проб є:

- використання високоагресивних агентів та середовищ;
- використання підвищених температур та тиску;
- дія ультразвуку;
- дія магнітного, електромагнітного та електричного поля (в тому числі надвисокочастотного, ультрафіолетового (УФ) та рентгенівського випромінювання, іскрового та дугового розряду, лазерного випромінювання, плазмової деструкції та ін.);
- дія УФ + фотохімічне окислення;
- дія УФ + окислювач;
- електрохімічне окислення.

5.9.1. Інтенсифікація мокрої мінералізації

Інтенсифікацію мокрої мінералізації проводять різними способами, нижче наводяться найвідоміші з них.

Використання автоклавів у процесі мокрої мінералізації має такі **переваги**:

- 1) зменшує втрати компонентів, що визначаються;
- 2) збільшує ефективність деструкції органічних речовин;
- 3) зменшує кількість реагентів.

Все це приводить до підвищення швидкості мінералізації в 2–3 рази. Однак, використання автоклавів має свої **недоліки**:

- 1) використання високого тиску одночасно з виділенням великих об'ємів CO₂ та NO₂ внаслідок руйнування органічної матриці;
- 2) неможливість розкладання жирів і масел через небезпечність вибуху внаслідок утворення нітрогліцерину.

Для підвищення безпеки автоклавного методу використовують:

- запобіжні клапани;
- багатокамерні автоклави;
- проведення процесу в кілька стадій;
- варіювання наважки, температури та кількості окислювача.

Мікрохвильове опромінення (МХ) в закритих системах дозволяє підвищити швидкість розкладання проби в 15–30 разів. Тут діють три фактори: температура, тиск і мікрохвильове опромінення.

Якщо порівняти методи *сухої мінералізації*, *мокрої мінералізації* сумішню кислот та *мікрохвильове опромінення* в закритих системах, то останній метод дає найточніші результати аналізу. Розроблена методика мікрохвильової деструкції харчових продуктів (пшениця, капуста, молочні суміші, сухе молоко) з наступним визначенням 24 елементів у мікро- і макроконцентраціях методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної спектроскопії. Тривалість розкриття проби не перевищує 25 хв.

Є дані, що мікрохвильове опромінення в закритих системах підвищує ступінь видалення нікелю із жиру з 90 до 95 % в порівнянні зі стандартною кислотною мінералізацією.

Одним із найефективніших для мінералізації більшості біопродукції є **метод ультразвукового опромінення (УЗ)**. Він дозволяє в 4–20 разів підвищити швидкість мокрої мінералізації м'яса та хлібопродуктів, у той час як мікрохвильове опромінювання у відкритих системах прискорює цей процес лише в 3–8 разів. Це пояснюється вищими енергетичними можливостями УЗ в порівнянні з МХ опромінюванням, але бувають і винятки. Наприклад, тривалість розкладення вуглеводнів у МХ печах з автоклавами в 30 разів менша, ніж у випадку озолення, а УЗ дозволяє скоротити цей процес тільки в 20 разів.

У літературі є такі дані про інтенсифікацію мокрої мінералізації УЗ опроміненням:

- мінералізація кукурудзи, м'ясо-кісткового борошна, комбікормів, висівок пшеничних прискорюється в 4–8 разів;
- мінералізація молокопродуктів скорочується в 20–40 разів при дії не менше 3 хв УЗ частотою 18–44 кГц та інтенсивністю більше 8 Вт/см²;

▪ для рослин і ґрунтів мінералізація скорочується в 15–40 разів у порівнянні з сухим і мокрим озоленням, а також підвищується ступінь видалення Pb, Cu, Cd з 90 до 98 %.

Плазмова деструкція. Дані про використання низькотемпературної аміачної плазми для розкладання органічних речовин з подальшим визначенням галогенів свідчать, що тривалість мінералізації 8–15 хв.

Метод деструкції в кисневій плазмі, яка створюється в мікрохвильовому полі дає можливість мінералізації приблизно за 20 хв.

5.9.2. Інтенсифікація сухої мінералізації

Суха мінералізація протікає в *дві стадії*:

1. Суха перегонка органічних речовин, в кінці якої проба повністю обвуглюється;

2. Окислення всього вуглецю до CO₂ і як результат – отримання золи.

Чинна НД рекомендує інтенсифікацію сухої мінералізації ПЧ випромінюванням, що скорочує тривалість мінералізації на 10–20 %.

Описано застосування лазерної установки для прискорення сухого озолення проб комбикормів з 30 год до 12 хв, при цьому значно скорочуються втрати визначуваних компонентів, але через складність апаратурного оформлення метод поки що не використовується.

Для прискорення другої стадії мінералізації рослин на 30–40 % запропоновано обробку парами окислювачів. Обробку проб окислювачами на першій стадії проводити не можна, бо це приводить до бурного окислення органічних речовин і в зв'язку з цим до втрат компонентів, що визначаються.

5.9.3. Інтенсифікація концентрування

Концентрування – це операція, яка найрідше інтенсифікується.

Є роботи, в яких пропонуються такі методи інтенсифікації концентрування:

- мікрохвильове випромінювання для інтенсифікації сорбції паладію і родію на сорбентах поліоргс, що скорочує, порівняно з перемішуванням, час сорбційної рівноваги з 2 год до 5–12 хв;

- електрокоагуляційне концентрування мікроелементів перемінним асиметричним струмом дає можливість підвищити ступінь співосадження;

- застосування ультразвуку при співосаженні свинцю, міді, кадмію та цинку із розчинів хлориду натрію дає можливість підвищити точність та експресність аналізу.

Контрольні запитання

1. Що таке розкриття проби, які існують вимоги до цієї процедури?
2. Як проводиться пробопідготовка водорозчинної продукції?
3. Як проводиться суха мінералізація проби?
4. Як проводиться розкриття проби методом спалювання в трубці?
5. Визначення вуглецю, водню, азоту в органічних речовинах. Метод Дюма.
6. Як проводиться розкриття проби методом спалювання киснем у закритих посудинах?
7. Як проводиться розкриття проби методом сплавлення з пероксидом натрію?
8. Як проводиться розкриття проби методом деструкції з металевими натрієм і калієм?
9. Як проводиться розкриття проби методом мокрої мінералізації?
10. Основні методи інтенсифікації пробопідготовки.
11. Як проводиться інтенсифікація мокрої мінералізації?
12. Як проводиться інтенсифікація сухої мінералізації?
13. Як проводиться інтенсифікація концентрування?

6. ВИПРОБУВАННЯ НА ЧИСТОТУ ТА ДОМІШКИ

6.1. Випробування, що регламентовані Державною фармакопеею України

Державною фармакопеею України регламентуються вимоги до продукції та методів випробувань її якості в тому випадку, коли ця продукція є лікарським засобом (ЛЗ) чи використовується для виробництва ЛЗ. У цьому випадку контролюються такі основні показники:

- *контроль на стерильність* біологічно активних рідин – вітамінів, поживних сумішей для тяжких чи післяопераційних хворих;
- *контроль на активність* препарату;
- *контроль на можливу алергенну дію*;
- *контроль на хронічну, при тривалому вживанні, токсичність*;
- *випробування на ідентифікацію* (для всієї продукції, не тільки ЛЗ) призначене для підтвердження наявності аналізованої речовини у зразку. Це досягається шляхом порівняння визначених властивостей (спектральних характеристик, хроматографічної поведінки, хімічної реакційної здатності та інших) випробуваного та стандартного зразків;
- *випробування на чистоту і вміст домішок* може бути як кількісним, так і граничним (випробування на граничний вміст) і призначене для характеристики чистоти продукту. Ці випробування можуть проводитися інструментальними та неінструментальними методами;
- *кількісне випробування* для визначення основної (діючої) речовини та інших компонентів у субстанціях та готових ЛЗ чи інших продуктах.

6.2. Неінструментальні випробування на чистоту і граничний вміст домішок

Неінструментальні випробування на чистоту і граничний вміст домішок – це візуальні методи аналізу (візуально від латинського *visualis* – зоровий). Очі є аналізатором, що збуджується хвилями світлових променів в зоні спектра від 380 до 760 нм. Найменше людина втомлюється, якщо предмет знаходиться на відстані 25 см від очей.

Неінструментальні випробування на чистоту і граничний вміст домішок включають показники: зовнішній вигляд та кислотність і лужність.

Зовнішній вигляд характеризується двома показниками:

- 1) прозорість і ступінь каламутності;
- 2) ступінь забарвлення рідини.

При визначенні зовнішнього вигляду візуально оцінюється загальна чистота продукту шляхом порівняння забарвлення або опалесценції випробуваного розчину і серії еталонів.

Для *визначення прозорості і ступеня каламутності* в безбарвних пробірках із нейтрального скла з плоским дном діаметром 15–25 мм порівнюють 40 мм шар випробуваної рідини з таким же шаром рідини еталона. Рідина вважається прозорою, якщо вона витримує порівняння з водою чи з розчинником, що використовується для приготування випробуваної рідини, або її каламутність не перевищує каламутності еталона 1 (гідразин сульфат + гексаметилентетрамін).

Визначення ступеня каламутності проводять в компараторі (рис. 7).

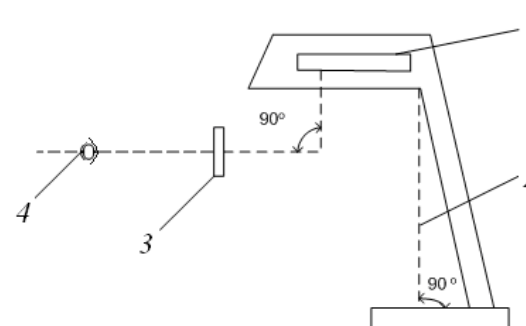


Рисунок 7 – Схема приладу для визначення ступеню каламутності рідин:
1 – джерело світла; 2 – екран; 3 – зона контролю; 4 – око

Частину рідини, що випробовується, фільтрують через паперовий фільтр. У компаратор поміщають поруч пробірки з фільтрованою та нефільтрованою рідиною. Позаду пробірки з нефільтрованою рідиною ставлять пробірки з розчинником. Позаду пробірки з фільтрованою рідиною ставлять послідовно пробірки з відповідними еталонами каламутності до підбирання еталону з каламутністю такою ж, як і в нефільтрованій рідині.

Пробірки переглядають при підсвічуванні електричною лампою 40 Вт.

Визначення ступеня забарвлення (кольоровості) проводиться методом колориметрії – візуально порівнюють інтенсивність забарвлення розчинів різних концентрацій за допомогою нескладних приладів: колориметричних пробірок, циліндрів, колориметрів і фотометрів. У колориметрії не вимагається дотримання основного закону світлопоглинання (Бугера–Ламберта–Бера).

Найпоширенішими є такі методи колориметрії:

❖ *Метод порівняння:* кольорову пробу і стандарт розбавляють в посудинах однакового діаметра до співпадання кольорів;

❖ *Колориметричне титрування:* урівнюють кольори випробуваного забарвленого розчину з розчином, що вміщує всі речовини, окрім аналізованої, додаючи розчин цієї речовини відомої концентрації;

❖ *Метод стандартних серій:* готують набір стандартів з різною концентрацією речовини і підбирають співпадання кольорів проби та одного із стандартів.

Для прикладу коротко розглянемо визначення ступеня забарвлення рідин в одному із кольорових рядів, а саме: коричневий-жовтий-червоний. Визначення ступеня забарвлення рідин в ряду коричневий-жовтий-червоний проводять шляхом порівняння з відповідними еталонами: жовтий – FeCl_3 , червоний – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, блакитний – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Змішуючи розчини цих речовин в різних об'ємах, отримують розчини еталонів, що позначаються літерами: *B* (*Brown* – коричневий), *Y* (*Yellow* – жовтий), *G* (*Green* – зелений) та *R* (*Red* – червоний).

- Із розчинів *B* готують дев'ять еталонів шкали $B:B_1-B_9$;
- Із розчинів *B* та *Y* готують сім еталонів шкали $BY:BY_1-BY_7$;
- Із розчинів *Y* готують сім еталонів шкали $Y:Y_1-Y_7$;
- Із розчинів *G* та *Y* готують сім еталонів шкали $GY:GY_1-GY_7$;
- Із розчинів *R* готують сім еталонів шкали $R:R_1-R_7$;

Таким чином, тільки в одному кольоровому ряду коричневий-жовтий-червоний є 37 еталонних розчинів кольору. Існують також і інші кольорові ряди, що побудовані аналогічно, з використанням інших кольорових речовин.

Кислотність та лужність – одна із характеристик чистоти зразків, що використовується для контролю протолітичних домішок, але це випробування не є специфічним. Кислотність і лужність визначаються візуально за допомогою індикаторів, методом прямої потенціометрії (рН-метрії) або простим титруванням.

Візуальний метод визначення кислотності та лужності найпростіший: до 10 мл випробуваного розчину додають 0,1 мл розчину індикатора і спостерігають забарвлення рідини в пробірці із безбарвного скла. За кольором рідини визначають рН розчину в інтервалі від 0,1 до 14 одиниць рН.

Таблиця 6 – Інтервали рН і зміни кольору індикаторів

Назва індикатора	Інтервал переходу кольору	Зміна кольору
Метилловий фіолетовий	0,1–1,5	Жовтий – зелений
Малахітовий зелений	0,1–2,0	Жовтий – зеленувато-блакитний
Крезоловий червоний	0,2–1, 8	Червоний – жовтий
Крезоловий пурпуровий	1,8–2,8	Рожево-червоний – жовтий
Тимоловий синій	1,2–2,8	Червоний – жовтий
Метилловий фіолетовий	1,3–3,2	Зелений – фіолетовий
Диметилловий жовтий	3,0–4,0	Червоний – жовтий
Метилловий оранжевий	3,0–4,4	Червоний – жовтий
Бромфеноловий синій	3,0–,6	Жовтий – синій
Конго червоний	3,0–5,2	Синьо-фіолетовий – червоний
Бромкрезоловий синій	3,8–5,4	Жовтий – синій
Алізариновий червоний С	4,6–6,0	Жовтий – пурпурово-червоний
Метилловий червоний	4,2–6,2	Червоний – жовтий
Лакмоїд	4,4–6,2	Червоний – синій
Бромкрезоловий пурпуровий	5,2–6,3	Жовтий – пурпуровий
Бромтимоловий синій	6,0–7,6	Жовтий – синій
Нейтральний червоний	6,8–8,0	Червоний – жовтий
Феноловий червоний	6,8–8,4	Жовтий – червоний
Крезоловий червоний	7,2–8,8	Жовтий – пурпурово-червоний
а-Нафтолфталейн	7,4–8,6	Жовтувато-рожевий – зеленувато-синій
Крезоловий пурпуровий	7,4–9,0	Жовтий – фіолетовий
Тимоловий синій	8,0–9,6	Жовтий – синій
Тимолфталейн	9,4–10,6	Безбарвний – синій
Алізариновий жовтий Р	10,0–2,0	Світло-жовтий – червоно-оранжевий
Малахітовий зелений	11,4–13,0	Зеленувато-блакитний – безбарвний
Індигокармін	11,6–14,0	Синій – жовтий

6.3. Розчинність та розчинники

Державна фармакопея України визначає розчинність рядом термінів, що характеризують спроможність речовини до розчинення (табл. 7).

Таблиця 7 – Терміни, що характеризують розчинність речовини

Термін	Приблизний об'єм розчинника (мл), необхідний для розчинення 1 г речовини
Дуже легкорозчинний	До 1
Легкорозчинний	Більше 1 до 10
Розчинний	Більше 10 до 30
Помірно розчинний	Більше 30 до 100
Мало розчинний	Більше 100 до 1000
Дуже малорозчинний	Більше 1000 до 10000
Практично нерозчинний	Більше 10000
Частково розчинний	Термін використовується для характеристики сумішей, які містять розчинні та нерозчинні компоненти
Змішується з	Термін використовується для характеристики рідин, що змішуються із зазначеним розчинником у будь-яких співвідношеннях

Найчастіше при випробуваннях якості продукції використовуються як розчинники вода дистильована (в ДФУ використовується також термін «очищена») та етанол різної концентрації: абсолютний, 96 %-й та ін.

Способи вираження концентрації розчинів, що рекомендовані ДФУ:

- масовий відсоток (м/м) – число грамів компонента в 100 г продукту;
- об'ємний відсоток (об/об) – число мілілітрів компонента в 100 мл продукту;
- *ppm* – частин на мільйон – передбачає масове співвідношення.

Визначення розчинності проводиться так: наважку субстанції вносять у відміряну кількість речовини і безупинно струшують протягом 10 хв при (20 ± 2) °С. Попередньо зразок може бути розтертий. Для повільно розчинних зразків, які потребують для свого розчинення більше 10 хв, допускається також нагрівання на водяній бані до 30 °С; спостереження роблять після охолодження розчину до (20 ± 2) °С і енергійного струшування протягом 1–2 хв.

Якщо випробовується розчинність у жирних оліях, то мається на увазі будь-яка олія, що належить до класу жирних олій.

6.4. Метод фазової розчинності

Метод фазової розчинності – це метод кількісного визначення чистоти речовини шляхом вимірювання величини розчинності в умовах рівноваги при постійних значеннях температури та тиску.

Для визначення фазової розчинності в однакові ємкості до однакової кількості розчинника додають зростаючі кількості зразка. Ці системи приводять у стан рівноваги тривалим струшуванням при постійній температурі. Потім визначають вміст речовини в розчині для кожної системи і будують графічну залежність складу розчину від складу системи (розчин + зразок) (рис. 8).

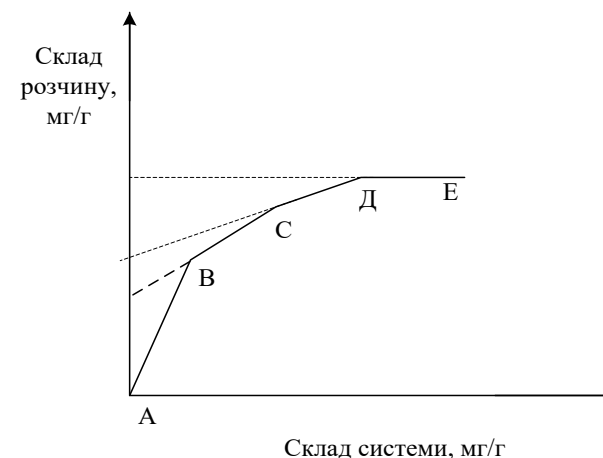


Рисунок 8 – Крива фазової розчинності

При даній температурі у визначеному об'ємі розчинника розчиняється визначена кількість чистої речовини і ненасиченої відносно інших речовин, навіть якщо вони близькі за хімічним складом та фізичними властивостями.

Рівні величини розчинності в кожній системі показують, що домішок немає. Винятком є той випадок, коли відсоток речовини, що досліджується, співпадає з відношенням величин розчинності відповідних компонентів.

Цей метод можна застосовувати до всіх видів сполук, які утворюють стійкі істинні розчини.

Масу речовини підбирають так, щоб у першій ампулі було трохи менше речовини, ніж буде розчинитися у вибраному об'ємі розчинника (5 мл), а в другій і подальших – більше, ніж величина розчинності.

Час, необхідний для досягнення рівноваги залежить від властивостей речовини та розчинника, методу перемішування і температури. Найшвидше устанавлюється рівновага при застосуванні вібрації (2–7 діб).

Після досягнення рівноваги із ампул відбирають по 2 мл розчину, вносять його у зважений бюкс (m_1) і зважують бюкс з розчином (m_2) для отримання маси розчину (m). Випаровують розчинник у вакуумі, поступово збільшуючи температуру до 50–80 °С, і висушують до постійної маси (m_3).

Склад розчину в міліграмах речовини на грам розчинника (C , мг/г) обчислюється за формулою

$$C = 1000 (m_3 - m_1) / (m_2 - m_3). \quad (26)$$

Відсоток домішок в речовині розраховують за формулою

$$W = 100 - 100S, \quad (27)$$

де S – нахилом прямої ВС, який розраховується як відношення різниці складу розчинів до різниці складу системи.

$$S = (Y_2 - Y_1) / (X_2 - X_1), \quad (28)$$

де Y_2, Y_1 – склад розчинів; X_2, X_1 – склад систем відповідних точок на прямій ВС.

Значення розчинності основного компонента (мг/г) отримують продовженням лінії ВС до осі ординат, це величина постійна для даної речовини.

В ідеальних умовах (відсутні тверді розчини, досягнуто стан рівноваги) число домішок відповідає числу зломів кривої розчинності вище точки насичення (В). Значення розчинності відповідних компонентів-домішок можуть бути отримані продовженням відповідних ліній розчинності до перетину з віссю ординат і відніманням із загальної величини розчинності відповідних величин розчинності компонентів.

Між точками Д і Е розчин насичений усіма компонентами речовини і його склад залишається сталим.

Цей метод використовують для оцінки якості серійних субстанцій тетрациклінів, цефалоспоринів, пеніцилінів, а також стандартних зразків та інших речовин.

Контрольні запитання

1. Випробування продукції фармацевтичної біотехнології, регламентовані Державною фармакопеею України.
2. Які показники включають неінструментальні випробування на чистоту і граничний вміст домішок?
3. Як визначається прозорість та ступінь каламутності?
4. Як проводиться визначення кольоровості?
5. Як проводиться визначення розчинності та які є найпоширеніші розчинники для продукції біотехнології?
6. Для чого використовується метод фазової розчинності? Як він виконується?

7. ЗАГАЛЬНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ

7.1. Втрата маси при висушуванні

Втрата маси при висушуванні – показник, який дає інформацію про наявність у продукті та кількісний вміст вологи і летких речовин. Цей показник для кожного виду і сорту продукції коливається в незначних межах і може використовуватися з метою ідентифікації та виявлення фальсифікації продукту.

Якщо продукт практично не містить летких сполук, то цей показник називається «вміст вологи» чи «вологість». Для визначення вологості продукту існує ряд інших методів, про що буде сказано далі.

Висушування наважки продукту ведуть найчастіше в сушильній шафі (арбітражний метод) при температурі 100–105 °С до постійної маси. Постійною масою вважається така маса, коли результати двох послідовних зважувань відрізняються не більше, ніж на 0,5 мг. Наступне зважування найчастіше проводять через кожні 30 хв висушування. Інтервал часу між

двома зважуваннями може бути й іншим, він визначається властивостями висушеного матеріалу.

Для деяких біологічних і харчових продуктів, що мають пастоподібну консистенцію, наважку продукту перед висушуванням перемішують з очищеним та висушеним порошком пемзи чи кварцовим піском для полегшення теплообміну.

Окрім висушування в сушильній шафі, застосовуються ще такі методи висушування:

1) *в ексикаторі*: висушування проводять над фосфором (V) оксидом P_2O_5 за атмосферного тиску і кімнатної температури;

2) *у вакуумі*: над P_2O_5 при тиску від 1,5 до 2,5 кПа і кімнатній температурі;

3) *у вакуумі в межах зазначеного температурного інтервалу*: над P_2O_5 при тиску від 1,5 до 2,5 кПа і зазначеній температурі;

4) *у межах зазначеного температурного інтервалу*: висушування в сушильній шафі при вказаній температурі;

5) *під високим вакуумом*: над P_2O_5 при тиску не більше 0,1 кПа і вказаній температурі.

У нормативній документації для деяких видів продукції (наприклад, масло вершкове) передбачений експрес-метод висушування проби на електричній плитці з використанням годинникового скла як індикатора на повне видалення вологи, однак на практиці це скло часто замінюють дзеркалом.

7.2. Загальна зола. Повітряно-сухі та абсолютно сухі речовини

Загальна зола – показник, що характеризує наявність у продукті мінеральних речовин і використовується для кількісного визначення загального вмісту мінеральних речовин.

Загальна зола визначається шляхом прожарювання у фарфоровому, кварцовому чи платиновому тиглі обвугленої проби при температурі (600 ± 25) °С до постійної маси. При цьому із проби видаляється як вода, так і всі органічні речовини. Тому, визначивши цей показник, отримують інформацію про кількісний вміст органічних та неорганічних речовин у продукті.

Речовини при звичайному зберіганні знаходяться у повітряно-сухому стані. Вміст води в продукті, як уже згадувалося, залежить від вологості повітря, а тому масова частка будь-якого компонента буде різною при різній вологості продукту. Вміст будь-якого компонента не буде залежати від вологості продукту, якщо розрахунки проводити на *абсолютно суху речовину* (АСР).

Для того щоб провести розрахунок вмісту компонента в перерахунок на АСР, одночасно з основним аналізом визначають вологість продукту, значення якої потім враховують при обчисленні масової частки компонента.

7.3. Температурні межі перегонки

Температурні межі перегонки – це інтервал температур для тиску 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), в межах якого переганяється рідина чи певна її фракція. Цей показник дає можливість установити, скільки фракцій є в розчині, та приблизно визначити вміст кожної фракції.

Початковою температурою кипіння вважають температуру, при якій в приймач перегналися перші 5 крапель рідини. *Кінцевою температурою кипіння* вважають температуру, при якій в приймач перейшло 95 % рідини. Установлюють нагрівання, що забезпечує перегонку від 3 до 4 мл/хв., і вимірюють об'єм кожної фракції.

Температурні межі перегонки, що спостерігаються, переводять до нормального тиску 101,3 кПа (t_1) за формулою

$$t_1 = t_2 + k(101,3 - b), \quad (29)$$

де t_2 – температура спостереження; 101,3 кПа – нормальний барометричний тиск; b – барометричний тиск під час досліду; k – коефіцієнт для приведення до нормального тиску. Значення коефіцієнта k залежить від температури кипіння рідини, що переганяється (табл. 8).

Таблиця 8 – Значення коефіцієнта k при різних температурах

Температура перегонки, °С	k
До 100	0,30
100–140	0,34
141–190	0,38
191–240	0,41
Вище 240	0,45

7.4. Визначення вмісту спирту в багатокомпонентних сумішах

Вміст спирту у водно-спиртових багатокомпонентних сумішах найчастіше визначають такими методами: хроматографічним, за густиною відгону та за температурою кипіння.

Найсучаснішим є *хроматографічний* метод, оснований на розділенні компонентів суміші при проходженні її через шар сорбенту і детектуванні розділених компонентів. Найчастіше використовується метод газової хроматографії. Об'єм проби до 10 мкл, тривалість аналізу – кілька хвилин.

Оскільки не всі лабораторії мають хроматографи і не для всіх продуктів розроблені методики хроматографічного аналізу, то ще використовуються і два інші методи, що не потребують складного обладнання та можуть бути виконані в кожній лабораторії.

При визначенні вмісту спирту за *густиною відгону* останню визначають пікнометром чи ареометром, а вміст спирту знаходять за алкоголеметричною таблицею.

Якщо у випробуваній рідині є леткі речовини – ефір, ефірні олії, хлороформ, камфора, леткі кислоти чи основи, йод та інші подібні речовини, то пробу попередньо оброблюють для їх видалення чи нейтралізації.

Ефір, ефірні олії, хлороформ та камфору екстрагують із проби петролейним ефіром у присутності насиченого розчину хлориду натрію.

Леткі кислоти нейтралізують розчином лугу, леткі основи – розчинами фосфатної чи сульфатної кислоти.

Рідини, що вміщують йод, перед відгонкою оброблюють цинковим пилом або розрахованою кількістю тіосульфату натрію до обезбарвлення. Леткі сульфідні сполуки зв'язують, прибавляючи розчин їдкового натру.

Для кількісного визначення спирту в спиртових настоянках чи інших водно-спиртових розчинах за *температурою кипіння* використовують простий прилад, що складається із колби для кип'ятіння, трубки з боковим відростком, в яку зверху вставляється термометр, а до бокового відростка приєднується холодильник, що забезпечує конденсацію парів та повернення їх в колбу для кипіння. Приблизно через 5 хв після закипання, коли температура стає постійною чи її відхилення не перевищує $\pm 0,1$ °С, знімають показання термометра. Отриманий результат приводять до нормального тиску. Якщо показання барометра відрізняються від 1011 гПа (760 мм рт. ст.), то вносять поправку на різницю 0,04 °С на 1,3 гПа (1 мм рт. ст.).

Вміст спирту визначають за допомогою таблиці залежності температури кипіння від вмісту спирту в розчині.

7.5. Визначення вмісту сухих речовин

Концентрацію сухих речовин у розчині можна визначити не тільки висушуванням до постійної маси, але й набагато швидше, використовуючи один із фізичних параметрів цього розчину: густина (ареометричний метод), коефіцієнт заломлення (рефрактометрія), дифракцію паралельних променів (інтерферометрія), поворот площини поляризації (поляриметрія) або світлопоглинання чи світлопропускання розчину (спектрофотометрія). Коротко розглянемо ці методи (детальніше дивись розділ «Оцінка якості за фізичними показниками»).

Ареометричний метод. Цим методом визначають концентрацію сухих речовин екстрактів, сиропів, культуральних рідин, розсолів, використовуючи ареометр для вимірювання густини. Досліджуваний розчин, температура якого доведена до 20 °С, наливають в скляний циліндр, поставлений на точно горизонтальну поверхню. Показання ареометра знімають із незануреної частини приладу, яка виступає над поверхнею розчину. При підрахунку показника око спостерігача повинно бути точно на рівні меніска. Правильний результат буде тільки в тому випадку, якщо вимірювання проводять точно при 20 °С. При відхиленні від цієї температури треба вводити відповідну поправку.

Для деяких розчинів складено таблиці залежності густини від концентрації, які можна використовувати для аналізу, або можна користуватися методом градуувального графіка.

Рефрактометричний метод оснований на заломленні світлового променя при попаданні його із повітря в розчин. Для невеликих концентрацій спостерігається пряма пропорційна залежність показника заломлення від концентрації. Концентрацію розчинів за показником заломлення визначають спеціальними приладами – рефрактометрами різних марок. Іноді шкала рефрактометра має два ряди поділок: зліва нанесені значення показника заломлення, справа – відсоток сухих речовин.

Якщо розчин вміщує декілька різних речовин, то рефрактометр покаже їх сумарний показник заломлення, а значить, і загальну концентрацію сухих речовин.

Для деяких розчинів складено таблиці залежності показника заломлення від концентрації, які можна використовувати для аналізу, або можна користуватися методом градуувального графіка.

Інтерферометричний метод оснований на порівнянні показників заломлення двох різних прозорих середовищ, наприклад розчину і чистого розчинника. При проходженні світла через різні середовища між променями утворюється оптична різниця ходу, яка приводить до зміщення інтерференційної картини. Величина цього зміщення, що пропорційна концентрації розчину, вимірюється приладами – інтерферометрами. Визначення концентрації розчинів цим методом найчастіше проводять за допомогою градуувального графіка.

Поляриметричний метод дозволяє визначити концентрацію оптично активних речовин у розчині. До оптично активних органічних речовин відносяться глюкоза, сахароза, фруктоза, крохмаль, амінокислоти та ін. Ці речовини мають властивість відхиляти площину поляризації поляризованого променя, що проходить через них, на якийсь кут. Кут повороту площини поляризації пропорційний концентрації розчиненої речовини. Він вимірюється оптичними приладами – поляриметрами.

Спектрофотометричний метод оснований на вимірюванні при визначеній довжині хвилі (в інтервалі 220–1100 нм) пропорційних концентрації величин світлопропускання або оптичної густини розчину відносно

еталона (найчастіше розчинника), світлопропускання якого приймається за 100 %, а оптична густина дорівнює нулю.

Контрольні запитання

1. Яку інформацію несе показник „втрата маси при висушуванні”? Як цей показник визначається?
2. Яку інформацію несе показник „загальна зола”? Як цей показник визначається?
3. Що таке „повітряно-сухі” та „абсолютно сухі речовини” (АСР)? Для чого результати аналізу необхідно перераховувати на АСР?
4. Яку інформацію несе показник „температурні межі перегонки”? Як цей показник визначається?
5. Як можна визначити вміст спирту в багатокомпонентних сумішах?
6. Як можна визначити вміст сухих речовин у продукції різної консис-тенції?

8. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДИ

8.1. Стехіометрична та нестехіометрична вода та методи її визначення

Вода в пробі може знаходитися у вигляді вологи, що поглинається із навколишнього середовища, та у вигляді хімічно зв'язаного компонента.

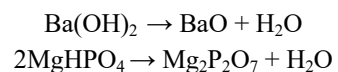
Вміст вологи, а також хімічно зв'язаної води дуже залежить від стану навколишнього середовища та способу зберігання продукту, а саме від вологості та температури повітря і ступеня подрібнення твердої речовини. Багато речовин при подрібненні можуть поглинати або втрачати воду.

Форма існування води в твердих речовинах: *стехіометрична* та *нестехіометрична*.

Стехіометрична вода є характеристикою речовини. Вона входить до складу молекули чи в кристалізаційну структуру даної речовини і поділяється на:

- 1) *кристалізаційну*, наприклад $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

2) *конституційну*, тобто ту воду, що виділяється із речовини при нагріванні чи інших операціях, наприклад:



Нестехіометрична вода не є характеристикою речовини. Вона поділяється на сорбційну та оклюдовану.

Сорбційна (адсорбційна) вода утримується речовиною за рахунок різних фізичних сил притягання, і її кількість залежить від стану атмосфери. Сорбційна вода може утримуватися на поверхні твердих часточок продукту або в щілинах чи капілярах повітряно-сухих речовин (наприклад: силікагель, тваринне та рослинне вугілля). Ця волога є у всіх речовинах. Сорбційної води в повітряно-сухій речовині може бути до 20 %, а іноді і більше. Вміст сорбційної води залежить від адсорбційних властивостей речовини, тонкості помелу (ступеня подрібнення) та вологості повітря.

Оклюдована вода – це вода, що розташована в мікроскопічних порожнинах кристала. Зустрічається в мінералах, гірських породах, а також у гравіметричних осадках.

Найпоширенішими є такі **методи визначення вмісту води**: *гравіметричний* (прямий та непрямий); *дистиляційний*; *хроматографічний*; *метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ)*; *титриметричний*.

8.1.1. Гравіметричне визначення вмісту води

Гравіметричне визначення вмісту води полягає в тому, що пробу аналізованої речовини висушують при нагріванні до постійної маси і за зменшенням маси (непрямий метод), або за масою виділеної води (прямий метод) визначають її вміст.

Температура нагрівання залежить від властивостей речовини. Найвищої температури потребують неорганічні сполуки, наприклад H_2SiO_3 та Al_2O_3 виділяють воду тільки при температурі, не нижчій $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Органічні речовини при нагріванні розкладаються, тому результати визначення води можуть бути завищеними і гравіметричні методи є для таких речовин приблизними.

Непрямий метод полягає в тому, що наважку продукту зважують до і після висушування її до постійної маси. За втратою маси визначають вміст води.

Прямий метод полягає в тому, що масу води знаходять за привіском поглинальних трубок, що заповнені підібраним поглиначем. Наважку речовини в кварцовому човнику поміщають в кварцову трубку і через неї пропускають висушений газ, нагріваючи трубку (рис. 8).

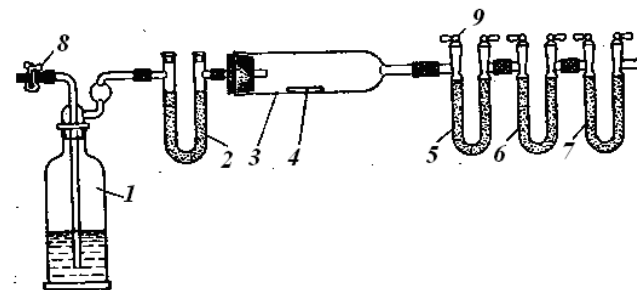


Рисунок 8 – Установка для прямого визначення води:

1 – промивна склянка з H_2SO_4 ; 2 – трубка з CaCl_2 ; 3 – кварцова або фарфорова трубка; 4 – човник з пробєю; 5–7 – трубки з CaCl_2 ; 8 – затиск; 9 – кран

Цей метод точніший ніж непрямий, але треба не допускати згоряння органічних речовин.

8.1.2. Визначення вмісту води методом відгону

Метод відгону або дистиляційний метод застосовується для зразків продукції харчової, кормової чи фармацевтичної біотехнології, що вміщують біомасу.

Пробу розчиняють чи суспендують в органічному розчинникові, який не змішується з водою і має вищу температуру кипіння, ніж вода (найчастіше толуол чи ксилол). Колбу з пробєю нагрівають, вода випаровується із зразка і конденсується у вимірвальній трубці, де вимірюють її об'єм (рис. 9).

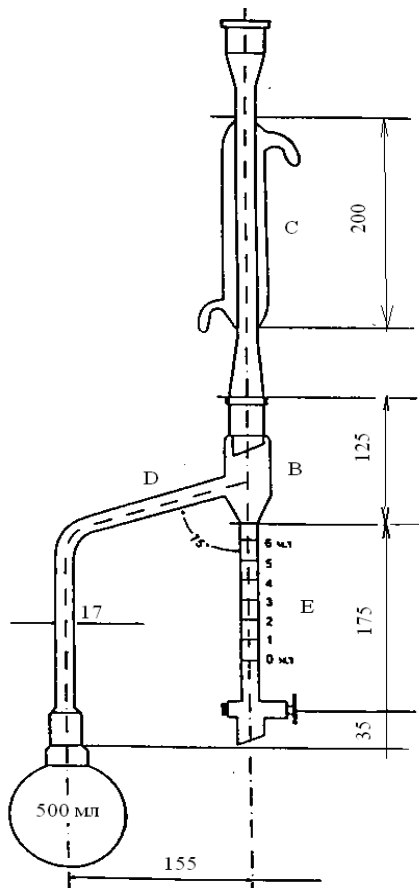


Рисунок 9 – Прилад для визначення води методом відгону
(розміри визначення у міліметрах)

Спочатку в колбу для перегонки наливають 200 мл толуолу і 2 мл води, відганяють воду і записують її об'єм, а потім сюди ж поміщають пробу продукту, що вміщує близько 2–3 мл води, і проводять відгонку, доки не відгониться вся вода, а потім ще 5 хв. Після повного розділу фаз води і толуолу у вимірвальній трубці, записують об'єм води та обчислюють її вміст.

8.1.3. Хроматографічне визначення вмісту води

Хроматографічне визначення вмісту води – найсучасніший метод, що дає можливість швидко визначити від 10^{-4} до 1 % і більше з відносною похибкою, що не перевищує 6 %. Найчастіше застосовується газова хроматографія та методи абсолютного градування, внутрішньої нормалізації та внутрішнього стандарту (цей метод детально розглядається при вивченні дисципліни „Інструментальні методи аналізу”).

8.1.4. Визначення вмісту води методом ІЧ-спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС) – це метод абсорбційної спектроскопії, заснований на властивості речовини поглинати кванти світла (ЕМВ) визначеної довжини хвилі ($\lambda = 760\text{--}5000$ нм) в ІЧ-області.

Зміна енергії молекули при поглинанні (випромінюванні) визначається формулою

$$E_1 - E_0 = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}, \quad (30)$$

де E_1, E_0 – енергія молекули у верхньому та нижньому (основному) стані відповідно; ν – частота; c – швидкість розповсюдження ЕМВ у вакуумі; λ – довжина хвилі, тобто шлях, пройдений хвилею за час повного періоду коливань; $\bar{\nu}$ – хвильове число, що визначається числом довжин хвиль, що укладаються на відрізок одиничної довжини ($1/\lambda, \text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}$).

Якщо молекула поглинає світло з енергією $E < 80$ кДж/моль, то цієї енергії вистачає лише на зміну коливань атомів (але не на електронний перехід) і молекула переходить із одного коливального стану в інший. Ці коливання атомів можуть супроводжуватися зміною довжини зв'язків або кута між зв'язками і називаються валентними та деформаційними. Для молекули води можна записати три основних типи коливань:



Рухом атома кисню можна знехтувати, оскільки він розташований поблизу центру ваги молекули води. Для того щоб коливання з'являлось в ІЧ-області, необхідна будь-яка зміна величини чи напрямку дипольного моменту (при коливанні впродовж чи перпендикулярно осі симетрії).

Енергія валентних коливань значно більша, ніж деформаційних, і смуги поглинання валентних коливань розташовані в області коротших хвиль. Коливальні переходи обов'язково супроводжуються обертальними, тому коливальна спектральна лінія перетворюється в смугу, що складається із багатьох ліній, а ІЧ-спектр є набором смуг поглинання.

Із усіх коливальних переходів найвірогіднішим є перехід на найближчий коливальний підрівень – йому відповідає спектральна лінія, що називається *основною*. Менш вірогідним переходам на вищі коливальні підрівні відповідають спектральні лінії, що називаються *обертонами*. Їх інтенсивність набагато менша. На рис. 10 показані коливальні стани молекули води.

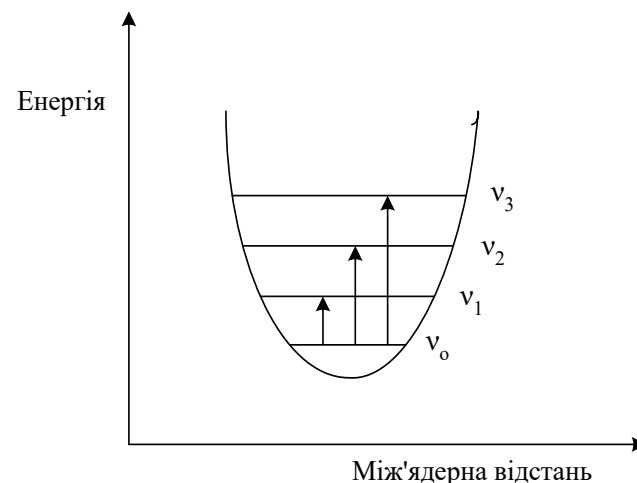


Рисунок 10 – Коливальні стани молекули води

Більшість молекул при кімнатній температурі знаходяться на коливальному рівні v_0 , більша частина переходів $v_0 - v_1$.

Симетричні коливання молекули води мають позначення v_1 для частоти $3651,7 \text{ см}^{-1}$ та v_2 для наступної – $1595,0 \text{ см}^{-1}$, антисиметричні для $v_3 = 3755,8 \text{ см}^{-1}$.

Симетричне валентне коливання не приводить до зміни дипольного моменту і тому не проявляється в ІЧ-області. Значить, розтягнення гомоядерної молекули, наприклад N_2 , не приводить до поглинання в ІЧ-області спектра.

Якщо молекулу освітлювати частотами, що співпадають з частотами поглинаемого світла, то змінюється її дипольний момент, цю зміну фіксують, що і лежить в основі даного методу.

У складніших за воду органічних сполуках є багато коливань в ІЧ-області. Вони поділяються на:

1) *скелетні коливання* – сукупність смуг поглинання в області $1400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, що характеризують молекулярну структуру і тому називаються «відбитками пальців», найчастіше використовують для ідентифікації продукту;

2) коливання груп атомів, що слабо зв'язані з коливаннями решетки молекули і майже не залежать від будови молекули (характеристичних груп) використовуються для аналітичних цілей, наприклад частоти 1800–1600 см⁻¹ характерні для групи C = O; 3600–2700 – для групи – OH.

Методом ІЧ-спектроскопії можна визначити воду-рідину і водяну пару на фоні інших газів (кисень, азот, водень, гелій, неон, аргон), які не поглинаються в ІЧ-області, бо складаються із однакових атомів, причому можна аналізувати тверді, рідкі та газоподібні об'єкти.

В основі методу лежить закон Бугера–Ламберта–Бера або основний закон світло поглинання, що зв'язує оптичну густину, тобто десятковий логарифм оберненої величини пропускання, з концентрацією компонента.

Для роботи використовують два типи спектрофотометрів: з Фур'є-перетворюванням та оптичною системою, здатною виділяти монохроматичне випромінювання у вимірюваній області.

У спектрофотометрах з Фур'є-перетворюванням використовується поліхроматичне випромінювання і розраховується спектр у заданій області частот шляхом Фур'є перетворення вихідних даних.

Спектр звичайно подається як функція пропускання, тобто відношення інтенсивності випромінювання, що пройшло, до падаючого на зразок.

На цьому принципі основана робота оптичних аналізаторів типу ІЧС та інших, що фіксують смуги поглинання води в біологічних об'єктах та харчових продуктах (зерно, мука, овочі та ін.) при 4000–2000 см⁻¹.

Існують також волоконно-оптичні сенсорні аналізатори вологи, що працюють на тих же принципах, що і класичні прилади, але відрізняються від останніх тим, що вони не потребують підготовки проб та мають невеликі розміри та масу близько 100 г.

Аналіз твердих речовин. Для того щоб проаналізувати твердий продукт, пробу змішують із КВг і пресують. Спектр цього зразка знімають відносно диска із чистого КВг.

При аналізі *наст* наважку змішують з вазеліновим маслом, поліфторвуглецем, гексахлорбутадієном чи ін. (імерсійна рідина), затискають між двома пластинами із NaCl чи КВг і фотометрують відносно використаної імерсійної рідини.

При **аналізі рідких речовин** тонку плівку рідини затискають між пластинами NaCl чи КВг або використовують кювети товщиною 0,01–0,05 мм і знімають спектр відносно чистих пластинок NaCl чи КВг з двоєної товщини або пустої кювети.

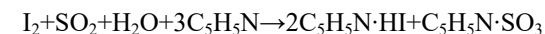
При аналізі розчинів найчастіше пробу розчиняють у CCl₄ чи CHCl₃ і фотометрують відносно чистих розчинників.

Наприклад, для визначення води в біологічних чи харчових продуктах наважку диспергують у диметилсульфоксиді (CH₃)₂SO, тобто в розчиннику, що має високу діелектричну проникність і широко застосовується для розчинення неіонізуючих речовин. Диметилсульфоксид за 2–4 год практично повністю екстрагує воду. Екстракт заливають у кварцову кювету і вимірюють його оптичну густину. В інтервалі 0–0,7 мл води в 100 мл розчину спостерігається лінійна залежність між концентрацією та оптичною густиною. Точність методу приблизно така ж, як і в хімічному методі Карла Фішера.

8.1.5. Метод Фішера

Метод Фішера – це титриметричний метод, в якому використовують реактив Фішера – розчин діоксиду сірки, йоду і піридину в метанолі.

Реакція взаємодії реактиву з водою:



У точці еквівалентності з'являється незв'язаний йод і рідина набуває коричневого забарвлення.

Цей метод не можна застосовувати для аналізу сполук, що реагують з одним або кількома компонентами реактиву Фішера: аскорбінова кислота, меркаптани, сульфіді, гідрокарбонати і карбонати лужних металів, альдегіди, кетони та ін.

При визначенні води в твердих речовинах їх подрібнюють, збовтують з CH₃OH або розчиняють в оцтовій кислоті, хлороформі, піридині чи інших розчинниках і титрують реактивом Фішера, визначаючи кінцеву

точку титрування амперометрично чи візуально. Паралельно виконують контрольний дослід, титруючи такий же об'єм розчинника, який використовувався для розчинення проби.

8.1.6. Визначення вмісту води автоматичними аналізаторами

Автоматичні аналізатори води мають різний принцип дії. Вони використовують методи кондуктометрії, діелькометрії, оптичний, термовакуумний, надвисокої частоти, ЯМР, теплофізичний та ін.

Коротко розглянемо принцип визначення води найпоширенішими аналізаторами.

Кондуктометричні вологоміри мають чутливі елементи – два електроди, виконані у вигляді пластин, трубок, роликів, що включені в електричне коло. Сухі промислові матеріали є діелектриками з питомим опором приблизно 10^{10} – 10^8 Ом · см. При зволоженні капілярно-пористі тіла стають провідниками і їх електричний опір знижується до 10^{-2} Ом · см пропорційно концентрації води.

При зміні концентрації води з 2 до 30 % електричний опір значно змінюється, а при вологості більше 30 % – незначно. Тому ці прилади використовуються для визначення вологості до 30 %.

Діелькометричні вологоміри використовуються для аналізу капілярно-пористих матеріалів. Дія їх основана на вимірюванні діелектричної проникності. Визначають залежність діелектричної проникності від ємності конденсатора, між обкладками якого є контрольована речовина. Тому такі вологоміри називають *ємнісними*.

Оптичні вологоміри вимірюють інтенсивність світлового променя визначеної частоти, що відбивається від аналізованої речовини. Розглянемо принципову схему одного із оптичних аналізаторів вологості «Берег» (рис. 11).

Потік випромінювання від джерела 2 відбивачем 1 формується конденсором 4 і направляється дзеркалом 5 через лінзу 6 на контрольований матеріал. Відбитий потік направляється пристроєм для сорбції світла 7 на приймач 8.

Схема двоканальна. Попеременно вводять у потік світла два світлофільтри 3, установлені у вікна непрозорого диска, що обертається. Спект-

ральний інтервал робочого світлофільтра максимально залежить від вологості, світлофільтра порівняння – практично не залежить.

Від приймача 8 обидва сигнали подаються на систему підсилювачів 9 і на реєструючий пристрій 10.

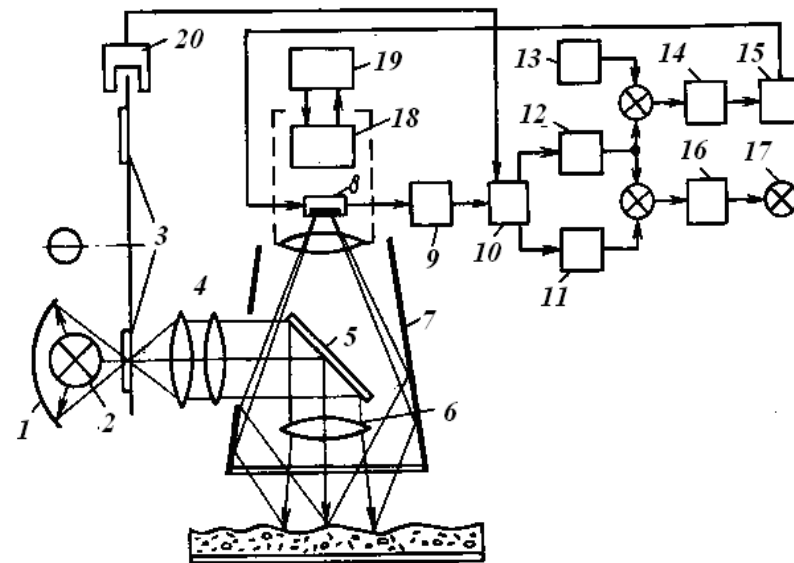


Рисунок 11 – Функціональна схема фотометричного аналізатора «Берег»:

- 1 – відбивач; 2 – джерело опромінування; 3 – світлофільтр;
- 4, 6 – конденсори; 5 – дзеркало; 7 – сорбційний пристрій; 8 – приймач;
- 9, 13 – підсилювач; 10 – розподільний пристрій; 11 – джерело струму;
- 12 – пристрій для згладжування сигналу порівняння; 14 – пристрій для регулювання напруги приймача; 15 – пристрій для згладжування напруги робочого сигналу; 16 – диференційний вимірювач (підсилювач постійного струму); 17 – вторинний вимірювальний прилад; 18 – джерело живлення;
- 19 – синхронний датчик; 20 – датчик положення світлофільтрів

Переваги фотометричних аналізаторів вологи:

- безконтактність вимірювання;
- можливість вимірювання в потоках;
- можливість вимірювання як малих концентрацій води (до 0,5 %), так і великих (до 80 %).

Недоліком можна вважати той факт, що вимірюється вологість тільки верхнього шару речовини.

8.1.7. Одночасне визначення вмісту води та інших показників якості

Для одночасного визначення вмісту води та інших показників якості застосовуються прилади, принцип дії яких оснований на методах інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) та ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Тривалість аналізу 1–2 хв.

Прикладом ЯМР-аналізатора є експрес-аналізатор олійного насіння. Він дає можливість визначити вологу та вміст олії в продукті одночасно. Перед аналізом прилад градуують на основі результатів визначення вмісту вологи та насінневої олії стандартними методами. Перед визначенням вмісту вологи та олійності насіння треба термостатувати до 25 °С.

Прилад типу АМВ дозволяє аналізувати проби насіння об'ємом $25 \pm 3 \text{ см}^3$ (масою близько 10 г) і має границі вимірювання вологості від 4 до 20 %, вмісту олії – від 35 до 65 %. Абсолютна похибка вимірювання не перевищує $\pm 0,5 \%$.

Прилад АМВ випускається в двох модифікаціях – з друкувальним пристроєм та без нього.

ІЧС-аналізатори найефективніші для одночасного визначення таких показників якості в будь-якій сировині чи продукції: вміст води, білка, ліпідів, крохмалю, золи, целюлози.

Використовується область спектра з довжинами хвиль від 1000 до 2500 нм, тобто ближня ІЧ-область. Аналіз проводять за спектрами відбивання подрібненого в точно заданих умовах матеріалу (найчастіше джерелом похибок є незадовільний ступінь подрібнення). Тому в комплект ІЧС-аналізатора обов'язково входить спеціальний млин для підготовки проб до аналізу з абразивною поверхнею із карбиду вольфраму.

Найдосконалішими є ІЧС-аналізатори фірми Pacific Scientific, що комплектуються комп'ютерами (США), а найпоширенішими є прилади аналогічного типу «Інфрапід» (Угорщина).

Для попереднього градуювання таких приладів треба проаналізувати не менше 50 зразків стандартними методами, а потім для них знайти коефіцієнти відбивання в ІЧ-області, розрахувати оптичні густини та коефіцієнти регресії та ввести в пам'ять ЕОМ аналізатора.

Потім оператор подрібнює пробу, засипає її в кювету та поміщає в прилад. В аналізаторі вимірюється інтенсивність відбитого випромінювання при заданих довжинах хвиль і за градуювальним рівнянням розраховується вміст компонентів, що аналізуються. Виконання цих операцій здійснюється вмонтованим мікропроцесором та ЕОМ. Результати в цифровому вигляді подаються на дисплей чи друкуються.

Тривалість одного сканування 0,2 с, повне сканування зразка має 375 точок спектра і повний цикл вимірювання становить 21 с.

Області спектра ІЧС-аналізаторів «Pacific Scientific» – 1000–2500 нм; «Інфрапід» – 1300–2400 нм.

Перед аналізом перевіряється готовність приладів до роботи за контрольним запечатаним зразком. Кожні три місяці перевіряється рівень „шуму” ІЧС-аналізаторів.

Ці прилади дорогі, тому не дуже поширені, але вони мають свої переваги: не потребують хімреактивів, у тому числі органічних розчинників; методи екологічно чисті; проби зразків після аналізу можуть бути повернуті на виробництво.

Контрольні запитання

1. Які є форми існування води в речовинах та як вони пов'язані з характеристиками речовин?
2. Як визначається вода прямим та непрямим гравіметричним методами?
3. У яких випадках та як проводиться визначення води методом відгону?
4. Хроматографічне визначення води.
5. На чому основане та як проводиться визначення води в твердих, рідких та пастоподібних продуктах методом ІЧ-спектроскопії?
6. Які реакції відбуваються при визначенні води за методом Фішера та як індикуються точка еквівалентності?
7. На яких принципах діють автоматичні аналізатори для визначення води?
8. Принцип дії аналізаторів для одночасного визначення води та інших показників якості.

9. ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ

9.1. Реологічні властивості продукту та їх використання

Реологічні властивості обумовлені структурою речовини та внутрішньою взаємодією її частинок. Тому ці властивості називають також структурно-механічними.

Вони є функцією хімічного складу продукту та умов його утворення, а значить, дають інформацію про фактори, що обумовлюють його якість, і використовуються для оцінки ефективності технологічних процесів і обладнання та оцінки якості напівфабрикатів і продукції.

За характером зовнішньої дії на продукт структурно-механічні властивості діляться на зсувні, компресійні та поверхневі.

Зсувні властивості характеризують поведінку об'єму продукту при дії на нього зсувних дотичних напруг. Вони використовуються для розрахунку технологічних процесів і для оцінки якості продуктів: в'язкість, період релаксації, модулі пружності зсуву, границі плинності, міцність структури та ін.

Компресійні властивості характеризують поведінку продукту при дії на нього нормальних напруг у замкнутій формі, між двома пластинами чи в будь-якому іншому способі розтягнення-стискання: густина, коефіцієнт бокового тиску, коефіцієнт Пуассона, модулі пружності, стискання, розтягування та ін. Компресійні властивості, особливо густина, також широко використовуються як для розрахунків процесів, машин і апаратів, так і для оцінки якості продукції.

Поверхневі властивості характеризують поведінку на границі розподілу з поверхнею конструкційного матеріалу при нормальному відриві або зсуві: адгезія, липкість.

Для контролю якості продукту найчастіше використовують такі реологічні властивості: густина, в'язкість, пружність, пластичність, міцність, адгезія.

Пружні та деформаційні характеристики. Пружні властивості присутні у багатьох твердих та харчових продуктах (сир, м'ясо, риба, хліб та ін.) Вони проявляються тільки при визначених значеннях прикладеного навантаження, які викликають зворотні деформації.

У реології розрізняють *миттєву* і *запізнілу пружні деформації*.

Миттєва пружна деформація виникає в момент прикладання навантаження, тому час її утворення приймається рівним нулю. Величина пружної деформації залежить від природи продукту, оскільки визначається міцністю хімічних зв'язків.

Пружна деформація, що запізнюється, протікає в часі. При постійному навантаженні швидкість зростання цього навантаження поступово знижується і досягає нуля при рівновазі навантаження та напруги.

При вивченні структурно-механічних властивостей продукту досліджується розвиток деформації з часом. Найпростішим і найзручнішим способом вивчення цих властивостей є побудова кривих кінетики деформації (реограм) (рис. 12).

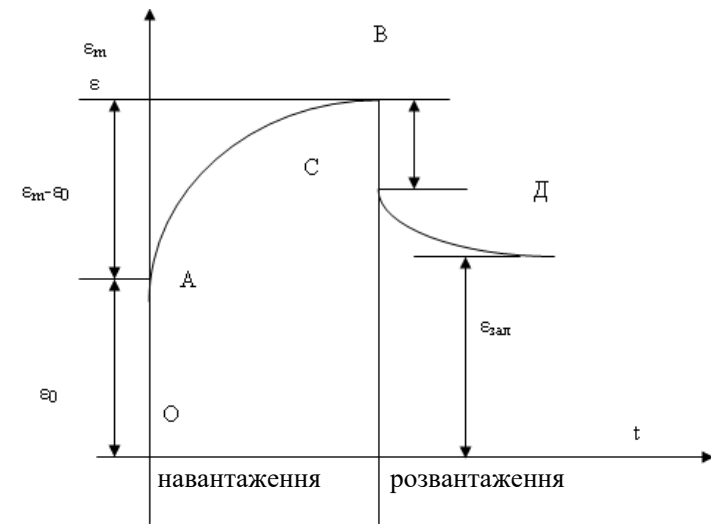


Рисунок 12 – Реограма повзучості

У момент прикладання сталого навантаження в системі виникає пружна деформація ϵ_0 (ділянка OA) як миттєва реакція системи на зовнішню дію. Після цього деформація наростає до визначеного граничного значення ϵ_m (AB), за яким настає текучість, що установилася. Після зняття

навантаження зникає пружна деформація (BC) і відновлюється частково еластична деформація (CD), наближаючись до кінцевого значення залишкової деформації ($\epsilon_{\text{зал}}$).

9.2. Контроль якості за зсувними компресійними і поверхневими характеристиками

Для вимірювання *осьового стискання* використовують універсальні прилади чи деформатори, принцип дії яких оснований на тому, що продукт поміщають між двома паралельними пластинами, одна із яких рухома. Конструкції відрізняються способом приводу пластини в дію та реєстрації прикладеного зусилля.

Об'ємне стискання харчових продуктів вимірюють на консистометрі Гепплера та інших подібного типу приладах. Робочим органом у них є скляний циліндр з одним (при односторонньому стисненні) або двома (при двохсторонньому стисненні) рухомими поршнями, між якими поміщають пробу.

Деформація, що виникає, вимірюється індикатором годинникового типу чи самописцем.

Для вимірювання *адгезійних властивостей* за способом прикладання відриваючого зусилля використовують адгезіометри. Розрізняють адгезіометри рівномірного та нерівномірного відриву і зсуву. Їх конструкція відрізняється способом прикладання сили, швидкістю відриву та способом реєстрації зусилля. Робочим органом є одна чи дві пластини, що контактують з пробєю. Контакт і відрив пластини від проби здійснюється пристроєм типу мікрометричного гвинта та електродвигуна, який переміщує вантаж.

Із компресійних характеристик для оцінки якості продуктів найчастіше використовують густину, пружність, консистенцію, а із поверхневих – адгезію.

Найпоширенішим є метод ареометрії (денситометрії), в основі якого лежить закон Архімеда.

9.3. Визначення в'язкості продукту

Види в'язкості та її залежність від умов вимірювання. В'язкість (внутрішнє тертя) залежить від сил зчеплення молекул, тобто це властивість текучих тіл чинити опір переміщенню однієї їхньої частини відносно іншої. В'язкість виражається силою, яку треба прикласти, щоб здійснити переміщення одного шару рідини відносно іншого.

Розрізняють такі види в'язкості: динамічну, кінематичну, відносну питому, зведену і характеристичну.

Динамічна в'язкість або коефіцієнт в'язкості η – це сила, виражена у паскалях (Па), яку необхідно докласти для того, щоб перемістити шар рідини площею 1 м^2 зі швидкістю 1 м за секунду паралельно іншому такому ж шарові, що знаходиться на відстані 1 м .

Одиницею динамічної в'язкості є паскаль-секунда (Па·с), або її часткова одиниця міліпаскаль-секунда (мПа·с).

Кінематична в'язкість ν – це відношення динамічної в'язкості до густини ρ , виміряної при тій самій температурі: $\nu = \eta/\rho$.

Одиницею кінематичної в'язкості є метр квадратний на секунду ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), або застосовується також міліметр квадратний на секунду ($\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Відносна в'язкість $\eta_{\text{відн}}$ – це в'язкість однієї рідини відносно іншої, найчастіше води.

Питома в'язкість $\eta_{\text{пит}}$ – показує, який внесок у в'язкість розчину дає розчинена речовина:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{відн}} - 1, \quad (31)$$

де η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника.

Зведеною в'язкістю $\eta_{\text{звед}}$ є питома в'язкість, віднесена до одиниці концентрації розчину c : $\eta_{\text{звед}} = \eta_{\text{пит}}/c$.

Характеристична в'язкість $[\eta]$ – поняття, що вводиться для розчинів полімерів, для яких в'язкість є функцією молекулярних мас, форми, розмірів і гнучкості макромолекул. Щоб визначити структурні характеристики полімерів, зведену в'язкість екстраполюють до нульової концентрації.

В'язкість залежить від температури, тиску, молярної маси та будови речовини.

Залежність від температури: при підвищенні температури в'язкість зменшується, бо зменшується при цьому ступінь асоціації молекул, однак для деяких рідин при подальшому підвищенні температури в'язкість не змінюється, наприклад для оливкової, кунжутної, соняшникової, льняної олії значення в'язкості при кімнатній температурі різні, а при температурі 80–100 °С в'язкість усіх олій практично однакова (рис. 13).

Для обчислення приблизного значення динамічної в'язкості зручно користуватися емпіричною формулою, яка виводиться для певного продукту, наприклад для олії:

$$\lg \eta = \lg \eta_0 - \frac{t}{ta + b}, \quad (32)$$

де η – динамічна в'язкість при заданій температурі, сПз; η_0 – динамічна в'язкість при температурі 0 °С.

a, b – сталі величини для деяких олій наведені в табл. 9.

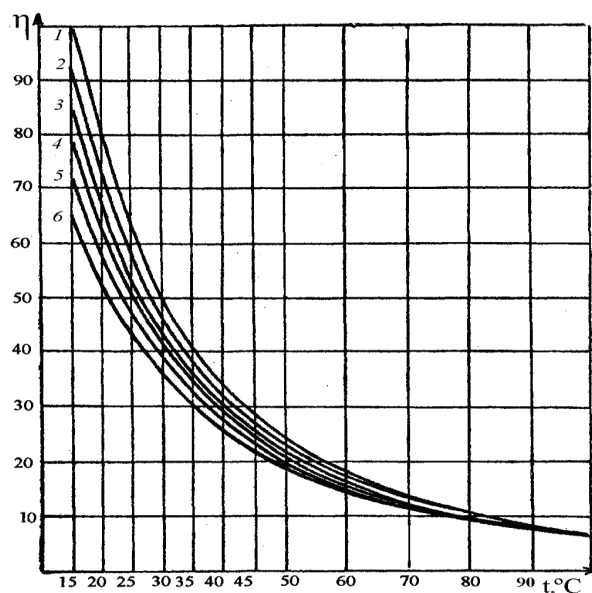


Рисунок 13 – Залежність в'язкості олій від температури:
1 – оливкова; 2 – кунжутна; 3 – бавовняна; 4 – соняшникова;
5 – соєва, 6 – льняна

Таблиця 9 – Значення сталих величин для деяких олій

Найменування олії	η_0	a	b
Соняшникова	175,1	0,3185	38,68
Оливкова	234,2	0,2975	36,11
Арахісова	222,4	0,3089	36,89

Залежність в'язкості від тиску – залежність прямо пропорційна.

Залежність в'язкості від молекулярної маси M , структури молекули та будови речовини. Величина, що характеризує цю залежність, називається **реохором R_η** :

$$R_\eta = M \cdot \eta^{1/8} (\rho_1 - 2\rho_2), \quad (33)$$

де η – в'язкість у сантипуазах, сПз (1 Пуаз = 0,1 Н·с/м²); ρ_1 – густина рідини; ρ_2 – густина пари.

В'язкість та густина рідини і густина пари визначаються при температурі кипіння рідини чи приводяться до цієї температури.

Реохор речовини (R_η^i) можна обчислити, користуючись довідниковими даними для реохорів атомів та груп атомів:

Атоми та групи атомів	Реохор речовини (R_η^i)
CH ₂	23,8
C	12,8
O (ефір простий)	10,0
COO (складний ефір)	36,0
H в CH	5,5
H в COH	10,0
Cl	27,3
Br	35,8

Зі збільшенням молекулярної маси в'язкість збільшується, зі збільшенням числа етиленових зв'язків у молекулі – зменшується. Присутність гідроксильної групи веде до збільшення в'язкості.

В'язкість суміші можна обчислити за в'язкістю компонентів. Для розчину двох компонентів:

$$\lg \eta = a \lg \eta_1 + (1 - a) \lg \eta_2, \quad (34)$$

де a – масова частка одного із компонентів.

Визначення в'язкості віскозиметром Енглера. Віскозиметр Енглера (рис. 14) призначений для аналізу в'язких рідин, які часто перед вимірюванням підігрівають до температури 80 чи 100 °С, наприклад: олія, жири та ін.

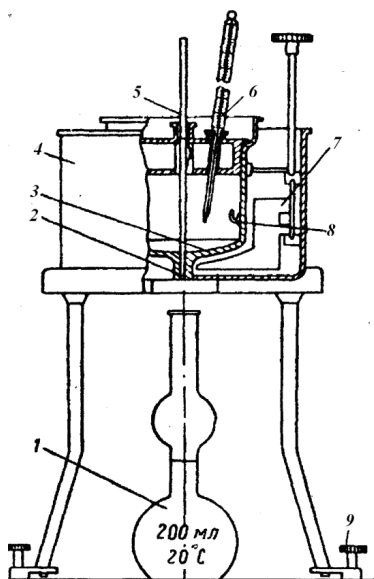


Рисунок 14 – Віскозиметр Енглера:

- 1 – колба; 2 – трубка для витоку рідини; 3 – резервуар для рідини; 4 – водяна баня; 5 – стрижень, що закриває трубку; 6 – термометр; 7 – мішалка;
- 8 – крючки для установавлення рівня наповнення резервуара; 9 – регулювальні гвинти триножника

Віскозиметр Енглера складається з металевого резервуара 3 випробованої рідини з кришкою, в яку вставлені термометр і стрижень 5, що за-

криває трубку 2 для витоку рідини водяної бані 4, мішалки 7 та колби 1. У середині резервуара для досліджуваної рідини є три крючки 8 для встановлення рівня наповнення.

За допомогою регулювальних гвинтів 9 триніжника прилад установалюється так, щоб крючки 8 були точно горизонтального положення. Вістря крючків тоді ледь помітні над поверхнею рідини, об'єм якої регулюється відбиранням або додаванням піпеткою.

Відрегульований таким чином триніжник не можна зрушувати з місця, а баню віскозиметра необхідно кожного разу встановлювати на триніжник в одному й тому ж положенні. Перед кожним визначенням прилад та його випускний отвір повинні бути ретельно промиті (бензином при необхідності) і висушені продуванням повітря.

Для визначення в'язкості в резервуар наливають рідину трохи вище від вістрів його крючків з температурою на 2–3 °С вище температури визначення. В баню наливають воду з температурою на 0,2–0,3 °С вище температури досліду. Користуються мішалкою і, якщо необхідно, то газовим або електропідігрівом.

Піднявши трохи стержень 5, дають стекти надлишку досліджуваної рідини настільки, щоб його рівень співпадав з верхніми токами вістрів і стічна трубка була вся заповнена рідиною. Якщо рідини спущено більше, то її обережно прибавляють по краплям до кінців вістрів, слідкуючи, щоб не залишались бульбашки повітря.

Після цього прилад закривають кришкою і під стічний отвір становлять вимірювальну колбу 1.

Установалюють температуру рідини перемішуванням, яке досягається поворотанням навколо стержня кришки приладу з термометром.

Коли термометр покаже потрібну температуру, очікують ще 5 хв, а потім швидко виймають стержень, включають секундомір і зупиняють його, коли рідина, що витікає в колбу, дійде до мітки 200 мл (піна не враховується).

Відносну в'язкість отримують, поділивши час витоку речовини τ на коефіцієнт віскозиметра (час витікання 200 мл дистильованої води при температурі 20 °С). Беруть середнє значення із 3-х, різниця між якими менше 0,5 с.

Періодично, не рідше, ніж через 3 місяці, перевіряють коефіцієнт (водне число) віскозиметра. Якщо він виходить за межі 50–52 с, то прилад здають на перевірку.

Якщо в'язкість за Енглером визначають при температурі 50 чи 80 °С, розходження між паралельними вимірюваннями не повинні перевищувати час витoku в секундах:

Час витoku, с	Різниця між паралельними вимірюваннями, с
• до 250	1
• до 300	2
• більше 580	3

Визначення в'язкості віскозиметром Гепплера. Віскозиметром Гепплера визначають в'язкість, вимірюючи час падіння кульки в досліджуваній рідині знаходиться в нахилений прозорій трубочці. При температурі від – 60 до + 150 °С межі вимірювання $0,01-1 \cdot 10^6$ сантипуаз.

У віскозиметрі Гепплера (рис. 15) основною частиною є прозора трубка діаметром 20 мм, на яку зверху та знизу нагвинчуються кришки 4 з пробками. Трубка поміщається в прозорий циліндр 7, що слугує термостатом, закритий з обох кінців латунними кришками 5. На верхній кришці є штуцер 8 для термометра, на нижній два штуцери 6 для введення і виведення рідини для термостатування (дистильована вода для визначення при температурі 1–98 °С, гліцерин – 100–150 °С; CH_3OH – температура менше 0 °С). Температуру в системі підтримують за допомогою ультратермостата, що підключається гумовим шлангом до штуцерів 6. На штатив 2 установлюється рівнемір 1, а віскозиметр за допомогою гвинта 3 установлюється під визначеним кутом. Потім трубку 9, вибрану для роботи кульку 10 та пробки притирають м'якою тканиною, змоченою петролейним або діетиловим ефіром. Перевіряють щільність нижнього затвору і через циліндр пропускають рідину для термостатування (температура постійна).

Потім заповнюють внутрішню трубку, не доливаючи 15 мм до верхнього краю трубки, визначуваною рідиною, попередньо відфільтрованою.

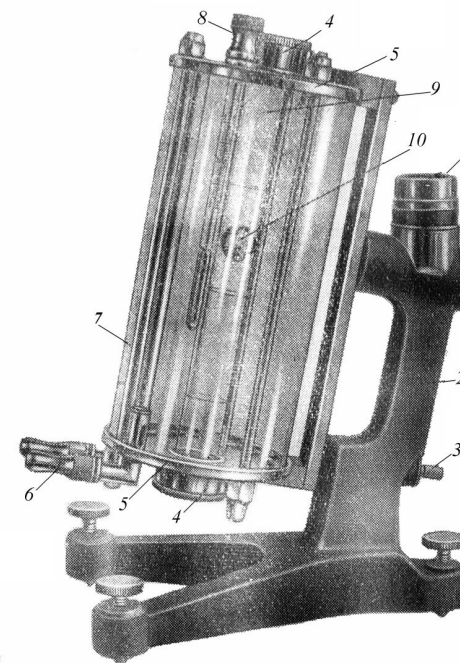


Рисунок 15 – Віскозиметр Гепплера:

1 – рівнемір; 2 – штатив; 3 – гвинт; 4 – кришки, що закривають трубку;
5 – кришки циліндра; 6 – два штуцери для введення та виведення термостатуючої рідини; 7 – посудина для термостатування; 8 – штуцер для термометра; 9 – трубка із прозорого матеріалу для рідини, що випробовується;
10 – кулька

Для заповнення трубки треба 50 мл рідини. Бульбашки повітря, що утворюються всередині, повинні спливати на поверхню, бо можуть спотворити результат. Коли вони зникають з поверхні рідини, в трубку вводять кульку і дають вільно занурюватися. Якщо до кульки прилипають бульбашки повітря, їх видаляють скляною паличкою.

Після цього в трубку повільно, щоб не утворити бульбашок повітря, вводять порожнистий затвор з капілярною трубкою. Кульку, затвор і пробку попередньо змочують рідиною, що випробовується. При зануренні за-

твору рідина виступає вище капіляра. Коли затвор зануриться, на нього накладають верхню пробку та нагвинчують верхню кришку.

Прилад перевертають на 180°, при цьому кулька падає в початкове положення. Потім прилад знову повертають і встановлюють у робоче положення.

Час падіння кульки між двома відмітками визначають за секундоміром з моменту, коли нижня точка її торкнеться верхньої відмітки на трубці до моменту торкання кулькою нижньої відмітки (для світлих рідин фон білий), відстань між відмітками 100 мм. Для темних рідин, що не просвічуються, використовують чорний екран, відлік часу проводять, використовуючи екватор кульки.

Відлік часу повторюють декілька разів, перевертаючи прилад.

До кожного приладу додається набір кульок і таблиця їх констант: діаметр, маса, густина, коефіцієнт (постійна кульки). Для розпізнавання кульок користуються шаблоном, що додається.

При виборі потрібної для даної рідини кульки виходять з того, що між двома відмітками повинно бути не менше 25 с (чим менше в'язкість рідини, тим важчу треба використовувати кульку).

Обчислюють динамічну в'язкість за формулою

$$\eta_{20} = \tau(\rho_1 - \rho_2)K, \quad (35)$$

де η_{20} – динамічна в'язкість; τ – час падіння кульки, с; ρ_1 – густина кульки; ρ_2 – густина рідини, що досліджується; K – const кульки (ρ_1 і K – з таблиці, що додається до приладу).

Відносна похибка приблизно дорівнює $\pm 1\%$.

Метод капілярної віскозиметрії

Визначення в'язкості можна проводити, використовуючи капілярний віскозиметр при температурі $(+20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ (рис. 16). Час витікання рідини від однієї позначки віскозиметра до другої вимірюється секундоміром з точністю до однієї п'ятої секунди. Одержані дані є прийнятними за умови, якщо результати двох послідовних вимірювань відрізняються не більш ніж на 1%.

Час витікання випробовуваної рідини визначають як середнє не менше трьох вимірювань.

Динамічну в'язкість η , виражену в міліпаскаль-секундах (мПа · с), обчислюють за формулою

$$\eta = k\tau, \quad (36)$$

де k – стала віскозиметра, у міліметрах квадратних на секунду квадратну ($\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$); ρ – густина випробовуваної рідини, у міліграмах на міліметр кубічний ($\text{мг} \cdot \text{мм}^{-3}$), одержана множенням відносної густини (d_{20}^{20}) на 0,9982; τ – час витікання випробовуваної рідини, у секундах (с).

Сталу k визначають з використанням відповідної стандартної рідини для калібрування віскозиметрів, яка вказується у паспорті приладу.

Кінематичну в'язкість, виражену у міліметрах квадратних на секунду ($\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), обчислюють за формулою

$$\nu = k\tau. \quad (37)$$

Визначення в'язкості може проводитися капілярними віскозиметрами, зокрема приладом, запропонованим Міжнародною організацією зі стандартизації, який називається віскозиметром з висячим рівнем (рис. 16).

Характеристики цього віскозиметра зазначені у табл. 10.

Таблиця 10 – Характеристики віскозиметра з висячим рівнем

Розмір	Номінальна стала віскозиметра	Діапазон кінематичної в'язкості	Внутрішній діаметр трубки R	Об'єм розширення C	Внутрішній діаметр трубки N
	$\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$	$\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	мм ($\pm 2\%$)	мл ($\pm 5\%$)	мм
1	0,01	3,5–10	0,64	5,6	2,8–3,2
1A	0,03	6–30	0,84	5,6	2,8–3,2
2	0,01	20–100	1,15	5,6	2,8–3,2
2A	0,3	60–300	1,51	5,6	2,8–3,2
3	1,0	200–1000	2,06	5,6	3,7–4,3
3A	3,0	600–3000	2,74	5,6	4,6–5,4
4	10	2000–10 000	3,70	5,6	4,6–5,4
4A	30	6000–30 000	4,07	5,6	5,6–6,4
	100	20 000–100 000	6,76	5,6	6,8–7,5

Мінімальний час витікання має становити 350 с у випадку розміру 1 і 200 с – у решті випадків.

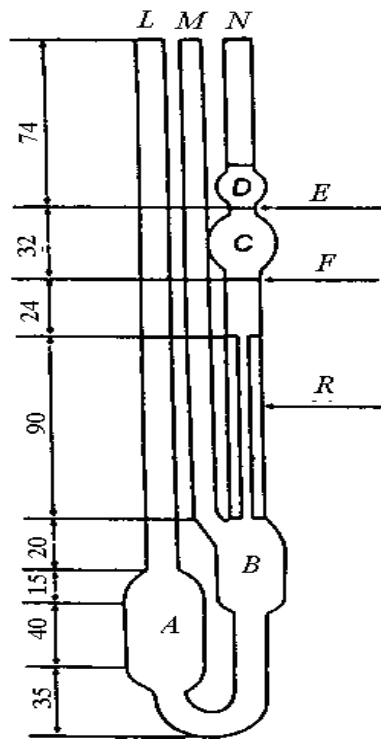


Рисунок 16 – Віскозиметр з висячим рівнем (розміри зазначені у міліметрах)

Методика вимірювання в'язкості капілярним віскозиметром. Випробовувану рідину, що має температуру 20 °С, заливають у віскозиметр через трубку *L* у такій кількості, щоб заповнити розшир *A*, але при цьому рівень рідини у розширі *B* має залишатись нижче виходу до вентиляційної трубки *M*. Віскозиметр у вертикальному положенні занурюють у водяну баню при температурі (20 ± 0, 1) °С, утримуючи його в цьому положенні не менше 30 хв для встановлення температурної рівноваги. Трубку *M* закривають і підвищують рівень рідини у трубці *N* таким чином, щоб він знаходився приблизно на 8 мм вище від позначки *E*. Утримують рідину на цьому рівні, закривши трубку *N* і відкривши трубку *M*. Потім відкривають трубку *N* і вимірюють час, за який рівень рідини знизиться від позначки *E*, до позначки *F*, секундоміром з точністю до однієї п'ятої секунди.

Поряд з приладом, описаним вище, використовуються інші віскозиметри, наприклад типу ВПЖ-1. В'язкість вимірюють відповідно до інструкції щодо застосування кожного віскозиметра.

Для визначення **відносної в'язкості** рідини вимірюють середній час витікання $t_{0\text{сер}}$ між верхньою і нижньою позначкою віскозиметра тієї рідини, відносно якої проводять вимірювання $\eta_{\text{відн}}$. Потім у тому ж чистому і сухому віскозиметрі за тих же умов визначають час витікання випробуваної рідини.

Одночасно вимірюють густину рідин, що досліджуються, пікнометром (ρ_0 , ρ) при тій самій температурі, при якій визначають в'язкість, і обчислюють відносну в'язкість за формулою

$$\eta_{\text{визн}} = \frac{t_{\text{сер}}\rho}{t_{0\text{сер}}\rho_0}. \quad (38)$$

Для визначення **характеристичної в'язкості** готують не менше п'яти досліджуваних розчинів різної концентрації. При цьому має виконуватись умова можливості застосування методу лінійної екстраполяції зведеної в'язкості до нульової концентрації, тобто треба обирати мінімальні концентрації розчину у межах чутливості й точності методу вимірювання. Для кожної концентрації розчину визначають ρ і $\eta_{\text{відн}}$ та розраховують зведену в'язкість. Потім будують залежність $\eta_{\text{звед}}$ від концентрації і графічно або лінійним методом найменших квадратів екстраполюють зведену в'язкість до нульової концентрації, тобто знаходять характеристичну в'язкість.

Метод ротаційної віскозиметрії. Принцип дії найчастіше використовуваних ротаційних віскозиметрів полягає у вимірюванні сили зсуву в рідкому середовищі, розташованому між двома коаксіальними циліндрами, один з яких обертається двигуном, а другий обертається за допомогою першого. В'язкість характеризується кутом *M*, на який повертається другий циліндр; цей кут пропорційний моменту сили, вираженому у ньютон-метрах (Н·м). Схема ротаційного віскозиметра наведена на рис. 17.

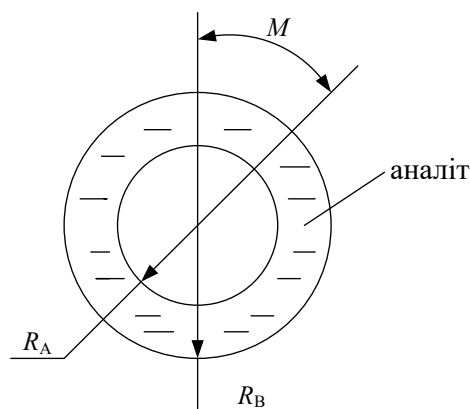


Рисунок 17 – Схема ротaційного вiскозиметра

У випадку ламiнарного потоку динамiчну в'язкiсть η , виражену в паскаль-секундах (Па · с), обчислюють за формулою

$$\eta = \frac{1}{\omega} \left(\frac{M}{4\pi h} \right) \left(\frac{1}{R_A^2} - \frac{1}{R_B^2} \right), \quad (39)$$

де h – глибина занурення другого цилiндра у рiдке середовище, м; R_A – рaдiус меншого з цилiндрiв, м; R_B – рaдiус бiльшого з цилiндрiв, м; ω – кутова швидкiсть, рад/с.

У наведенiй вище формулi всi постiйнi величини утворюють сталу вiскозиметра k . До промислових вiскозиметрiв додається таблиця iз значенням сталих вiскозиметрiв залежно вiд площi поверхнi цилiндрiв i швидкостi iхнього обертання. Стала лабораторного вiскозиметра може бути визначена при рiзних швидкостях обертання з використанням стандартних рiдин для калiбрування вiскозиметрiв. Тодi в'язкiсть розраховується за формулою

$$\eta = k \frac{M}{\omega}. \quad (40)$$

В'язкiсть вимiрюють вiдповiдно до iнструкцiї щодо застосування ротaційного вiскозиметра. Для псевдопластичних та iнших неньютонiвських систем звичайно зазначають тип вiскозиметра i кутову швидкiсть або швидкiсть зсуву, при яких здiйснюють вимiрювання. Якщо неможливо одержати точне значення зазначеної швидкостi, вимiри проводять при дещо бiльшій або дещо меншій швидкостях. Одержанi результати iнтерполують.

Наряду з ротaційними вiскозиметрами, принцип дiї яких описано вище, використовуються iншого типу ротaційнi вiскозиметри – з коаксiальними цилiндрами, в яких обертається лише один цилiндр.

9.4. Визначення густини

Густина є однією з найважливіших фізичних величин, що характеризують продукт.

Густина – маса одиниці об'єму речовини, тобто вiдношення маси тiла до його об'єму $\rho = m/v$, г/см³, кг/м³.

Питома вага (γ) – це вiдношення ваги (сили тяжiння, G) речовини до її об'єму (V), тобто вага одиниці об'єму тiла, що приведена до порожнини (пустоти).

$$\gamma = G/V, \quad G = mg. \quad (41)$$

Густина i питома вага знаходяться в такiй же залежностi, як маса i вага, тобто

$$\gamma = \frac{mg}{V} = \rho g, \quad (42)$$

де g – прискорення сили тяжiння (мiсцеве значення).

Густина тiла не залежить вiд його мiсцезнаходження, а питома вага залежить вiд того, в якому мiсцi Землi її вимiрювати.

На практицi використовують такi поняття.

Вiдносна густина d_{20}^{20} речовини є вiдношенням маси певного об'єму цiєї речовини до маси рiвного йому об'єму води при температурi 20 °С.

Вiдносну густина d_{20}^{20} визначають за допомогою пiкнометра, ареометра, густиномiра або гiдростатичних терезiв. Атмосферним тиском при зважуванні нехтують, бо пов'язана з цим помилка не перевищує одиниць у третьому десятковому знаку.

Використовують також два iншi поняття:

1. Відносна густина d_4^{20} речовини являє собою відношення маси певного об'єму цієї речовини при температурі 20 °С до маси рівного йому об'єму води при температурі 4 °С.

Відносна густина є сталою величиною для кожної речовини при даній температурі, тому за нею можна визначати концентрацію речовини.

2. Густина ρ_{20} речовини – це відношення маси речовини до її об'єму при температурі 20 °С. Густина виражають у кілограмах на кубічний метр чи грамах на сантиметр кубічний.

Числові співвідношення між відносною густиною і густиною у кілограмах на кубічний метр виражаються так:

$$\rho_{20} = 998,202 d_{20}^{20}, \quad (43)$$

$$\text{або } d_{20}^{20} = 1,00180 \cdot 10^{-3} \rho_{20}, \quad (44)$$

$$\rho_{20} = 999,972 d_4^{20}, \quad (45)$$

$$\text{або } d_4^{20} = 1,000 03 \cdot 10^{-3} \rho_{20}, \quad (46)$$

$$d_4^{20} = 0,998 230 d_{20}^{20}. \quad (47)$$

Деякі нормативні документи, особливо ДСТУ ISO, регламентують для визначення якості продукту використання показника «стандартна маса на об'єм», який ще називається «вага літра в повітрі».

9.4.1. Залежність густини від концентрації і температури розчину

Якщо речовина має більшу густина ніж розчинник, то зі збільшенням концентрації збільшується густина розчину.

Однак є деякі речовини, для яких підвищення густини зі збільшенням концентрації відбувається тільки до відомої межі, наприклад:

1. Максимальне значення густини розчину сульфатної кислоти $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,8415$ спостерігається при концентрації 97,35 %. Подальше підвищення концентрації супроводжується зменшенням густини до 1,8315 при концентрації 99,31 %.

2. Для CH_3COOH максимальна густина відповідає концентрації 77–79 %, а при концентрації 100 % густина розчину така, як і 41 %-на.

Залежність густини від температури обернено пропорційна, що можна простежити на прикладі 90 %-ї сульфатної кислоти:

Температура, °С	10	15	20
Відносна густина	1,8252	1,8198	1,8144

У довідниках температура, при якій визначалась густина, позначається відповідним індексом. Найчастіше це температура 20 °С і для порівняння береться вода при 4 °С, що записується d_4^{20} .

При визначенні відносної густини необхідно вимірювати температуру і дані порівнювати з табличними даними, що отримані при тій же температурі.

Якщо вимірювання проведено не при тій температурі, що указана в довіднику, то вводять поправку, що обчислюється як середня зміна відносної густини при зміні температури на 1 °С (коефіцієнт об'ємного розширення β). Наприклад, для 90 %-ї H_2SO_4 при зміні температури на п'ять градусів густина змінюється в інтервалі $1,8198 - 1,8144 = 0,0054$. Тоді при зміні температури на 1 °С в середньому відносна густина змінюється на $0,0054 : 5 = 0,00108$.

Якщо в довіднику є дані для 15 °С ($d_4^{15} = 1,8198$), а аналіз ведуть при 18 °С, то оскільки густина зменшується при підвищенні температури, можна записати

$$d_4^{18} = 1,8198 - 0,00108(18 - 15) = 1,8166. \quad (48)$$

Найчастіше доводиться приводити густина до стандартної кімнатної температури. Для розрахунку значення густини при 20 °С можна користуватися формулою

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t [1 - \beta(t - 20)], \quad (49)$$

де t – температура визначення.

Для введення температурної поправки зручно користуватися номограмою, що дає можливість приблизно визначити густина при інших температурах (рис. 18).

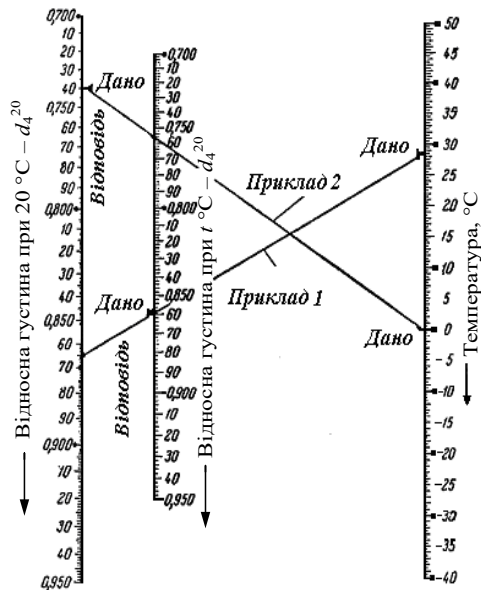


Рисунок 18 – Номограма для визначення густини при різних температурах:

Приклад: 1. Дано $d_4^{28,4} = 0,850$. Знайти d_4^{20} . Відповідь $d_4^{20} = 0,865$.

2. Дано $d_4^{20} = 0,740$. Знайти d_4^0 . Відповідь $d_4^0 = 0,756$

9.4.2. Прилади для визначення густини та принципи їх дії

Найпоширенішими приладами для визначення густини є ареометри.

Ареометри, які використовуються на практиці, в залежності від призначення, називаються по-різному: спиртометри (спиртоміри) – для визначення вмісту етилового спирту, що показують вміст C_2H_5OH в розчині в градусах, тобто в об'ємних відсотках (% об/об), урометри – для визначення густини біологічних рідин, лактометри – для визначення густини молока, денсиметри – для визначення кислотних, лужних розчинів, розчинів різних хімічних реактивів та інших рідин (рис. 19, 20).

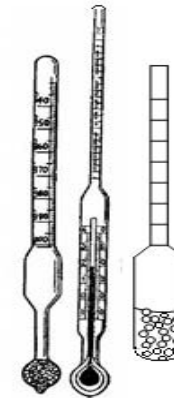


Рисунок 19 – Ареометри



Рисунок 20 – Ареометр: правильне положення при вимірюванні густини

При вимірюванні густини ареометр поміщають у циліндр з досліджуваною рідиною таким чином, щоб він не торкався стінок та дна (рис. 20). Цифрові значення густини відповідають нижньому меніску пробірок та верхньому – забарвлених рідин. Для одночасного контролю температури у нижній частині деяких ареометрів поміщається термометр (рис. 19).

Іншим простим приладом для визначення густини є пікнометри (рис. 21).

Для цього спочатку зважують порожній пікнометр, потім із водою, а потім із досліджуваною рідиною і знаходять масу рівних об'ємів досліджуваної рідини і води. Узавши відношення цих мас, одержують значення відносної густини.

В Україні прийнята стандартна температура 20 °C, і всі стандарти оснований на вимірюваннях при цій температурі.

Густину в'язких рідин найкраще визначати ареометром або ж за допомогою гідростатичних терезів.

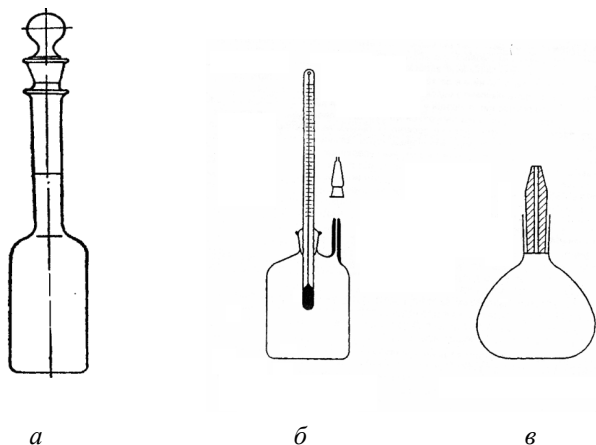


Рисунок 21 – Пікнометри:
a – звичайний; *б* – Жолмеса; *в* – Гей-Люссака

Гідростатичні терези використовуються для визначення відносної густини рідких та твердих тіл. Найвідомішими є терези Вестфала та терези Мора, дія яких основана на законі Архімеда (рис. 22).

Терези Мора на лівому кінці коромисла мають чашку, а на правому спеціальний підвісний поплавок, масу якого (m) підганяють таким чином, щоб на повітрі терези знаходилися в рівновазі. Вони, як і терези Вестфала, комплектуються важками у вигляді рейтерів. Коромисло терезів розділено на 10 поділок.

Для визначення відносної густини твердого тіла останнє підвішують замість поплавка, точно врівноважують (m_1) і потім занурюють у воду (m_2). Підбираючи масу до приведення терезів у рівновагу, визначають відносну густину. Принцип визначення відносної густини тут оснований на законі Архімеда.

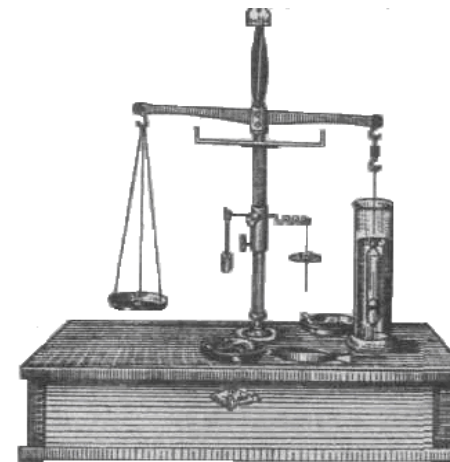


Рисунок 22 – Гідростатичні терези Мора для визначення густини

Якщо тіло на повітрі врівноважують вантажем m_1 , а при зануренні цього тіла у воду – вантажем m_2 , то відносна густина тіла дорівнює $\frac{m}{m_1 - m_2}$, тобто масі тіла, поділеній на масу води, що витискується ним.

Якщо визначають відносну густину рідини, то занурюють поплавок у рідину, що знаходиться в циліндрі. До занурення поплавка в рідину терези повинні знаходитися в рівновазі. Після занурення поплавка в рідину, що знаходиться в циліндрі, терези приводять до рівноваги, поміщаючи на їхнє праве коромисло рейтери. Якщо, наприклад, перший рейтер на поділці 8, другий на поділці 6 і третій на поділці 7 правого плеча коромисла, то відносна густина рідини дорівнюватиме 0,867.

9.4.3. Методи визначення густини

Метод 1. Застосовують у випадку визначення густини рідин з точністю до 0,001.

Чистий сухий пікнометр зважують з точністю до 0,0002 г, заповнюють за допомогою сухої лійки дистильованою водою трохи вище позначки, закривають пробкою і витримують протягом 20 хв у термостаті, в якому підтримують постійну температуру води 20 °С з точністю до 0,1 °С. При цій температурі рівень води у пікнометрі доводять до позначки, швидко відбирають надлишок води за допомогою піпетки або згорнутої в трубку смужки фільтрувального паперу. Пікнометр знову закривають пробкою і витримують у термостаті ще 10 хв, перевіряючи положення меніска по відношенню до позначки. Потім пікнометр виймають з термостата, фільтрувальним папером витирають внутрішню поверхню шийки пікнометра, а також увесь пікнометр ззовні, лишаять під склом аналітичних терезів протягом 10 хв і зважують з тією самою точністю.

Пікнометр звільняють від води, висушують, споліскуючи послідовно спиртом і ефіром (сушити пікнометр шляхом нагрівання не допускається), видаляють залишки ефіру продуванням повітря, заповнюють пікнометр випробовуваною рідиною і потім проводять ті самі операції, що й з дистильованою водою.

Густину ρ_{20} (г/см³) обчислюють за формулою

$$\rho_{20} = \frac{(m_2 - m)0,99703}{m_1 - m} + 0,0012, \quad (50)$$

де m – маса порожнього пікнометра, г; m_1 – маса пікнометра з дистильованою водою, г; m_2 – маса пікнометра з випробовуваною рідиною, г; 0,99703 – значення густини води при 20 °С (г/см³ з урахуванням густини повітря); 0,0012 – густина повітря при 20 °С і барометричному тиску 101,1 гПа (760 мм рт. ст.).

Метод 2. Застосовують у випадку визначення густини рідин з точністю до 0,01.

Випробовувану рідину поміщають у циліндр і при температурі рідини 20 °С обережно опускають у неї чистий сухий ареометр, на шкалі якого

передбачена очікувана величина густини. Ареометр не випускають з рук, доки не стане очевидним, що він плаває; при цьому необхідно стежити, щоб ареометр не торкався стінок і дна циліндра. Відлік проводять через 3–4 хв після занурення за поділкою на шкалі ареометра, відповідною нижньому меніску рідини (при відліку око має бути на рівні меніска).

Визначення густини сильнолетких речовин ареометром не допускається.

У випадку визначення густини темнозбарвлених рідин відлік проводять за верхнім меніском.

Метод 3. Застосовують для визначення густини твердих жирів і воску. Точно зважують порожній пікнометр, потім зважують той самий пікнометр, наповнений дистильованою водою, температура якої 20 °С. Після цього воду видаляють і пікнометр висушують. Усі операції проводять, дотримуючись умов, зазначених у методі 1.

У пікнометр уливають за допомогою піпетки або невеликої лійки з тонкovidтягнутим кінцем розплавлений жир або віск у такій кількості, щоб він займав 1/3–1/2 об'єму пікнометра. Пікнометр ставлять на 1 год без пробки в гарячу воду, потім охолоджують до 20 °С і зважують; доводять до позначки дистильованою водою при 20 °С, витирають насухо і знову зважують. У обох фазах на поверхні їхнього поділу не має бути бульбашок повітря.

Контрольні запитання

1. Реологічні властивості продукту та їх використання.
2. Контроль якості за зсувними компресійними і поверхневими характеристиками.
3. Поясніть поняття: „динамічна в'язкість або коефіцієнт в'язкості”, „кінематична в'язкість”, „відносна в'язкість”, „питома в'язкість”, „зведена в'язкість”, „характеристична в'язкість”.
4. Залежність в'язкості від умов вимірювання: температури, тиску, молекулярної маси.
5. Що таке реохор, для чого і як він використовується?
6. Як визначається в'язкість віскозиметром Енглера?

7. Як визначається в'язкість віскозиметром Гепплера?
8. Як визначається в'язкість методом капілярної віскозиметрії?
9. Як визначається в'язкість методом ротаційної віскозиметрії?
10. Якими методами можна визначити густину розчину?
11. Залежність густини від концентрації і температури розчину.
12. Прилади для визначення густини та принципи їх дії.

10. ПОЛЯРИМЕТРІЯ

10.1. Принцип поляриметрії

Поляриметрия ґрунтується на здатності деяких речовин повертати площину поляризації променя, що проходить через ці речовини. Такі речовини називаються оптично активними. Ця властивість притаманна прозорим аморфним, кристалічним речовинам та їх розчинам.

Оптична активність речовин обумовлена асиметрією молекул та особливим розташуванням молекул у кристалічній решітці. Якщо оптична активність обумовлена асиметрією молекул, то речовина виявляє оптичну активність у розплаві, розчині і в кристалічному стані. До цього типу відносяться всі оптично активні органічні речовини. Прикладом речовин, у яких оптична активність обумовлена особливим розташуванням молекул у кристалічній решітці, є кварц і тальк.

Методом поляриметрії можна визначати тільки оптично активні речовини, тобто речовини, що обертають площину поляризації світла. Поляризоване світло відрізняється від неполяризованого тим, що коливання світлових хвиль у ньому відбуваються тільки в одній площині, а в неполяризованому – у всіх площинах (рис. 24). *Площиною поляризації* називають площину, у якій відбувається коливання хвиль поляризованого світла.

Оптичне обертання – це властивість речовини обертати площину поляризації поляризованого світла.

Оптичне обертання називається *правим* (+) для спостерігача, який дивиться назустріч світловому променю, і *лівим* (–), тобто проти годинникової стрілки.

Поляризацію світлового променя можна пояснити так (рис. 23).

Від джерела випромінювання промені розходяться у вигляді конуса. Якщо на шляху променів поставити екран, то матимемо на ньому зображення у формі кола. Якщо поставити на шляху світлових променів перед екраном тригранну призму, що називається поляризатором, то промені, що пройшли через поляризатор, розташовуються в одній площині, що називається площиною поляризації – на екрані це буде мати вигляд прямої вертикальної лінії.

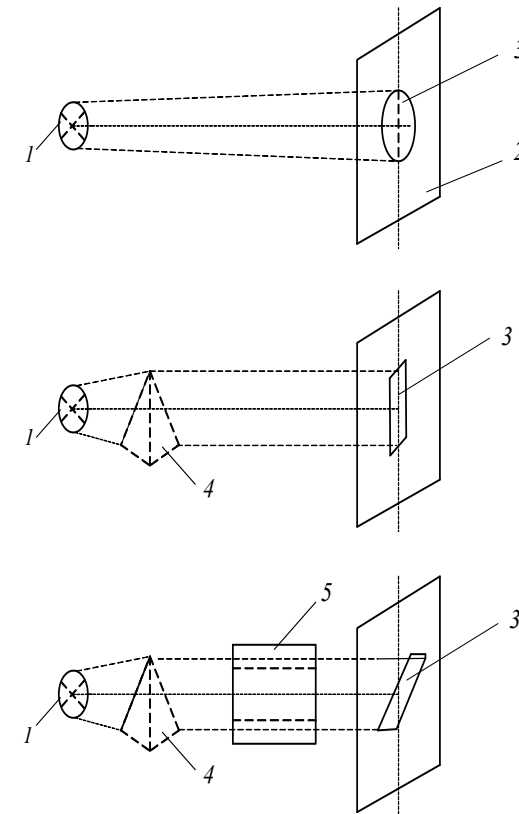


Рисунок 23 – Поляризація світлового променя:
 1 – джерело випромінювання; 2 – екран; 3 – проекція променя на екран;
 4 – поляризатор; 5 – циліндрична скляна кювета

Поставивши на шляху поляризованого променя рідину, яка має властивість повертати площину поляризації вправо чи вліво (глюкоза – вправо, фруктоза або білки – вліво), побачимо на екрані похилу лінію. Чим більша концентрація, тим більша величина кута відхилення від вертикальної лінії площини поляризації.

10.2. Фактори, що впливають на кут обертання площини поляризації

Кут обертання площини поляризації α залежить від таких факторів:

- природи речовини;
- концентрації речовини, тобто від числа молекул, що є на шляху променів;
- температури;
- довжини хвилі променів (λ), що проходять через речовину, ця залежність визначається формулою $\alpha \approx 1/\lambda^2$;
- природи розчинника.

Залежність кута оптичного обертання від концентрації C і температури для кожної окремої речовини може бути знайдена експериментально. Наприклад, для цукру (тростинного):

- залежність від концентрації для інтервалу концентрацій 4–28 г/100 мл

$$[\alpha]_D^{20} = 66,67 - 0,0095C; \quad (51)$$

- залежність від температури в інтервалі температур 14–30 °С

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} \{1 - 0,00037(t - 30)\}. \quad (52)$$

Залежність кута оптичного обертання від природи розчинника. Деякі речовини змінюють оптичну активність в залежності від природи розчинника. До них, наприклад, відносяться вітаміни D_2 та B_2 . Питоме обертання вітаміну D_2 в розчині спирту складає +102,5 градусів, ацетону +81 градус, бензолу +35,3 градуси. Ще більше змінює оптичну активність рибофлавін: від – 9,8 градусів у спирті до – 144 градусів у розчинах 0,1 М NaOH.

10.3. Питоме оптичне обертання

Міжнародною організацією зі стандартизації запропоновано таке визначення.

Питоме оптичне обертання $[\alpha]_\lambda^t$, виражене в радіанах (рад), являє собою обертання, викликане шаром рідини або розчину завтовшки один метр, який містить 1 кг оптично активної речовини в 1 м³ при проходженні крізь нього поляризованого світла з довжиною хвилі λ при температурі t . Для практичних цілей питоме оптичне обертання $[\alpha]_\lambda^t$ звичайно виражають у мілірадіан-метрах квадратних на кілограм (мрад·м²·кг⁻¹).

На практиці, в тому числі у Фармакопеях, пропонують такі визначення питомого оптичного обертання.

Питоме оптичне обертання $[\alpha]_D^{20}$ *рідини* являє собою кут обертання α , виражений у градусах (°), площини поляризації за довжини хвилі лінії D спектра натрію ($\lambda = 589,3$ нм), вимірний при температурі 20 °С, розрахований для товщини шару випробовуваної речовини один дециметр і поділений на густину, виражену в грамах на кубічний сантиметр.

$$[\alpha]_\lambda^t = \alpha / (d \cdot \rho_4^t), \quad (53)$$

де α – кут повороту в градусах; d – товщина шару речовини, що випробується, дм; ρ_4^t – густина, г/мл.

Питоме оптичне обертання $[\alpha]_D^{20}$ *речовини в розчині* являє собою кут обертання α , виражений у градусах (°), площини поляризації за довжини хвилі лінії D спектра натрію, вимірний при температурі 20 °С, розрахований для товщини шару 1 дм у перерахунку на вміст 1 г речовини в 1 мл розчину. Для питомого оптичного обертання речовини в розчині завжди зазначають використовуваний розчинник та концентрацію розчину.

У практичних керівництвах, включаючи і Державну Фармакопею України, питоме оптичне обертання виражають у градус-мілілітрах на дециметр-грам [(°)·мл·дм⁻¹·г⁻¹].

Питоме оптичне обертання речовини в розчині прийнято також виражати в градусах на дециметр шляху променя в розчині, який вміщує C грамів речовини в 100 мл:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = 100 \alpha / (d \cdot C \cdot \rho_4^t), \quad (54)$$

де C – концентрація розчину в г/л.

Значення питомого обертання $[\alpha]_D^{20}$ деяких речовин у водяних розчинах наведені в табл. 11.

Таблиця 11 – Питоме обертання деяких речовини у воді

Речовина	Питоме обертання, $[\alpha]_D^{20}$	Речовина	Питоме обертання, $[\alpha]_D^{20}$
Аскорбінова кислота	+23,0	Сахароза	+66,4
Глюкоза	+53,1	Фруктоза	-93,0
Цукор молочний	+53,5		

Якщо застосовують інший розчинник або питоме обертання невідомо, концентрацію речовини знаходять за графіком, що будують, використовуючи серію розчинів з відомою концентрацією.

10.4. Схема та принцип роботи поляриметра

Поляриметр – прилад для вимірювання оптичного обертання речовин, який складається із:

- 1) монохроматора;
- 2) поляризатора, що пропускає промені точно визначеної площини поляризації;
- 3) трубки з плоскопаралельними вікнами (кювети);
- 4) аналізатора, що фіксує зміну площини поляризації променя при його проходженні через оптично активну речовину.

Відрахунок кута повертання проводиться за лімбом, зв'язаним з аналізатором. У сучасних лабораторних поляриметрах точність вимірювання

кута складає 0,01 градус, що дозволяє проводити аналіз в області малих концентрацій.

Випускають кілька модифікацій поляриметрів для вимірювання кута обертання. На рис. 24 представлений круговий поляриметр. Промінь світла від джерела I проходить світлофільтр 2 і конденсор 3 ; потім потрапляє на поляризатор 4 , проходить кювету 5 з розчином й аналізатор 6 . Як поляризатор використовують призму Ніколя або поляроїдну плівку, що зв'язана зі шкалою 7 . Обертанням аналізатора домагаються в окулярі 8 приладу однакової освітленості полів (це вказує на збіг його оптичної осі із площиною поляризації) і за шкалою заміряють кут повороту аналізатора. Кювету, що являє собою трубку зі знімними торцевими стеклами, перед початком вимірювання промивають дистильованою водою, обполіскують вимірюваним розчином і заповнюють цим розчином, стежачи за тим, щоб при накладенні торцевого скла в кюветі не залишалися бульбашки повітря. Робоча довжина кювети дорівнює 1 дм.

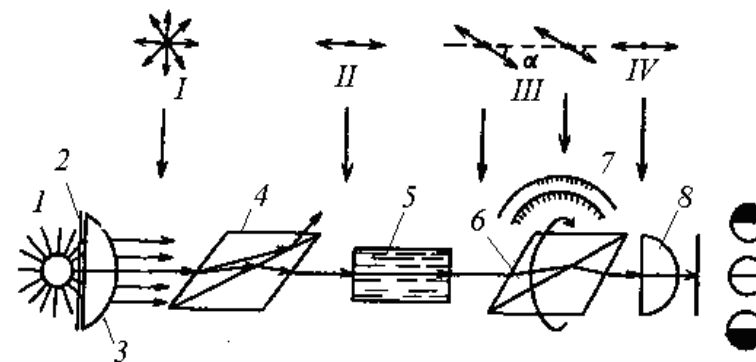


Рисунок 24 – Схема кругового поляриметра: неполяризоване (I), поляризоване (II) світло; обертання площини поляризації (III); приведення площини поляризації до оптичної осі аналізатора (IV); I – джерело світла; 2 – світлофільтр; 3 – конденсор; 4 – поляризатор (призма Ніколя); 5 – кювета; 6 – аналізатор; 7 – шкала; 8 – окуляр

Якщо через кристали, що мають оптичну неоднорідність, пропускають поляризоване світло, то при розгляданні через них (турмалін, ісландський шпат й ін.) спостерігається подвійне зображення. Це пов'язане з тим, що переломлення світлових хвиль у таких кристалах відбувається по-різному. Менше переломлюються хвилі, площина яких найкраще збігається з оптичними характеристиками кристала. У зв'язку із цим у кристалі спостерігається роздвоєння променя світла, причому обидва промені поляризовані, однак їхні площини поляризації взаємно перпендикулярні. Тому один промінь переломлюється в більшій мірі, інший у меншій. На цьому й основана дія поляризатора – призми Ніколя, що складається із двох призм із ісландського шпату, склеєних разом. Таким чином, у призмі Ніколя один промінь піддається внутрішньому відбиттю, а інший проходить через призму. Останній, пройшовши через призму Ніколя, повністю поляризований, а його площина поляризації обертається в розчинах оптично активних речовин, які можуть бути право- або лівооборотними, тобто обертати площину поляризації в правий або лівий бік. Оптична активність властива особливо органічним речовинам, що містять атом вуглецю, пов'язаний із чотирма різними функціональними групами, тобто асиметричний атом вуглецю. Під дією асиметричності структури в таких речовинах поляризоване світло відхиляє площина поляризації в порівнянні з первісним положенням.

Відхилення площини поляризації виражають у кутових градусах і називають *кутом обертання площини поляризації*. Значення останнього залежить від природи речовини, її концентрації, товщини шару, довжини хвилі світла й температури. Таким чином, при сталості всіх параметрів (товщини шару, довжини хвилі, температури) для даної речовини кут обертання залежить тільки від концентрації.

Техніка роботи. В кювету наливають дистильовану воду, яка не повертає площину поляризації, і установлюють лімба та ноніус у нульове положення.

Повертаючи окуляр, домагаються чіткого зображення поля зору, розділеного на три частини. Оскільки світлофільтр оранжевий, то і поле

зору жовтувато-оранжеве. При нульовому положенні поле зору рівномірно затемнене, лінії розділу майже не видні.

Розчин, що досліджується, наприклад, сеча на вміст цукру, спеціально оброблюють для поляризації. Він повинен бути безбарвним, прозорим, слабо кислої реакції і не повинен мати інших речовин, що повертають площину поляризації. Наприклад, сечу обезбарвлюють, додаючи 5–10 г ацетату свинцю на 100 мл сечі, відстоюють, фільтрують через сухий фільтр. Лужну сечу підкислюють оцтовою кислотою. Якщо в сечі є білок, то його видаляють, оскільки він також повертає площину поляризації.

Підготовлений розчин наливають у суху кювету (скляна трубка із зйомними скельцями на кінцях, які загвинчуються ковпачками з гумовими прокладками). Суху кювету вставляють у муфту і закривають штормкою, що запобігає проникненню в прилад стороннього світла.

Повільно повертаючи фрикціон, змінюють освітленість поля зору доти, доки воно знову стане рівномірно затемненим (III), і знімають показання приладу.

Усередині нерухомого лімба, розділеного на 360° (1 % глюкози відповідає одній поділці лімба), є ноніус – рухома шкала, що зв'язана з фрикціоном, який відображує кут повороту аналізатора. Ціна поділки ноніуса 0,05 % глюкози в розчині. Ціле число відсотків глюкози дорівнює кількості поділок, на яку нуль ноніуса відійшов від нуля лімба. Потім відмічають, яка поділка ноніуса співпадає з однією із поділок лімба. Ця поділка ноніуса показує десяті і соті частки відсотка глюкози.

10.5. Поляриметричне визначення концентрації

Поляриметрію застосовують для ідентифікації та визначення концентрації розчинів оптично активних речовин, в основному вуглеводів – цукру, глюкози. Для ідентифікації речовин використовують питоме оптичне обертання, що є постійною (константою) для даної речовини. За питомим обертанням, виходячи із рівняння (52), розраховують концентрацію речовини C .

$$C = \frac{\alpha 100}{[\alpha]_D^{20} d \rho_4^{20}}, \quad (55)$$

де d – товщина шару; ρ_4^{20} – густина.

Поляриметрію використовують для аналізу цукрів, білків, кислот, амінокислот, вітамінів, олій та ін.

10.6. Спектрополяриметрія

Взаємодія квантів світла з атомами й функціональними групами речовини залежить від енергії квантів, тому при різних довжинах хвиль λ , світлового випромінювання змінюється кут обертання площини поляризації розчином речовини. Це явище називають *дисперсією оптичного обертання* (α) і зображують у вигляді кривої дисперсії оптичного обертання (рис. 25). Якщо в речовині оптично-активні групи, то на кривих оптичного обертання виникають максимум і мінімум, які називають *ефектом Коттона*. Вигляд ефекту Коттона характеризує структуру речовини. Для вимірювання дисперсії оптичного обертання використовують спектрополяриметри, що являють собою поляриметри, до яких підключений спектрофотометр або інше джерело монохроматичного випромінювання. Метод аналізу із застосуванням спектрополяриметрів називають спектрополяриметричним.

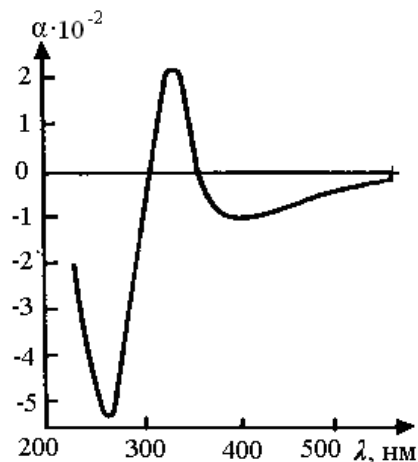


Рисунок 25 – Крива дисперсії оптичного обертання (ефект Коттона)

Контрольні запитання

1. Принцип поляриметрії.
2. Фактори, що впливають на кут обертання площини поляризації.
3. Питоме оптичне обертання.
4. Схема та принцип роботи поляриметра.
5. Поляриметричне визначення концентрації.
6. Спектрополяриметрія.

11. РЕФРАКТОМЕТРІЯ. ІНТЕРФЕРОМЕТРІЯ

11.1. Абсолютний та відносний показник заломлення

Рефрактометрія – метод дослідження і аналізу речовин, оснований на вимірюванні залежності показника заломлення від концентрації, головним чином, двохкомпонентних розчинів або суміші двох рідин.

Метод характеризується відносною простотою апаратури та техніки виконання при високій точності вимірювання показника заломлення. Це оптичний експресний мікрометод аналізу: для вимірювання достатньо 1–2 крапель досліджуваної речовини, визначення триває кілька хвилин.

В основі методу лежить заломлення променя світла при переході його із одного середовища в інше. Якщо світло проходить перпендикулярно поверхні розподілу середовищ, як показано на рис. 26, то його напрям не змінюється ($A-A'$). У всіх інших випадках, тобто коли кут падіння менше 90° , напрям кута при переході із одного середовища в інше змінюється (промінь $B-B'$). При переході променя світла із середовища з меншим показником заломлення в середовище з більшим показником заломлення кут β менше кута α . Якщо кут падіння α наближається до 90° , то кут заломлення β менше 90° . При подальшому збільшенні кута падіння (промінь D) падаюче світло повністю відбивається від границі розділу і не попадає в щільніше середовище, тобто іде повне внутрішнє відбивання. Вправо (при спостереженні проти світлового потоку) від граничного променя D' утворюється затемнене поле, вліво – освітлене поле.

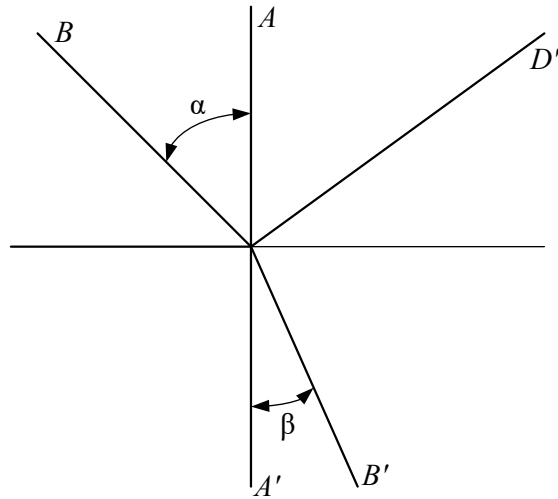


Рисунок 26 – Заломлення променів світла при переході їх із одного середовища в інше

Робота приладів для вимірювання коефіцієнта заломлення (рефрактометрів) заснована на явищі повного внутрішнього відбивання променя світла на границі двох середовищ – скляної призми та досліджуваного розчину або на положенні граничного променя, що установлюється на границі світлотіні. Показники заломлення можна уявити як відношення синусів кута падіння світла на поверхню поділу двох середовищ і кута заломлення світла $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$.

Показник заломлення – постійна величина для кожної речовини при однакових умовах вимірювання (подібно до температури плавлення, густини, молярного коефіцієнта поглинання та ін.) і є однією з характеристик даної речовини.

Розрізняють **абсолютний і відносний показник заломлення**. Світло (електромагнітне випромінювання) при проходженні через будь-яке середовище взаємодіє з частками речовини (молекулами, атомами, іонами, радикалами й ін.), змінюючи свою швидкість. Найбільша швидкість світло-

вих хвиль у вакуумі ($c_0 = 3 \cdot 10^{10}$ см/с), у повітрі швидкість світла зменшується.

Абсолютний показник заломлення – це відношення швидкості світла у вакуумі до швидкості у даному середовищі. Значення абсолютного показника заломлення повітря N_n становить

$$N_n = \frac{c_0}{c_n} = 1,00027, \quad (56)$$

де c_n – швидкість світла у повітрі.

Показники заломлення інших речовин вимірюються за відношенням до повітря, і їхні значення наведені в довідниках.

Відносний показник заломлення n – це відношення швидкості світла в повітрі до швидкості світла в даному середовищі:

$$n = \frac{c_0}{c}. \quad (57)$$

Таким чином, абсолютний (стосовно вакууму) показник заломлення повітря N і відносний n пов'язані між собою залежністю

$$n = \frac{N}{1,00027}. \quad (58)$$

11.2. Фактори, що впливають на показник заломлення

Показник заломлення не залежить від кута падіння світла, але залежить від його довжини хвилі, від природи досліджуваної речовини та від зовнішніх умов, тобто від температури та тиску.

Оскільки коефіцієнт заломлення *залежить від довжини хвилі* (λ), то її позначають нижнім індексом при коефіцієнті заломлення (n_λ^t). Якщо довжина хвилі не вказана, то прийнято вважати, що вимірювання проводиться для жовтої лінії D спектра натрію ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$).

Залежність показника заломлення від довжини хвилі пояснюється різною поляризованістю молекул при різній енергії електромагнітного випромінювання і називається *дисперсією*. Для всіх прозорих і безбарвних речовин у видимій області спектра характерне зменшення показника заломлення при збільшенні довжини хвилі. У інтенсивно забарвлених речовин

поблизу їх смуг поглинання зі збільшенням довжини хвилі збільшується і показник заломлення. Мірою дисперсії є різниця між показниками заломлення для двох довжин хвиль спектральних ліній зелено-блакитної F ($\lambda = 4861 \text{ \AA}$), і червоної C ($\lambda = 6563 \text{ \AA}$) спектра водню, тобто $n_F - n_C$, яка називається *середньою дисперсією*. Цей показник використовується для інтерференційного аналізу.

У зв'язку з цим показник заломлення речовини вимірюють при монохроматичному світлі і постійній температурі, що записуються як індекси при показнику заломлення, наприклад n_D^{20} означає, що вимір проводили при довжині хвилі жовтої лінії (D) натрію.

Залежність показника заломлення від природи речовини обумовлена поляризованістю та просторовою ізомерією молекул.

Здатність молекул деформуватися під впливом поля світлової хвилі, тобто поляризованість молекул, залежить від їх будови. Наприклад, збільшення числа спряжених етиленових зв'язків у молекулах жирних кислот приводять до збільшення їх показників заломлення.

Таблиця 12 – Залежність показника заломлення від кількості подвійних зв'язків

Кислота	Положення подвійного зразка	Показник заломлення, n_D^{50}
Лінолева	9; 12	1,4588
Ліноленова	9; 12; 15	1,4687

З ростом не насиченості, як видно з таблиці, зростає показник заломлення. Це використали фахівці масложирової промисловості і вивели емпіричні формули для розрахунку йодних чисел олій за показниками заломлення.

Просторова ізомерія та тип симетрії (cis, trans) дають декілька одиниць зміни третього знаку після коми в значенні показника заломлення.

Зміна *зовнішніх умов* приводить до зміни густини речовини, а значить і показника заломлення. Звичайно при збільшенні густини збільшується і показник заломлення.

Залежність від температури характеризується температурним коефіцієнтом показника заломлення (f), що є зміною показника заломлення при зміні температури на 1°C . Він пропорційний температурному коефіцієнту густини. Для більшості рідин f лежить в межах $0,0002-0,0006 \text{ град}^{-1}$. Виключенням є вода, для неї $f = 0,00007 \text{ град}^{-1}$.

Показник заломлення речовин у довідниках найчастіше подається при температурі 20°C . Якщо температура вимірювання відрізняється від 20°C , то треба провести відповідний розрахунок. Наприклад, показник заломлення при температурі t_2 можна обчислити, знаючи f і показник заломлення, що вимірювався при температурі t_1 :

$$n^{t_2} = n^{t_1} - f(t_2 - t_1). \quad (59)$$

Коливання атмосферного тиску незначно відбивається на коефіцієнтах заломлення твердих та рідких тіл і звичайно не береться до уваги, але для газу вплив значний і його треба враховувати.

11.3. Питома та молярна рефракція

Величина, характерна для даної речовини, що незалежна від зовнішніх умов і агрегатного стану, називається *питомою рефракцією* (r). Вона зв'язана з густиною (ρ), показником заломлення n та поляризуемістю (α) молекули:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \alpha, \quad (60)$$

де N_A – число Авогадро; M – молярна маса.

Якщо поляризованість чистого компонента дорівнює його поляризованості в суміші, то питома рефракція суміші є величиною адитивною:

$$r_c = \sum_{i=1}^n r_i \omega_i, \quad (61)$$

де r_c , r_i – питомі рефракції суміші та окремого компонента відповідно; ω_i – масова частка окремого компонента суміші.

Відхилення питомої рефракції від адитивності називається *екзальтацією рефракції*, яка тим більша, чим більше в молекулі спряжених кратних зв'язків і ароматичних ядер. Екзальтація дуже залежить від структури

вуглецевого ланцюжка поблизу кратних зв'язків. Розгалуження ланцюжка для атомів, що входять у спряжену систему, або введення арильної групи викликає зниження екзальтації.

Екзальтація рефракції застосовується для визначення структури молекул.

Молярна рефракція (R) – це добуток питомої рефракції і молярної маси речовини. Вона широко використовується в хімічному аналізі. Її можна обчислити, знаючи показник заломлення та густину речовини за формулою

$$R = rM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} M. \quad (62)$$

Молярна рефракція суміші є лінійною функцією її складу, вираженого в мольних частках, але це тільки для випадків, коли при розчиненні не змінюється поляризованість компонентів. Молярна рефракція суміші (R_c) дорівнює сумі молярних рефракцій компонентів, помножених на їх мольні частки (ω_i^M)

$$R_c = \sum_{i=1}^n R_i \omega_i^M. \quad (63)$$

Молярна рефракція залежить від природи речовини, числа атомів у молекулі, типу зв'язків і може бути обчислена підсумовуванням характеристик для кожного атому, групи атомів та кожного хімічного зв'язку.

Наприклад, якщо взяти молекули жирних кислот, то значення $\Delta R = 4,65$ відповідає групі $-\text{CH}_2-$. Зміна молярної рефракції в гомологічному ряду насичених жирних кислот наведена у табл. 13.

Таблиця 13 – Зміна молярної рефракції в гомологічному ряду насичених жирних кислот

Кислота	Молярна рефракція (R_D)	Зміна молярної рефракції (ΔR)
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	64,35	–
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	69,00	4,65
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	73,65	4,65
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	78,30	4,65

Для атомів вуглецю, що утворюють кратні зв'язки, значення рефракції будуть іншими, вони відрізнятимуться від молярної рефракції суміші на величину, що називається *інкрементом* (J).

Рефракція молекули ненасиченої сполуки може бути обчислена за формулою, що включає суму рефракцій атомів та суму інкрементів кратних зв'язків.

$$R = \sum_{i=1}^n R_i + \sum_{i=1}^n J_i. \quad (64)$$

Крім цього, молярну рефракцію можна обчислити як суму рефракцій зв'язків, враховуючи всі окремі зв'язки в молекулі (R_k).

$$R = \sum_{k=1}^n R_k. \quad (65)$$

11.4. Відносна, питома та молярна дисперсія

Для ідентифікації та кількісного аналізу речовин найчастіше використовують показник заломлення, але якщо речовини близькі за показником заломлення, то тоді можна використати їх властивість відрізнятися значеннями дисперсій. Збіг дисперсій і показників заломлення підтверджує ідентичність досліджуваних продуктів. Для аналізу використовують відносну, питому чи молярну дисперсію.

Відносна дисперсія (ω) обчислюється за формулою

$$\omega = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} 10^3. \quad (66)$$

де n_F , n_C , n_D – показники заломлення, що обмірені для ліній F , C , D .

Відносна дисперсія є величиною адитивною і використовується для аналізу сумішей.

Питома дисперсія – це різниця показників заломлення для двох довжин хвиль, віднесена до густини речовини (ρ).

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{\rho} 10^4. \quad (67)$$

Питома дисперсія визначається для ліній F і C , або для лінії ртуті g ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$) і лінії D натрію:+

$$\delta_{gD} = \frac{n_g - n_D}{\rho} 10^4. \quad (68)$$

Молярна дисперсія для ліній F і C дорівнює

$$R_F - R_C = \left[\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right] \frac{M}{\rho}. \quad (69)$$

Отже, *рефрактометричні дані* – показник заломлення, рефракція і дисперсія використовуються для ідентифікації та кількісного аналізу, а також для дослідження різних речовин як органічної так і неорганічної природи.

11.5. Принцип аналізу на основі показника заломлення

При аналізі сумішей, якщо зміна концентрації аналізованого компонента викликає найбільшу зміну показника заломлення суміші, а інші компоненти в незначних концентраціях і практично не впливають на показник заломлення, то можна суміш умовно розглядати як двокомпонентну систему.

У випадку, коли багатокомпонентну суміш не можна звести до двокомпонентної системи, то відділяють компонент, що визначається, від суміші екстракцією підходящим розчинником чи іншим способом. При цьому застосовують два прийоми:

1) визначають різницю показників заломлення досліджуваної суміші до та після відділення компонента і за цією різницею визначають вміст компонента;

2) у випадку екстракції компонента, що визначається, – за різницею показника заломлення екстракту і чистого розчинника.

Вимірювання заломлення світлових променів проводять трьома способами:

- 1) шляхом визначення граничного кута заломлення;
- 2) шляхом визначення кута повного внутрішнього відбивання;
- 3) за зміщенням інтерференційних смуг.

Перші два способи лежать в основі конструкцій більшості рефрактометрів, третій – інтерферометрів.

Показник заломлення вимірюють рефрактометрами. Один із перших рефрактометрів був сконструйований М.В. Ломоносовим у 1756 р. Найпоширенішими є рефрактометри типу Аббе і типу Пульфріха, що працюють на принципі вимірювання граничного кута заломлення.

Межі вимірювань показника заломлення (n) при роботі з водними розчинами становлять 1,3–1,7. У рефрактометрах типу Аббе (рис. 27, а) призмий блок є головним вузлом. Він складається з двох призм 3 і 4, між якими поміщають досліджувану рідину 5.

У рефрактометрах ИРФ-23, УРФ та інших типу Пульфріха (рис. 27, б) блок, що переломлює світло, є вимірювальною призмою 7 із наклеєним на її грань циліндричним стаканчиком 8.

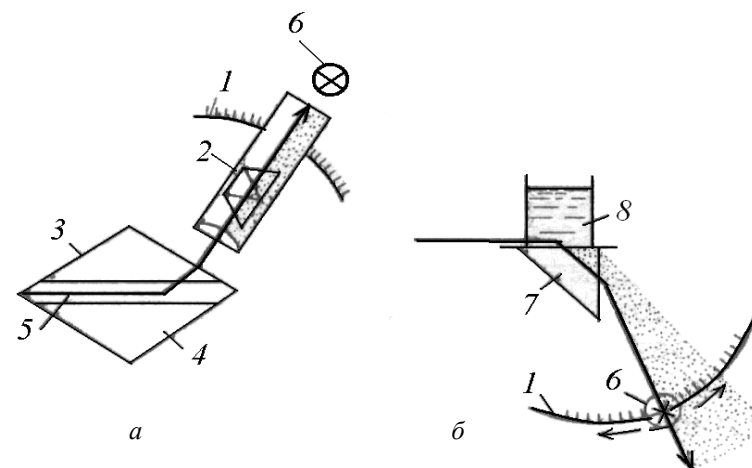


Рисунок 27 – Принцип рефрактометричних вимірювань і схеми рефрактометрів Аббе (а) і Пульфріха (б): 1 – шкала рефрактометра; 2 – призма Амічі; 3, 4 – призми; 5 – досліджувана рідина; 6 – лінза окуляра; 7 – вимірювальна призма; 8 – стаканчик

Промінь світла від освітлювача (натрієва лампа) направляється уздовж поверхні поділу рідини та призми і заломлюється.

Навколо осі призми обертається зорова трубка з візиром b , і по сполученій межі світла і тіні визначають граничний кут.

Рефрактометри Пульфриха комплектуються змінними призмами, що мають різний показник заломлення.

До рефрактометрів типу Аббе відносяться рефрактометри РЛУ, ИРФ-22РЛ, РПЛ, РЖ та інші, що дають можливість проводити вимірювання показників заломлення водних та неводних розчинів, олій, розчинників.

Межі вимірювань при роботі з водним розчинами $n = 1,3-1,7$.

У рефрактометрах типу Аббе головним вузлом є призмий блок.

Поверхню нижньої освітлювальної призми, на яку наноситься досліджуваний розчин, зроблено матовою для розсіювання світла. Пройшовши через нижню призму, світло потрапляє в досліджуваний розчин і на межі між розчином і гранню верхньої вимірювальної призми заломлюється.

Потім заломлений промінь потрапляє в зорову трубку, де знаходиться система лінз і компенсатор дисперсії (призма Амічі), склеєна з трьох призм із різних сортів скла. Ця призма усуває дисперсію променя світла.

На лінзу окуляра нанесене перехрестя, що відповідає осі зорової трубки.

Поворотом призми або зорової трубки навколо осі призми сполучають оптичну вісь із граничним променем. З блоком, що повертається, пов'язана шкала рефрактометра.

Для визначення показника заломлення наносять декілька крапель рідини на поліровану поверхню вимірювальної призми 3 рефрактометра ИРФ-22 (рис. 28) і обережно опускають на неї освітлювальну призму 4. Повертаючи маховичок 9, що переміщує вимірювальну головку (тобто вузол освітлювальної і вимірювальної призм), і спостерігаючи в зорову трубу 8, знаходять границю світлотіні. Повертанням маховичка 7 компенсатора дисперсії усувають її забарвленість. Точно сполучають границю світлотіні з перехрестям ниток і зчитують дані зі шкали приладу, що освітлена за допомогою дзеркала 10. Точність вимірювання $2 \cdot 10^{-4}$, діапазон вимірювання $n_D = 1,3-1,7$. Шкала проградуєвана для 20°C . Якщо вимірювання відбувається при іншій температурі, то вводять поправку: при $5-15^\circ\text{C}$ показання

шкали треба зменшити на $1 \cdot 10^4$, а при $25-35^\circ\text{C}$ збільшити на $1 \cdot 10^4$. Для $15-25^\circ\text{C}$ – можна поправку не вводити.

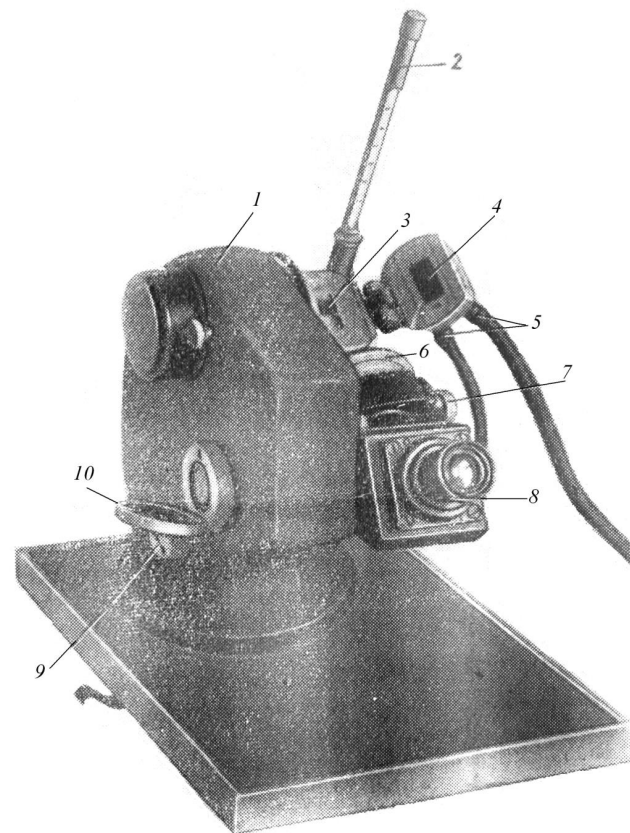


Рисунок 28 – Загальний вигляд рефрактометра ИРФ-22:

1 – корпус; 2 – термометр; 3 – вимірювальна призма; 4 – освітлювальна призма; 5 – штуцери для подачі і відведення води; 6 – барабан зі шкалою для визначення середньої дисперсії; 7 – компенсатор дисперсії; 8 – зорова труба; 9 – маховик вимірювальної системи (освітлювальної та вимірювальної призми); 10 – дзеркало для підсвічування шкали приладу

Термостатування шару рідини здійснюється пропусканням води із термостату через термостатуючі камери призм. Контроль температури – термометром, що встановлений у камері вимірювальної призми.

Аналогічно діє рефрактометр РЛУ, близький за технічними характеристиками до рефрактометра ИРФ-22, але відрізняється від останнього тим, що в ньому є додаткова шкала для визначення вмісту сухих речовин.

Для вимірювання показника заломлення n рефрактометром на ИРФ-23 (рис. 29) ставлять таку призму, n якої більше n речовини, що випробовується. До сферичної поверхні вимірювальної призми приклеюють стаканчик клеєм чи цементом, що не розчиняється в речовині. При цьому клей наносять тонким шаром на запасну матову скляну напівсферу і, приклавши до неї стаканчик, притирають його для рівномірного розподілу клею по його шліфу. Знявши залишки клею зі стінок стаканчика, установлюють його на призмі приладу і залишають на декілька годин до повного висихання клею. Потім наливають у стаканчик рідину, що випробовують, занурюють у неї обігрівальне приладдя. Установлюють в тримач відповідне джерело світла. Визначають нульову точку, виводять обертанням зорової труби хрест ниток на верхню границю відповідної спектральної смуги і проводять підрахунок по лімбу і спіральному мікрометру. За вимірним кутом променя, що виходить із призми (β), користуючись таблицями перекладу показників приладу в показники заломлення, знаходять n . Можна також його обчислити за формулою

$$n_{\lambda} = \sqrt{N_{\lambda}^2 - \sin^2 \beta}, \quad (70)$$

де N_{λ} – показник заломлення вимірювальної призми при довжині хвилі λ .

Існують також двокамерні рефрактометри, наприклад жировий рефрактометр РЖ-21 – для визначення різниці показників заломлення двох проб.

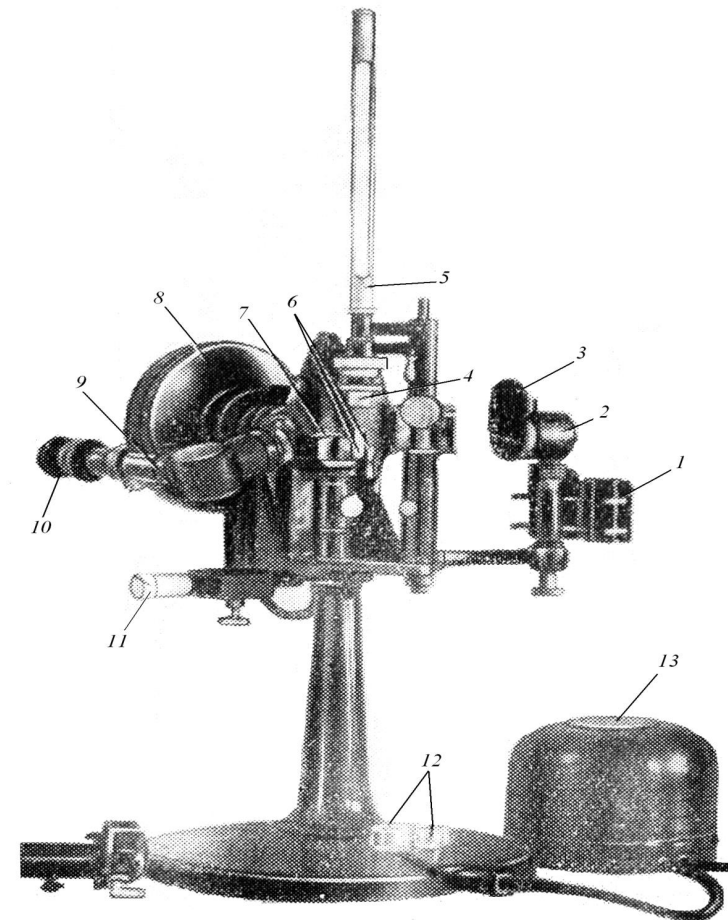


Рисунок 29 – Загальний вигляд рефрактометра ИРФ-23:
 1 – тримач для джерела світла; 2 – конденсор; 3 – діафрагма;
 4 – головка обігрівального пристрою; 5 – термометр;
 6 – штуцер для підводу води із термостатуючої камери вимірювальної призми;
 7 – вимірювальна призма; 8 – кожух лімба; 9 – зорова труба; 10 – окуляр;
 11 – мікрогвинт для тонкої наводки зорової труби; 12 – циліндричні
 стаканчики; 13 – трансформатор освітлювача шкали приладу

У рефрактометрі РЖ (рис. 30) для визначення вмісту олій та жирів у розчинах, в насінні, жмихах, шротах; бензину в шроті освітлювальна і вимірювальна призми розділені канавками на дві рівні частини. Це дає можливість проводити вимірювання n двох проб одночасно, виключаючи їх змішування. Перевагою цією конструкції є можливість точного вимірювання без термостатування. Для цього на одну половинку вимірювальної призми наносять розчинник – хлор нафталін, на другу – хлорнафталіновий екстракт масла чи жиру. При освітленні обох половинок призми в полі зору окуляра буде видно дві границі світлотіні. Колір їх усувається за допомогою компенсатора дисперсії. Положення границі світлотіні визначається за шкалою приладу і оптичним ноніусом.

Межі вимірювання 1,161000–1,64000, точність підрахунку ноніусом $2 \cdot 10^{-5}$. Шкала градуйована при 20 °С. При 10–35 °С поправка не вноситься, тобто це зручно для лабораторій.

Перевірку рефрактометрів здійснюють шляхом вимірювання показників заломлення еталонних скляних пластинок або рідин з відомими показниками заломлення. В останньому випадку при ретельному термостатуванні. Якщо показання шкали відрізняються від справжнього значення n , то, установивши візирний штрих шкали на точне значення n , підводять границю світлотіні до перехресту ниток за допомогою ключа, що додається до приладу, а потім перевіряють n ряду еталонів, або використовують дистильовану воду, що має такі значення показників заломлення при різних температурах:

$n_{\text{H}_2\text{O}}$:	$n_{\text{D}}^5 = 1,33388$	$n_{\text{D}}^{10} = 1,33369$	$n_{\text{D}}^{15} = 1,33339$
$n_{\text{D}}^{20} = 1,33299$	$n_{\text{D}}^{25} = 1,33250$	$n_{\text{D}}^{30} = 1,33194$	$n_{\text{D}}^{35} = 1,33131$

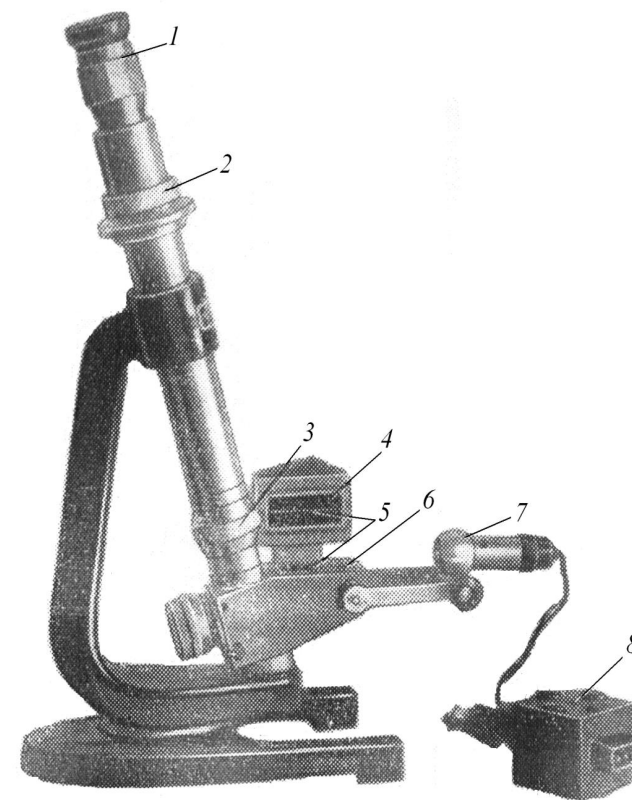


Рисунок 30 – Загальний вигляд рефрактометра РЖ:
 1 – окуляр; 2 – ноніус; 3 – компенсатор дисперсії (призма Амичі);
 4 – освітлювальна призма; 5 – канавки по центру освітлювальної та вимірювальної призми; 6 – вимірювальна призма; 7 – освітлювач;
 8 – трансформатор освітлювання

Випускається також спеціальний набір із еталонних рідин (табл. 14).

Таблиця 14 – Показники заломлення та густини еталонних рідин

Найменування речовин	t °C	n_D	n_C	n_F	$(n_F - n_C)10^4$	ρ_4^t
н-Гептан	20	1,38771	1,38578	1,39249	67,1	0,68374
	25	1,38517	1,38330	1,38994	66,4	0,67947
Циклогексан	20	1,42628	1,42415	1,43161	74,6	0,77863
			1,42142	1,42883	74,1	0,77387
Хлористий етилен	25	1,42356	1,44244	1,45080	83,6	1,25284
	20	1,44483	1,43972	1,44801	82,9	1,24555
	25	1,44210				
Чотирихлористий вуглець	20	1,46023	1,45752	1,46695	94,3	1,59403
	25	1,45729	1,45460	1,46396	93,6	1,58404
Бензол	20	1,50108	1,49642	1,51310	166,8	0,87897
	25	1,49790	1,49327	1,50984	165,7	0,87360
2-Бромнафталін	20	1,65788	1,64910	1,68159	324,9	1,48302
	25	1,65560	1,64684	1,67924	324,0	1,47803

Перевірку рефрактометра проводять, вимірюючи n еталонних скляних пластинок чи рідин з відомим n .

Кожну призму перевіряють для всіх λ , при яких працюють.

Концентрацію речовини (%) знаходять за градувальним графіком чи за таблицями значень показників заломлення для різноманітних концентрацій даної речовини або за рефрактометричним фактором (коефіцієнтом). У останньому випадку вимірюють показник заломлення розчину і показник заломлення розчинника і користуються формулою

$$C = \frac{n_p - n_0}{F}, \quad (71)$$

де n_p – показник заломлення розчину; n_0 – показник переломлення розчинника; F – аналітичний рефрактометричний фактор, що визначається експериментально, дорівнює зміні показника заломлення при зміні концентрації на 1 %.

Для виключення впливу температури при рефрактометричних вимірюваннях використовують термостатування.

Рефрактометричний аналіз застосовують для визначень концентрації спирту, вмісту багатьох лікарських препаратів та інших речовин.

Недоліком методу є висока межа виявлення і не дуже висока точність, незважаючи на порівняно велику точність вимірювання показника заломлення.

11.6. Визначення вмісту сухих речовин у розчинах рефрактометричним методом

Відомо, що показник заломлення розчину залежить від його концентрації, причому при малих концентраціях спостерігається пряма пропорційна залежність між ними.

Якщо розчин вміщує кілька різнорідних речовин рефрактометр покаже їх сумарний показник заломлення, тобто загальну концентрацію сухих речовин.

Найпростішу будову має рефрактометр-цукрометр для визначення концентрації цукру (рис. 31). Для роботи на ньому розчин, що досліджується, наносять на нижню призму і закривають верхньою. Проти кожної призми в камері є світлова щілина, через яку світло направляється на призму за допомогою дзеркальця. При аналізі темнотозабарвлених розчинів відкривають щілину нижньої призми, малозабарвлених – верхньої. Поворотом важільця окуляра усувають райдужність і встановлюють контрастність поля, повертанням головки установлюють на фокус, потім пересувають рукоятку окуляра до збігу візирної лінії з границею світла та тіні і фіксують показання, що спостерігають.

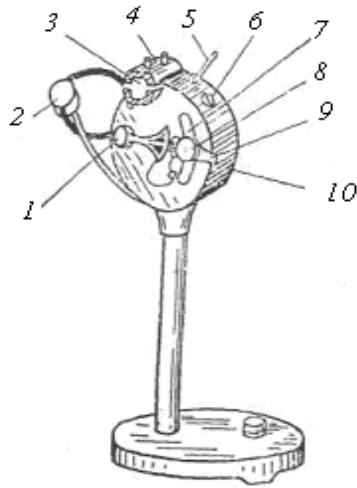


Рисунок 31– Рефрактометр РПЛ-3:

1 – важілець для обертання компенсатора; 2 – дзеркальце; 3 – камера для призми; 4 – верхня рухома частина камери; 5 – термометр; 6 – штифт; 7 – шкала; 8 – окуляр; 9 – рукоятка для пересування окуляра; 10 – корпус

Шкала рефрактометра має два ряди поділок: зліва нанесені значення показника заломлення, справа – процентний вміст сухих речовин.

Розчин, що досліджується, змивають з призми дистильованою водою або спиртом, призми витирають ватою чи м'якою ганчіркою.

Вимірювання звичайно проводять при температурі 20 °С, яка досягається пропусканням води крізь порожнини – металеві оправы призми.

Спостереження за температурою ведуть за термометром.

Перед початком роботи перевіряють нульову точку приладу по дистильованій воді. Для цього 2–3 краплі води поміщають між двома призми, важіль окуляра переміщають по шкалі до тих пір, поки візирна лінія не співпаде з лінією поділу світлої і темної частин поля. При правильній установці приладу показник заломлення повинен дорівнювати 1,333, а концентрація сухих речовин – нулю. Якщо цього нема, то треба підтягти гвинт до необхідного положення за допомогою штифта.

11.7. Інтерферометрія

Інтерферометрія основана на явищах дифракції та інтерференції світлових хвиль.

Дифракція – це огинання хвилями різних перешкод. Вона властива будь-якому хвильовому руху і спостерігається, якщо розміри перешкод порядку довжини хвилі чи більше. Дифракція світла спостерігається при розповсюдженні світла поблизу країв непрозорих тіл, через вузькі отвори, щілини та ін.

Інтерференція – це взаємне посилення або ослаблення хвиль у разі накладення їх одна на одну. Інтерферометрія виникає для хвиль будь-якої природи і частоти. В результаті утворюється спільна хвиля сумарної інтенсивності (рис 32, а). Інтерферометрія світлових хвиль спостерігається на екрані (дифракційна картина) у вигляді характерного чергування світлих і темних смуг для монохроматичного світла або кольорових – для білого світла. Отже, при проходженні хвиль крізь дві щілини у результаті накладення хвиль виникають інтерференційні смуги, які можна спостерігати на віддаленому екрані (рис. 32, б).

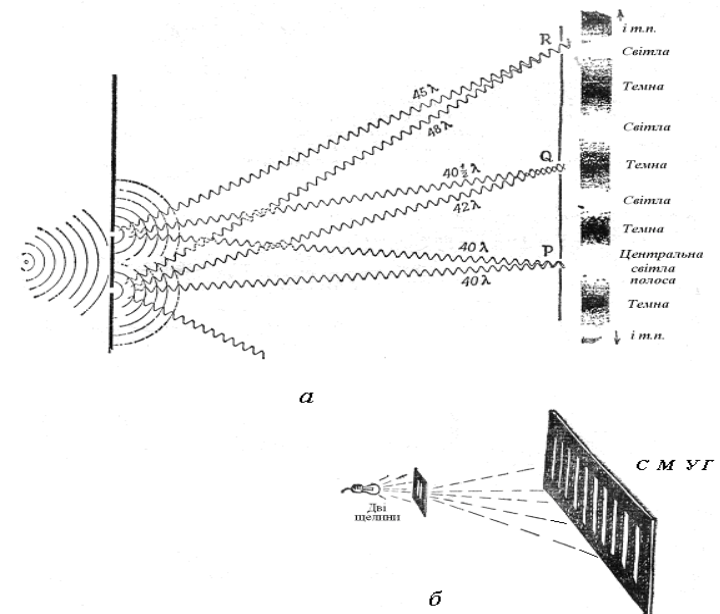


Рисунок 32 – Інтерференція світлових хвиль

Інтерферометрія – метод аналізу, оснований на явищі дифракції паралельних променів та вимірюванні зсуву інтерференційної картини світлових променів, що проходять одночасно через кювети з розчином речовини і розчинником.

Для вимірювання зсуву інтерференційних смуг використовують інтерферометри. Найпоширенішими є інтерферометри типу Релея. Хід променів у інтерферометрі Релея поданий на рис. 33.

Світло від лампи накалювання *1* проходить через конденсорну лінзу *2*, щілини коліматора *3* і потрапляє на кювети *4* із розчинником і розчином речовини. Причому через кювети проходить верхня половина пучка світла, а нижня частина світла мінає кювети і надходить у зорову трубку, де на матовому екрані *б* утворить нижню нерухому систему інтерференційних смуг. Оскільки в різних середовищах (розчин і розчинник) різна швидкість проходження через них світлових променів, то у верхній частині пучка світла, що проходить через кювети, і в нижній частині спостерігається різниця їхнього ходу. У результаті цього на матовому екрані окуляра приладу утворюються інтерференційні смуги, що зміщені відносно оптичної осі інтерферометра.

Потім промені проходять через пластини компенсатора *5*, одна з яких обертається і пов'язана з мікрометричним гвинтом *7* і відліковою шкалою.

Після компенсатора промінь надходить у зорову трубу *8* і утворює верхню рухливу систему інтерференційних смуг (*а*). Мікрометричним гвинтом обертають рухливу пластину компенсатора до суміщення рухливої системи інтерференційних смуг (*б*) із нерухомою і за шкалою приладу заміряють зсув смуг.

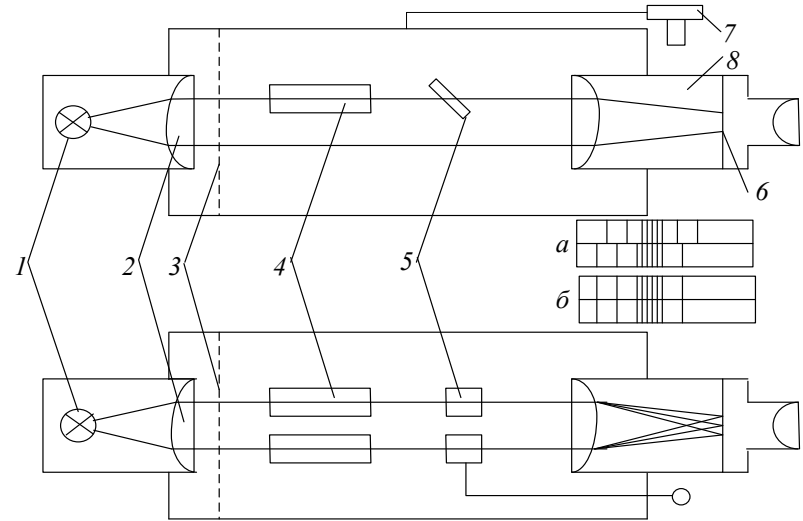


Рисунок 33 – Схема інтерферометра Релея (вид збоку та зверху):
1 – лампа; *2* – лінза; *3* – щілини коліматора; *4* – кювети; *5* – екрани;
6 – компенсатори; *7* – мікрометричний гвинт; *8* – зорова труба

Для проведення інтерферометричного вимірювання спочатку кювети заповнюють розчинником і встановлюють нульову точку приладу, поєднуючи нерухому і рухливу систему інтерференційних смуг.

Зміщення смуг пов'язано з показником заломлення аналізованого розчину

$$n_p - n_0 = \frac{N\lambda}{l}, \quad (72)$$

де n_p – показник заломлення; n_0 – показник заломлення розчинника; N – зміщення інтерференційних смуг; λ – довжина світлової хвилі; l – довжина кювети з розчином та розчинником.

Коли нуль установлений, з однієї кювети воду виливають, обполіскують її розчином, що вимірюється, наливають досліджуваний розчин і знімають показання приладу. Вимірювання проводять при постійній температурі.

Концентрацію розчинів C (%) визначають за градувальними графіками або за формулами

$$C = \frac{(D-b)a \cdot 10}{K}, \quad (73)$$

$$K = \frac{D_K - D_P}{C_K - C_P}, \quad (74)$$

$$b = \frac{D_K - D_P C_P}{K}, \quad (75)$$

де D – показання інтерферометра; b – поправка; a – розведення; K – коефіцієнт перерахунку.

Величини b і K знаходять, проводячи серію дослідів із розчинами речовини відомої концентрації, і розраховують за наведеними формулами, у яких D_K і D_P – показання інтерферометра для найконцентрованішого і найрозведнішого розчинів та C_K і C_P – концентрації найконцентрованішого і найрозведнішого розчинів.

Найпоширеніші у нас інтерферометри типу ИТР характеризуються високою точністю вимірювання – n_D° до $4 \cdot 10^{-6}$ і дають можливість вимірювати показники заломлення 0,01–0,02 %-х розчинів.

Зовнішній вигляд інтерферометра ИТР-2 подано на рис. 34.

Прилад ИТР-2 змонтований у циліндричному корпусі, корпус камери вставлений у кожух і закріплений гвинтом. З одного боку є зорова труба із циліндричним окуляром. Поряд із окуляром є щілина, дзеркала й лампа з конденсором. Ці деталі становлять коліматор приладу, і весь вузол називається автоколімаційним окуляром. До нього прикріплено мікрометричний гвинт компенсатора. Рухлива пластина компенсатора має оправу з важелем, важіль опирається на мікрометричний гвинт, і при його переміщенні важіль повертається й повертає пластину. Мікрометричний гвинт має дві шкали, з яких одна (нерухома) містить 30 поділок, а друга (обертובה) – 100 поділок. Вся шкала компенсації має 3000 поділок.

З іншого кінця корпусу є діафрагма із щілинами і дзеркало. Ці деталі наглухо закріплені усередині корпусу.

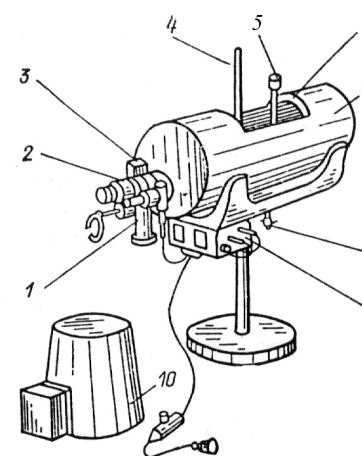


Рисунок 34 –Інтерферометр ИТР-2:

1 – мікрометричний гвинт; 2 – окуляр; 3 – патронотримач для лампочки; 4 – термометр; 5 – мішалка; 6 – термокамера; 7 – корпус; 8 – кран для зливу рідини; 9 – трансформатор; 10 – кожух

У верхній частині корпусу є вікно, через яке вставляють кювети. Показник заломлення залежить від температури, тому кювети поміщають у термокамеру – посудину із двома прозорими вікнами для проходження променів. Термокамеру заповнюють рідиною (бажано розчинником). Для вирівнювання температур рідину перемішують мішалкою. Для випуску термостатуючої рідини знизу є кран.

Знизу до корпусу прикріплений понижуючий трансформатор для живлення лампочки розжарювання напругою 8 В.

За допомогою такого інтерферометра не можна вимірювати абсолютні значення показників заломлення, а можна тільки порівнювати їх для двох різних прозорих середовищ (наприклад, показники заломлення розчину й чистого розчинника). У ліву кювету наливають рідину з більш високим показником заломлення, у праву – з нижчим. При проходженні світла через кювети між променями, що йдуть від різних щілин, утворюється оптична різниця ходу, що приводить до зрушення інтерференційної карти-

ни вбік від середньої між щілинами точки. У нижній частині картина не змінюється, тому що кювети вводяться лише у верхню частину променів. Верхня ж частина системи дифракційних смуг зміщується.

Нульовий (центральний) максимум залишається білим.

Якщо обидві камери заповнюються однаковою рідиною і пластини компенсатора розташовані паралельно одна одній, різниця ходу променів дорівнює нулю, а верхня і нижня системи смуг будуть розташовуватися точно одна над другою.

Якщо кювети наповнені різними речовинами ($n_1 \neq n_2$), то в результаті різниці ходу променів, що виникла, яка дорівнює добутку геометричної довжини кювети на показник заломлення речовини, що в ній знаходиться, верхня частина смуг зміщується відносно нижньої.

Компенсувати різницю ходу можна зміною нахилу пластин компенсатора за допомогою мікрометричного гвинта, переміщення якого слугує мірою різниці показників заломлення речовин, що порівнюються. Для її обчислення необхідно проводити градування шкали мікрометричного гвинта. Тоді Δn обчислюють за формулою

$$\Delta n = \frac{L_\lambda}{l}, \quad (76)$$

де L_λ – зміщення інтерференційних смуг, тобто різниця ходу променів, визначена за градувальною кривою на основі показань шкали приладу; l – товщина кювети, см.

Точність вимірювання і максимальна величина Δn залежить від кювети:

Довжина кювети, мм	Δn	Точність вимірювання
		Δn
1	0,05000	$2 \cdot 10^{-5}$
...
...
80	0,00063	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Застосовуються інтерферометри в хімічному аналізі завдяки високій чутливості і точності.

Для аналізу розчинів на вміст малих концентрацій найчастіше користуються методом градувального графіка, який будують для кожної пари розчинник–розчинник для кожної кювети.

Після закінчення роботи прилад розбирають, усі деталі старанно промивають бензином, діетиловим чи петролейним ефіром і насухо витирають чистою тканиною.

Контрольні запитання

1. Як можна пояснити заломлення світла на границі поділу фаз різних середовищ?
2. Що таке показник заломлення? Чим відрізняються абсолютний та відносний показник заломлення?
3. Які фактори і як впливають на показник заломлення?
4. Які довжини хвиль використовуються при вимірюванні показників заломлення?
5. Що таке питома рефракція, молярна рефракція? Для чого вони використовуються? В якому випадку ці показники адитивні?
6. Відносна, питома та молекулярна дисперсія та їх використання для аналізу.
7. Принцип аналізу на основі показника заломлення.
8. Як визначають вміст сухих речовин у розчинах рефрактометричним методом?
9. Інтерферометрія: принцип методу та порядок визначення вмісту компонента в пробі.

12. ПАПЕРОВА ХРОМАТОГРАФІЯ

12.1. Методи хроматографії в біотехнології

Хроматографічні методи аналізу широко використовуються в біотехнології та інших галузях (харчовій та фармацевтичній технологіях, біохімії, фізіології, мікробіології, ветеринарії) завдяки тому, що вони дають можливість:

- розділяти близькі за хімічною будовою сполуки;
- ідентифікувати різні хімічні сполуки, що входять до складу тканин рослин і тварин (амінокислоти, білки, ферменти, нуклеїнові кислоти і їх компоненти, вуглеводи, органічні кислоти, фосфатиди, вітаміни, гормони, антибіотики та ін.);

- проводити якісний та кількісний аналіз, використовуючи дуже малу кількість речовини (десять частки міліграма, мікрограми і частки мікрограма).

Найпоширенішими зараз є такі види хроматографії: розподільна, тонкошарова, адсорбційна, іонообмінна, осадова, гель-фільтрація.

12.2. Розподільна паперова хроматографія та її види

Розподільна хроматографія ґрунтується на розподілі розчинних речовин між двома розчинниками, які не змішуються. Один із цих розчинників рухається, а другий – нерухомий. Як нерухомий розчинник використовується вода або буферний розчин, як рухомий – менш полярна рідина, що не змішується з нерухомим розчинником.

Речовини, що містять нерухомий розчинник, мають назву носії. Як носій може використовуватися папір, тому один з видів розподільної хроматографії називається паперовою.

Паперову хроматографію застосовують для розділення амінокислот, амінів, азотистих основ (пуринових і піримідинових), вуглеводів, алифатичних кислот та ін.

Паперову хроматографію поділяють на низхідну, висхідну і радіальну залежно від напрямку руху розчинника. При низхідній хроматографії розчинник переміщується вниз по паперу, при висхідній – знизу вгору, при радіальній – по радіусу паперового круга.

Якщо розділення компонентів суміші відбувається завдяки руху розчинника в одному напрямку, то хроматографія називається *одновимірною*, а якщо переміщення розчинника відбувається послідовно в двох взаємоперпендикулярних напрямках, то хроматографія називається *двовимірною*.

Хроматографія з оберненими фазами

У паперовій хроматографії сорбентом (нерухомою фазою) найчастіше є вода, пари якої завжди поглинаються папером із повітря і утримуються в ньому як в інертному носії. Якщо речовини, що аналізуються, малорозчинні в воді, то вони не розділяються, а рухаються разом з розчинником. У такому випадку використовують хроматографію з оберненими фа-

зами: обробляють папір гідрофобним матеріалом (каучуковим латексом, кремнійорганічною сполукою чи ін.). Оброблений папір сорбує із суміші розчинників органічні сполуки, що аналізуються, які малорозчинні в воді.

Іонообмінна паперова хроматографія

Іонообмінна паперова хроматографія включає переваги паперової хроматографії та іонного обміну. В цьому випадку використовується спеціальний папір, отриманий шляхом модифікації целюлози за рахунок введення іонообмінних угруповань $-\text{H}_2\text{PO}_4$; $-\text{OPO}_3\text{H}_2$; $-\text{COOH}$; $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ та ін. Шляхом змішування іонообмінної смоли з целюлозою. Такий папір використовується аналогічно необробленому хроматографічному паперу. Різниця лише в тому, що до складу елюенту повинні входити іони, які здатні витіснити спільні компоненти. Іонообмінною паперовою хроматографією можна розділити 0,1 мг речовини, однак найчастіше практично використовують для розділення 2–50 мг.

Ефективність паперової хроматографії залежить від трьох основних факторів:

- 1) типу паперу;
- 2) складу рухомої фази;
- 3) вибірковості і чутливості реагентів, що використовуються для проявлення розділених компонентів.

12.3. Хроматографічні камери, кювети та папір

Хроматографію проводять у хроматографічних камерах, виготовлених з матеріалу, з яким не реагує органічний розчинник. Ці камери повинні герметично зачинятися для того, щоб у них підтримувалась атмосфера, насичена паром розчинника, що дає змогу запобігти випаровуванню розчинника із хроматографічного паперу. Найзручніші – скляні камери, в яких можна стежити за рухом розчинника. Розмір, форма і конструкція хроматографічних камер залежить від специфіки дослідження.

Розчинник наливають у хроматографічну кювету, виготовлену зі скла або нержавіючої сталі. Довжина кювети визначається розміром камери.

Для хроматографії використовують спеціальний *хроматографічний папір*, який повинен *відповідати таким вимогам*:

- 1) бути однакової товщини по всьому розміру;
- 2) бути досить щільним і пропускати розчинник з невисокою швидкістю (1 чи декілька см/год);
- 3) бути хімічно чистим, тобто мати в своєму складі мінімальну кількість неорганічних (зольних) і органічних речовин;
- 4) добре утримувати на своїй поверхні рідину, яка не змішується з рухомим розчинником.

Товарний хроматографічний папір має, з точки зору хроматографії, такі *недоліки*:

- 1) не є зовсім інертним носієм, тому що він має адсорбційні властивості;
- 2) у процесі виробництва паперу у ньому утворюються карбоксильні групи, які обумовлюють негативний заряд і слабкі катіонообмінні властивості паперу;
- 3) альдегідні групи, які завжди є в папері, реагують з амінокислотами, підсилюючи їх флуоресценцію в ультрафіолетовій області спектра;
- 4) наявність катіонів різних металів у папері впливає на якість хроматографічного розділення і утруднює ідентифікацію компонентів суміші.

При хроматографії складних сумішей треба враховувати напрямок волокон паперу. Чіткіші хроматограми утворюються, коли напрямок руху розчинника і волокон співпадає.

Типи паперу. Папір вітчизняного виробництва поділяється на “швидкий” і “повільний”. Іноземні фірми найчастіше випускають папір за номерами, який має різну щільність, тому й переміщення розчинника в них різне. З підвищенням номера щільність паперу зростає. Папір ватман № 1 і № 2 – швидкий, а ватман № 3 і № 4 – повільний. Чим більший номер, тим щільніший папір і менша швидкість рухомої фази.

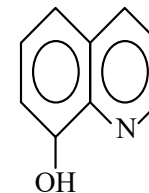
12.4. Очистка хроматографічного паперу

Очистка паперу необов'язкова, якщо користуються спеціальним хроматографічним папером, що зберігається в атмосфері, вільній від газових домішок.

Для видалення з паперу катіонів металів його промивають методом низхідної хроматографії в камері тим самим розчинником, який використовують для розділення амінокислот. Промивають доти, доки розчинник не почне виходити чистим, після чого папір висушують. Очищати папір можна також сірчаним ефіром або спиртом, екстрагуючи його в апаратах Сокслета.

Є чотири способи хімічної очистки паперу:

- найпростіший – промивання 5 %-м розчином HCl упродовж 24 годин з наступним промиванням водою і висушуванням;
- витримування в 0,1 M спиртовому розчині NaOH 30 хв, відмивання до відсутності лужної реакції з наступним витримуванням 4–5 годин в 2 %-му розчині HCl і відмиванням до відсутності іонів хлору;
- при кількісному визначенні амінокислот хроматографічний папір промивають 0,15 %-м розчином 8-оксихіноліну:



Для цього папір витримують 1–2 хв у 0,15 %-му розчині 8-оксихіноліну в суміші *n*-бутанол – крижана оцтова кислота – вода (4:1:5, верхній шар), після чого його висушують на повітрі. Для видалення надлишку 8-оксихіноліну і його комплексних сполук з металами папір поміщають у хроматографічну камеру і промивають сумішшю *n*-бутанол – крижана оцтова кислота – вода (4:1:5) методом низхідної хроматографії. Розчинник пропускають до повного видалення темних комплексів 8-оксихіноліну з металами (36–48 год). Промитий папір висушують.

Очистка паперу відбувається замочуванням його в 1 %-му розчині етилендіамінтетраоцтової кислоти динатрієвої солі (ЕДТА, комплексон III, трилон Б, версен) з наступним промиванням протягом кількох годин водою в хроматографічній камері та висушуванням на повітрі.

12.5. Вибір розчинника

Розчинник підбирають за такими вимогами:

- ✓ Рухомий розчинник має бути таким, щоб компоненти суміші мали невелику, але певну рухливість, константи розподілу їх повинні бути більше одиниці, тобто розчинність у рухомому розчиннику повинна бути більшою, ніж у нерухомому;
- ✓ Склад розчинника повинний бути сталим при проходженні крізь папір;
- ✓ Розчинник повинен легко видалятися з паперу, бути нешкідливим для організму і не реагувати з компонентами аналізованої суміші та речовинами для забарвлення хроматограм.

Для розділення α -амінокислот найчастіше використовуються спирти (метанол, етанол, пропанол).

Швидкість руху розчинника залежить від:

- щільності та товщини паперу;
- густини розчинника;
- температури процесу.

Швидкість зростає із зменшенням щільності паперу, густини розчинника та з підвищенням температури.

Розчинник найчастіше грає двояку роль:

- 1) є рухомим екстрагуючим компонентом;
- 2) переводить індивідуальні компоненти аналізу в різні хімічні форми з різними коефіцієнтами розподілу.

Ураховувати теоретично ці властивості важко, і тому найчастіше рухома фаза підбирається експериментальним шляхом на основі напрацьованого досвіду. В літературі є таблиці, де наводяться коефіцієнти рухливості для багатьох органічних і неорганічних сполук у різних розчинниках, методи та реагенти для виявлення компонентів.

Якщо завданням є розділення компонентів, склад яких приблизно відомий, наприклад, природні сполуки, то для початку доцільно виходити із умов, рекомендованих для розділення сумішей аналогічної природи.

Значення коефіцієнта рухливості тільки побічно ідентифікують компоненти, що розділяються. Для однозначних висновків треба розділити зони компонентів на папері, проекструувати їх і проаналізувати будь-яким методом, включаючи ІЧ-спектроскопію.

12.6. Низхідна, висхідна та радіальна хроматографія амінокислот

Як уже згадувалося низхідна, висхідна та радіальна хроматографія розрізняються напрямком руху розчинника по хроматографічному паперу:

- при низхідній – зверху вниз;
- при висхідній – знизу вверху;
- при радіальній – від центру кола по радіусу.

Для аналізу краплю суміші амінокислот чи гідролізату білка наносять на стартову лінію, що знаходиться на відстані приблизно 10 мм від зони розчинника, занурюють папір у розчинник, який поглинається папером і рухається по ньому під дією капілярних сил. Разом з розчинником рухаються й амінокислоти, швидкість руху яких залежить від хімічної будови амінокислот та їх здатності розчинятися в рухомому і нерухомому (вода) розчинниках. Чим менша розчинність амінокислоти у воді і чим більша в органічному розчиннику, тим швидше вона рухатиметься за фронтом органічного розчинника.

Положення амінокислот на папері виявляють за допомогою кольорової реакції з нінгідрином. Реакцію проводять, обприскуючи 0,1–0,2 %-м спиртовим розчином нінгідрину висушений папір і нагріваючи його в сушильній шафі. Окремі амінокислоти забарвлюються у фіолетовий або червоний колір залежно від структури (рис. 35).

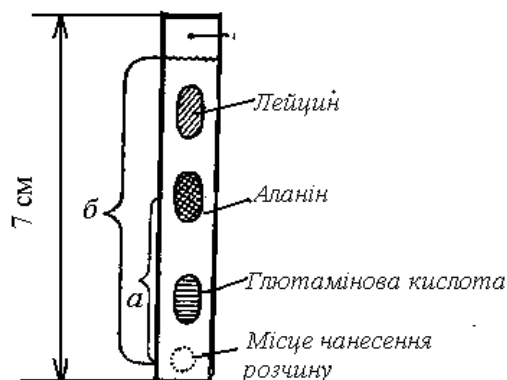


Рисунок 35 – Хроматограма амінокислот (висхідна)

Ідентифікацію амінокислот проводять за коефіцієнтом рухливості (R_f), порівнюючи його з відповідним значенням для еталонної амінокислоти, що отримане експериментально чи з літератури. Коефіцієнт рухливості – характерна стала для кожної амінокислоти величина для певних умов дослідження (розчинник, сорт паперу, температура тощо), обчислюється за формулою

$$R_f = a / б, \quad (77)$$

де a – відстань від центру плями нанесеної проби до центру плями амінокислоти, тобто відстань, яку пройшла амінокислота (рис. 36); $б$ – відстань, яку пройшов розчинник (рис. 36).

Більш універсальною характеристикою для кожної амінокислоти є коефіцієнт розподілу, який визначається за формулою:

$$K = \frac{A_p}{A_{np}} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right), \quad (78)$$

де A_p, A_{np} – поперечний переріз, що утримує рухому та нерухому фази.

Ці фази відповідно можна обчислити, знаючи вміст води в папері, масу сухого паперу та масу паперу, просоченого рухомим розчинником.

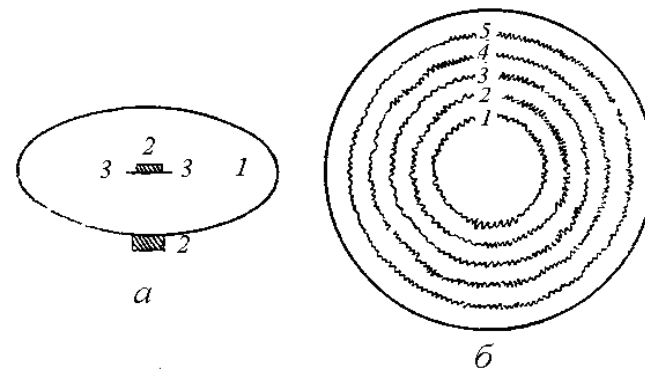


Рисунок 36 – Радіальна хроматографія амінокислот:

a – нанесення досліджуваного розчину в два кути (3), що утворені площиною хроматографічного паперу (1) і смужкою, яка подає розчинник (2);
 $б$ – хроматограма амінокислот, утворена при пропусканні піридину, насиченого водою (80:20): 1 – аспаргінова кислота; 2 – глютамінова кислота; 3 – гліцин; 4 – серин; 5 – треонін

12.7. Двовимірна хроматографія амінокислот

Двовимірна хроматографія амінокислот використовується для розділення складних сумішей, наприклад, гідролізатів білків, амінокислот сироватки крові чи тканин. Плями, що відповідають кільком амінокислотам при одновимірній хроматографії, можуть перекриватися. Тоді підбирають таку пару розчинників, в яких значення R_f для більшості амінокислот були б різні. Спочатку проводять розділення компонентів в одному розчиннику, а потім, після висушування паперу, – в другому, поміщаючи в нього хроматограму перпендикулярно до напрямку (рис. 37), за свідками-еталонами або за величинами R_f , порівнюючи її з табличними даними.

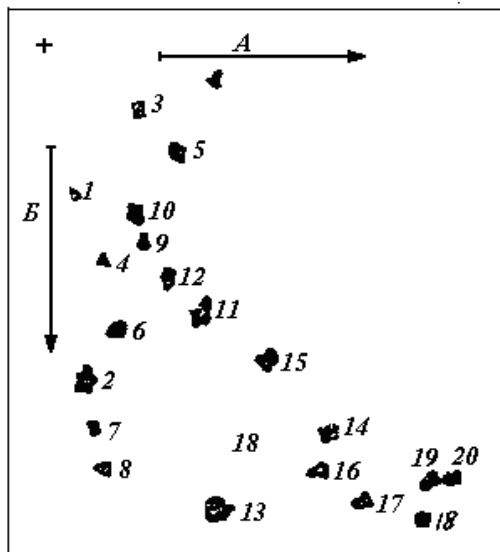


Рисунок 37 – Двовимірна хроматографія амінокислот:

- 1 – цистеїн; 2 – лізин; 3 – аспарагінова кислота; 4 – аспарагін; 5 – глютамінова кислота; 6 – глютамін; 7 – гістидин; 8 – аргінін; 9 – гліцин; 10 – серин;
 11 – аланін; 12 – треонін; 13 – пролін; 14 – валін; 15 – тирозин; 16 – метіонін;
 17 – триптофан; 18 – фенілаланін; 19 – ізолейцин; 20 – лейцин.
 У напрямку *A* пропускали розчинник *n*-бутанол – оцтова кислота – вода (4:1:5);
 У напрямку *B* – фенол, насичений боратним буфером (pH = 9, 3)

12.8. Кількісне визначення амінокислот

Для кількісного визначення амінокислот методом паперової хроматографії використовують бутаноловий або фенольний розчинник. На папір наносять 5, 10, 15, 20 мкл (порціями по 5 мкл, висушуючи попередню появу) стандартного розчину амінокислоти так, щоб кожна точка графіка відповідала 0,05; 0,10; 0,15 і 0,20 мкмоль амінокислоти.

Хроматограми висушують кілька хвилин на повітрі, проявляють розчином нінгідрину у сушильній шафі протягом 15 хв при температурі 60 °С.

Концентрацію відповідної амінокислоти визначають різними методами. Методи, що не потребують елюції амінокислот з паперу, в основно-

му є напівкількісними. Для точнішого аналізу вимивають амінокислоти з паперу, а потім їх визначають.

Найпоширенішими є такі методи кількісного визначення амінокислот: метод візуального порівняння, метод градуовального графіка, метод денситометрії, метод елюції з наступним фотоколориметруванням.

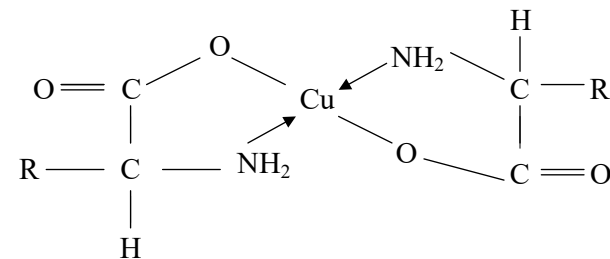
Метод візуального порівняння. На утворених хроматограмах візуально порівнюють плями досліджуваних і стандартних розчинів за розміром та інтенсивністю забарвлення і роблять висновок про концентрацію визначуваної амінокислоти.

Метод градуовального графіка. Будують градуовальну залежність логарифма площі (радіуса або маси) плями від концентрації амінокислоти, потім визначають аналогічний параметр плями певної амінокислоти в досліджуваному розчині і за графіком знаходять її вміст.

Метод денситометрії – це також метод градуовального графіка, в якому аналітичним сигналом є інтенсивність забарвлення плям, яку вимірюють денситометром чи спектрофотометром. Перед денситометрією для просвітлення папір змочують вазеліновим маслом.

Метод елюції з наступним фотоколориметруванням. Після проявлення з хроматограм вирізають плями амінокислот. Для контролю вирізають ділянку паперу без амінокислоти такою ж площею. Вирізані ділянки паперу подрібнюють ножицями і поміщають окремо в пробірки. У кожену пробірку додають по 5 мл 0,005 %-го розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у 75 %-му етанолі.

Розчин амінокислот забарвлюється в оранжевочервоний колір завдяки утворенню комплексної сполуки міді, яка розчиняється в 75 %-му етанолі.



Пробірки ставлять у темне місце на 30 хв при кімнатній температурі, час від часу перемішуючи.

Проби фотометрують і визначають вміст амінокислоти за попередньо побудованим у таких же умовах досліді градувальним графіком.

Контрольні запитання

1. Які хроматографічні методи використовуються для оцінки якості продукції? Коротко охарактеризуйте принцип цих методів.
2. Охарактеризуйте принцип роботи методами розподільної паперової хроматографії низхідної, висхідної, радіальної та двовимірної.
3. Від яких основних факторів залежить ефективність паперової хроматографії?
4. Хроматографічні камери та вимоги до них.
5. Вимоги до хроматографічного паперу, типи паперу.
6. Методи очистки хроматографічного паперу.
7. Вибір розчинника для паперової хроматографії.
8. Як проводиться ідентифікація амінокислот методом паперової хроматографії?
9. Методи кількісного аналізу в паперовій хроматографії.
10. Як проводиться кількісний хроматографічний аналіз амінокислот?

13. ВАЛІДАЦІЯ

13.1. Види валідності

Валідація – це діяльність, у результаті якої надається письмова гарантія того, що кожна процедура, процес, устаткування, матеріал, діяльність або система дійсно приводять до очікуваних результатів, наприклад, технологічний процес працює належним чином.

Валідація не виключає тестування кінцевого продукту, а доповнює його. Вона дає сигнал про „збій” у технологічному ланцюжку до контролю кінцевих результатів, що дає можливість економити матеріальні ресурси, засоби виробництва та робочий час.

Валідація – це істотна складова якості продукції і невід’ємна частина системи якості.

Поняття валідності застосовується як у технічній, так і в гуманітарній галузі.

Розрізняють такі види валідності: *валідність відповідності*, *валідність змісту та відповідності* і *валідність прогнозу*.

Валідність відповідності – це відповідність результатів вимірювання та оцінювання однієї ознаки різними методами. Звичайно, одержані за новим методом результати треба порівнювати з еталонним. Якщо такий еталонний метод відсутній, а існуючі методи не задовольняють критеріям якості, то визначати валідність нового методу, виходячи виключно з того, наскільки він відповідає методу, який застосовувався раніше, є не тільки методично неправильним, а й таким, що гальмує пошук більш досконалих методів.

Валідність вмісту та відповідності називають ще *емпіричною валідністю*, статистичним показником якої є *коефіцієнт валідності*. Він визначається як коефіцієнт кореляції між результатами вимірювання певної характеристики застосованим методом та еталонним. Але, як визначалося раніше, відсутність еталонного методу суттєво зменшує інформаційну цінність цього коефіцієнта.

Валідність прогнозу – це відповідність результатів, одержаних у даному експерименті, тим, які прогнозувалися на основі попереднього експерименту. Валідність прогнозу, безумовно, визначає валідність методу, але вона більшою мірою залежить від динамічних змін досліджуваної характеристики.

13.2. Валідація аналітичних методик та випробувань

Аналітична методика – це детальне описання всіх етапів виконання аналізу, наприклад, підготовка проби, стандартних зразків, реактивів, використання приладу, побудова градувального графіка, використання формул для розрахунку та ін.

Методика випробування – це аналітична методика, описана в нормативному документі, у сукупності з вимогами до одержуваних за нею ре-

зультатів. Результатом проведення випробування є відповідь на питання, відповідає чи ні даний продукт вимогам нормативного документа.

Мета валідації – це експериментальний доказ того, що методика придатна для вирішення поставлених завдань.

Валідація оснований на об'єктивних результатах виконання методики чи технологічного процесу. На основі результатів валідації можна вибрати кращий доступний метод виявлення і/або кількісного визначення компонента, або кращий доступний технологічний процес.

Валідація документально оформляється, і ці документи пред'являються при впровадженні нових методик випробувань чи технологічних процесів.

Валідації піддаються нові аналітичні методики або відомі методики у новому застосуванні. Це – необхідний крок, щоб одержати дозвіл використовувати нову аналітичну методику, або використовувати схвалену методику у новому застосуванні.

Валідаційні дані також використовуються для перевірки якості аналізу, виявлення недоліків та улагодження конфліктів.

Успішність валідаційних випробувань залежить найперше від правильного розуміння фундаментальних аналітичних, біохімічних, фізико-хімічних чи інших принципів, що лежать в основі цих випробувань.

Наприклад, при валідації аналітичних методик їхні метрологічні характеристики (точність, відтворюваність, межа виявлення та інші) залежать від властивостей компонентів, методики аналізу та засобів вимірювання. Як у ручному так і в автоматизованому випробуванні є однакові проблеми з вибором часу або норм точності, але автоматизований метод може мати вищу точність у дозуванні реактивів. Обидва методи можуть мати деяку неточність у результаті низької концентрації визначуваного компонента або повільного встановлення рівноваги. Випробування можуть бути дуже чутливі до температури, порядку додавання реактивів і перемішування, тому випробування стандартних зразків повинно проводитися в таких самих умовах, що і досліджування проб.

Навіть коли випробування було теоретично оптимізовано, практичне виконання вимагає старанності і технічних навичок для досягнення оптимальних результатів.

Рішення про вибір методики повинно базуватися на метрологічних характеристиках, які встановлюються на основі експериментально отриманих даних. Це важливо, тому всі нові міжнародні нормативні документи та настанови з аналітичних процедур включають визначення точності та відтворюваності вимірювання. Такі документи розроблюються внутрішніми і міжнародними органами для схвалення нових методик випробувань для того, щоб захистити здоров'я людей, якість продовольства й інші важливі речі.

Звичайно визначаються різні рівні валідації. Наприклад, в усьому світі методики, запропоновані для медичного використання, повинні демонструвати високі показники точності та відтворюваності, тоді як аналітичні методики, використовувані для дослідження, вимагають менш точної валідації. Високий ступінь валідації передбачає роботу кількох лабораторій і випробування великої кількості зразків; це звичайно дуже дорого і непрактично в місцевому масштабі.

Міжнародні організації, такі як АОАС (Асоціація Офіційних Аналітичних хіміків), ФАО (Організація з питань продовольства і сільського господарства Організації Об'єднаних Націй), МАГАТЕ – (міжнародне Агентство з атомної енергії), IUPAC (міжнародний Союз Чистої і Прикладної Хімії), Міжнародна організація по стандартизації, розробили міжнародні керівні принципи валідації, що можуть використовуватися разом з різними національними принципами в усьому світі.

На цій основі Міжнародна конференція з гармонізації (ICH) розробила Гармонізовані настанови ICH з валідації аналітичних методик. Згідно з цими настановами валідність методики – межа, до якої методика виявляє та оцінює саме ту властивість речовини, для виявлення та оцінки якої вона призначена.

Повторне проведення валідації може бути потрібним у випадках зміни:

- у синтезі лікарської субстанції;
- у складі готового лікарського засобу;
- в аналітичній методиці.

Об'єм проведення повторної валідації визначається специфікою зміни. Повторна валідація може бути потрібною і в інших випадках.

13.3. Типи аналітичних методик та їх валідаційні характеристики

Аналітичні методи класифікуються за видом результатів, що вони забезпечують.

Якісні випробування забезпечують інформацію про присутність або відсутність аналізу.

Кількісні випробування дають концентрацію аналізу.

Напівкількісні методи дають приблизну оцінку концентрації і використовуються, щоб визначити, чи є присутнім аналіт на рекомендованому рівні або нижче чи вище нього.

Розглянемо основні типи випробувань.

Випробування на ідентифікацію – доказ того, що ідентифіковано саме аналізовану речовину, призначені для підтвердження наявності аналізованої речовини у зразку. Звичайно це досягається шляхом порівняння певних властивостей (наприклад, спектральних характеристик хроматографічної поведінки, хімічної реакційної здатності та ін.) випробовуваного і стандартного зразків.

Випробування на домішки – однозначно характеризує вміст домішок у зразку (наприклад, випробування „Супровідні домішки”, „Важкі метали”, „Залишкові кількості органічних розчинників” і т.п.). Ці випробування можуть бути як кількісними, так і граничними (напівкількісними).

Призначення обох випробувань – охарактеризувати чистоту зразка.

Кількісне визначення призначене для встановлення вмісту або активності аналізованої речовини у зразку. Така сама валідаційна процедура може бути застосована до методики кількісного визначення, пов'язаної з іншим випробуванням (наприклад, у випробуванні „Розчинення”).

Узагальнююча інформація стосовно критеріїв якості методик аналізу наведена у табл. 15.

Таблиця 15 – Критеріальні характеристики методик вимірювання показників якості продукту

Критерій	Зміст поняття	Умови забезпечення	Кількісна характеристика
Об'єктивність	Мінімізація впливу суб'єктивних факторів	Стандартизація процедури вимірювання: – об'єктивність процедури; – об'єктивність обробки даних; – об'єктивність інтерпретації результатів	Не введена
Надійність	Ступінь стійкості результатів	– об'єктивність методу; – оптимізація параметрів засобу вимірювання; – стабільність ознаки	Коефіцієнт надійності R
Валідність: - валідність змісту; - валідність відповідності; - валідність прогнозу	Відповідність того, що вимірюється, тому, що треба	Валідність усіх категорій процесу вимірювання	Коефіцієнт валідності V
Точність	Визначення мінімальної помилки	Мінімізація помилки вимірювання	Коефіцієнт точності C

Критерії оцінки якості методів вимірювання, що перераховані вище, є необхідними, але недостатніми критеріями ефективності аналітичного контролю. Окрім них, ефективність значною мірою залежить від організації контролю, забезпеченості засобами вимірювання та відповідною технічною (нормативною) документацією.

Характеристики аналітичних методик (випробувань), які підлягають валідації, називаються валідаційними характеристиками.

У табл. 16 подаються валідаційні характеристики аналітичних методик, які рекомендовані Державною Фармакопеею України та входять до складу реєстраційного досьє лікарських засобів в ЄС, Японії, США та ін.

Таблиця 16 – Валідаційні характеристики методик випробувань

Характеристики методик випробувань	Типи аналітичних методик			
	Ідентифікація	Випробування на домішки		Кількісне визначення
		кількісні	граничні	розчинність, або вміст компонента, або активність
Правильність	–	+	–	+
Точність: Збіжність Внутрішньо-лабораторна точність		+ +*	– –	+ +*
Специфічність	+	+	+	+
Межа виявлення	–	-	+	–
Межа кількісного визначення	-	+	–	–
Лінійність	–	+	–	+
Діапазон застосування	–	+	–	+

Примітка. «–» – характеристика звичайно не досліджується;

«+» – характеристика звичайно досліджується;

«*» – у тих випадках, коли проводиться дослідження відтворюваності, дослідження внутрішньолабораторної точності не вимагається.

Набір досліджуваних валідаційних характеристик залежить від призначення аналітичної методики. *Типові валідаційні характеристики*: правильність; точність; збіжність; внутрішньолабораторна точність; специфічність; межа виявлення; межа кількісного визначення; лінійність; діапазон застосування.

Цей перелік треба розглядати як типовий для зазначених у табл. 16 випробувань (аналітичних методик). Як правило, на стадії розробки методики вивчається також валідаційна характеристика „робасність”. **Робасність** – це здатність аналітичної методики не зазнавати впливу малих за-

даних (контрольованих) аналітиком змін в умовах виконання методики. Робасність є показником надійності методики при її використанні у зазначених умовах.

Коротко охарактеризуємо ці валідаційні характеристики.

Правильність характеризує ступінь відповідності між відомим справжнім значенням або довідковою величиною і значенням, одержаним за даною методикою.

Кожна методика вимірювання залежно від інструментарію дає можливість отримати результати лише з деякою обмеженою та чітко визначеною точністю, яка характеризує ступінь коливання параметра, що вимірюється. *Точність методу* вимірювання визначає мінімальну або систематичну помилку, з якою можна провести вимірювання даним методом. Теорія помилок виходить з того, що при усуненні інших систематичних помилок коливання результатів вимірювання підпорядковуються статистичним закономірностям. Це дозволяє розрахувати кількісно міру точності та врахувати її далі. Точність аналітичної методики виражає ступінь близькості (або ступінь розкиду) результатів для серії вимірювань, виконаних за даною методикою на різних пробах одного і того самого однорідного зразка. Точність може розглядатися на трьох рівнях: збіжність, внутрішньолабораторна точність і відтворюваність.

Точність необхідно вивчати на вірогідно однорідних зразках. Однак, якщо однорідний зразок одержати неможливо, можна використовувати його розчин або модельні суміші.

Точність аналітичної методики звичайно характеризують відхиленням, стандартним відхиленням або відносним стандартним відхиленням для серії вимірювань.

Збіжність характеризує точність методики при її виконанні в одних і тих самих умовах (зокрема, одним і тим самим аналітиком або групою аналітиків) протягом невеликого проміжку часу.

Внутрішньолабораторна точність характеризує вплив внутрішньолабораторних варіацій: різні дні, різні аналітики, різне обладнання і т.п.

Відтворюваність характеризує точність міжлабораторного експерименту.

Точність характеризується значенням стандартного відхилення (S), відносного стандартного відхилення (S_r) та довірчим інтервалом (ϵ).

Правильність і точність аналізу, як видно із рис. 38, не є синонімами.

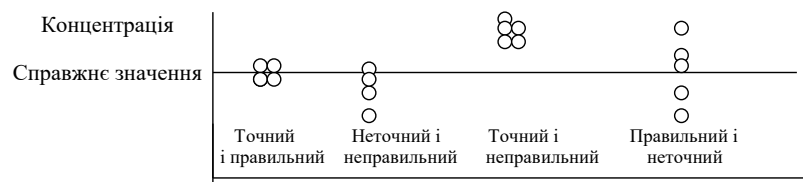


Рисунок 38 – Правильність і точність аналізу

Специфічність – здатність однозначно оцінювати аналізовану речовину в присутності інших компонентів, які можуть бути присутніми у зразку. Це можуть бути домішки, продукти розкладу, допоміжні речовини і т.п. Недолік специфічності випробування може бути компенсований іншим (іншими) додатковим випробуванням. Специфічність для різних типів випробувань означає так:

Межа виявлення для конкретної аналітичної методики являє собою мінімальну кількість аналізованої речовини у зразку, яка може бути виявлена (при цьому не обов'язково має бути визначене точне значення).

Межа кількісного визначення для аналітичної методики являє собою мінімальну кількість аналізованої речовини у зразку, яка може бути кількісно визначена з потрібною правильністю і точністю. Межа кількісного визначення є валідаційною характеристикою методик кількісного визначення малих концентрацій речовин у зразку і розглядається в основному при визначенні домішок і/або продуктів розкладання.

Лінійність – це здатність методики (у межах діапазону застосування) давати величини, прямо пропорційні концентрації (кількості) аналізованої речовини у зразку.

Діапазоном застосування аналітичної методики є інтервал між мінімальною і максимальною концентраціями (кількостями) аналізованої речовини у зразку (включаючи ці концентрації), для якого показано, що аналітична методика має потрібну точність, правильність і лінійність.

13.3.1. Проведення валідації аналітичної методики

Головним завданням валідації аналітичної методики є експериментальний доказ того, що дана методика придатна для досягнення тієї мети, для якої вона призначена. У звіт з валідації мають бути включені всі дані, одержані у процесі валідації і використані для розрахунків формули з відповідним їх обговоренням.

При проведенні валідації необхідно використовувати лише стандартні зразки з відомими характеристиками, підтвердженими документально. Необхідний ступінь їхньої чистоти залежить від завдань, які розв'язуються при їхньому використанні.

Послідовність розгляду валідаційних характеристик відбиває процес, за яким може розроблятися і валідуватися аналітична методика. Однак доцільно планувати експеримент так, щоб відповідні валідаційні характеристики вивчалися одночасно, наприклад: специфічність, лінійність, діапазон застосування, правильність і точність.

13.3.2. Дослідження специфічності (вибірності)

Дослідження специфічності проводиться при валідації випробувань на ідентифікацію, контроль домішок і кількісне визначення. Спосіб підтвердження специфічності залежить від завдань, для розв'язання яких призначена аналітична методика.

У тих випадках, коли методика недостатньо специфічна, застосовують поєднання двох або більше аналітичних методик для досягнення необхідного рівня вибірності.

Дослідження специфічності при ідентифікації. Випробування на ідентифікацію мають забезпечувати можливість розрізнити сполуки близької будови, які можуть бути присутніми у зразку разом із визначуваним компонентом. Вибірність методики може бути підтверджена одержанням позитивних результатів (можливо, шляхом порівняння з відомим стандартним зразком) для зразків, які містять визначуваний компонент, і негативних результатів, одержаних для зразків, які не містять його. Дія підтвердження відсутності хибнопозитивних результатів випробування на ідентифікацію може бути перевірена для речовин з близькою будовою або супро-

відних аналізованих речовині. Вибір потенційно заважаючих проведенню випробування речовин має бути обґрунтований.

Дослідження специфічності при випробуваннях на домішки. Для цього мають використовуватися підходящі методи, наприклад, у хроматографії – характерні хроматограми із зазначенням індивідуальних речовин-домішок. Аналогічний підхід використовують і для інших методів розділення. Для хроматографічних методик ступінь розділення має бути досліджена для відповідних концентрацій речовин. Для підтвердження специфічності може бути використаний ступінь розділення двох речовин, які найбільш близько єлюються.

У разі використання неспецифічного методу кількісного визначення необхідно застосовувати додаткові аналітичні методики і підтверджувати специфічність усього комплексу методик. Наприклад, якщо кількісне визначення проводиться титриметричним методом, його можна доповнити відповідним випробуванням на домішки.

Для кількісного визначення і для випробувань на домішки застосовують однакові підходи, описані нижче.

1. *Зразки домішок наявні.* Для методу кількісного визначення необхідно підтвердити вибірність визначення аналізованої речовини у присутності домішок і/або інших компонентів зразка. Це можна зробити внесенням до зразка (субстанції або лікарського засобу) домішок і/або інших компонентів зразка у відповідній концентрації і наступним доказом того, що це не відбилося на одержуваному результаті (шляхом порівняння результатів, одержаних на вихідному і забрудненому зразках).

Для випробувань на чистоту підтвердження вибірності проводять шляхом забруднення аналізованого зразка відповідними кількостями домішок і доказу розділення цих домішок як одна від одної, так і від інших компонентів зразка.

2. *Зразки домішок відсутні.* У випадку, якщо зразки домішок або продуктів розкладу відсутні, підтвердження специфічності проводять порівнянням результатів аналізу зразків, що містять домішки або продукти розкладу, пропонованою методикою й іншою арбітражною методикою. Як остання може бути використана методика, що вказана в нормативному документі, або інша валідована методика. Цей підхід передбачає попереднє забруднення зразка продуктами розкладу шляхом витримувannya його у

стресових умовах: вплив світла, тепла, вологості, гідролізу, окиснення і т.п.

При валідації кількісного визначення треба порівняти результати аналізів, одержаних з використанням методики, що валідується, і арбітражної методики.

При валідації випробування на чистоту треба порівнювати результати визначення домішок, одержані з використанням методики, що валідується, і арбітражної методики.

13.3.3. Дослідження лінійності

Лінійна залежність має бути досліджена у межах діапазону застосування аналітичної методики. Вона може бути підтверджена безпосередньо на аналізованому зразку (шляхом розведення вихідного розчину) або на модельних сумішах.

За одержаними даними будують графік залежності сигналу як функції концентрації або кількості визначуваного компонента і візуально оцінюють його лінійність. Якщо лінійна залежність спостерігається, результати обробляють підходящим статистичним методом, наприклад, методом найменших квадратів. У деяких випадках для одержання лінійності дані треба піддати попередньому математичному перетворенню. Мають бути визначені й подані: коефіцієнт кореляції, точка перетину з віссю ординат, тангенс кута нахилу прямої і залишкова сума квадратів відхилень, а також графік з усіма експериментальними даними. Для оцінки лінійності можуть знадобитися відхилення експериментальних даних від прямої.

Деякі аналітичні методики, наприклад, імуноаналітичні, не показують лінійності ні за яких математичних перетворень. У таких випадках аналітичний сигнал має бути описаний підходящою функцією концентрації аналізованої речовини у зразку.

Для підтвердження лінійності використовують не менше п'яти концентрацій.

13.3.4. Дослідження діапазону застосування

Діапазон застосування методики залежить від її призначення і визначається при вивченні лінійності. У межах діапазону застосування методика

має забезпечувати потрібну лінійність, правильність і точність. Мінімальні допустимі діапазони застосування методик:

- для кількісного визначення – від 80 % до 120 % від номінального вмісту;
- для визначення домішок – від концентрації, у якій домішка звичайно виявляється, до 120 % від нормованого вмісту.

13.3.5. Дослідження правильності

Невизначеності вимірювання можна класифікувати на дві групи: випадкові та систематичні похибки.

Випадкові похибки, які завжди присутні в експериментальних даних і не можуть бути повністю виключені. Ці невизначеності можуть бути результатом впливу різної природи, що веде до хімічних та біохімічних реакцій або флуктуацій, що обумовлюються невеликою зміною напруги при виконанні інструментального аналізу. Випадкова похибка може мати як позитивне, так і негативне відхилення від справжнього значення і вона впливає на точність результатів.

Систематичні похибки викликані більш-менш постійними помилками. Вони усуваються валідацією аналітичних методик. Вони можуть завищувати або занижувати результат.

Наприклад, якщо при вимірюванні оптичної густини реагент або матричний розчин при відсутності реагенту поглинають світло, то можна отримати завищені експериментальні результати. Тобто, систематична похибка впливає на правильність результату аналізу, яку можна перевірити кількома методами.

Правильність вивчають у межах діапазону застосування аналітичної методики.

При валідації можуть використовуватися такі способи визначення правильності:

- застосування аналітичної методики до зразка з відомим ступенем чистоти, наприклад, до стандартного зразка чи іншої зразкової міри;
- порівняння результатів аналізу, одержаних із використанням методики, що валідується, та арбітражного методу, правильність і точність якого відомі (використання незалежного методу);

- застосування методики до штучних сумішей, до яких були додані відомі кількості аналізованої речовини;

- у випадку, коли неможливо одержати зразки усіх компонентів аналізованої проби, можливе застосування методу добавок.

Висновок про правильність можна зробити після того, як установлені точність, лінійність і специфічність.

Подання даних. Правильність оцінюють не менш як для дев'яти визначень для трьох різних концентрацій, що охоплюють увесь діапазон застосування, тобто три концентрації і три визначення для кожної концентрації. Визначення мають включати всі стадії методики.

Правильність виражають у відсотках знайденого значення від уведеного або як різницю між середнім і справжнім значенням з урахуванням відповідних довірчих інтервалів.

13.3.6. Дослідження точності

Валідаційна характеристика „точність” вивчається для методик кількісного визначення. *Точність аналітичної методики*, як уже вказувалося, виражає ступінь близькості (або ступінь розкиду) результатів для серії вимірювань, виконаних за даною методикою на різних пробах одного і того самого однорідного зразка.

Точність необхідно вивчати на однорідних зразках, а якщо однорідний зразок одержати неможливо, то можна використовувати його розчин або модельні суміші.

Показники точності установлюються для кожного із діапазонів концентрації, для яких метод може використовуватися. Точність буде гіршою при найнижчій концентрації цього діапазону.

Точність може розглядатися на трьох рівнях: *збіжність, внутрішньолабораторна точність і відтворюваність.*

Збіжність вивчають, виконуючи:

- не менше дев'яти визначень, що охоплюють діапазон застосування методики (три концентрації/три повтори)
- не менше шести визначень для зразків із вмістом аналізованої речовини, близьким до номінального.

Внутрішньолабораторна точність. Установлюють вплив випадкових факторів на точність аналітичної методики, що валідується. Типовими

досліджуваними факторами ϵ : різні дні, різні аналітики, різне обладнання і т.п. При вивченні впливу різних факторів найкраще використовувати планування експерименту.

Відтворюваність оцінюють шляхом проведення міжлабораторних досліджень. Відтворюваність має бути вивчена при включенні методики до Фармакопеї чи іншого нормативного документа.

Подання даних. При вивченні точності мають подаватися: стандартне відхилення S , відносне стандартне відхилення S_r і довірчий інтервал ϵ .

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}; \quad (79)$$

$$S_r = s/\bar{x}; \quad (80)$$

$$\epsilon = \pm t_{p,n} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (81)$$

де n – кількість вимірювань; x_i – одиничний результат; \bar{x} – середнє арифметичне; $t_{p,n}$ – коефіцієнт Стюдента при довірчій вірогідності P і кількості вимірювань n .

13.3.7. Дослідження межі виявлення та кількісного визначення

Залежно від того, чи є методика інструментальною або неінструментальною, можливі різні підходи для визначення межі виявлення:

Візуальна оцінка. Візуальну оцінку використовують як для неінструментальних, так і для інструментальних методів.

Межу виявлення встановлюють шляхом порівняння результатів аналізу зразків з відомими концентраціями аналізованої речовини і оцінкою мінімального вмісту, за якого ця речовина надійно визначається.

Межу кількісного визначення встановлюють шляхом аналізу зразків з відомими концентраціями аналізованої речовини і оцінкою мінімального вмісту, за якого аналізована речовина визначається кількісно з потрібною правильністю і точністю.

Відношення сигнал/шум. Цей підхід підходить тільки до тих методів, для яких спостерігається шум базової лінії. Для визначення відношення сигнал/шум порівнюють величини сигналів, одержані для контрольного дослідження і для зразків з низькими концентраціями аналізованої речовини. На

підставі одержаних даних встановлюють мінімальну концентрацію, для якої величина відношення сигнал/шум становить звичайно від трьох до двох.

Для кількісного визначення відношення сигнал/шум порівнюють величини сигналів, одержані для холостого дослідження і для зразків з низькими концентраціями аналізованої речовини. На підставі одержаних даних встановлюють мінімальну концентрацію, для якої величина відношення сигнал/шум становить близько 10:1.

Використання калібрувальної прямої і стандартного відхилення аналітичного сигналу.

Межа виявлення (МВ) може бути виражена як

$$\text{МВ} = 3,3 \cdot \sigma/S. \quad (82)$$

Межа кількісного визначення обчислюється за формулою

$$\text{МВ} = 10 \cdot \sigma/S, \quad (83)$$

де σ – стандартне відхилення сигналу; S – тангенс кута нахилу калібрувальної прямої до осі абсцис.

Значення тангенса кута нахилу калібрувальної прямої обчислюють з калібрувальної прямої. Стандартне відхилення сигналу може бути обчислене такими способами:

1. *Використання стандартного відхилення сигналу для контрольного дослідження.* Вимірюють розмір аналітичного сигналу зразків, що не містять аналізованої речовини, і обчислюють стандартне відхилення.

2. *Використання калібрувальної прямої.* Одержують калібрувальну пряму для зразків з вмістом аналізованої речовини, близьким до межі виявлення, і обчислюють її параметри. Як стандартне відхилення S у формулі (82) може бути використане стандартне відхилення вільного члена лінійної залежності.

Значення тангенса кута нахилу калібрувальної прямої може бути визначене з калібрувальної прямої для аналізованої речовини. Оцінка стандартного відхилення сигналу може бути проведена багатьма способами, наприклад, такими:

- *використання стандартного відхилення сигналу для контрольного дослідження.* Вимірюють величину аналітичного сигналу для не об'єктивної кількості зразків, що не містять аналізованої речовини, і обчислюють стандартне відхилення;

• *використання калібрувальної прямої.* Одержують калібрувальну пряму для зразків із вмістом аналізованої речовини, близьким до межі виявлення, і обчислюють її параметри. Як стандартне відхилення може бути використане стандартне відхилення вільного члена лінійної залежності.

Подання даних. Подають значення межі виявлення із зазначенням способу, використаного для його визначення. Якщо визначення межі виявлення ґрунтується на відношенні сигнал/шум, подають відповідні хроматограми.

13.3.8. Дослідження робастності

Оцінку робастності проводять на стадії розробки методики з урахуванням типу методики, що вивчається. Ця оцінка має довести надійність результатів аналізу при невеликих змінах параметрів методики.

Якщо на результати аналізу впливають умови його проведення, ці умови мають бути стандартизовані і до тексту методики вносять відповідні застереження.

Типові приклади параметрів, які вивчаються: стійкість у часі аналітичних розчинів; час екстракції.

✓ *У випадку рідинної хроматографії:* рН рухомої фази; склад рухомої фази; колонки (різні серії і/або постачальники); температура; швидкість рухомої фази.

✓ *У випадку газової хроматографії:* колонки (різні серії і/або постачальники); температура; швидкість газу носія.

Контрольні запитання

1. Які є види валідності?
2. Для чого проводиться валідація аналітичних методик та випробувань?
3. Типи аналітичних методик та їх валідаційні характеристики.
4. Порядок проведення валідації аналітичних методик.
5. Дослідження специфічності (вибірності).
6. Дослідження лінійності.
7. Дослідження діапазону застосування.
8. Дослідження правильності.
9. Дослідження точності.
10. Дослідження межі виявлення та кількісного визначення.

1. Базарова В.И. Исследование продовольственных товаров. / В.И. Базарова, Л.А. Боровикова, А.Л. Дорофеев. – М. : Экономика, 1986. – 296 с.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. – М. : Химия, 1984. – 428 с.
3. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – Л. : Химия, 1970. – 560 с.
4. ГОСТ 18321-73. Качество продукции. Статистические методы управления. Правила отбора единиц продукции в выборку. – Введ. 1973.
5. ГОСТ 20736-75. Статистический приемочный контроль по количественному признаку. Планы контроля. – Введ. 1975.
6. ГОСТ 10846-91. Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка. – Введ. 1991.
7. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов. – Введ. 1994.
8. ГОСТ Р 52174-2003. Метод идентификации генетически модифицированных источников растительного происхождения с применением биологического микрочипа. – Введ. 2003.
9. Государственная фармакопея СССР. – Изд. 11. Вып. 1. Общие методы анализа. – М. : Медицина, 1987.
10. Государственная фармакопея СССР. – Изд. 11. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. – М. : Медицина, 1990.
11. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. – М. : БИНОМ; Лаборатория знаний, 2003. – 244 с.
12. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии / Я.И. Коренман. – Воронеж : ВГУ, 1989. – 130 с.
13. Куцин А. Конкуренентоспособность и качество машиностроительной продукции / А. Куцин, Б. Арпентьев, А. Зенкин. – К. : Техника, 1997. – 225 с.
14. Методы анализа пищевых, сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов / под ред. Наместникова А.Ф. – М., 1974. – 547 с.

15. Новые методы анализа аминокислот, пептидов и белков / пер. с англ. под ред. Овчинникова Ю.А. – М. : Мир, 1974. – 462 с.
16. Парамонова Т.Н. Экспресс-методы оценки качества производственных товаров / Т.Н. Парамонова. – М. : Экономика, 1988. – 111 с.
17. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия. Т.1 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М. : Химия, 1990. – 480 с.
18. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия. Т. 2 / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий – М. : Химия, 1990. – 366 с.
19. Сегеда М.Ю. Анализ пищевых продуктов / М.Ю. Сегеда – М. : Химия, 2001. – 260 с.
20. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст. Т.2. – М. : Мир, 1979. – 438 с.
21. Технохимический учет и контроль производства в масложировой промышленности /под ред. Сергеева А.Г. и Ржегина В.П. Т.1. – М. : ВНИИЖ, 1958. – 404 с.
22. Чмиленко Ф.А. Качество продукции / Ф.А. Чмиленко. – Днепропетровск : РИЦ Днепропетр. ун-та, 2003. – 160 с.
23. Чмиленко Ф.А. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов. – Днепропетровск : РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. – 263 с.
24. Відомості Верховної Ради України, 1998, № 19, ст. 98
25. Відомості Верховної Ради України, 2002, № 48, ст. 359
26. Державна фармакопея України / Державне підприємство "Науково-експертний фармакопейний центр". – 1-е вид. – Х. : РІРЕГ, 2001.
27. ДК 004 – Класифікатор нормативних документів. – Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2008.
28. ДК 011 – Класифікатор систем позначень одиниць вимірювання та обліку. – Державний комітет стандартизації, метрології та сертифікації України, 1997.
29. ДК 016 – Державний класифікатор продукції та послуг. – Державний комітет стандартизації, метрології та сертифікації України, 1997.

30. ДК 017 – Українська класифікація товарів зовнішньоекономічної діяльності (УКТЗЕД). – Постанова КМ України, № 1354, 1998.
31. ДСТУ 3145-95. Коди та кодування інформації. Штрихове кодування. Загальні вимоги. – Чин. від 1995.
32. ДСТУ 3144-95. Коди та кодування інформації. Штрихове кодування. Терміни та визначення. – Чин. від 1995.
33. ДСТУ 3146-95. Коди та кодування інформації. Штрихове кодування. Маркування об'єктів ідентифікації. Штрихові позначки ЕАМ. Вимоги до побудови. – Чин. від 1995.
34. ДСТУ 3147-95. Коди та кодування інформації. Штрихове кодування. Маркування об'єктів ідентифікації. Формат та розташування штрихових позначок ЕАМ на тарі та пакуванні товарної продукції. Загальні вимоги. – Чин. від 1995.
35. ДСТУ 3148-95. Коди та кодування інформації. Штрихове кодування. Система електронного обміну документами на постачання продукції. Загальні вимоги. – Чин. від 1995.
36. ДСТУ 3356-96. Коди та кодування інформації. Штрихове кодування. Маркування об'єктів ідентифікації. Порядок присвоєння, реєстрації, перегляду та скасування кодів EAN на продукцію. – Чин. від 1996.
37. ДСТУ 3359-96. Коди та кодування інформації. Штрихове кодування. Маркування об'єктів ідентифікації. Якість друку штрихових позначок. Загальні технічні вимоги та методи контролю. – Чин. від 1996.
38. ДСТУ 180 3166-95. Коди назв країн світу. – Чин. від 1995.
39. ДСТУ 3021-95. Випробування і контроль якості продукції. Терміни та визначення. – Чин. від 1995.
40. ДСТУ ISO 9000-2001. Системи управління якістю. Основні положення і словник. – Чин. від 2001.
41. ДСТУ ISO 9001-2001. Системи управління якістю. Вимоги. – Чин. від 2001.
42. ДСТУ ISO 9004-2001. Системи управління якістю. Наставни щодо поліпшення діяльності. – Чин. від 2001.

43. ДСТУ 3514-97. Статистичні методи контролю та регулювання. Терміни та визначення. – Чин. від 1997.

44. ДСТУ ISO 2859-0-2001. Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Частина 0. Вступ до системи вибіркового контролю за альтернативною ознакою. – Чин. від 2001.

45. ДСТУ ISO 2859-1-2001. Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Частина 1. Плани вибіркового контролю, визначені приймальним рівнем якості, для послідовного контролю партій. – Чин. від 2001.

46. ДСТУ ISO 2859-2-2001. Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Частина 2. Плани вибіркового контролю, визначені граничною якістю для перевірки послідовних партій. – Чин. від 2001.

47. ДСТУ ISO 2859-3-2001. Статистичний контроль. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. – Чин. від 2001.

48. ДСТУ ISO 3951:2001. Статистичний контроль. Вибірковий контроль за кількісною ознакою. – Чин. від 2001.

49. ДСТУ ISO 7870:2004. Статистичний контроль. Карти вибіркового контролю. Вступ та настанови для користування. – Чин. від 2004.

50. ДСТУ ISO 6883:2000, IDT. Жири тваринні і рослинні олії. Визначення стандартної маси на об'єм. – Чин. від 2000.

51. ДСТУ ISO/IEC 17025:2001. Загальні вимоги до випробувальних та калібрувальних лабораторій. – Чин. від 2001.

52. ДСТУ ISO 7870-2004. Статистичний контроль. Контрольні карти Шухарта. – Чин. від 2004.

53. ДСТУ ISO 7873-2004. Статистичний контроль. Контрольні карти для арифметичного середнього з попереджувальними межами. – Чин. від 2004.

54. ДСТУ ISO 7966-2001. Статистичний контроль. Карти приймального контролю. – Чин. від 2001.

55. ДСТУ ISO 8422-2001. Вибірковий контроль за альтернативною ознакою. Послідовні плани вибіркового контролю. – Чин. від 2001.

56. ДСТУ ISO 8423-2001. Вибірковий контроль за кількісною ознакою. Послідовні плани вибіркового контролю за кількісною ознакою відсоткової невідповідності (відоме стандартне відхилення). – Чин. від 2001.

57. ДСТУ 2926-94. Системи якості. Комплексне керування якістю. – Чин. від 1994.

58. ДСТУ ISO 10725-2004. Статистичний контроль. Плани і методики вибіркового приймального контролю для матеріалів насипом. – Чин. від 2004.

59. ДСТУ ISO 11453-2004. Статистичний контроль. Критерії та довірчі інтервали для частин у генеральній сукупності. – Чин. від 2004.

60. ДСТУ EN 12955-2001. Продукти харчові. Визначення афлотоксину В₁. – Чин. від 2001.

61. Закон України „Про державну систему біобезпеки при створенні, випробуванні, трансформуванні та використанні генетично модифікованих організмів”. – Відомості ВР України.

62. Закон України „Про пестициди і агрохімікати”. – Відомості ВР України.

63. Закон України „Про захист прав споживачів”. – Відомості ВР України.

64. Закон України „Про відходи”. – Відомості ВР України.

65. Зенкін М. Рівень якості продукції та методи його визначення // Стандартизація, сертифікація, якість / М. Зенкін, К. Бичкова. – 1999. – № 3. – С. 56–58.

66. Костиркіна Т.Д. Якість продукції, метрологія, стандартизація та сертифікація в хімічній і біологічній технологіях / Т.Д. Костиркіна. – Х.: НТУ «ХП», 2002. – 204 с.

67. Костиркіна Т.Д. Якість та безпечність продукції. Текст лекцій / Т.Д. Костиркіна. – Х.: НТУ «ХП», 2006. – 158 с.

68. Міжнародна класифікація товарів і послуг – К. : Держ. патентне відомство України, 1997. – Частина 1: т. 1 – 232 с.; т. 2 – 272 с. Частина 2: т. 1 – 216 с.; т. 2 – 251 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

ЗАЛЕЖНІСТЬ ГУСТИНИ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНУ

Таблиця А1 – Залежність відносної густини розчину від концентрації хлориду натрію при температурі 20 °С

Відносна густина	Вміст солі	
	% до маси розчину (або кг на 100 кг розчину)	% до об'єму розчину (або кг на 100 л розчину)
1,0707	10	10,7
1,0781	11	11,9
1,0856	12	13,0
1,0931	13	14,2
1,1007	14	15,4
1,1083	15	16,6
1,1160	16	17,9
1,1237	17	19,1
1,1315	18	20,4
1,1394	19	21,6
1,1473	20	22,9
1,1553	21	24,3
1,1633	22	25,6
1,1714	23	26,9
1,1796	24	28,3
1,1879	25	29,7
1,1963	26	31,1

Таблиця А2 – Залежність відносної густини розчину від концентрації сахарози при температурі 20 °С

Відносна густина	Вміст цукру	
	% до маси розчину (або кг на 100 кг розчину)	% до об'єму розчину (або кг на 100 л розчину)
1,000	0	0,000
1,039	1	1,000
1,0078	2	2,012
1,0117	3	3,028
1,0157	4	4,055
1,0197	5	5,089
1,0237	6	6,131
1,0277	7	7,180
1,0318	8	8,239
1,0359	9	9,396
1,0400	10	10,381
1,0442	11	11,465
1,0484	12	12,558
1,0526	13	13,658
1,0568	14	14,769
1,0611	15	15,887
1,0654	16	17,016
1,0698	17	18,153
1,0741	18	19,299
1,0785	19	20,455
1,0830	20	21,619
1,0874	21	22,794
1,0919	22	23,978
1,0965	23	25,172
1,1010	24	26,375
1,1056	25	27,589
1,1103	26	28,813
1,1149	27	30,046
1,1196	28	31,290
1,1244	29	32,545
1,1291	30	33,779
1,1339	31	35,085
1,1388	32	36,371
1,1436	33	37,658
1,1486	34	38,976
1,1535	35	40,295
1,1585	36	41,625
1,1635	37	42,966
1,1685	38	44,318

ДОДАТОК Б

АЛКОГОЛЕМЕТРИЧНІ ТАБЛИЦІ

Таблиця Б1 – Співвідношення між густиною водно-спиртового розчину і вмістом безводного спирту в розчині

Густина (ρ_{20})	Вміст безводного спирту у водно-спиртовому розчині			
	відсоток		грамів у 100 мл при 20 °С	мілілітрів у 100 г
	за масою	за об'ємом		
1	2	3	4	5
0,99823	0,00	0,00	0,00	0,00
80	12	16	13	16
0,9978	23	29	23	29
6	34	43	34	43
4	44	56	44	56
2	55	70	55	70
0	66	83	66	83
0,9968	77	97	77	97
6	87	1,10	87	1,10
4	98	24	98	24
2	1,09	38	1,09	38
0	20	51	19	51
0,9958	31	65	32	66
6	42	79	41	80
4	52	92	52	93
2	63	2,06	63	2,07
0	74	20	74	21
0,9948	85	34	85	35
6	96	48	96	50
4	2,07	62	2,07	64
2	19	76	18	78
0	29	90	29	92
0,9938	41	3,04	40	3,06
6	52	18	51	20
4	63	32	62	34
2	75	46	73	48
0	86	60	84	63
0,9928	97	74	95	77
6	3,09	89	3,07	92
4	20	4,03	18	4,06
2	32	17	29	20
0	44	32	41	36

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9918	3,55	4,46	3,52	4,50
6	67	61	64	65
4	78	75	75	80
2	90	90	87	95
0	4,02	5,05	99	5,10
0,9908	14	20	4,10	25
6	26	35	22	41
4	38	50	34	56
2	50	65	46	71
0	62	80	58	87
0,9898	75	95	70	6,02
6	87	6,10	81	17
4	99	26	94	34
2	5,11	41	5,06	49
0	24	57	19	65
0,9888	37	73	31	81
6	49	88	43	97
4	62	7,04	56	7,13
2	75	20	68	29
0	87	36	81	46
0,9878	6,00	52	94	62
6	13	67	6,05	77
4	26	83	18	94
2	39	99	31	8,10
0	52	8,15	43	27
0,9868	65	32	57	44
6	78	48	69	61
4	27	43	97	83
2	42	61	13,11	17,01
0	57	80	26	21
0,9858	32	9,13	21	27
6	45	30	34	45
4	7,58	9,47	7,47	9,62
2	72	63	60	78
0	85	80	73	96
0,9848	99	97	87	10,13
6	8,12	10,13	8,00	30
4	26	30	13	47
2	39	47	26	65
0	53	63	39	82

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9838	67	80	52	99
6	80	97	66	11,17
4	94	11,14	79	34
2	9,08	31	93	52
0	22	48	9,06	70
0,9828	35	65	19	87
6	49	82	33	12,04
4	63	99	46	22
2	77	12,16	60	40
0	91	34	74	58
0,9818	10,05	51	87	75
6	19	68	10,01	93
4	34	85	14	13,11
2	48	13,03	28	29
0	62	20	42	47
0,9808	76	38	56	66
6	91	55	69	83
4	11,05	73	84	14,02
2	20	90	97	20
0	34	14,08	11,11	38
0,9798	49	26	25	57
6	64	44	40	76
4	78	62	54	94
2	93	79	67	15,12
0	12,07	97	82	31
0,9788	22	15,15	96	50
6	37	34	12,11	69
4	52	52	25	88
2	67	70	39	16,07
0	81	88	53	26
0,9778	96	16,06	68	44
6	13,11	25	83	64
4	27	43	97	83
2	33	93	68	77
0	47	25,11	82	96
0,9768	72	98	40	40
6	87	17,17	55	60
4	14,02	35	69	79
2	18	54	84	99
0	33	73	99	18,19

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9758	49	91	14,14	38
6	64	18,10	29	58
4	80	29	44	78
2	96	48	59	97
0	15,11	67	74	19,17
0,9748	27	86	89	37
6	43	19,05	15,04	57
4	58	24	19	77
2	74	43	34	97
0	90	62	49	20,16
0,9738	16,05	81	64	36
6	21	20,00	79	56
4	37	19	94	76
2	16,52	20,37	16,08	20,95
0	68	56	23	21,15
0,9728	84	75	38	35
6	99	93	52	54
4	17,15	21,12	67	74
2	30	31	82	94
0	45	49	96	22,13
0,9718	61	68	17,11	33
6	76	86	25	52
4	92	22,05	40	72
2	18,07	23	55	91
0	22	41	69	23,10
0,9708	37	60	84	31
6	52	78	98	50
4	67	96	18,12	69
2	83	23,14	26	88
0	98	32	41	24,07
0,9698	19,13	50	55	26
6	28	68	69	45
4	43	86	83	64
2	58	24,04	97	83
0	73	22	19,12	25,02
0,9688	88	40	26	21
6	20,03	57	39	40
4	18	75	53	59
2	21,07	81	37	72
0	78	54	68	96

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9678	62	28	95	26,15
6	77	46	20,09	34
4	92	64	24	53
2	21,07	81	37	72
0	21	99	51	91
0,9668	36	26,16	65	27,09
6	50	34	79	28
4	65	51	92	47
2	80	68	21,06	65
0	94	85	19	83
0,9658	22,09	27,03	33	28,02
6	23	20	47	20
4	37	37	60	38
2	52	54	74	56
0	66	71	87	75
0,9648	81	88	22,00	93
6	95	28,05	14	29,12
4	23,09	22	27	29
2	23	38	40	47
0	38	55	53	65
0,9638	52	72	67	83
6	66	88	79	30,00
4	80	29,05	93	18
2	94	21	23,05	36
0	24,08	38	19	54
0,9628	22	54	32	71
6	36	71	45	90
4	50	87	58	31,07
2	64	30,03	70	24
0	78	19	83	42
0,9618	92	35	95	60
6	25,05	52	24,09	78
4	19	68	21	95
2	32	84	34	32,12
0	46	31,0	47	30
0,9608	25,59	31,16	24,59	32,48
6	73	31	71	63
4	86	47	84	81
2	26,00	63	96	98
0	13	78	25,08	33,14

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9598	26	94	21	31
6	39	32,09	33	48
4	52	24	45	64
2	65	39	56	81
0	33	90	70	41,00
0,9588	92	69	80	34,13
6	27,04	84	92	29
4	17	99	26,04	46
2	30	33,14	16	62
0	43	29	27	79
0,9578	55	44	39	95
6	68	59	51	35,11
4	81	73	62	26
2	94	88	74	43
0	28,06	34,03	86	59
0,9568	19	17	97	75
6	31	31	27,08	90
4	43	45	19	36,06
2	56	60	31	22
0	68	74	42	37
0,9558	80	88	53	53
6	93	35,02	64	68
4	29,05	16	75	84
2	17	30	86	99
0	29	44	97	37,15
0,9548	41	58	28,07	30
6	53	72	19	46
4	65	85	30	51
2	77	99	41	76
0	89	36,13	52	92
0,9538	30,01	26	62	38,06
6	13	40	73	21
4	25	53	83	36
2	36	67	94	51
0	48	80	29,05	66
0,9528	60	94	16	81
6	72	37,07	26	96
4	84	20	36	39,10
2	95	34	47	25
0	31,07	47	57	40

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9518	18	60	68	55
6	30	73	78	69
4	41	86	88	84
2	53	99	98	98
0	64	38,12	30,09	40,12
0,9508	76	25	19	27
6	87	38	29	42
4	99	51	39	56
2	32,10	64	50	70
0	21	77	60	85
0,9498	78	40	10	56
6	27	42	35,06	27
4	37	53	15	41
2	47	64	23	53
0	58	75	32	66
0,9488	32,89	39,53	31,20	41,71
6	33,00	66	30	86
4	11	78	40	99
2	22	91	50	42,14
0	33	40,04	60	28
0,9478	44	16	70	42
6	55	28	79	56
4	66	41	89	70
2	77	53	99	84
0	88	65	32,08	98
0,9468	99	78	18	43,12
6	34,10	90	28	26
4	21	41,02	38	39
2	32	15	48	54
0	43	27	57	68
0,9458	54	39	67	81
6	65	51	76	95
4	76	63	86	44,08
2	86	75	95	22
0	97	87	33,05	35
0,9448	35,08	99	14	49
6	19	42,11	24	63
4	29	23	33	76
2	40	35	43	90
0	50	46	51	45,03

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9438	61	58	61	17
6	71	70	70	30
4	82	82	80	44
2	93	94	89	58
0	36,03	43,05	98	71
0,9428	13	17	34,07	84
6	24	28	16	97
4	34	39	25	46,10
2	45	51	34	23
0	55	62	43	36
0,9418	65	74	52	49
6	76	85	61	62
4	86	97	70	75
2	96	44,08	79	88
0	37,07	19	88	47,01
0,9408	17	30	96	14
6	44	39,03	81	14
4	85	38	97	53,08
2	94	48	39,05	20
0	42,04	58	13	32
0,9398	68	86	41	79
6	78	98	50	93
4	88	45,09	59	48,06
2	98	20	68	18
0	38,09	31	76	31
0,9388	19	42	85	43
6	29	53	94	56
4	39	64	36,02	69
2	49	75	11	82
0	59	86	20	95
0,9378	69	97	28	49,07
6	79	46,08	37	20
4	89	19	46	33
2	99	30	54	46
0	39,09	41	63	58
0,9368	39,19	46,52	36,72	49,71
6	29	63	80	84
4	39	73	88	96
2	49	84	97	50,08
0	59	95	37,06	21

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9358	69	47,06	14	34
6	79	17	23	47
4	89	27	31	59
2	99	38	40	72
0	40,09	49	48	85
0,9348	19	59	56	97
6	29	70	65	51,10
4	38	81	73	22
2	48	92	82	35
0	58	48,02	90	47
0,9338	68	13	99	60
6	78	23	38,07	72
4	88	33	15	84
2	98	44	23	97
0	41,07	54	31	52,09
0,9328	17	65	40	22
6	27	75	48	34
4	36	86	56	46
2	46	96	64	58
0	56	49,07	73	71
0,9318	65	17	81	83
6	75	27	89	95
4	55	15	90	28
2	18	96	59	58
0	28	54,06	67	70
0,9308	13	69	22	45
6	23	79	30	56
4	33	89	38	68
2	42	99	46	80
0	52	50,10	54	93
0,9298	61	20	62	54,05
6	71	30	70	17
4	80	40	78	29
2	90	50	86	41
0	43,00	60	94	53
0,9288	09	71	40,02	66
6	18	81	10	78
4	28	91	18	90
2	37	51,01	26	55,02
0	47	11	34	14

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9278	56	21	42	26
6	66	31	50	38
4	75	41	58	50
2	85	51	66	62
0	94	61	73	74
0,9268	44,04	71	81	86
6	13	81	89	98
4	23	91	97	56,10
2	32	52,00	41,04	21
0	41	10	12	33
0,9258	51	20	20	45
6	60	30	28	57
4	70	40	36	69
2	79	50	44	81
0	88	60	52	93
0,9248	44,98	52,69	41,59	57,04
6	45,07	79	67	16
4	16	89	74	28
2	26	99	82	40
0	35	53,09	90	52
0,9238	44	18	97	63
6	53	28	42,05	75
4	63	38	13	88
2	72	48	21	58,00
0	81	57	28	11
0,9228	91	67	36	23
6	46,00	77	44	35
4	09	86	51	46
2	66	28	31,00	42
0	37	26	98	89
0,9218	37	15	74	81
6	46	25	82	93
4	55	34	89	59,05
2	65	44	97	17
0	74	54	43,05	29
0,9208	83	63	12	40
6	92	73	20	52
4	47,01	82	27	63
2	10	92	35	75
0	20	55,01	42	86

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9198	29	11	50	98
6	38	20	57	60,10
4	47	30	65	22
2	56	39	72	33
0	65	48	79	44
0,9188	74	58	87	56
6	83	67	94	67
4	93	77	44,02	79
2	48,02	86	09	91
0	11	95	16	61,02
0,9178	20	56,05	24	14
6	29	14	31	25
4	38	23	38	37
2	47	33	46	49
0	56	42	53	60
0,9168	65	51	60	71
6	75	61	68	83
4	84	70	75	95
2	93	79	82	62,06
0	49,02	89	90	18
0,9158	11	98	97	29
6	20	57,07	45,04	40
4	29	17	12	53
2	38	26	19	64
0	47	35	26	76
0,9148	56	44	34	87
6	65	53	41	98
4	74	62	48	63,09
2	83	72	56	21
0	92	81	63	32
0,9138	50,01	90	70	44
6	10	99	77	55
4	19	58,08	84	66
2	28	17	91	77
0	78	40	10	56
0,9128	50,46	58,35	46,05	64,00
6	55	44	12	11
4	64	54	20	23
2	73	63	27	35
0	82	72	35	46

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9118	91	81	42	57
6	51,00	90	49	68
4	09	99	56	80
2	18	59,08	63	91
0	27	17	70	65,02
0,9108	36	26	77	14
6	45	35	84	25
4	54	44	91	36
2	63	53	99	48
0	71	62	47,06	59
0,9098	80	71	13	70
6	89	80	20	82
4	98	89	27	93
2	52,07	98	34	66,05
0	16	60,07	41	16
0,9088	25	16	48	27
6	34	25	55	39
4	43	34	62	50
2	52	43	70	61
0	60	52	77	72
0,9078	69	60	83	83
6	78	69	90	95
4	87	78	97	67,06
2	96	87	48,04	17
0	53,05	96	11	29
0,9068	14	61,05	18	41
6	22	14	26	52
4	31	22	32	62
2	40	31	39	73
0	49	40	46	85
0,9058	58	49	53	97
6	67	57	60	68,07
4	75	66	67	19
2	84	75	74	30
0	93	84	81	41
0,9048	54,02	92	87	52
6	11	62,01	94	63
4	19	10	49,01	75
2	28	19	08	87
0	37	27	15	96

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,9038	46	36	22	69,08
6	54	45	29	19
4	63	53	35	30
2	72	62	42	42
0	81	71	50	53
0,9028	89	79	56	63
6	98	88	63	74
4	55,07	97	70	86
2	16	63,05	76	97
0	25	14	83	70,08
0,9018	33	22	90	19
6	42	31	97	30
4	51	40	50,04	42
2	60	48	10	52
0	68	57	17	64
0,9008	55,77	63,65	50,24	70,75
6	86	74	31	86
4	95	82	37	97
2	56,03	91	44	71,08
0	12	64,00	51	20
0,8998	21	08	58	30
6	30	17	65	42
4	38	25	71	53
2	47	34	78	64
0	56	42	84	75
0,8988	65	51	92	86
6	73	59	99	97
4	82	68	51,05	72,08
2	91	76	11	19
0	57,00	85	18	30
0,8978	08	93	25	41
6	17	65,02	32	53
4	26	10	38	63
2	34	18	44	73
0	43	27	52	85
0,8968	52	35	58	96
6	60	43	64	73,06
4	69	52	71	18
2	78	61	78	30
0	87	69	85	41

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8958	95	77	91	51
6	58,04	86	99	63
4	13	94	52,05	73
2	21	66,02	11	84
0	30	11	18	95
0,8948	39	19	24	74,06
6	47	27	30	17
4	44	70,05	29	21
2	53	12	34	31
0	61	20	41	42
0,8938	82	61	57	61
6	91	69	64	72
4	59,00	77	70	83
2	08	86	77	95
0	17	94	83	75,05
0,8928	26	67,02	90	16
6	34	11	97	27
4	43	19	53,03	39
2	52	27	09	49
0	60	36	17	61
0,8918	69	44	23	72
6	77	52	29	83
4	86	61	36	94
2	95	69	43	76,05
0	60,03	77	49	15
0,8908	12	85	55	26
6	21	94	62	38
4	29	68,02	69	49
2	38	10	75	59
0	47	18	81	70
0,8898	55	26	88	81
6	64	35	95	93
4	72	43	54,01	77,04
2	81	51	07	14
0	90	59	14	25
0,8888	60,98	68,67	54,20	77,36
6	61,07	75	26	47
4	15	83	33	57
2	24	91	39	68
0	33	69,00	46	80

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8878	41	08	52	91
6	50	16	59	78,02
4	58	24	65	12
2	67	32	71	23
0	76	40	78	34
0,8868	84	48	84	45
6	93	56	90	56
4	62,01	64	96	66
2	10	72	55,03	77
0	18	80	09	88
0,8858	27	88	15	99
6	36	96	22	79,10
4	56	36	38	29
2	37	68	15	19
0	46	76	22	30
0,8848	70	28	47	53
6	79	36	53	64
4	87	45	60	75
2	96	53	67	86
0	63,04	61	73	97
0,8838	13	69	79	80,08
6	21	77	86	19
4	30	85	92	30
2	39	93	98	40
0	47	71,01	56,05	51
0,8828	56	09	11	62
6	64	17	17	73
4	73	25	24	84
2	82	33	30	95
0	90	41	36	81,06
0,8818	99	49	42	17
6	64,07	57	49	28
4	16	65	55	39
2	24	72	61	49
0	33	80	67	60
0,8808	41	88	73	70
6	50	96	80	81
4	59	72,04	86	93
2	67	12	92	82,04
0	76	20	99	15

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8798	84	28	57,05	25
6	93	36	11	36
4	65,01	44	17	47
2	10	51	23	57
0	18	59	29	68
0,8788	27	67	36	79
6	35	75	42	90
4	44	83	48	83,01
2	52	91	55	12
0	61	98	60	22
0,8778	69	73,06	66	33
6	78	14	73	45
4	86	22	79	56
2	95	29	85	66
0	66,03	37	91	77
0,8768	66,12	73,45	57,97	83,87
6	20	53	58,03	98
4	29	60	09	84,08
2	65	44	44	39
0	26	19	92	14
0,8758	54	84	28	42
6	63	91	33	51
4	71	99	40	63
2	80	74,07	46	74
0	88	15	52	85
0,8748	97	22	58	95
6	67,05	30	64	85,06
4	14	37	70	16
2	22	45	76	27
0	31	53	82	38
0,8738	39	61	89	49
6	47	68	94	59
4	56	76	59,01	70
2	64	84	07	81
0	73	91	12	91
0,8728	81	99	19	86,03
6	90	75,06	24	12
4	98	14	31	24
2	68,07	22	37	35
0	15	29	42	45

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8718	24	37	49	56
6	32	45	55	67
4	41	52	61	77
2	49	60	67	89
0	58	68	73	87,00
0,8708	66	75	79	10
6	75	83	85	21
4	83	90	91	31
2	92	98	97	42
0	69,00	76,06	60,03	53
0,8698	08	13	09	63
6	17	21	15	74
4	25	28	21	85
2	34	36	27	96
0	42	43	32	88,06
0,8688	51	51	39	17
6	59	58	44	27
4	68	66	51	38
2	76	74	57	50
0	84	81	62	60
0,8678	93	89	69	71
6	70,01	96	74	81
4	10	77,04	81	93
2	18	11	86	89,02
0	74	53	51	51
0,8668	35	26	98	24
6	43	33	61,03	34
4	52	41	10	46
2	60	48	15	56
0	68	56	22	67
0,8658	77	63	27	77
6	85	70	33	88
4	94	78	39	99
2	71,02	85	44	90,09
0	10	93	51	21
0,8648	71,19	78,00	61,56	90,31
6	27	07	62	41
4	36	15	68	53
2	44	22	74	63
0	52	29	79	73

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8638	61	37	86	84
6	69	44	91	95
4	77	51	97	91,05
2	86	59	62,03	16
0	94	66	08	26
0,8628	72,03	73	14	36
6	11	81	20	47
4	19	88	26	57
2	28	95	31	68
0	37	79,03	38	79
0,8618	44	10	43	90
6	53	17	49	92,00
4	61	24	54	10
2	69	32	60	22
0	78	39	66	32
0,8608	86	46	72	42
6	95	53	77	52
4	73,03	61	83	64
2	11	68	89	74
0	20	75	94	84
0,8598	28	83	63,01	96
6	36	90	06	93,06
4	45	97	12	16
2	53	80,04	17	27
0	61	11	23	37
0,8588	70	19	29	49
6	78	26	35	59
4	86	33	40	70
2	95	40	46	80
0	74,03	47	51	90
0,8578	11	54	57	94,01
6	20	62	63	13
4	28	69	69	23
2	36	76	74	33
0	44	83	80	43
0,8568	53	90	85	54
6	61	97	91	64
4	69	81,05	97	76
2	78	12	64,03	87
0	86	19	08	97

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8558	94	26	14	95,07
6	75,02	33	19	17
4	11	40	25	28
2	19	47	30	38
0	27	54	36	49
0,8548	35	61	41	59
6	44	68	47	70
4	52	75	52	80
2	60	82	58	90
0	69	89	63	96,01
0,8538	77	96	68	11
6	85	82,03	74	21
4	93	10	80	32
2	76,01	17	85	43
0	10	24	91	53
0,8528	76,18	82,31	64,96	96,63
6	26	38	65,02	74
4	35	45	08	85
2	43	52	13	95
0	51	59	19	97,06
0,8518	59	66	24	16
6	67	73	30	27
4	76	80	35	38
2	84	87	41	48
0	92	94	46	59
0,8508	77,00	83,01	52	69
6	09	08	57	80
4	17	14	62	89
2	25	21	68	99
0	33	28	73	98,10
0,8498	42	35	79	20
6	50	42	84	31
4	58	49	90	42
2	66	56	95	53
0	74	63	66,01	63
0,8488	83	69	05	73
6	56	17	69	23
4	64	83	53	58
2	72	89	58	67
0	80	96	63	78

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8478	24	84,04	33	25
6	32	10	38	34
4	40	17	43	45
2	48	24	49	56
0	56	31	54	67
0,8468	64	38	60	78
6	73	44	65	87
4	81	51	70	98
2	89	58	76	100,08
0	97	65	81	19
0,8458	79,05	71	86	28
6	13	78	91	39
4	22	85	97	50
2	30	91	67,02	60
0	38	98	07	70
0,8448	46	85,05	13	80
6	54	12	18	91
4	62	18	23	101,01
2	70	25	29	12
0	78	32	34	23
0,8438	87	38	39	32
6	95	45	44	42
4	80,03	51	49	52
2	11	58	55	63
0	19	65	60	74
0,8428	27	71	65	83
6	35	78	70	94
4	43	85	76	102,04
2	51	91	81	14
0	60	98	86	25
0,8418	68	86,05	92	36
6	76	11	96	45
4	84	18	68,02	56
2	92	24	07	65
0	81,00	31	12	76
0,8408	81,08	86,37	68,17	102,85
6	16	44	22	96
4	24	50	27	103,06
2	32	57	33	17
0	40	63	37	26

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8398	48	70	43	37
6	56	76	48	47
4	63	22	74	33
2	29	71	81	20
0	37	77	85	29
0,8388	88	87,02	68	87
6	96	09	74	98
4	82,04	15	78	104,08
2	12	21	83	18
0	20	28	89	29
0,8378	28	34	93	38
6	36	41	99	49
4	44	47	69,04	59
2	52	53	08	68
0	60	60	14	79
0,8368	68	66	19	89
6	76	72	23	98
4	84	79	29	105,09
2	92	85	34	19
0	83,00	92	39	30
0,8358	08	98	44	40
6	16	88,04	49	49
4	24	11	54	61
2	32	17	59	70
0	40	23	64	80
0,8348	48	29	68	89
6	56	36	74	106,01
4	64	42	79	10
2	72	48	83	20
0	80	54	88	30
0,8338	88	61	94	42
6	96	67	98	51
4	84,04	73	70,03	61
2	11	79	08	70
0	19	86	13	82
0,8328	27	92	18	91
6	35	98	23	107,01
4	43	89,04	28	10
2	51	10	32	20
0	59	16	37	30

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8318	67	23	43	42
6	74	29	47	52
4	82	35	52	61
2	90	41	57	71
0	98	47	62	80
0,8308	85,06	53	66	91
6	14	59	71	108,00
4	21	65	76	10
2	78,07	90	22	99,04
0	85	42	94	71
0,8298	45	83	90	39
6	53	90	96	51
4	61	96	71,00	61
2	68	90,02	05	70
0	76	08	10	81
0,8288	85,84	90,14	71,14	108,90
6	92	20	19	109,00
4	86,00	26	24	10
2	07	32	29	20
0	15	38	33	30
0,8278	23	43	37	38
6	31	49	42	48
4	38	55	47	58
2	46	61	52	68
0	54	67	56	78
0,8268	62	73	61	88
6	69	79	66	98
4	77	85	71	110,08
2	85	91	75	18
0	93	97	80	28
0,8258	87,00	91,03	85	38
6	08	09	89	48
4	16	15	94	58
2	24	20	98	66
0	31	26	72,03	76
0,8248	39	32	08	86
6	47	38	12	96
4	54	44	18	111,06
2	62	50	23	16
0	70	55	27	25

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8238	78	61	32	35
6	85	67	36	45
4	93	73	41	55
2	88,01	79	45	65
0	08	85	50	75
0,8228	16	90	53	83
6	24	96	58	93
4	31	92,02	63	112,03
2	39	08	68	14
0	47	13	72	22
0,8218	54	19	76	32
6	62	25	81	42
4	69	30	85	51
2	77	36	90	61
0	16	97	28	15
0,8208	92	47	98	81
6	89,00	53	73,03	91
4	08	58	07	113,00
2	15	64	12	10
0	23	70	17	20
0,8198	30	75	20	29
6	38	81	25	39
4	45	87	30	49
2	53	92	34	58
0	60	98	39	68
0,8188	68	93,04	43	78
6	75	09	47	86
4	83	14	51	95
2	91	20	56	114,06
0	98	25	60	15
0,8178	90,06	31	65	25
6	13	36	69	33
4	21	42	73	44
2	28	47	77	53
0	35	53	82	63
0,8168	90,43	93,58	73,86	114,72
6	50	63	90	80
4	58	69	95	91
2	65	74	99	115,00
0	73	80	74,03	10

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8158	80	85	07	19
6	88	91	12	30
4	95	96	16	38
2	91,03	94,02	21	49
0	10	07	25	58
0,8148	17	12	29	67
6	25	17	33	76
4	32	23	37	86
2	39	28	41	95
0	47	33	45	116,03
0,8138	54	38	49	12
6	61	43	53	21
4	69	49	58	32
2	76	54	62	41
0	83	59	66	50
0,8128	91	64	70	59
6	98	70	74	70
4	92,05	75	78	78
2	13	80	82	87
0	20	85	86	96
0,8118	27	91	91	117,07
6	35	96	95	16
4	42	95,01	99	25
2	49	06	75,03	34
0	56	11	07	43
0,8108	64	16	11	52
6	71	21	15	61
4	78	26	19	70
2	85	31	22	80
0	93	36	26	89
0,8098	93,00	41	30	98
6	07	46	34	118,07
4	14	52	39	18
2	22	57	43	27
0	29	62	47	36
0,8088	36	67	51	45
6	43	72	55	54
4	50	77	59	63
2	58	82	63	73
0	65	87	67	82

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,8078	72	92	71	91
6	79	97	75	119,00
4	86	96,02	79	09
2	94	07	83	18
0	94,01	12	86	27
0,8068	08	16	90	35
6	15	21	94	44
4	22	26	98	53
2	29	31	76,02	63
0	36	36	05	72
0,8058	43	41	09	81
6	50	45	13	89
4	57	50	16	98
2	65	55	20	120,08
0	72	60	24	17
0,8048	94,79	96,65	76,28	120,26
6	86	70	32	35
4	93	74	35	43
2	95,00	79	39	52
0	07	84	43	61
0,8038	14	89	47	70
6	21	94	51	80
4	28	99	55	89
2	35	97,03	58	97
0	42	08	62	121,06
0,8028	49	12	65	14
6	91	76	11	83
4	99	83	16	93
2	70	26	77	40
0	77	31	81	50
0,8018	84	35	85	58
6	91	40	88	67
4	98	44	92	75
2	96,04	49	96	84
0	11	54	77,00	94
0,8008	18	58	03	122,01
6	25	63	07	11
4	32	67	10	19
2	39	72	14	29
0	46	76	17	36

Продовження додатка Б

Продовження таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,7998	52	81	21	46
6	59	86	25	55
4	66	90	28	63
2	73	95	32	72
0	80	99	35	80
0,7988	87	98,04	38	90
6	93	08	41	98
4	97,00	12	44	123,06
2	07	17	48	16
0	14	21	53	24
0,7978	20	25	56	32
6	27	29	59	40
4	34	34	63	50
2	41	38	66	58
0	47	42	69	66
0,7968	54	47	73	76
6	61	51	76	84
4	67	55	79	92
2	74	59	83	99
0	81	64	86	124,09
0,7958	88	68	90	17
6	94	72	93	25
4	98,01	77	97	35
2	08	81	78,00	43
0	14	85	03	51
0,7948	21	89	06	59
6	27	94	09	69
4	34	98	12	77
2	41	99,02	15	85
0	47	06	19	93
0,7938	54	10	22	125,02
6	60	14	25	10
4	67	18	28	18
2	74	22	31	26
0	80	26	34	34
0,7928	90,87	99,30	78,37	125,43
6	93	34	41	51
4	99,00	38	44	59
2	06	42	47	67
0	13	46	50	75

Закінчення додатка Б

Закінчення таблиці Б1

1	2	3	4	5
0,7918	19	50	53	84
6	26	54	56	92
4	32	58	60	126,01
2	38	62	63	09
0	45	66	66	17
0,7908	99,51	99,70	78,69	126,25
6	58	74	72	33
4	64	78	75	42
2	70	82	78	50
0	77	86	82	58
0,7898	83	89	84	64
6	89	93	87	72
4	96	97	90	81
2	07	17	48	16
0	14	21	53	24
0,7888	100,0	100,00	78,93	126,87
6	91	76	11	83
4	99	83	16	93
2	70	26	77	40
0	77	31	81	50

ДОДАТОК В

ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕМПЕРАТУРИ КІПІННЯ ВІД ВМІСТУ
СПИРТУ В РОЗЧИНІТаблиця В1 – Визначення концентрації у водно-спиртових сумішах
за температурою кипіння при тиску 1011 гПа (760 мм рт. ст.)

Темпе- ратура кипіння, °С	% спир- ту по об'єму	Темпе- ратура кипіння, °С	% спир- ту по об'єму	Темпе- ратура кипіння, °С	% спир- ту по об'єму	Темпе- ратура кипіння, °С	% спир- ту по об'єму
99,3	1	84,9	35	80,9	69		
98,3	2	84,6	36	80,8	70		
97,4	3	84,4	37	80,7	71		
96,6	4	84,3	38	80,6	72		
96,0	5	84,2	39	80,5	73		
95,1	6	84,1	40	80,4	74		
94,3	7	83,9	41	80,3	75		
93,7	8	83,8	42	80,2	76		
93,0	9	83,7	43	80,1	77		
92,5	10	83,5	44	80,0	78		
92,0	11	83,3	45	79,9	79		
91,5	12	83,2	46	79,8	80		
91,1	13	83,1	47	79,7	81		
90,7	14	83,0	48	79,6	82		
90,5	15	82,9	49	79,5	83		
90,0	16	82,8	50	79,45	84		
89,5	17	82,7	51	79,4	85		
89,1	18	82,6	52	79,3	86		
88,8	19	82,5	53	79,2	87		
88,5	20	82,4	54	79,1	88		
88,1	21	82,3	55	79,0	89		
87,8	22	82,2	56	78,85	90		
87,5	23	82,1	57	78,8	91		
87,2	24	82,0	58	78,7	92		
87,1	25	81,9	59				
86,8	26	81,8	60				
86,6	27	81,7	61				
86,4	28	81,6	62				
86,1	29	81,5	63				
85,9	30	81,4	64				
85,6	31	81,3	65				
85,4	32	81,2	66				
85,2	33	81,1	67				
85,0	34	81,0	68				

ДОДАТОК Г

РЕФРАКТОМЕТРИЧНІ ВИЗНАЧЕННЯ САХАРОЗИ

Таблиця Г1 – Визначення вмісту сухих речовин за показниками заломлення (складена за розчинами цукру)

Показник заломлення при 20 °С	Кількість сухих речовин	Показник заломлення при 20 °С	Кількість сухих речовин	Показник заломлення при 20 °С	Кількість сухих речовин	Показник заломлення при 20 °С	Кількість сухих речовин
1,3330	0,0	1,3456	8,5	1,3598	17,5	1,3865	33,0
1,3337	0,5	1,3464	9,0	1,3606	18,0	1,3883	34,0
1,3344	1,0	1,3471	9,5	1,3614	18,5	1,3902	35,0
1,3351	1,5	1,3479	10,0	1,3622	19,0	1,3920	36,0
1,3359	2,0	1,3487	10,5	1,3631	19,5	1,3939	37,0
1,3367	2,5	1,3494	11,0	1,3639	20,0	1,3958	38,0
1,3374	3,0	1,3502	11,5	1,3655	21,0	1,3978	39,0
1,3381	3,5	1,3510	12,0	1,362	22,0	1,3997	40,0
1,3388	4,0	1,3518	12,5	1,3689	23,0	1,4016	41,0
1,3395	4,5	1,3526	13,0	1,3706	24,0	1,4036	42,0
1,3403	5,0	1,3533	13,5	1,3723	25,0	1,4056	43,0
1,3411	5,5	1,3541	14,0	1,3740	26,0	1,4076	44,0
1,3418	6,0	1,3549	14,5	1,3758	27,0	1,4096	45,0
1,3425	6,5	1,3557	15,0	1,3775	28,0	1,4117	46,0
1,3433	7,0	1,3565	15,5	1,3793	29,0	1,4137	47,0
1,3435	7,1	1,3573	16,0	1,3811	30,0	1,4158	48,0
1,3441	7,5	1,3582	16,6	1,3829	31,0	1,4179	49,0
1,3448	8,0	1,3590	17,0	1,3847	32,0	1,4200	50,0

Таблиця Г2 – Поправка на температуру для рефрактометричного аналізу водних розчинів сахарози

Температура, °С	Відсоток сахарози						
	0	10	20	30	40	50	60
Відняти від знайденого відсотка сахарози							
15	0,27	0,31	0,34	0,35	0,37	0,38	0,39
16	0,22	0,25	0,27	0,28	0,30	0,30	0,31
17	0,17	0,19	0,21	0,21	0,22	0,23	0,23
18	0,12	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16
19	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08
Додати до знайденого відсотка сахарози							
21	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16
23	0,19	0,21	0,22	0,23	0,23	0,24	0,24
24	0,25	0,28	0,3	0,31	0,31	0,31	0,32
25	0,33	0,36	0,38	0,39	0,40	0,40	0,4
26	0,40	0,43	0,45	0,47	0,48	0,48	0,48
27	0,48	0,52	0,54	0,55	0,56	0,56	0,56
28	0,56	0,60	0,62	0,63	0,64	0,64	0,64
29	0,64	0,68	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73
30	0,72	0,77	0,79	0,80	0,81	0,81	0,81

ДОДАТОК Д

ПОКАЗНИКИ ОБОВ'ЯЗКОВОЇ СЕРТИФІКАЦІЇ ПРОДУКЦІЇ

1. Показники безпеки для життя і здоров'я людей

1.1. Показники травмобезпеки:

- відсутність гострих частин, задирок, шорсткої поверхні;
- відсутність рухомих частин;
- наявність огороження, засобів захисту, блокування; стійкість.

1.2. Показники безпеки від шуму і вібрації:

- рівень шуму (рівень звукового тиску);
- рівень інфразвуку;
- рівень ультразвуку;
- рівень вібрації.

1.3. Показники безпеки повітря робочої зони:

- рівень запиленості повітря;
- рівень загазованості повітря;
- концентрація шкідливих речовин у повітрі;
- мінімальна температура повітря;
- максимальна температура повітря;
- барометричний тиск повітря;
- мінімальна вологість повітря;
- максимальна вологість повітря;
- рівень іонізації повітря.

1.4. Показники термобезпеки:

- мінімальна температура поверхні виробу;
- максимальна температура поверхні виробу.

1.5. Показники електробезпеки:

- електричний опір ізоляції;
- струм витoku;
- електрична міцність ізоляції;
- наявність статичної електрики;
- напруга доторкання; струм протікання через тіло людини;
- наявність захисного заземлення;
- наявність захисного відключення;
- наявність занулення;
- наявність засобів захисту (запобіжних пристроїв) від короткого замикання перевантаження;

- наявність засобів захисту від самовмикання після перерви в постачанні живлення;
- наявність засобів захисту від пошкодження залишковою напругою;
- наявність засобів захисту від контакту зі струмопровідними частинами;
- наявність попереджувальної сигналізації, блокування; знаків безпеки.

1.6. Показники безпеки від електромагнітних коливань:

- напруженість електричного поля;
- напруженість електромагнітного поля;
- густина потоку енергії електромагнітного поля;
- потужність дози рентгенівського випромінювання;
- рівень інфрачервоної радіації в робочій зоні;
- рівень ультрафіолетової радіації в робочій зоні;
- рівень електромагнітного випромінювання ВЧ і СВЧ діапазонів.

1.7. Показники безпеки від радіоактивного випромінювання:

- вміст радіонуклідів;
- потужність поглинутої дози гамма-випромінювання;
- густина потоку бета-частинок;
- наявність попереджувальної сигналізації, блокування; знаків безпеки.

1.8. Показники хімічної безпеки:

- вміст залишкової кількості токсичних елементів;
- вміст пестицидів;
- вміст нітратів;
- вміст нітрозамінів;
- вміст сірчистої кислоти (вільної та загальної);
- вміст альдегідів;
- вміст метилового спирту;
- вміст сивушних олій.

1.9. Показники біологічної (мікробіологічної) безпеки:

- наявність небезпечних і шкідливих біологічних факторів (патогенних мікроорганізмів і продуктів їх життєдіяльності, мікроорганізмів), що можуть спричинити захворювання людини або сенсibiliзацію організму;
- наявність збуджувачів мікробіального псування;

Продовження додатка Д

Закінчення додатка Д

**ЗНАКИ ВІДПОВІДНОСТІ ПРОДУКЦІЇ НАЦІОНАЛЬНИМ
СТАНДАРТАМ ЗАРУБІЖНИХ КРАЇН**

- вміст мікотоксинів;
- вміст антибіотиків;
- вміст гормональних препаратів;
- можливість отримання травм від мікроорганізмів.

1.10. Показники психофізіологічної безпеки (що прогноуються при застосуванні обов'язкової сертифікації).

2. Показники безпеки для збереження майна

2.1. Показники пожежобезпеки:

- група горючості речовин і матеріалів;
- температура займання речовин і матеріалів виробу;
- температура самозаймання речовин і матеріалів виробу;
- температура тління речовин і матеріалів виробу;
- клас електростатичної іскробезпеки.

2.2. Показники вибухонебезпеки:

- гранично допустима вибухонебезпечна концентрація речовин;
- дробові або фугасні якості вибухонебезпечного середовища.

3. Показники безпеки для навколишнього природного середовища

3.1. Показники безпеки для атмосфери:

- димність відпрацьованих газів;
- питомий вихід окисів азоту, окису вуглецю (чадного газу) та вуглеводнів у відпрацьованих газах;
- концентрація забруднюючих речовин у викидах в атмосферу.









3.2. Показники безпеки для гідросфери:

- концентрація забруднюючих речовин у скидах в гідросферу;
- наявність теплового забруднення вод;
- наявність мікробного забруднення вод.

3.3. Показники безпеки для ґрунту:

- показники санітарного стану ґрунту (наявність нафти та нафтопродуктивних речовин, канцерогенних речовин, важких металів);
- ступінь порушення родючого шару ґрунту (вологість, питома маса, об'ємна маса, пористість, гранулометричний (механічний) склад, водопроникність).

ДОДАТОК Е

АВСТРІЯ		
Австрійська асоціація електротехніки (OVE)		відповідність австрійським електротехнічним стандартам на безпеку
БЕЛЬГІЯ		
Бельгійський інститут зі стандартизації (Institute belge de normalisation, IBN)		промислова продукція (крім електротехнічної)
Бельгійський електротехнічний комітет (Comite electrotechnique beige, CEB)		електрообладнання
ВЕЛИКОБРИТАНІЯ		
Британський інститут стандартів (British standards Institution, BSI)		відповідність стандартам BS
		відповідність стандартам BS на безпеку
ДАНІЯ		
Датська рада зі стандартизації (DanskStandardiseringsraad, DS)		відповідність стандартам Данії
Датське бюро із сертифікації електрообладнання		електрообладнання
ІСПАНІЯ		
Іспанський інститут стандартизації (Institute Espanol de Normalizacion, IRANOR)		відповідність стандартам UNE

Продовження додатка Е

ІТАЛІЯ		
Італійський комітет по газу (Comitato Italiano Gas, CIG)		відповідність стандартам UNI-CIG на побутові газові прилади
Італійський інститут пластмас (Istituto Italiano dei Plastici, IIP)		пластмаси
Італійський інститут знаку якості (Istituto Italiano del Marchio di Qualita, IMQ)		побутові електроприлади, освітлювальні прилади, радіоелектронні прилади, медичне електрообладнання
КАНАДА		
Канадська асоціація зі стандартизації		відповідність канадським стандартам
(Canadian Standards Association, CSA)		відповідність міжнародним стандартам
Канадське бюро зварювання (Canadian Welding Bureau, CWB)		зварювальні матеріали (електроди, дріт, флюси), зварні конструкції
Лабораторії страхових компаній (Underwriters' Laboratories of Canada, ULC)		відповідність стандартам щодо безпеки для життя, пожежо-небезпеки, небезпеки нещасних випадків
Канадська Рада загальної стандартизації (Canadian General Standards Board, CGSB)		відповідність стандартам CGSB
НІДЕРЛАНДИ		
Інститут центрального секретаріату товариства власників газових компаній (VEG-GASINSTITUUT n.v.)		побутові і промислові газові апарати та пристрої
N.V. KEMA		електрообладнання

Продовження додатка Е

НІМЕЧЧИНА		
Німецьке товариство з маркування продукції (Deutsche Gesellschaft für Warenkennzeichnung, DGWK)		відповідність стандартам DIN
		знак DIN для випробовувань наглядю
Німецьке товариство газо- і водопостачання (Deutscher Gesellschaft des Gas- und Wasserfaches, DVGW)		газова апаратура і пристрої водопостачання
Спілка німецьких електротехніків (Verband Deutscher Elektrotechniker, VDE)		побутові електроприлади, освітлювальна апаратура, трансформатори, радіоприймачі, телевізори
НОРВЕГІЯ		
Норвезька рада зі стандартизації (Norges Standardiseringsforbund, NSF)		відповідність норвезьким стандартам
Норвезька рада з випробовування електрообладнання		електрообладнання
ФІНЛЯНДІЯ		
Фінська асоціація зі стандартизації (Suomen Standardisoimisliito, SFS)		відповідність стандартам SFS
Електротехнічна інспекція (SETI)		електрообладнання

ФРАНЦІЯ		
Французька асоціація зі стандартизації (Association française de normalisation, AFNOR)		відповідність стандартам NF
ШВЕЦІЯ		
Шведський інститут стандартів (Standardiseringskommissionen i Sverige, SIS)		відповідність шведським стандартам
Шведський інститут випробувань електрообладнання (Svenska Elektriska Materialkontrollanstalten, SEMKO)		електрообладнання
ЯПОНІЯ		
Японський комітет промислових стандартів		відповідність стандартам JIS
(Japanese Industrial Standards Committee, JIS)		продовольчі товари

ВИТЯГ ІЗ ЗАКОНУ УКРАЇНИ «ПРО ЯКІСТЬ ТА БЕЗПЕКУ
ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ І ПРОДОВОЛЬЧОЇ СИРОВИНИ»
№ 771/97-ВР ВІД 23 ГРУДНЯ 1997 р.

Цей Закон встановлює правові засади забезпечення якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини для здоров'я населення, регулює відносини між органами виконавчої влади, виробниками, продавцями (постачальниками) і споживачами під час розробки, виробництва, ввезення на митну територію України (далі – ввезення), закупівлі, постачання, транспортування, реалізації, використання, споживання та утилізації харчових продуктів і продовольчої сировини, а також надання послуг у сфері громадського харчування.

Стаття 3. Основні засади державної політики щодо забезпечення якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини.

Основними засадами державної політики щодо забезпечення якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини є:

- пріоритетність збереження і зміцнення здоров'я людини та визнання її права на належну якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини;
- створення гарантій безпеки для здоров'я людини під час виготовлення, ввезення, транспортування, зберігання, реалізації, використання, споживання, утилізації або знищення харчових продуктів і продовольчої сировини;
- державний контроль і нагляд за їх виробництвом, переробкою, транспортуванням, зберіганням, реалізацією, використанням, утилізацією або знищенням, які забезпечують збереження навколишнього природного середовища, ввезенням в Україну, а також наданням послуг у сфері громадського харчування;

- стимулювання впровадження нових безпечних науково обґрунтованих технологій виготовлення (обробки, переробки) харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів, розробки та виробництва нових видів спеціальних та екологічно чистих харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів;

- підтримка контролю якості харчових продуктів з боку громадських організацій;

- координація дій органів виконавчої влади при розробці і реалізації політики щодо забезпечення належної якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини; встановлення відповідальності виробників, продавців (постачальників) харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів за забезпечення їх належної якості та безпеки для здоров'я людини під час виготовлення, транспортування, зберігання та реалізації, а також за реалізацію цієї продукції у разі її невідповідності стандартам, санітарним, ветеринарним та фітосанітарним нормам.

Стаття 4. Вимоги щодо попередження ввезення, виготовлення, реалізації, використання неякісних, небезпечних або фальсифікованих харчових продуктів, продовольчої сировини та супутніх матеріалів.

Забороняється виготовляти, ввозити, реалізовувати, використовувати в гуртовій чи роздрібній торгівлі, громадському харчуванні неякісні, небезпечні для здоров'я життя людини або фальсифіковані харчові продукти, продовольчу сировину та супутні матеріали.

Неякісними, небезпечними для здоров'я та життя людини та фальсифікованими є харчові продукти і продовольча сировина, якщо:

- 1) вони містять будь-які шкідливі чи токсичні речовини екзогенного або природного походження, небезпечні для здоров'я мікроорганізми або їх токсини, гормональні препарати та продукти їх розкладу;

- 2) вони містять харчові добавки, які не отримали в установленому порядку висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи і не дозволені для використання за призначенням, або не визначено умови, дотримання яких забезпечує безпечне використання харчових продуктів продовольчої сировини, чи їх вміст перевищує встановлені гранично допустимі рівні; вони містять будь-які сторонні предмети чи домішки;

- 3) для їх виготовлення використовуються продовольча сировина чи супутні матеріали, які не властиві назві і виду харчового продукту, зіпсована чи непридатна за іншими ознаками продовольча сировина;

- 4) тара, пакувальні чи супутні матеріали, які використовуються у процесі виробництва харчових продуктів, повністю або частково виготовлені із матеріалів, що не відповідають вимогам чи відсутні в переліку матеріалів, дозволених для контакту з харчовими продуктами головним державним санітарним лікарем України для певних видів харчових продуктів;

- 5) порушено визначені нормативними документами рецептуру, склад, умови виробництва чи транспортування, реалізації і використання;

- 6) приховується небезпека їх споживання або їхня низька якість;

- 7) порушено умови зберігання і (або) строк придатності до споживання;

- 8) з метою збуту споживачами або використання у сфері громадського харчування виробником (продавцем) навмисне надано зовнішнього вигляду та (або) окремих властивостей певного харчового продукту, але які не можуть бути ідентифіковані як продукт, за який вони видаються. Факт фальсифікації харчового продукту встановлюється у процесі його ідентифікації.

Харчові продукти і продовольча сировина не вважаються неякісними, небезпечними для здоров'я і життя людини, якщо шкідливі або токсичні речовини, небезпечні для здоров'я мікроорганізми чи їхні токсини, не є для харчового продукту чи продовольчої сировини сторонніми домішками, а їх кількість не перевищує встановлених гранично допустимих рівнів.

Перелік харчових добавок, дозволених для використання у харчових продуктах, затверджується Кабінетом Міністрів України.

Стаття 5. Документальне підтвердження належної якості та безпеки харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів.

Будь-який харчовий продукт (крім виготовленого для особистого споживання), продовольча сировина і супутні матеріали не можуть бути ввезені, виготовлені, передані у реалізацію, реалізовані або використані іншим чином без документального підтвердження їх якості і та безпеки.

Документами, що підтверджують належну якість та безпеку харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів, є:

- 1) сертифікат відповідності;
- 2) Державний реєстр або висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи;
- 3) ветеринарний дозвіл для харчових продуктів та продовольчої сировини тваринного походження;
- 4) карантинний дозвіл для продукції рослинного походження.

Стаття 7. Вимоги до маркування харчових продуктів. Забороняється реалізація і використання вітчизняних та ввезення в Україну імпортованих харчових продуктів без маркування державно і мовою України, що містить в доступній для сприймання споживачем формі інформацію про:

- 1) загальну назву харчового продукту;
- 2) номінальну кількість харчового продукту в установлених одиницях вимірювання, об'єму тощо;
- 3) склад харчового продукту, якщо він виготовлений з кількох складників, із зазначеним переліку назв використаних у процесі виготовлення інших продуктів харчування, харчових добавок, барвників, інших хімічних речовин або сполук;
- 4) енергетичну цінність (для харчових продуктів, що її мають);
- 5) дату виготовлення;
- 6) строк придатності до споживання чи дату закінчення строку придатності до споживання;
- 7) умови зберігання;
- 8) позначення нормативного документа для харчових продуктів вітчизняного виробництва;
- 9) назву та адресу виробника і місце виготовлення;
- 10) умови використання (якщо такі передбачені);
- 11) відсоток сторонніх синтетичних (штучних) домішок;
- 12) застереження щодо вживання харчового продукту дітьми, якщо він не є дитячим харчуванням, а підстави для такого застереження є;
- 13) іншу інформацію, передбачену чинними в Україні нормативними документами, дія яких поширюється на певний харчовий продукт.

Маркування нефасованих харчових продуктів здійснюється у порядку, встановленому нормативними документами для певних харчових продуктів.

У маркуванні вітчизняних та імпортованих харчових продуктів забороняється наводити інформацію про їх лікувальні властивості без дозволу Міністерства охорони здоров'я України,

Текст для використання у маркуванні спеціальних харчових продуктів підлягає обов'язковому погодженню з Міністерством охорони здоров'я України.

Маркування харчових продуктів штриховими кодами здійснюється в порядку, визначеному Кабінетом Міністрів України.

Стаття 8. Вимоги до реклами харчових продуктів.

Забороняється реклама спеціальних харчових продуктів без попереднього погодження її тексту з Міністерством охорони здоров'я України, а також реклама харчових продуктів без документального підтвердження їхньої якості та безпеки.

Забороняється для реклами харчових продуктів використовувати:

- вирази щодо можливої лікувальної дії, вгамування болю (крім спеціальних харчових продуктів);
- листи вдячності, визнання, поради, якщо вони пов'язані з лікуванням чи полегшенням перебігу захворювань, а також посилання на таку інформацію;
- вирази, які спричиняють чи сприяють виникненню відчуття негативного психологічного стану продовольчої сировини.

Стаття 11. Державне регулювання належної якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини.

Державне регулювання належної якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини здійснюється Кабінетом Міністрів України, уповноваженими центральними органами виконавчої влади, їх органами в Автономній Республіці Крим, областях і районах, містах Києві, Севастополі шляхом:

- державного нормування показників якості та безпеки харчових продуктів продовольчої сировини і супутніх матеріалів ;
- державної реєстрації харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів;
- державної реєстрації нормативних документів на харчові продукти, продовольчу сировину і супутні матеріали;
- обов'язкової сертифікації харчових продуктів, продовольчої сировини, супутніх матеріалів послуг у сфері громадського харчування та сертифікації систем якості виробництва цих продуктів сировини, матеріалів і надання послуг;
- встановлення та додержання порядку ввезення в Україну харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів;
- здійснення контролю за додержанням порядку ввезення харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів.

Складовими державного контролю якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини під час їх розроблення, виробництва, ввезення, зберігання, транспортування реалізації, використання, утилізації або знищення та надання послуг у сфері громадського харчування є державний нагляд за додержанням стандартів, норм і правил, державний метрологічний нагляд, державний санітарно-епідеміологічний нагляд, державний ветеринарно-санітарний контроль, державний контроль за додержанням законодавства України про захист прав споживачів, державний контроль за додержанням законодавства про карантин рослин, акредитація органів із сертифікації харчових продуктів і продовольчої сировини та випробувальних лабораторій у державній системі сертифікації, а також атестація (включаючи метрологічну) лабораторій підприємств, установ, організацій та закладів.

Стаття 12. Державне нормування показників якості та безпеки харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів.

Державне нормування показників якості харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів проводиться шляхом встановлення норм цих показників у стандартах, інших нормативних документах на продукцію під час їх розроблення.

Державне нормування показників безпеки харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів здійснює спеціально уповноважений центральний орган виконавчої влади в галузі охорони здоров'я шляхом встановлення гранично допустимих рівнів вмісту у них забруднювачів та інших речовин хімічного, біологічного чи іншого походження, а також систематичного опублікування в засобах масової інформації переліку матеріалів, дозволених для використання у виробництві харчових продуктів або виготовленні технологічного устаткування.

Методики вимірювання вмісту (рівнів) забруднювачів та інших зазначених речовин повинні бути атестовані у порядку, встановленому Державним комітетом України із стандартизації, метрології та сертифікації, і погоджені з головним санітарним лікарем України, а засоби випробувань та вимірювальної техніки перевіряються або атестуються в порядку, встановленому Державним комітетом України із стандартизації, метрології та сертифікації.

Перелік атестованих методик систематично публікується в засобах масової інформації Державним комітетом України із стандартизації, метрології та сертифікації.

Стаття 13. Державна реєстрація харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів.

Державна реєстрація харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів здійснюється Міністерством охорони здоров'я України. Підставою для державної реєстрації харчового продукту та супутнього матеріалу є позитивний висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи, а для продовольчої сировини – державної ветеринарно-санітарної експертизи. Наявність певного харчового продукту, продовольчої сировини чи супутнього матеріалу у Державному реєстрі є підставою для їх використання за призначенням. Порядок проведення державної санітарно-гігієнічної експертизи харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів та внесення їх до Державного реєстру визначається головним державним санітарним лікарем України та головним державним інспектором ветеринарної медицини України згідно із законодавством України.

Висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи на харчовий продукт, продовольчу сировину чи супутній матеріал видається до початку їх виробництва (ввезення) і є чинним протягом строку дії нормативного документа, який встановлює вимоги безпеки на цю продукцію.

Державний реєстр систематично публікується в засобах масової інформації Міністерством охорони здоров'я України.

Висновок державної санітарно-гігієнічної експертизи не замінює сертифіката відповідності.

Стаття 14. Державна реєстрація нормативних документів на харчові продукти, продовольчу сировину і супутні матеріали.

Виробництво харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів в Україні проводиться відповідно до вимог нормативних документів на ці продукти, сировину і матеріали, які погоджені, затверджені і зареєстровані у встановленому порядку Державним комітетом України із стандартизації, метрології та сертифікації.

Порядок державної реєстрації нормативних документів на виробництво харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів устанавлюється Державним комітетом України із стандартизації, метрології і сертифікації, який забезпечує систематичну публікацію в засобах масової інформації реєстрів зареєстрованих в Україні нормативних документів.

Забороняється використання та реєстрація нормативних документів на харчові продукти, продовольчу сировину і супутні матеріали без устанавлення в них показників безпеки.

Для державної реєстрації нормативних документів виробник харчового продукту повинен мати технологічну інструкцію або інший документ з описом технологічного процесу виготовлення, а також перелік продовольчої сировини, речовин і супутніх матеріалів, що застосовуються в процесі виготовлення, із зазначенням даних про норми їх вмісту в кінцевому харчовому продукті. Рецепт є власністю виробника.

Стаття 15. Обов'язкова сертифікація харчових продуктів продовольчої сировини, супутніх матеріалів, послуг у сфері громадського харчування та сертифікація систем якості їх виробництва (надання).

Харчові продукти, продовольча сировина, супутні матеріали, технологічне обладнання для їх виробництва, а також послуги у сфері громадського харчування підлягають обов'язковій сертифікації в порядку і за правилами, встановленими Державним комітетом України із стандартизації, метрології та сертифікації.

Обов'язкова сертифікація харчових продуктів, продовольчої сировини, супутніх матеріалів, послуг у сфері громадського харчування, а також сертифікація систем якості виробництва цих продуктів, сировини, матеріалів і надання послуг здійснюється органами з сертифікації, акредитованими Державним комітетом України із стандартизації, метрології та сертифікації.

У випадку обов'язкової сертифікації харчові продукти, продовольча сировина і супутні матеріали підлягають випробуванню в акредитованих у державній системі сертифікації випробувальних лабораторіях на відповідність обов'язковим вимогам законів та інших нормативно-правових актів України.

Обов'язкова сертифікація харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів здійснюється за їх наявності в Державному реєстрі, а для вперше розроблених чи вперше ввезених – за наявності висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи на ці продукти, сировину і матеріали.

Стаття 16. Порядок ввезення імпортованих харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів в Україну.

Імпортовані харчові продукти, продовольча сировина і супутні матеріали допускаються на митну територію України за умови виконання постачальником правил їх реєстрації та сертифікації.

Порядок ввезення в Україну харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів встановлює Кабінет Міністрів України.

Контроль за наявністю в контрактах (договорах) показників якості та безпеки здійснюється відповідними органами виконавчої влади, які проводять обов'язкову сертифікацію та державну санітарно-гігієнічну експертизу харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів.

Харчові продукти, продовольча сировина і супутні матеріали, які ввозяться в Україну і перебувають під митним контролем, повинні бути вивезені за межі України, якщо їм було відмовлено у документальному підтвердженні їхньої якості та безпеки.

Стаття 17. Контроль за додержанням порядку ввезення харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів в Україну.

Контроль за додержанням порядку ввезення харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів на митну територію України здійснюється митною службою.

Митне оформлення для вільного використання на території України імпортованих харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів дозволяється лише за наявності:

- сертифіката відповідності або свідоцтва про визнання в Україні іноземного сертифіката, виданого в державній системі сертифікації органом, уповноваженим (акредитованим) Державним комітетом України із стандартизації, метрології та сертифікації;
- ветеринарного дозволу на харчові продукти і сировину тваринного походження;
- карантинного дозволу на харчові продукти і сировину рослинного походження;
- маркування харчових продуктів і продовольчої сировини згідно із законодавством України.

Фізичним особам дозволяється ввозити імпортовані харчові продукти для особистого споживання (крім сировини тваринного походження), загальна кількість яких не перевищує норм, установлених законодавством України, без подання митним органам України висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи, сертифіката відповідності або свідоцтва про визнання в Україні іноземного сертифіката.

Стаття 18. Органи, які здійснюють державний контроль і нагляд за якістю та безпекою харчових продуктів і продовольчої сировини.

Державний контроль і нагляд за якістю та безпекою харчових продуктів і продовольчої сировини під час їх виробництва, зберігання, транспортування, реалізації, використання, утилізації чи знищення і надання послуг у сфері громадського харчування здійснюють спеціально уповноважені центральні органи виконавчої влади у галузі охорони здоров'я, захисту прав споживачів, стандартизації, метрології та сертифікації, ветеринарної медицини, карантину рослин, їхні органи в Автономній Республіці Крим, областях, районах, містах Києві та Севастополі у межах їх компетенції.

Стаття 22. Вилучення з обігу, використання, утилізація або знищення харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів, що не відповідають встановленим вимогам.

Вилученню з обігу підлягають неякісні, небезпечні, фальсифіковані, неправильно марковані харчові продукти, ті харчові продукти, які не отримали позитивного висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи та сертифіката відповідності або строк придатності до споживання яких закінчився, а також харчові продукти, продовольча сировина і супутні матеріали, на які відсутні документи, що підтверджують їхню якість та безпеку.

Вилучення з обігу проводиться за рішенням органів виконавчої влади, які здійснюють державний контроль і нагляд за якістю та безпекою харчових продуктів, продовольчої сировини і супутніх матеріалів, відповідно до їх компетенції.

Вилучені з обігу харчові продукти, продовольча сировина і супутні матеріали підлягають відповідній державній санітарно-гігієнічній і товарній експертизі для визначення шляхів їх подальшого використання, утилізації або знищення у порядку, визначеному законодавством України.

Навчальне видання

КЛЕЩЕВ Микола Федосович
КОСТИРКІНА Тетяна Данилівна
МАСАЛІТІНА Наталія Юріївна

ОЦІНКА ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕЧНОСТІ ПРОДУКЦІЇ

Навчальний посібник

Роботу до видання рекомендувала *М. Г. Зінченко*
Редактор: *Н. В. Ковшарь*
Комп'ютерна верстка: *Н. Д. Захарова, Л. В. Северіна*

План 2011 р., п. 28 / 58-11

Підп. до друку 12.05.2011 р. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Папір офісний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 14,8. Наклад 100 прим.
Зам. № 191. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХП».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ «ХП», 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21