

ТЕРНОПІЛЬСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ПОДІЛЬСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ЦЕНТРАЛЬНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**О.В. Овчарук, В.І. Овчарук, О.В.Овчарук, В.Я. Хоміна,  
М.І. Мостіпан, Г.А. Кулик**

# **МЕТОДИ АНАЛІЗУ В АГРОНОМІЇ ТА АГРОЕКОЛОГІЇ**

Навчальний посібник

*За редакцією Заслуженого діяча науки і техніки України,  
доктора сільськогосподарських наук, професора В.І. Овчарука*

Кам'янець-Подільський

2019

**УДК631.9:637.07**

*Рекомендовано до видання рішенням Вченої ради  
Центральноукраїнського національного технічного університету  
(протокол №5 від 25 лютого 2019 р.)*

**Рецензенти:**

- Шувар І.А.** Заслужений діяч науки і техніки України, доктор сільськогосподарських наук, професор кафедри технологій у рослинництві факультету агротехнологій та екології Львівського національного аграрного університету;
- Топольний Ф.П.** доктор біологічних наук, професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища Центральноукраїнського національного технічного університету;
- Коковіхін С.В.** доктор сільськогосподарських наук, професор кафедри ботаніки і захисту рослин ТВНЗ Херсонський державний аграрний університет;
- Пую В.Л.** доктор сільськогосподарських наук, доцент кафедри садово-паркового господарства землеробства і ґрунтознавства факультету агротехнологій та природокористування Подільського державного аграрно-технічного університету.

**Методи аналізу в агрономії та агроекології:** навчальний посібник/ Овчарук О.В., Овчарук В.І., Овчарук О.В., Хоміна В.Я., Мостіпан М.І., Кулик Г.А./ за ред. професора В.І. Овчарука.– Кам'янець-Подільський, 2019. – 361 с.

У навчальному посібнику подано теоретичні відомості щодо методів хімічного аналізу, агрохімічний аналіз ґрунту, хімічний аналіз рослин, контроль якості продукції сільського господарства, хімічний аналіз мінеральних та органічних добрив, хімічний аналіз пестицидів та словник термінів. Представлено сучасні методи хімічного аналізу з метою контролю якості та безпечності продукції сільського господарства.

Для студентів природничих спеціальностей закладів вищої освіти.

©Овчарук О.В., Овчарук В.І.,  
Овчарук О.В., Хоміна В.Я.,  
Мостіпан М.І., Кулик Г.А. 2019  
©ТНЕУ, ПДАТУ, ЦНТУ, 2019

## ВСТУП

Питання контролю якості та безпеки продукції сільського господарства найбільш гостро виникло у другій половині ХХ століття. Це було пов'язано в першу чергу з безперервним розширенням виробництва, величезним асортиментом продуктів, що невпинно розширюється і стрімким зростанням виробників. Неможливість 100% контролю змусила зацікавлені сторони розробляти й приймати різні попереджуючі дії, такі, як визначення й впровадження результативних методів контролю (організаційні), розробка відповідного устаткування для виробництва й моніторингу (технічні), а також розробляти й впроваджувати відповідні методики й стандарти (нормативні).

Не був забутий і так званий "людський фактор", Посилена підготовка та навчання персоналу, пов'язаного з виробництвом і моніторингом. Одночасно виявлений значний вплив на безпеку продуктів стан екології в районі виробництва. І, на кінець, гостро повстало питання із забезпечення результативного й ефективного менеджменту, включаючи менеджмент якості, безпеки і екології.

У зв'язку із цим кінець ХХ століття, а особливо його 90-ті роки, ознаменувалися розробкою й виходом великої кількості міжнародних, національних, галузевих стандартів, специфікацій і технічних стандартів, спрямованих на забезпечення якості й безпеки харчових продуктів, а так само їхнього пакування. Початок ХХІ століття продовжує цю тенденцію. Більше того, ця діяльність підсилюється й розширюється рік у рік.

Хімічний аналіз є засобом аналітичного контролю виробництва і якості продукції в різних галузях народного господарства – хімічної, металургійної, гірничодобувної, нафтодобувної промисловості та інших видів індустрії. Від рівня аналітичного контролю, оснащеності лабораторій приладами, методами та реагентами залежить розвиток багатьох підприємств і науки.

Науковою основою аналітичного контролю є аналітична хімія, яка впродовж сторіч була основною частиною хімії. В останні роки аналітична хімія в значному ступені змінилася, зросли її можливості, поширились області використання основних її закономірностей.

Аналіз конкретних об'єктів виконується за допомогою технічного аналізу, який забезпечує контроль за ходом технологічного процесу, контроль якості готової продукції,

напівфабрикатів, сировини, шлаків, газів, стічних вод, промислового пилю з метою охорони навколишнього середовища. Без аналітичного контролю неможлива успішна робота будь-якого виробництва.

Найважливішою операцією будь-якого аналізу є вимірювання аналітичного сигналу, який є основним носієм інформації про якісний та кількісний склад об'єкта, що аналізується. Кількість і різновид методів вимірювання аналітичного сигналу при сучасному розвитку аналізу чималі. Розуміння і знання основ будь-яких методів вимірювання основної аналітичної характеристики в усіх методах аналітичного контролю і стандартизації продукції промисловості є великою необхідністю для майбутнього спеціаліста різних галузей виробництва.

Запропонований авторами навчальний посібник «Методи аналізу в агрономії та агроекології» допоможе студентам краще оволодіти основними методами аналітичного контролю, покращити професійну підготовку висококваліфікованих фахівців.

Особливість даного навчального посібника полягає в органічному поєднанні теоретичних закономірностей з основними методами аналізу.

При складанні посібника використані матеріали з найпоширеніших підручників, задачників, монографій та довідників, які були перероблені у відповідності до сучасної термінології, позначень, одиниць вимірювання фізичних величин.

У навчальному посібнику «Методи аналізу в агрономії та агроекології» наведені основні теоретичні закономірності аналітичної хімії, метрологічні характеристики методів аналізу, хімічні, електрохімічні та оптичні методи аналізу. Велика увага приділяється теорії хімічних, фізико-хімічних та фізичних методів аналізу, яка базується на фундаментальних законах фізики та хімії. В першу чергу розглянута можливість їх використання в хіміко-аналітичних дослідженнях. Крім того, в навчальному посібнику велика увага приділяється практичному використанню різних методів аналізу, їх значенню, можливостям та обмеженням.

# РОЗДІЛ I. МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Хімічний аналіз – складний багатостадійний процес. При виконанні аналізу будь-якого об'єкта можна виділити наступні етапи: постановка задачі, вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовка проби до аналізу, вимірювання аналітичного сигналу, обробка результатів виміру. Цей поділ умовний, бо кожний етап може бути доволі складним і включати в себе багато окремих стадій.

## 1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

У залежності від поставленого завдання вибір методу аналізу ґрунтується на природі і аналітичних властивостях об'єкта, що аналізується, а також залежить від обладнання, яке є в лабораторії, витрат часу, необхідного для виконання аналізу, від точності і чутливості визначення. Усі методи хімічного аналізу базуються на взаємному зв'язку властивостей і складу речовини.

У залежності від мети аналізу розрізняють:

- *якісний аналіз*, який проводять з метою ідентифікації речовини – встановлюють, які саме елементи входять до складу речовини;
- *кількісний аналіз* – встановлюють кількісне співвідношення складових частин об'єкта, що аналізується;
- *фазовий аналіз* – визначають фазовий склад речовин, які знаходяться в матеріалі, що аналізується [6].

У залежності від природи аналітичного сигналу (наукова класифікація) розрізняють:

1. *Хімічні методи аналізу*. Склад речовини визначають за допомогою хімічної реакції. В якісному аналізі реакції повинні супроводжуватись зовнішнім ефектом: зміною забарвлення, появою чи розчинністю осаду, виділенням газу. В кількісному аналізі реакції повинні протікати дуже швидко і кількісно, не повинні протікати побічні реакції, треба мати метод фіксації моменту, коли речовини прореагують в еквівалентній кількості. Загальні вимоги до реакцій: чутливість та вибірковість реакцій.

До хімічних відносяться гравіметричний, титриметричний та газооб'ємний методи. Чутливість їх складає  $10^{-2} \div 10^{-3}\%$ .

2. *Фізико – хімічні методи.* Ці методи базуються на вимірюванні таких фізичних властивостей, які змінюються при перебігу реакції. До таких властивостей відносяться електродний потенціал, електрична провідність, кількість електрики, сила струму, оптична густина тощо. Типовими представниками фізико – хімічних методів є потенціометрія, кондуктометрія, вольтамперометрія, фотометрія та інші. Ці методи дозволяють автоматизувати аналітичний контроль, їх чутливість дорівнює  $10^{-4} \div 10^{-6}\%$ .

3. *Фізичні методи.* У цих методах за допомогою приладів вимірюють фізичні властивості хімічних речовин і визначають їх склад. При цьому хімічна реакція не використовується. До цієї групи методів відносяться атомно – абсорбційний аналіз, атомно – емісійний аналіз, ядерно - магнітний резонанс та інші. У фізичних методах використовують складні прилади, але вони дуже чутливі -  $10^{-6} \div 10^{-11}\%$  [3].

На виробництві прийнята класифікація методів, в основу якої покладене практичне значення цих методів. У відповідності до виробничої класифікації розрізняють:

1. *Маркірувальні методи.* Ці методи використовують для визначення кількісного складу готової продукції або напівфабрикатів. Основною вимогою до цих методів є точність. Швидкість виконання аналізу – це другорядний чинник. Через це до цієї групи методів відносяться хімічні і деякі фізико – хімічні методи, які мають високу точність.

2. *Контрольні (арбітражні) методи.* Ці методи використовують у випадку розбіжностей між постачальником і споживачем. Основна вимога до цих методів – висока точність. В якості арбітражних методів використовують ті ж самі методи, що й в маркірувальних.

3. *Експресні методи.* Їх використовують для контролю за ходом технологічного процесу. Основна вимога до цих методів – висока швидкість. В якості експресних використовують інструментальні методи (фізичні і фізико – хімічні) [13].

На точність отриманих у ході аналізу результатів впливає вірно вибрана маса проби матеріалу, що аналізується, і відповідно до неї метод аналізу. Класифікація методів здійснюється наступним чином, наведеним в табл.1.1.

Таблиця 1.1

Класифікація методів у залежності від маси проби

Метод	Макро	Напівмікро	Мікро	Ультрамідро	Субмікро
Маса проби, г	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-6}$	$10^{-9}$

Усі методи хімічного аналізу базуються на отриманні і вимірюванні аналітичного сигналу, тобто будь-якого виявлення хімічної або фізичної властивості речовини, яку можна використати для встановлення якісного складу об'єкта, що аналізується, або для кількісного оцінювання компонента, який міститься в цьому об'єкті. Точне вимірювання аналітичного сигналу – головне завдання хімічного аналізу, без якого неможливе точне визначення кількісного складу речовини (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Типи аналітичних сигналів у залежності від методу аналізу

№	Метод	Аналітичний сигнал
1	Гравіметрія	маса гравіметричної форми
2	Титриметрія	об'єм реагенту, який витрачається на реакцію з речовиною, що аналізується
3	Потенціометрія	електродний потенціал
4	Полярографія	сила струму
5	Кулонометрія	кількість електрики
6	Кондуктометрія	електрична провідність
7	Електрогравіметрія	маса осаду на електроді
8	Фотометрія	оптична густина
9	Спектральний	відносна інтенсивність спектральних ліній

За своєю природою аналітичні сигнали специфічні, тобто властиві тільки даним конкретним атомам або молекулам речовини. Ця властивість аналітичного сигналу і лежить в основі різних методів хімічного аналізу. Визначити аналітичний сигнал можна візуально або за допомогою приладів [28].

## 2. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Метрологія – це наука про вимірювання і оцінку похибок цих вимірювань.

Для вивчення основ статистичної обробки результатів аналізу слід засвоїти аналітичну і математичну термінологію в теорії похибок. Нижче даються основні визначення.

*Одиничне визначення (окремий результат)* – однократне проведення усієї послідовності операцій за методикою аналізу. Варіанта (X) – це числове значення одиничного визначення.

*Паралельне визначення* – отримання декількох результатів одиничних визначень для однієї проби за однакових умов.

*Результат аналізу* – середнє значення результатів паралельних визначень з указаним довірчим інтервалом.

*Вибірка* – сукупність результатів вимірювань аналітичних сигналів і концентрацій. Вибірка складається з варіант - визначених значень величин, що вимірюються. В аналітичній хімії число паралельних визначень є невеликою величиною і сукупність отриманих результатів називають вибіркою сукупністю або випадковою вибіркою. Середнє значення результатів випадкової вибірки називають вибіркоvim середнім.

*Середнє значення* – оцінка положення центру розсіяння варіант, які складають вибірку, - середнє арифметичне або медіана. Воно визначається як сума варіант, поділена на число варіант ( $\bar{X}$ ). Середнє арифметичне отриманих величин, що вимірюються, називають генеральним середнім.

*Довірчий інтервал* – інтервал концентрацій або кількості речовини, в якому із заданою довірчою вірогідністю міститься середнє значення результату [33].

## **2.1. Правила поводження зі значущими цифрами**

Щоб підрахувати число значущих цифр, відкидають всі нулі зліва від першої цифри. Нулі праворуч входять у число значущих цифр, тому що вони характеризують точність. Наприклад, числа 0,247; 247 і 0,00247 мають три значущі цифри. Але число 24700 має п'ять значущих цифр.

Основними правилами поводження зі значущими цифрами є:

1. Число, яким виражають результат аналізу або іншого вимірювання, повинно характеризувати не тільки числове значення результату, а й відтворюваність методу. Для цього в результаті треба писати стільки значущих цифр, щоб остання цифра була сумнівною, а передостання – вірогідною. Наприклад, є різниця між позначенням

величини наважки 0,1000г і 0,10г. Перше число означає, що наважку в одну десяту частку грама брали на аналітичних терезах з точністю до однієї десятитисячної грама, а друге – що ту саму наважку брали на технічних терезах з точністю близько однієї сотої грама. Якщо виміряли 25 см<sup>3</sup> розчину мірним циліндром (що може дати похибку ±1 см<sup>3</sup>), то слід писати, що взято 25 см<sup>3</sup>, бо останній знак числа є сумнівним. Якщо ж виміряли 25 см<sup>3</sup> розчину добре перевіреною піпеткою з ціною поділки 0,01 см<sup>3</sup>, тоді результат вимірювання можна записати цифрою 25,00 см<sup>3</sup>.

2. Ніякі арифметичні дії з результатами спостережень не можуть збільшити точність цих спостережень і точність кінцевого результату. Тому, якщо в ланцюгу обчислень (або вимірювань) є будь-яке не дуже надійне число, то точність кінцевого результату не може бути більшою, ніж точність найменш надійної ланки. З цього загального правила можна вивести такі конкретні часткові правила:

а) при додаванні і відніманні величин слід зберігати в кінцевому результаті (як і в додатках) не більше цифр після коми, ніж їх є в найменш вірогідному числі. Наприклад, при визначенні молярної маси оксиду заліза (III) неправильним буде обчислення

$$55,847 \times 2 + 15,9994 \times 3 = 159,6922 \text{ г/моль,}$$

а правильним –

$$55,847 \times 2 + 15,999 \times 3 = 159,691 \text{ г/моль.}$$

б) при множенні і діленні величин слід зберігати в кінцевому результаті (і в проміжних обчисленнях) не більше значущих цифр, ніж їх є в найменш вірогідному числі[42].

*Приклад.* Наважку 1,0009 г сплаву, що містить сірку, обробили певним чином і одержали 0,0118 г прожареного осаду BaSO<sub>4</sub>. Загальна формула для обчислення вмісту сірки має вигляд

$$S(\%) = \frac{\text{маса BaSO}_4 \times \text{мольна маса S} \times 100}{\text{маса наважки} \times \text{мольна маса BaSO}_4}$$

Невірним буде запис для обчислення

$$S(\%) = \frac{0,0118 \times 32,064 \times 100}{1,0009 \times 233,402}$$

Дійсно, найменш вірогідним числом у цьому випадку є маса осаду  $\text{BaSO}_4$ , що містить три значущих цифри. Тому треба і в решті чисел, а також у результаті обчислення, залишити тільки три значущі цифри

$$S(\%) = \frac{0,0118 \times 32,1 \times 100}{1,00 \times 233} = 0,163.$$

## 2.2. Класифікація похибок аналізу

Як і в будь-якому вимірюванні, у результатах аналітичних визначень завжди міститься певна похибка. Оцінка похибки результату є частиною аналізу, а сама похибка – його важливою характеристикою.

Похибкою вимірювання називають відхилення результату вимірювання від дійсного значення величини, що вимірюється.

Абсолютна похибка аналізу ( $\Delta X_i$ ) – це різниця між отриманим результатом і дійсним. Вона дорівнює

$$\Delta X_i = X_{\text{од.}} - X_{\text{дійсн.}}, \quad (1.1)$$

де,  $X_{\text{од.}}$  – одержаний результат аналізу;  $X_{\text{дійсн.}}$  – дійсний вміст компонента, що аналізується.

Відносною похибкою ( $\delta$ ) називають відношення абсолютної похибки до дійсного значення вимірюваної величини. Звичайно відносну похибку виражають у відсотках

$$\delta(\%) = \frac{\Delta X_i}{X_{\text{дійсн.}}} \times 100 = \frac{X_{\text{од.}} - X_{\text{дійсн.}}}{X_{\text{дійсн.}}} \times 100, \quad (1.2)$$

Розрізняють систематичні та випадкові похибки.

*Систематичною* називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях лишається сталою за величиною і знаком або змінюється закономірно. Джерелом систематичних похибок можуть бути недосконалість методу аналізу, забруднені реактиви, не точні вимірювальні прилади, індивідуальні властивості аналітика тощо. Найважливішими методами встановлення наявності систематичних похибок є виконання аналізу принципово різними

методами, застосування методу додатків, аналіз стандартних зразків. Визначивши причину систематичної похибки, її усувають або вводять поправочний коефіцієнт.

*Випадковою* похибкою називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях змінюється випадково (може змінюватися не тільки величина похибки, але і її знак). Поява випадкових похибок розглядається як випадкове явище, їх не можна спрогнозувати і усунути. Зменшення впливу випадкових похибок на результати аналізу досягається проведенням декількох паралельних визначень та обробкою їх результатів методами математичної статистики.

Якщо один (чи декілька) з паралельних результатів значно відрізняється від інших, то його вважають грубою випадковою похибкою (промахом). Встановивши наявність грубої похибки, цей результат відкидають і повторюють статистичну обробку [47].

### **2.3. Статистична обробка результатів аналізу**

Основними характеристиками надійності результатів хімічного аналізу будь-якого об'єкта є їх правильність та точність (відтворюваність).

Завдяки похибкам замість істинного значення величини, що вимірюється, ми отримуємо наближені значення. Точність аналізу – дуже важлива метрологічна характеристика методу, що показує наближеність до нуля всіх видів похибок. Точність аналізу має дві сторони: правильність і відтворюваність.

*Правильність* характеризує відповідність результату аналізу дійсному вмісту компонента в об'єкті, що аналізується. Вона пов'язана з систематичними похибками.

*Відтворюваність* характеризує розкиданість окремих результатів. Її оцінюють відносно середнього або дійсного значення. Якщо кілька паралельних визначень дають мале відхилення від середнього результату, це характеризує високу відтворюваність роботи. Отже відтворюваність є важливою характеристикою методу аналізу і техніки його виконання. Вона пов'язана з наявністю випадкових похибок. Але при наявності систематичних похибок висока відтворюваність результатів не свідчить про їх правильність.

Відтворюваність результатів аналізу залежить від багатьох чинників. В фізико – хімічних методах таких чинників більше, ніж в хімічних, що пов'язано з використанням складних приладів та

графічних методів розрахунків результатів аналізу. Через це точність фізико – хімічних методів менша, ніж у хімічних. Найбільш відтворюваним і точним є гравіметричний метод.

Відтворюваність встановлюється математичною обробкою результатів. Виявити похибки, що виникли при виконанні аналізу, можна шляхом використання статистичних методів перевірки, які ґрунтуються на законі розподілу випадкових похибок, розробленому Гаусом.

При одиничному визначенні може бути відхилення від істинного значення в будь – який бік. Якщо визначення повторюються багаторазово, то отримують результати з різними за абсолютною величиною і знаком величинами випадкових похибок. Якщо число дослідів  $n \rightarrow \infty$ , то отримується генеральна сукупність результатів вимірів із середньою квадратичною похибкою  $S_{\bar{x}}$ , що описується функцією Гауса (рис. 1.1).

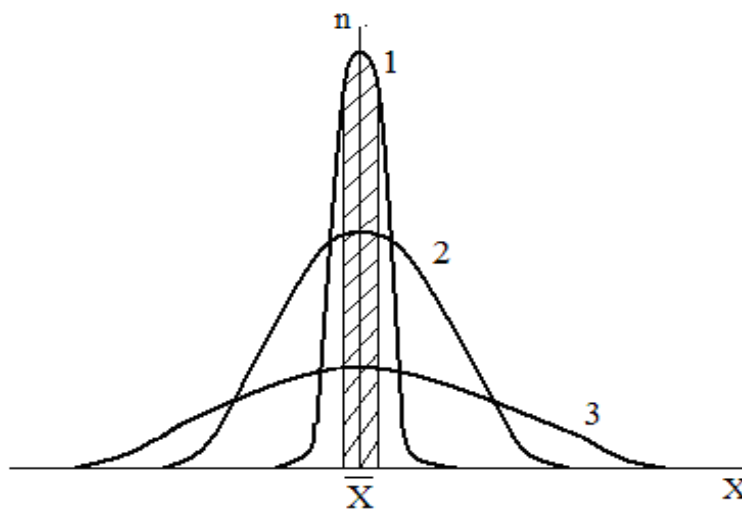


Рис. 1.1. Розподіл випадкових похибок за законом Гауса

Аналіз експериментальних даних показує, що великі похибки спостерігаються набагато рідше за невеликі. Можна виділити, що при великому числі визначень однакові похибки різного знаку зустрічаються однаково часто. Ці і деякі інші властивості випадкових похибок описуються нормальним розподілом. Крива нормального розподілу наведена на рис. 1.1, з якого видно, що чим більше стандартне відхилення окремого результату  $S$ , тим більше пологою є крива (крива 3).

При відсутності систематичних похибок середнє значення  $\bar{X}$  відповідає дійсному вмісту компонента, який визначається в пробі,

що аналізується. Тоді величина  $S_{\bar{X}}$  характеризує випадкову похибку. Всередині фігури, що знаходиться між кривою Гауса та віссю абсцис, можна виділити площину (заштрихована на рис. 1.1), в яку попадають 100 % показників  $P$  від усіх результатів визначень. Для одиничного визначення величина  $P$  є вірогідністю, з якою значення  $X_i$ , що знаходиться у заштрихованій площині, відрізняється від істинного значення  $\bar{X}$  внаслідок випадкової похибки. Чим більша заштрихована площина, тим менша вірогідність похибки.

По осі абсцис заштрихована площина кривої Гауса обмежує довірчий інтервал, в якому із заданою довірчою вірогідністю знаходиться середнє значення величини, що визначається.

При виконанні  $n$  паралельних визначень отримують  $X_1, X_2, \dots, X_n$  число результатів, які представляють собою вибірку з генеральної сукупності. Тому середній результат паралельних визначень вважають правильним. Це стосується лише генерального середнього, одержаного з великої кількості паралельних аналізів. Класична теорія похибок, що базується на нормальному законі розподілу випадкових похибок, виявилась недостатньо ефективною при обробці даних хімічного аналізу, бо приводила до заниження значень похибок. Це пов'язано з тим, що при нормальному розподілі поява великих похибок менш вірогідна, ніж малих. При зменшенні числа паралельних проб вірогідність появи великих похибок зменшується. Ця ненадійність, що пов'язана з числом паралельних проб, враховується  $t$ -розподілом Стюдента, в якому передбачається більша вірогідність появи великих похибок, а малих менша, ніж у нормальному розподілі. При визначенні певного компонента у цьому випадку виконують не більше 4-5 паралельних аналізів, тому що їх збільшення мало впливає на критерій Стюдента і точність аналізу. Розглянемо саме цей варіант статистичної обробки результатів аналізу.

У першу чергу визначають середнє арифметичне значення результатів аналізу ( $\bar{X}$ ) за формулою:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, (1.3)$$

де,  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$  – результати паралельних аналізів;  
 $n$  – число паралельних аналізів.

Потім обчислюють середню квадратичну похибку (стандартне відхилення окремого результату) за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}. \quad (1.4)$$

Далі розраховують стандартне відхилення середнього результату

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (1.5)$$

і найбільш імовірну похибку аналізу за рівнянням

$$\delta = t_{p,f} \cdot S_{\bar{X}}, \quad (1.6)$$

де,  $t_{p,f}$  – критерій (коефіцієнт) Стюдента, що враховує різницю між нормальним та t-розподілом.

Критерій Стюдента залежить від довірчої імовірності (P) і числа ступенів вільності  $f$  ( $f = n - 1$ ). Числові значення критерію Стюдента наведені у табл. 1.3.

*Таблиця 1.3*

Залежність t- розподілу (коефіцієнт Стюдента) від кількості паралельних аналізів (n) для різних значень імовірностей (P)

n	$t_{p,f}$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
2	6,31	12,7	63,7
3	2,92	4,30	9,92
4	2,35	3,18	5,84
5	2,13	2,78	4,60
6	2,01	2,57	4,03
7	1,94	2,45	3,71
8	1,89	2,36	3,50
9	1,86	2,31	3,36
10	1,83	2,26	3,25
120	1,66	1,98	2,62
$\infty$	1,64	1,96	2,58

Точність (відтворюваність) аналізу характеризують величиною довірчого інтервалу середнього значення, який визначають за

формулою  $\bar{X} \pm \delta$ . Довірчий інтервал результату аналізу звичайно визначають для довірчої імовірності 0,95 (95%)[33].

З формули (2.4) випливає, що результат одиничного вимірювання є статистично недостовірним, тому що при  $n=1$  стандартне відхилення  $S$  і імовірна похибка аналізу  $\delta$  приймають нескінченно велику величину.

Також важливо визначити статистичну достовірність середнього значення  $\bar{X}$ , тобто переконатися в тому, що при виконанні паралельних аналізів не було допущено випадкової грубої похибки. При невеликих значеннях  $n$  випадкові грубі похибки знаходять за допомогою розмаху варіювання. Для цього розраховують відношення

$$Q = \frac{X_1 - X_2}{X_{\max} - X_{\min}} = \frac{X_1 - X_2}{R}, \quad (1.7)$$

де,  $X_1$  – значення, що викликає сумнів;

$X_2$  – сусіднє значення;

$R$  – розмах варіювання, це різниця міжмаксимальним ( $X_{\max}$ ) і мінімальним ( $X_{\min}$ ) значеннями виміру.

Розраховану величину  $Q$  порівнюють із значеннями  $Q_{(p,n)}$ , наведеними в табл. 1.4. Якщо  $Q > Q_{(p,n)}$ , то це вказує на наявність грубої похибки. В такому разі відповідний результат одиничного вимірювання ( $X_1$ ) відкидають. Результати аналізу, що залишились, знов обробляють статистично.

*Таблиця 1.4*

Залежність числових значень  $Q_{(p,n)}$  від кількості паралельних аналізів ( $n$ ) для різних значень імовірності ( $P$ )

n	$Q_{(p,n)}$		
	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Наявність грубих похибок серед результатів аналізу можна визначити за допомогою наближеного методу. До грубих похибок відносяться такі значення, у яких абсолютне відхилення від середнього значення буде більшим за потрібну величину стандартного відхилення середнього результату, тобто

$$X_i - \bar{X} > 3S_{\bar{x}}, \quad (1.8)$$

де,  $X_i$  - значення, що викликає сумнів;

$\bar{X}$  - середнє арифметичне значення отриманих результатів;

$S_{\bar{x}}$  - стандартне відхилення середнього результату[42].

*Приклад.* При визначенні процентного вмісту хрому у сталі було проведено 5 паралельних визначень і одержані такі результати: 5,87; 5,90; 5,91; 5,91; 5,95. Зробимо статистичну обробку результатів аналізу.

Середнє арифметичне значення результатів аналізу буде

$$\bar{X} = \frac{5,87 + 5,90 + 5,91 + 5,91 + 5,95}{5} = 5,91.$$

Середня квадратична похибка становить

$$S = \sqrt{\frac{(5,87 - 5,91)^2 + (5,90 - 5,91)^2 + 2 \cdot (5,91 - 5,91)^2 + (5,95 - 5,91)^2}{5 - 1}} = 0,0287 =$$

$$= 2,87 \cdot 10^{-2}.$$

Критерій Стюдента при довірчій імовірності 0,95 і п'яти паралельних визначеннях дорівнює 2,78, а імовірна похибка аналізу має значення

$$\delta = 2,78 \cdot \frac{2,87 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 0,0357 = 0,04.$$

Довірчий інтервал середнього значення вмісту хрому в сталі буде знаходитись у межах  $5,91 \pm 0,04$  (тобто від 5,87 до 5,95%) і можна стверджувати, що довірна імовірність одержання результату аналізу хрому в сталі в цих межах становить 95%.

Визначимо, чи не є результат 5,95 грубою похибкою і чи не слід його виключити з розрахунків.

$$Q = \frac{5,95 - 5,92}{5,95 - 5,87} = 0,50.$$

З табл. 1.4.  $Q_{(0,95;5)} = 0,64$ . Таким чином маємо  $Q < Q_{(p,n)}$ , що вказує на відсутність грубої похибки і на статистичну достовірність середнього результату.

Статистичну обробку отриманих результатів аналізу можна зробити за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм. Усі програми статистичної обробки даних можна поділити на професійні, популярні та спеціалізовані. Статистичні програми відносяться до наукоємного програмного забезпечення, ціна їх дуже часто недосяжна для індивідуального споживача. Професійні пакети мають велику кількість методів аналізу, популярні пакети – кількість функцій, достатню для універсального використання. Спеціалізовані пакети орієнтовані на вузьку область аналізу даних. Відсутність у більшості дослідників вільного часу для засвоєння декількох програм робить складним їх вибір.

Найбільш поширеним для статистичної обробки даних є додаток MS Excel з пакета офісних програм MS Office. Причиною широкого використання цього програмного забезпечення є наявність російськомовної версії, тісної інтеграції з MS Word і Power Point. Але MS Excel – це електронна таблиця з достатньо потужними математичними можливостями, де деякі статистичні функції є просто додатковими вбудованими формулами. Також в MS Excel неможливо побудувати якісні графіки. Безумовно, що MS Excel добре підходить для накопичення даних, проміжної обробки, попередніх статистичних розрахунків, для побудови деяких типів діаграм.

Серед російськомовних програм статистичної обробки даних можна рекомендувати програми SPSS і STATISTICA[42].

SPSS – це потужний, загальновизнаний пакет з простим і зрозумілим інтерфейсом навіть для користувачів – початківців.

STATISTICA – це пакет для початківців і професіоналів, яким потрібна підказка і розгорнута документація, потужний додаток з професійними можливостями.

Для користувачів, які обмежуються в своїх дослідках стандартними статистичними методами, можна рекомендувати англomовну програму Prist [32].

### 3. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

До хімічних методів аналізу відносяться гравіметричний (ваговий), титриметричний (об'ємний) і газооб'ємний методи.

#### 3.1. Гравіметричний метод аналізу

*Гравіметричним* (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси речовини, що визначається. Це може бути маса компонента, який виділяється в елементарному вигляді або у вигляді малорозчинної сполуки, або маса залишку після виділення компонента, що визначається. За допомогою гравіметричного аналізу визначають масу або концентрацію багатьох речовин: металів, неметалів, складових часток сплавів, руд, природних і промислових об'єктів. Гравіметричний метод аналізу дозволяє визначити вміст речовини з точністю до 0,01-0,005%, але цей метод потребує багато часу і праці.

Гравіметричні методи аналізу діляться на три групи: методи виділення, відгонки і осадження.

У методах виділення компонент, який визначають, виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

У методах відгонки елемент або компонент, який визначають, переводять за допомогою будь-якого реактиву у летку речовину, потім її відганяють і поглинають. По збільшенню маси поглиначи визначають кількість компонента, який визначається. Це прямий метод відгонки [11].

У непрямих методах відгонки компонент, що визначають, відганяють, а його масу знаходять як різницю між масами речовини до і після відгонки.

У методах осадження наважку речовини, яку аналізують, переводять у розчин, потім елемент, що визначають, осаджують у вигляді малорозчинної сполуки. Осад відокремлюють від розчину фільтруванням, потім його промивають, висушують, прожарюють,

охолоджують і зважують. Виходячи з маси осаду, що одержали після прожарювання, обчислюють масу елемента, який визначають, і його масову частку у речовині, що аналізували.

З усіх перерахованих операцій найбільш важливою є операція осадження. Для осадження кристалічних ліофобних і аморфних ліофільних осадів рекомендують брати полуторний надлишок осаджувача і створювати умови, за яких буде досягнуте повне осадження компонента, що визначається. Залишкова концентрація компонента, що визначається, у розчині не повинна перевищувати  $10^{-6}$  моль/л або  $10^{-4}$  г/л - межа чутливості аналітичних терезів. Найкращим осаджувачем є такий, який утворює найменш розчинну сполуку. Бажано, щоб він був легкою речовиною, тоді домішки його в осаді будуть видалятися при прожарюванні. Окрім того, осаджувач повинен реагувати тільки з йонами, які осаджують, і не реагувати з іншими, тобто бути специфічним. Специфічність реакції досягають умовами проведення цієї реакції: певною кислотністю та введенням маскуючих речовин, які зв'язують йони, що заважають визначенню.

У гравіметричному аналізі розрізняють форму осадження та гравіметричну форму осаду. Та форма, у вигляді якої переводять компонент, що визначають, в осад, називається формою осадження, а форма сполуки, яку отримують після прожарювання осаду – гравіметричною [2].

Форма осадження і гравіметрична форма повинні задовольняти ряд вимог.

Сполука, яка є формою осадження, повинна бути малорозчинною, що необхідно для повного осадження елемента, який визначається. Бажано, щоб структура осаду давала можливість з достатньою швидкістю вести фільтрування і відмивання його від домішок. Цій вимозі відповідають крупнокристалічні осадки. При прожарюванні форма осадження повинна легко і повністю перетворюватися у гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна задовольняти наступним вимогам: склад її повинен відповідати певній хімічній формулі, вона повинна бути стійкою до зовнішнього середовища, не реагувати і не адсорбувати вологи та діоксиду вуглецю з повітря. Бажано, щоб частка компонента, який визначають, у гравіметричній формі була якомога меншою. При цьому похибка визначення буде також меншою.

Важливим параметром гравіметричного аналізу є маса наважки речовини, яку аналізують. Її маса залежить від методу аналізу і характеру осаду. Вона не може бути дуже великою або малою. У першому випадку буде велика кількість осаду, промити який буде дуже важко. Якщо ж наважка занадто мала, то буде велика похибка при зважуванні і при виконанні інших операцій аналізу.

Дослідним шляхом визначили, що раціональною наважкою речовини, яку аналізують, буде така, з якої отримують приблизно 0,5г гравіметричної форми, якщо форма осадження є кристалічним ліофобним осадом і 0,1-0,3г гравіметричної форми, якщо форма осадження є аморфним ліофільним осадом. Обчислити масу наважки речовини, що аналізують, можна, користуючись наступними формулами:

- форма осадження є кристалічним осадом

$$m_{\text{нав.}} = \frac{0,5 \cdot mM_{\text{виз.р.}}}{nM_{\text{гр.ф.}}}, \quad (1.9)$$

- форма осадження є аморфним осадом

$$m_{\text{нав.}} = \frac{0,1 \cdot mM_{\text{виз.р.}}}{nM_{\text{гр.ф.}}}, \quad (1.10)$$

де,  $M_{\text{виз.р.}}$  - молярна маса речовини, яку визначають, г/моль;  $M_{\text{гр.ф.}}$  - молярна маса гравіметричної форми, г/моль;  $m$  і  $n$  - коефіцієнти, г; 0,5 і 0,1 – раціональні наважки речовини, залежно від характеру осаду форми осадження.

Рівняння для обчислення вмісту речовини, що визначається, мають такий вигляд

$$m_{\text{г}} = F \cdot m_{\text{нав.}}, \quad (1.11)$$

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}}, \quad (1.12)$$

де,  $m_{\text{гр.ф.}}$  - маса гравіметричної форми, г;  $m_{\text{нав.}}$  - маса наважки, г;  $F$  - аналітичний множник (фактор перерахунку)[21].

*Аналітичний* множник або фактор перерахунку – це відношення молярної (атомної) маси речовини, що визначають, до молярної маси сполуки, яка є гравіметричною формою. Молярні (атомні) маси речовин беруться з такими коефіцієнтами, щоб вони були еквівалентні одна одній, тобто, щоб вони містили однакову кількість атомів елемента, який визначають.

$$F = \frac{mM_{\text{виз.р.}}}{nM_{\text{гр.ф.}}}, \quad (1.13)$$

де,  $M_{\text{виз.р.}}$  - молярна маса речовини, яку визначають, г/моль;

$M_{\text{гр.ф.}}$  - молярна маса гравіметричної форми, г/моль;

$m$  і  $n$  - відповідні коефіцієнти[31].

### Розв'язування типових задач

Задача 1. Розрахуйте фактори перерахунку для визначення: а) Mg у вигляді  $Mg_2P_2O_7$ ; б)  $Fe_3O_4$  у вигляді  $Fe_2O_3$ ; в) S у вигляді  $BaSO_4$ ; г)  $KAlSi_3O_8$  у вигляді  $SiO_2$ .

Розв'язування. Визначимо фактор перерахунку за рівнянням (3.5)

$$\text{а) } F = \frac{2A_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \cdot 24}{222} = 0,2164;$$

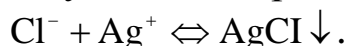
$$\text{б) } F = \frac{2M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}} = \frac{2 \cdot 232}{3 \cdot 160} = 0,9667;$$

$$\text{в) } F = \frac{A_S}{M_{BaSO_4}} = \frac{32}{233} = 0,1373;$$

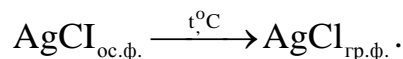
$$\text{г) } F = \frac{M_{KAlSi_3O_8}}{3 \cdot M_{SiO_2}} = \frac{278}{3 \cdot 60} = 1,5444.$$

Задача 2. Визначте вміст хлорид-іонів у зразку, якщо з наважки масою 1,0000г отримали 0,2040г гравіметричної форми AgCl.

Розв'язування. Найбільш поширений метод визначення вмісту хлорид-іонів – це їх осадження у вигляді Аргентум хлориду.



Переведення форми осадження у гравіметричну відбувається шляхом висушування осаду



Для розрахунку вмісту хлорид-іонів треба розрахувати фактор перерахунку за рівнянням (3.5)

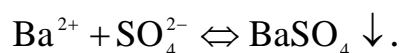
$$F = \frac{A_{\text{Cl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{35,5}{143,5} = 0,2474.$$

Масову частку хлорид-іонів визначимо за рівнянням (3.4)

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} = \frac{0,2040 \cdot 0,2474 \cdot 100}{1,0000} = 5,05\%.$$

Задача 3. Розрахуйте об'єм 0,5М розчину сульфатної кислоти, необхідної для кількісного осадження йонів  $\text{Ba}^{2+}$  з наважки масою 0,5000г, що вміщує  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Розв'язування. При визначенні вмісту йонів  $\text{Ba}^{2+}$  використовують реакцію осадження



$$M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244\text{г/моль}; M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{г/моль}.$$

З рівняння реакції для осадження 1моля солі барію потрібен 1моль сульфатної кислоти. Складемо пропорцію і визначимо масу кислоти:

з 244г солі барію вступає у взаємодію 98г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
з 0,5г солі барію вступає у взаємодію Xг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,5 \cdot 98}{244} = 0,2\text{г}.$$

Враховуючи, що для повного осадження йонів  $\text{Ba}^{2+}$  потрібен полуторний надлишок сульфатної кислоти, маса кислоти становитиме

$$1,5 \times 0,2 = 0,3\text{г}.$$

Об'єм кислоти заданої концентрації, необхідний для повного осадження  $\text{Ba}^{2+}$ , визначимо з рівняння

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,3 \cdot 1000}{98 \cdot 0,5} = 6,1 \text{ мл [38]}.$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Визначте масову частку  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  у технічному препараті Магній сульфату, якщо з наважки масою 0,4285г отримали 0,1920г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Відповідь: 98,86%.

2. З наважки бронзи масою 0,4867г отримали 0,2706г  $\text{SnO}_2$ . Визначте масову частку Стануму в сплаві. Відповідь: 43,08%.

3. Розрахуйте масу наважки сталі, що вміщує 0,05% Сульфур, яку треба взяти для отримання 0,0075г осаду  $\text{BaSO}_4$ . Відповідь: 0,4572г.

4. Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві, якщо з наважки сплаву масою 0,3000г отримали 0,1528г  $\text{AgCl}$ . Відповідь: 38,33%.

5. З 0,6422г доломіту при проведенні аналізу отримали 0,4520г  $\text{CaMoO}_4$ . Розрахуйте масову частку Кальцію і Кальцій карбонату у доломіті. Відповідь: 14,08%; 35,19%.

6. З наважки 0,6254г глини після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,2484г  $\text{CaO}$  і 0,0754г  $\text{MgO}$ . Обчисліть масову частку Кальцію і Магнію у глині. Відповідь: 28,37%; 6,6%.

7. З наважки 0,3628г Манган карбонату виділили осад  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$ , після прожарювання якого отримали 0,4326 г  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Розрахуйте масову частку Мангану у технічному  $\text{MnCO}_3$ . Відповідь: 46,18%.

8. З наважки 1,0000г бабіту, що містить а)  $\text{Sb}$ , б)  $\text{Sn}$ , в)  $\text{Cu}$ , г)  $\text{Pb}$  і д)  $\text{Zn}$ , після відповідної обробки отримали 0,0915 г  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 0,2107 г  $\text{SnO}_2$ , 0,0229 г  $\text{CuCN}$ , 0,0093 г  $\text{PbCrO}_4$  і 0,0046 г  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Розрахуйте масову частку кожного компонента у сплаві. Відповідь: а) 6,57%; б) 16,32%; в) 1,19%; г) 0,6%; д) 0,2%.

9. При аналізі проби граніту з наважки 1,0960г було отримано 0,0198 г прожареного осаду  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ . Розрахуйте масову частку Фосфору у граніті. Відповідь: 0,034%.

10. Вміст Алюмінію у бокситі складає 30% (по масі). Яку наважку необхідно взяти для визначення Алюмінію, щоб маса прожареного осаду  $Al_2O_3$  становила 0,1500г? Відповідь:  $\approx 0,3$ г.

11. З наважки 1,0000г сталі отримали осад  $SiO_2$  і  $WO_3$  загальною масою 0,1021г. Після обробки осаду HF і видалення  $SiO_2$  маса залишку  $WO_3$  дорівнювала 0,0712г. Розрахуйте масову частку Силіцію і Вольфраму в сталі. Відповідь: 1,97%; 56,47%.

12. При визначенні Ніколу в сталі гравіметричним методом узяли наважку сталі 0,8450г. Після відповідної обробки маса гравіметричної форми NiO дорівнювала 0,2140г. Розрахуйте масову долю Ніколу в сталі. Відповідь: 19,9%[37].

13. Наважка сталі 1,0000г розчинена у кислоті. Після відповідної обробки отримано 0,1425г  $WO_3$ . Визначте масову частку Вольфраму в сталі. Відповідь: 11,3%.

14. Для визначення Алюмінію гравіметричним методом наважка сплаву 0,4620г була розчинена в мірній колбі ємкістю 100мл. Для аналізу узяли 25 мл розчину і після відповідної обробки отримали 0,2042г  $Al_2O_3$ . Визначте масову частку Алюмінію в сплаві. Відповідь: 93,6%.

15. З наважки цементу масою 1,5000г отримали після відповідної обробки 0,2105г прожареного осаду  $Mg_2P_2O_7$ . Розрахуйте масову частку MgO у цементі. Відповідь: 5,03%.

16. Розрахуйте масову частку компонентів у дюралюмінію, якщо з його наважки 0,5000г при проведенні аналізу отримали 0,8020г  $Al_2O_3$ ; 0,0091г  $Mg_2P_2O_7$ ; 0,0025г  $Mg_3O_4$  і 0,0385г CuS. Відповідь: Al - 83,92%; Mg-0,3917%; Mn-0,3060%; Cu-5,05%[31].

17. Масова частка Кальцію в доломіті складає 14,1%. Визначте масу наважки доломіту, якщо після відповідної обробки отримали 0,4490г  $CaMoO_4$ . Відповідь: 0,64г.

18. Розрахуйте масову частку Кобальту в сплаві, якщо з наважки 0,2100г після осадження і прожарювання отримали 0,1012г  $Co_2O_3$ . Відповідь: 34,26%.

19. З наважки сплаву 0,4267г отримали 0,2304г  $SnO_2$ . Розрахуйте масову частку Стануму в цьому сплаві. Відповідь: 41,84%.

20. Розрахуйте масу наважки силікату, який містить 21,74%  $SiO_2$ . При прожарюванні було отримано 0,0724г  $SiO_2$ . Відповідь: 0,3330г.

21. З наважки чавунної стружки масою 1,5462г після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,1436г  $\text{SiO}_2$  і 2,1140г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Визначте масову частку Силіцію і Феруму в чавуні. Відповідь: 4,23%; 95,71%.

22. Наважку руди 0,4124г розчинили і обробили відповідним способом. Після прожарювання отримали 0,2514г  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Обчисліть масову частку Стибію в руді. Відповідь: 43,74%.

23. Наважку сплаву 1,0000г розчинили і після відповідної обробки отримали 0,2500г  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Розрахуйте масову частку  $\text{CuO}$  у сплаві. Відповідь: 20,15%.

24. Вміст Феруму в руді складає 49,52%. Яку наважку руди необхідно взяти, щоб після відповідної обробки отримати 0,4150г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ? Відповідь: 0,5866г.

25. З розчину солі Калію отримали осад  $\text{KClO}_4$ , маса якого після прожарювання складала 0,1528г. Визначте масу Калію, що міститься в розчині. Відповідь: 0,0430г [7].

26. Розрахуйте масову частку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у магнітному залізняку, якщо з 0,6000г технічного залізняку отримали 0,4326г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Відповідь: 74,59%.

27. З наважки сплаву масою 0,5783г після відповідної обробки виділили Купрум у вигляді  $\text{Cu}_2\text{S}$ , маса якого дорівнювала 0,1274г. Визначте масову частку Купруму в сплаві. Відповідь: 17,57%.

28. З наважки кам'яного вугілля 2,6248г після відповідної обробки отримали 0,3248г  $\text{BaSO}_4$ . Визначте масову частку Сульфуру в кам'яному вугіллі. Відповідь: 1,7%.

29. З наважки 0,5808г залізної руди після розчинення, осадження і прожарювання осаду отримали 0,3582г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Розрахуйте масову частку Феруму в руді. Відповідь: 43,17%.

30. Зразок вміщує  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  і  $\text{Pb}$ . Після відповідної обробки отримали 0,5620г  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ ; 0,4380г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  і 0,5220г  $\text{PbSO}_4$ . Визначте масову частку кожного компонента в зразку. Відповідь:  $\text{Al}$ -2,22%;  $\text{Mg}$ -6,01%;  $\text{Pb}$ -23,77% [31].

### 3.2. Титриметричний метод аналізу

Порівнюючи гравіметричний і титриметричний аналізи, слід зазначити, що вони за своєю суттю і методикою роботи значно

відрізняються. Якщо у гравіметричному аналізі вимірюють масу продукту реакції, то в титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином речовини, що визначається.

Гравіметричний аналіз відноситься до найбільш точних хімічних методів аналізу. Але він має і суттєвий недолік, який заключається в його тривалості. Титриметричний аналіз в цьому відношенні має великі переваги. Він більш швидкий.

Основна операція методу – титрування. *Титрування* – це процес поступового додавання розчину відомої концентрації з бюретки до розчину речовини, що визначається. Розчин, концентрація якого відома з високою точністю, називається титрованим, стандартним, робочим або титрантом. Титрування ведуть до досягнення точки еквівалентності – це момент, коли речовини прореагують у відповідності до закону еквівалентів. Точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів. Індикатор – це речовина, яка за певних умов змінює свій колір. Вибір індикатора залежить від типу реакції.

Досягнувши точки еквівалентності, титрування припиняють. Момент, коли відбувається зміна забарвлення розчину і припиняється титрування, називається точкою кінця титрування.

Після припинення титрування вимірюють об'єм титранту, витраченого на реакцію з речовиною, яку визначають, і розраховують вміст речовини [20].

### 3.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі

Реакції в титриметричному аналізі повинні задовольняти наступним вимогам:

1. Реакції повинні проходити стехіометрично, тобто, проходити згідно з рівнянням реакції.
2. Реакції повинні проходити кількісно, тобто, повнота проходження повинна складати не менше 99,9%.
3. Стандартний (титрований) розчин реактиву повинен реагувати тільки з речовиною, що визначається, тобто, реакція повинна бути специфічною.

4. Реакція між титрованим розчином і розчином речовини, що визначається, повинна проходити з великою швидкістю.

5. Необхідно мати надійний спосіб фіксування точки еквівалентності.

6. В розчині повинні бути відсутніми речовини, що заважають проходженню основної реакції або не дають можливості фіксувати точку еквівалентності [29].

### 3.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу

У залежності від типу реакції, що лежить в основі титрування, розрізняють наступні методи аналізу.

**1. Метод кислотно – основного титрування.** В основі цього методу лежать кислотно – основні реакції, пов'язані із зміною кислотності розчину у процесі титрування. Різка зміна рН спостерігається у точці еквівалентності. Для її фіксації використовують рН-індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину.

**2. Метод окисно – відновного титрування.** В основі цього методу лежать реакції окислення – відновлення. В процесі титрування змінюється потенціал розчину. Для визначення точки еквівалентності використовують окисно – відновні (редокс) індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від потенціалу розчину.

**3. Метод осадження і комплексоутворення.** Титриметричні методи аналізу з використанням реакцій осадження і комплексоутворення об'єднані в одну групу методів, оскільки багато реакцій осадження за певних умов є і реакціями комплексоутворення, і навпаки, реакції комплексоутворення закінчуються утворенням малорозчинних сполук.

Точку еквівалентності в цих методах визначають як індикаторними, так і безіндикаторними методами [30].

За способом титрування розрізняють методи прямого і непрямого титрування.

В методах прямого титрування йон чи компонент, що визначається, титрують титрованим розчином або навпаки.

До методів непрямого титрування належать метод заміщення та метод зворотного титрування (метод залишків).

*Метод заміщення* полягає в тому, що йони, які визначаються, заміщують з еквівалентною кількістю інших йонів, які вже можна визначити прямим титруванням. Цей метод використовують, якщо є труднощі з фіксацією точки еквівалентності.

*Метод зворотного титрування* (метод залишків) полягає в тому, що до розчину, що аналізується, додають точно відомий надлишок титрованого розчину реактиву і титрують цей надлишок відповідним робочим розчином. Метод застосовують в тому випадку, коли немає відповідного індикатора для визначення точки еквівалентності, або, коли реакція проходить надто повільно [35].

### 3.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі

1. Розрахунок маси наважки, необхідної для приготування заданого об'єму стандартного розчину відомої концентрації

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (1.14)$$

де,  $C_{H,i}$  - молярна концентрація еквівалента стандартного розчину, моль-екв/л;

$M_{e,i}$  - молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв;

$V_i$  - об'єм розчину, мл.

2. Розрахунки вмісту речовини за методом окремих наважок при прямому титруванні

$$m_A = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A}}{1000}, \quad (1.15)$$

$$m_A = V_{\text{титр.}} \cdot T_{B/A}, \quad (1.16)$$

$$w_A, \% = \frac{C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (1.17)$$

де,  $V_{\text{титр.}}$  - об'єм титрованого розчину, мл;

$C_{H,\text{титр.}}$  - молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв/л;

$M_{e,A}$  - молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв;

$T_{B/A}$  – титр титрованого розчину В за речовиною А, г/мл;

$m_{\text{нав.}}$  – маса наважки, г [42].

### 3. Розрахунок вмісту речовини при титруванні методом аліквотування

$$w_A, \% = \frac{C_{\text{Н, титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{\text{е, А}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}}}, \quad (1.18)$$

де,  $V_{\text{титр.}}$  – об'єм титрованого розчину, мл;

$C_{\text{Н, титр.}}$  – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв/л;

$M_{\text{е, А}}$  – молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв;

$m_{\text{нав.}}$  – маса наважки, г;

$V_{\text{ал.}}$  – об'єм аліквоти, що брали для титрування, мл;

$V_{\text{м.к.}}$  – об'єм мірної колби, мл[42].

### 4. Розрахунки вмісту речовини при зворотному титруванні

$$w_A, \% = \frac{(C_{\text{Н, надл.}} \cdot V_{\text{надл.}} - C_{\text{Н, титр.}} \cdot V_{\text{титр.}}) \cdot M_{\text{е, А}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (1.19)$$

де,  $C_{\text{Н, надл.}}$  – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, надлишок якого додається до розчину, що аналізується, моль-екв/л;

$V_{\text{надл.}}$  – об'єм надлишкового титрованого розчину, мл;

$C_{\text{Н, титр.}}$  – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, яким титрується надлишок, моль-екв/л;

$V_{\text{титр.}}$  – об'єм цього титрованого розчину, мл;

$M_{\text{е, А}}$  – молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв;

$m_{\text{нав.}}$  – маса наважки, г [38].

### 5. Розрахунки молярної маси еквівалента:

$$\text{- кислоти } M_{\text{е, к.}} = \frac{M_{\text{к.}}}{n_{\text{H}^+}}, \quad (1.20)$$

де,  $M_{\text{к.}}$  – молярна маса кислоти, г/моль;

$n_{\text{H}^+}$  - число йонів  $\text{H}^+$ , що містить кислота;

$$- \text{основи } M_{e,\text{осн.}} = \frac{M_{\text{осн.}}}{n_{\text{OH}^-}}, (1.21)$$

де,  $M_{\text{осн.}}$  – молярна маса основи, г/моль;

$n_{\text{OH}^-}$  - число йонів  $\text{OH}^-$ , що містить основа;

$$- \text{солі } M_{e,c.} = \frac{M_c}{n_{\text{Me}} \cdot Z_{\text{Me}}}, (1.23)$$

де,  $M_c$  – молярна маса солі, г/моль;

$n_{\text{Me}}$  - кількість йонів металу;

$Z_{\text{Me}}$  - заряд йонів металу.

Для окисно-відновних реакцій молярна маса еквівалента речовини, що приймає в ній участь, розраховується за рівнянням

$$M_{e,i} = \frac{M_i}{n}, (1.24)$$

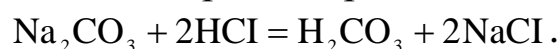
де,  $M_i$  – молярна маса речовини, г/моль;

$n$  - кількість електронів, що приймає участь в окисно-відновному процесі цієї речовини [36].

### Розв'язування типових задач

Задача 1. Для визначення концентрації розчину хлоридної кислоти взяли наважку 5,206г Натрій карбонату. Наважку розчинили у воді і довели об'єм розчину до 500мл. На титрування 25мл отриманого розчину потрібно 26,2мл розчину кислоти. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента, титр хлоридної кислоти і титр розчину хлоридної кислоти за  $\text{NaOH}$ .

Розв'язування. При титруванні розчину, що аналізують, розчином хлоридної кислоти протікає реакція



Молярну концентрацію еквівалента хлоридної кислоти визначимо за рівнянням

$$C_{\text{H, HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000}{V_{\text{М.К.}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{e, \text{Na}_2\text{CO}_3}}.$$

Молярна маса еквівалента Натрій карбонату у відповідності до реакції дорівнює

$$M_{e,Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль-екв.}$$

$$\text{Тоді } C_{H, HCl} = \frac{5,206 \cdot 25 \cdot 1000}{500 \cdot 26,2 \cdot 53} = 0,1875 \text{ моль-екв/л.}$$

Титр хлоридної кислоти розраховуємо за формулою

$$T_{HCl} = \frac{C_{H, HCl} \cdot M_{e, HCl}}{1000}. \quad (1.25)$$

Молярна маса еквівалента хлоридної кислоти дорівнює

$$M_{e, HCl} = \frac{M_{HCl}}{n_{H^+}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль-екв.}$$

$$T_{HCl} = \frac{0,1875 \cdot 36,5}{1000} = 0,006844 \text{ г/мл.}$$

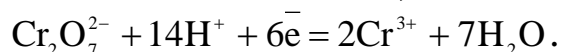
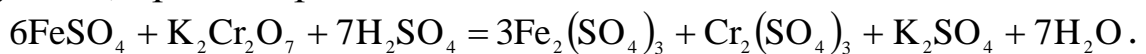
Титр розчину хлоридної кислоти за натрій гідроксидом розраховуємо за рівнянням

$$T_{HCl/NaOH} = \frac{C_{H, HCl} \cdot M_{e, NaOH}}{1000} = \frac{0,1875 \cdot 40}{1000} = 0,0075 \text{ г/мл,}$$

$$\text{де } M_{e, NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{n_{OH^-}} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г/моль-екв [7].}$$

Задача 2. Наважку руди масою 0,5124г розчинили у відповідному розчиннику. На титрування йонів  $Fe^{2+}$  було витрачено 21,3мл 0,1052н розчину  $K_2Cr_2O_7$ . Визначте масову частку Феруму в розчині.

Розв'язування. При титруванні розчину  $K_2Cr_2O_7$ , що аналізується, протікає реакція



Масову частку Феруму у руді визначимо за рівнянням (7.9)

$$w_{\text{Fe}}, \% = \frac{C_{\text{H,K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{e,Fe}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}} \quad (1.26)$$

Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

$$M_{\text{e,Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-екв.}$$

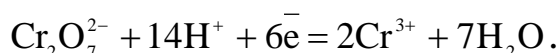
$$\text{Тоді } w_{\text{Fe}}, \% = \frac{0,1052 \cdot 21,3 \cdot 56 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5124} = 24,5\% \quad [1].$$

Задача 3. Розрахуйте масу наважки  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , яку необхідно взяти для приготування 1,5л 0,1021н розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Розчин призначений для окисно-відновного титрування.

Розв'язування. Масу наважки для приготування розчину заданої концентрації та об'єму розрахуємо за рівнянням (3.6)

$$m_i = \frac{C_{\text{H,i}} \cdot V_i \cdot M_{\text{e,i}}}{1000}, \quad (1.27)$$

Оскільки реактив призначений для окисно-відновного титрування, то молярну масу еквівалента  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  обчислимо, виходячи з рівняння



$$M_{\text{e,K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{n} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль-екв.}$$

$$\text{Тоді } m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,1021 \cdot 1500 \cdot 49}{1000} = 7,5 \text{ г} \quad [31].$$

Задача 4. Наважку руди масою 1,5243г розчинили в мірній колбі об'ємом 500мл. На титрування 10мл розчину було витрачено 17,3мл 0,01н розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Визначте масову частку Феруму в руді.

Розв'язування. Вміст Феруму в руді при титруванні розчину методом аліквотування розрахуємо за рівнянням (3.10)

$$w_{\text{Fe}}, \% = \frac{C_{\text{H,K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{e,Fe}} \cdot V_{\text{М.К.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}}}, \quad (1.28)$$

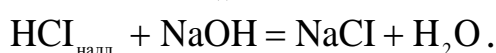
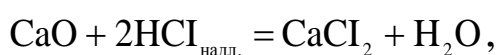
Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

$$M_{e,Fe} = \frac{M_{Fe}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-екв.}$$

$$\text{Тоді } w_{Fe}, \% = \frac{0,01 \cdot 17,3 \cdot 56 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot 1,5243 \cdot 10} = 31,87\% [37].$$

Задача 5. Для визначення вмісту Кальцію наважку шлаку масою 0,5215 г розчинили в 50 мл 0,1018н розчину НСІ. Після закінчення реакції надлишок НСІ відтитрували 23,7мл 0,1037н розчину NaOH. Розрахуйте масову частку Кальцію в шлаці.

Розв'язування. Для визначення вмісту Кальцію був використаний метод зворотного титрування. В розчині протікають реакції



Вміст Кальцію визначимо за рівнянням (1.29)

$$w_{Ca}, \% = \frac{(C_{H, \text{надл.}} \cdot V_{\text{надл.}} - C_{H, \text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}}) \cdot M_{e, Ca} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (1.29)$$

Молярна маса еквівалента Кальцію дорівнює

$$M_{e, Ca} = \frac{M_{Ca}}{n} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль-екв.}$$

$$\text{Тоді } w_{Ca}, \% = \frac{(0,1018 \cdot 50 - 0,1037 \cdot 23,7) \cdot 20 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5215} = 10,1\% [7].$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Визначте, яку наважку 95% каустичної соди треба взяти для аналізу на вміст NaOH, щоб на титрування отриманого з неї розчину пішло 30мл 0,1241н розчину гідроген хлориду. Відповідь: 0,16г.

2. Розрахуйте масу Кальцій хлориду, якщо на його титрування пішло 18,45 мл 0,2112н розчину гідроген хлориду. Відповідь: 0,2163г.

3. В мірній колбі ємкістю 250мл приготували розчин зразка, що містить КОН. На титрування 50мл цього розчину витрачено 38,46мл 0,0503н розчину сульфатної кислоти. Розрахуйте масу КОН в зразку. Відповідь: 2,17г.

4. Для визначення Сульфуру в сталі наважку 4,0000г спалили в печі у потоці Оксигену. Отриманий газ  $SO_2$  поглинули водою і відтитрували 1,6мл розчину  $I_2$ , титр якого дорівнює 0,0066г/мл. Розрахуйте масову частку Сульфуру в сталі. Відповідь: 0,07%.

5. Визначте масову частку Цинку в руді, якщо на титрування розчину, виготовленого з наважки руди 0,9030г, було витрачено 19,51мл 0,1015н розчину Трилону Б. Відповідь: 14,25% [38].

6. Наважку сплаву 0,7420г розчинили і на титрування Купруму було витрачено 15,21мл 0,1024н розчину  $NaCNS$ . Розрахуйте масову частку Купруму в сплаві. Відповідь: 13,22%.

7. Визначте масу наважки хімічно чистого  $K_2Cr_2O_7$ , необхідну для приготування 0,5л 0,1125н розчину  $K_2Cr_2O_7$ . Реактив використовується у методі окисно-відновного титрування. Відповідь: 2,7563г.

8. Наважку сплаву, що містить Купрум, масою 0,1200г перевели у розчин. На титрування цього розчину було витрачено 13,80мл  $KCNS$  з титром розчину за речовиною, що визначається, 0,0066г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві. Відповідь: 21,81%.

9. Наважку руди 2,0410г розчинили у мірній колбі ємкістю 200мл. На титрування 10мл розчину було витрачено 12,46мл 0,1041н розчину  $KMnO_4$ . Розрахуйте масову частку Феруму в руді. Відповідь: 71,15%.

10. Визначте вміст Калій хлориду в 250мл розчину, якщо на титрування 25мл цього розчину витрачено 34мл 0,1050н розчину  $AgNO_3$ . Відповідь: 2,6597г [39].

11. Обчисліть масу наважки хімічно чистого  $K_2Cr_2O_7$ , яку необхідно узяти для приготування 250мл розчину з титром розчину  $K_2Cr_2O_7$  за залізом 0,0061г/мл. Відповідь: 1,3344г.

12. Визначте молярну концентрацію еквівалента і титр розчину калій гідроксиду, якщо на титрування наважки 0,1495г  $H_2C_4H_4O_4$ , яка була розчинена у воді, витрачено 25,2мл розчину лугу. Відповідь: 0,1006 моль-екв/л; 0,0075 г/мл.

13. До наважки масою 0,1508г  $K_2Cr_2O_7$  додали надлишок  $KI$  і  $HCl$ . На титрування йоду, що виділився в результаті реакції, пішло 22,55мл розчину  $Na_2S_2O_3$ . Розрахуйте молярну концентрацію і титр розчину  $Na_2S_2O_3$  за йодом. Відповідь: 0,273 моль/л; 0,0431 г/мл.

14. Визначте масову частку  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в препараті етандіової кислоти, якщо на титрування наважки 0,1500г кислоти, яка була розчинена у воді, витрачено 25,6мл 0,0900н розчину КОН. Відповідь: 96,77%.

15. Обчисліть титр хлоридної кислоти за кальцій оксидом, якщо на титрування розчину, що містить 0,1114г  $\text{CaCO}_3$ , витрачено 27,65мл розчину хлоридної кислоти. Відповідь: 0,0023 г/мл [31].

16. Наважку сплаву 2,2448г розчинили у мірній колбі ємкістю 250мл. На титрування 25мл отриманого розчину витрачено 30мл 0,1021н розчину  $\text{KMnO}_4$ . Розрахуйте масову частку Стануму в сплаві. Відповідь: 81,19%.

17. Наважку шлаку 1,2436г розчинили в 50мл 0,1н розчину хлоридної кислоти. На титрування надлишку кислоти витрачено 30мл 0,1н розчину натрій гідроксиду. Визначте масову частку  $\text{CaO}$  в шлаці. Відповідь: 4,5%.

18. Визначте масу наважки хімічно чистого Калій йодиду, необхідну для приготування 200мл розчину такої концентрації, щоб на титрування 20мл цього розчину пішло 15мл 0,1н розчину Купрум(II) сульфату. Відповідь: 12,45г.

19. Наважку сплаву 1,0000г розчинили у відповідній кислоті. Розчин, що містить Купрум, відтитрували 15,76мл 0,3250н розчином Калій ціаніду. Розрахуйте масову частку  $\text{CuO}$  в сплаві. Відповідь: 20,23%.

20. Вміст Феруму в руді складає 49,52%. Визначте масу наважки руди, яку необхідно узяти, щоб на титрування розчину пішло 20мл 0,2594н розчину  $\text{KMnO}_4$ . Відповідь: 0,5859г [27].

21. Наважку мармуру масою 0,5668г розчинили у 30мл хлоридної кислоти з  $T_{\text{HCl}} = 0,002871\text{г/мл}$ . Надлишок кислоти відтитрували 14,1мл 0,8718М розчину натрій гідроксиду. Обчисліть масову частку не карбонатних домішок у мармурі. Відповідь: 3,9%.

22. До розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  додали 25мл розчину  $\text{NaOH}$  з  $T = 0,008922\text{г/мл}$ . Розчин кип'ятили до повного виділення аміаку. На титрування надлишку  $\text{NaOH}$  витратили 8,65мл розчину  $\text{HCl}$  з  $T = 0,007236\text{г/мл}$ . Обчисліть масу  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  у розчині. Відповідь: 0,3515г.

23. Наважку бури масою 2,0712г розчинили у воді і отримали 100мл розчину. На титрування 20мл розчину витратили 21,8мл розчину  $\text{HCl}$ .  $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0,003974\text{г/мл}$ . Визначте масову частку Натрій

тетраборату ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) у бурі, яку аналізували. Відповідь: 99,86%.

24. Визначте наважку етандіової кислоти для приготування 200мл розчину, якщо на титрування 20мл цього розчину витратили 40мл 0,1М розчину натрій гідроксиду. Відповідь: 1,8г.

25. Наважку сплаву, що містить Аргентум, масою 0,2832г розчинили в розчині нітратної кислоти. На титрування йонів  $\text{Ag}^+$  витратили 22,4мл 0,1 М розчину  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві. Відповідь: 85,42% [20].

26. Наважку  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  масою 0,7500г розчинили у воді, додали 25мл розчину КОН. Надлишок КОН відтитрували 4,02мл 0,1250н розчину  $\text{HCl}$ . Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента розчину калій гідроксиду. Відповідь: 0,4559г.

27. Для визначення маси Алюмінію у розчині до нього додали 15мл 0,11М розчину комплексону III. Надлишок реактиву відтитрували 12мл 0,1021М розчином  $\text{CaCl}_2$  з мурексидом. Обчисліть масу Алюмінію у розчині. Відповідь: 0,025г.

28. Наважку вапняку 0,1836г розчинили у хлороводневій кислоті. Кальцій осадили у вигляді  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Потім промитий осад розчинили у сірчаній кислоті. Розчин відтитрували 22,3мл  $\text{KMnO}_4$  з  $T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,005820$  г/мл. Обчисліть масову частку  $\text{CaCO}_3$  у вапняку. Відповідь: 70,69%.

29. Визначте наважку руди, що вміщує 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , яку треба взяти для аналізу, щоб після відповідної обробки на титрування солі Феруму(II) було витрачено 30мл 0,1н розчину  $\text{KMnO}_4$ . Відповідь: 0,168г.

30. Розрахуйте масову частку Феруму в залізному дроті, якщо після відповідної обробки наважки дроту масою 0,1400г отриманий розчин  $\text{FeSO}_4$  відтитрували 24,85мл 0,1н розчину  $\text{KMnO}_4$ . Відповідь: 99,4% [7].

#### 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу відносяться до групи фізико-хімічних методів. У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу вони мають ряд переваг:

1. Більш велика чутливість, можливе визначення речовин у розчинах з концентрацією до  $10^{-8}$  моль/л.

2. Більш велика вибірковість, що іноді наближається до селективності.

3. Відсутність суб'єктивної похибки експериментатора.

4. Можливість титрування забарвлених і каламутних розчинів.

5. Можливість послідовного титрування з одного розчину декількох елементів, якщо їх потенціали відрізняються один від одного на 0,2 - 0,3В.

6. Достатньо велика швидкість виконання аналізу.

7. Можливість автоматизації аналізу [1].

У залежності від фізичних властивостей, які використовують в аналізі, електрохімічні методи поділяють на декілька груп.

1. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій у відсутності електричного струму ( $I=0$ ) – потенціометрія.

2. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій під дією струму ( $I \neq 0$ ) – полярографія, амперметрія, електрогравіметрія, кулонометрія.

3. Методи, в яких електродні реакції не протікають – кондуктометрія.

В усіх цих методах концентрацію розчину, який аналізують, або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методом.

У прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія.

У побічному методі розчин з речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, по якій визначають кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають [3].

#### 4.1. Потенціометричний метод аналізу

В основі потенціометричного методу аналізу лежить залежність окисно-відновного потенціалу від активності (концентрації) реагуючих речовин. Ця залежність виражається рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}}, \quad (1.30)$$

Розрізняють два потенціометричних методи: пряма потенціометрія і потенціометричне титрування.

Пряма потенціометрія ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу з наступним розрахунком концентрації речовини, що визначається, за допомогою рівняння Нернста.

В основі потенціометричного титрування лежить вимірювання потенціалу окисно-відновної пари в розчині, який аналізується, в процесі титрування з метою знаходження точки кінця титрування. Точку кінця титрування знаходять за допомогою кривої титрування, побудованої у координатах  $\phi$ -V. Потім визначають об'єм титрованого розчину і розраховують масову частку або масу компоненту, що визначається [20].

При потенціометричному титруванні можна обійтись і без побудови кривих титрування, зафіксувавши точку кінця титрування по різкому відхиленню стрілки гальванометра. Вимірюють об'єм реактиву, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст компоненту в розчині.

В потенціометрії використовують два типи електродів: індикаторний та електрод порівняння.

Індикаторний електрод – це електрод, який швидко і точно реагує на зміну концентрації речовини у процесі титрування.

Електрод порівняння – це електрод, потенціал якого залишається сталим у процесі титрування [36].

## 4.2. Електрогравіметричний метод аналізу

В електрогравіметрії розчин, що аналізується, підлягає електролізу і по збільшенню маси електродів визначають кількість речовини, що визначається. В основі електрогравіметричного методу аналізу лежить закон Фарадея

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (1.31)$$

де,  $m$  - маса речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу, г;

$M$  - молекулярна маса речовини, що виділяється на електроді, г/моль;

$Q = I \cdot \tau$  - кількість електрики, Кл;

$I$  - сила струму, А;

$\tau$  - час електролізу, с;

$n$  - число електронів, що приймають участь в електрохімічній реакції;  
 $F$  - число Фарадея.

Електрохімічний еквівалент визначається за рівняння

$$M_{i,e} = \frac{M}{n \cdot F}, \quad (1.32)$$

Він показує кількість речовини, яка виділяється на електроді за умови проходження через розчин 1 кулона електрики.

Напруга розкладу речовини при електролізі визначається за рівнянням

$$E_{з.} = \varphi_a - \varphi_{к+I \cdot R} = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_k - \eta_k) + I \cdot R, \quad (1.33)$$

де,  $E_{з.}$  - електрорушійна сила зовнішнього джерела струму, В;  
 $\varphi_a$  і  $\varphi_k$  - відповідно потенціал анода і катода при електролізі, В;  
 $\eta_a$  і  $\eta_k$  - відповідно анодна і катодна поляризація електродів, В;  
 $I$  - сила струму електролізу, А;  
 $R$  - опір електролізу, Ом [32].

В електрогравіметричному методі аналізу найчастіше використовують платинові електроди, які повністю задовольняють вимогам, що пред'являються до матеріалу електрода:

1. Електрод не повинен розчинятися ні в процесі електролізу, ні в результаті хімічної взаємодії з речовинами, що присутні в розчині.

2. Електрод не повинен змінювати свій склад при збереженні його на повітрі.

3. Електрод, на якому відбувається осадження металу, що визначається, повинен мати як можна більшу поверхню і як можна меншу масу. Він не повинен заважати перемішуванню розчину. Цим вимогам найбільш повно задовольняють сітчасті електроди.

Розрізняють два основних способи електролізу: з накладенням зовнішньої електрорушійної сили від джерела постійного струму і без накладення зовнішньої електрорушійної сили (внутрішній електроліз) [35].

### 4.3. Кулонометричний метод аналізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електрохімічне перетворення йонів або елементів, що визначають. Результати аналізу обчислюють за законом Фарадея (4.2). При розрахунках вмісту речовини, яку визначають, дуже часто враховують вихід речовини за струмом ( $\eta$ )

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M \cdot \eta}{n \cdot F}, \quad (1.34)$$

де,  $\eta$  – вихід речовини за струмом, що розраховується за рівнянням

$$\eta = \frac{q_i}{\sum q_i}, \quad (1.35)$$

де,  $q_i$  – кількість електрики, що витрачена на дану реакцію;  
 $\sum q_i$  - загальна кількість електрики, що пройшла через розчин.

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення, треба створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну нам електрохімічну реакцію і щоб були виключені побічні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім цього, треба точно встановити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться [42].

Розрізняють пряму кулонометрію і кулонометричне титрування.

У прямій кулонометрії речовина, яку аналізують, підлягає електрохімічному перетворенню безпосередньо в кулонометричній комірці. Вимірюють за допомогою кулонометрів кількість електрики, витраченої на перебіг електрохімічної реакції, і за законом Фарадея розраховують масу або масову частку речовини.

Кулонометричне титрування ґрунтується на реакції речовини, що визначається, з титрованим розчином, який отримується при електролізі спеціально підібраного розчину безпосередньо в кулонометричній комірці. Через те, що титрований розчин генерується в кількості, яка точно відповідає еквівалентному вмісту речовини, що визначається, то по кількості електрики, витраченої на генерацію титранту, можна розраховувати вміст речовини, що аналізується.

Кулонометричне титрування характеризується великою точністю (0,1-0,5%) і чутливістю ( $10^{-7}\%$ ) при концентрації розчинів до  $10^{-6}$  моль/л. Метод не потребує попереднього приготування стандартних (титрованих) розчинів, градуйованих графіків, дозволяє використовувати нестійкі розчини, може бути легко автоматизованим [46].

#### 4.4. Полярографічний метод аналізу

В основі цього методу лежить отримання і вивчення вольт-амперних кривих (полярограф). Вольт-амперні криві отримують при електровідновленні або електроокисненні речовини, що аналізують, на поверхні електрода. Між концентрацією речовини, що аналізується, в розчині і граничним дифузійним струмом на ртутному електроді є пропорційна залежність, яка виражається рівнянням Ільковича

$$I = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C, (1.36)$$

де, I- граничний дифузійний струм, мкА;

n - кількість електронів, що приймає участь в електродному процесі;

m - маса ртуті, що витікає з капіляра за 1с, мг;

$\tau$  - час витікання краплі ртуті, с;

C - концентрація речовини, що визначається, моль/л.

В полярографії використовують лінійну залежність граничного струму від концентрації

$$I = k \cdot C, (1.37)$$

$$\text{де, } k = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}.$$

Для кількісних розрахунків вмісту речовини в розчині, що аналізується, використовують декілька методів: розрахунок за рівнянням Ільковича, метод стандартних розчинів, метод градуйованих графіків, метод додатків.

У методі стандартних розчинів користуються формулою:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст.}} \cdot h_x}{h_{\text{ст.}}}, (1.38)$$

де,  $C_x$  і  $C_{ст.}$  - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і стандартного розчину, моль/л;

$h_x$  і  $h_{ст.}$  - відповідно висота полярографічної хвилі розчину, що аналізується, і стандартного розчину, мм.

У методі додатків розраховують вміст речовини за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{(h_{x+ст.} - h_x) \cdot V_x} \text{ або } m_x = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{h_{x+ст.} - h_x}, \quad (1.39)$$

де,  $V_{ст.}$  і  $V_x$  - відповідно об'єми стандартного розчину і розчину, що аналізується, мл;

$h_x$  і  $h_{x+ст.}$  - висота полярографічної хвилі розчину, що аналізується, і цього ж розчину з додаванням стандартного розчину, мм [36].

Метод градуйованого графіка ґрунтується на визначенні вмісту речовини за допомогою градуйованого графіка, що представляє залежність висоти полярографічної хвилі від концентрації стандартного розчину.

*Амперометричне* титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод базується на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка приймає участь в електродному процесі і обумовлює дифузійний струм.

Якщо при полярографічному аналізі необхідно, щоб електродну реакцію давав йон, що визначається, то при амперометричному титруванні це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окислювався або відновлювався один з учасників реакції, що протікає при титруванні. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин при постійній напрузі. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини в розчині, що аналізується.

Широке використання амперометричного титрування обумовлене суттєвими перевагами цього методу. Він дуже простий в апаратурному відношенні і для його виконання не потрібна спеціальна техніка. Ряд обмежень, що існують в полярографічному аналізі, наприклад, погана відтворюваність при роботі з твердими мікроелектродами, в амперометрії не важливі, оскільки метод є відносним – треба тільки слідкувати за зміною струму в ході одного

титрування. Абсолютні значення струму при титруванні другої аналогічної проби можуть бути іншими. З цих же причин не потрібне і точне калібрування гальванометра, так як значення струму можна просто визначити за поділками шкали. На відміну від потенціометричних методів в амперометрії не потрібні багаторазові відліки в ході титрування, особливо поблизу точки еквівалентності, для побудови кривої титрування. Криві амперометричного титрування мають вигляд (рис. 1.2) [35].

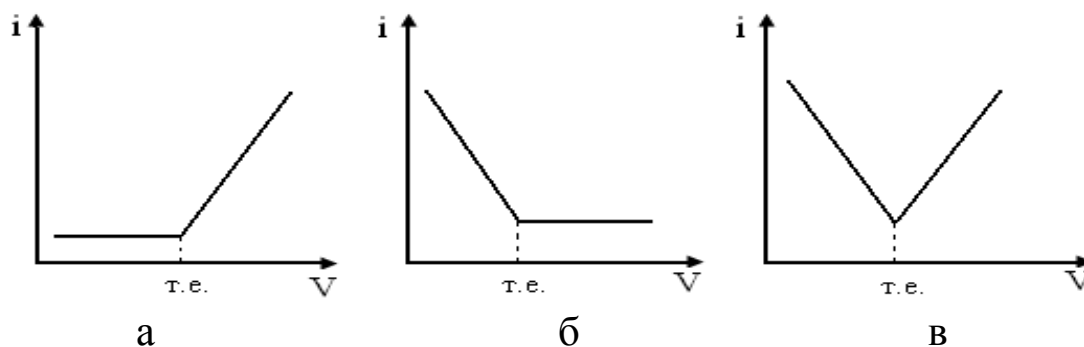


Рис. 1.2. Криві амперометричного титрування, коли електродуреакцію дає: а) титрант; б) речовина, що титрується; в) речовина, що титрується, і титрант.

Навпаки, оскільки відхилення від лінійних залежностей особливо великі саме в цій області, при титруванні в амперометрії достатньо отримати декілька точок на початку і при значному надлишку титранта. Це дозволяє побудувати дві похилі лінії на графіку, точка перетину яких відповідає точці еквівалентності. Метод характеризується дуже високою чутливістю, яка дозволяє титрувати розчини концентраціями  $10^{-3} \div 10^{-4}$  М, а в окремих випадках до  $10^{-8}$  М [26].

### Розв'язування типових задач

Задача 1. Потенціал водневого електрода, зануреного в розчин  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , виміряний відносно насиченого каломельного електрода при 298 К, дорівнює 0,528В. Визначте концентрацію йонів  $\text{H}^+$  в розчині і рН цього розчину.  $\varphi_{\text{нас. кал.}} = 0,2438$  В.

Розв'язування. Схема гальванічного елемента має вигляд



Електрорушійну силу цього елемента можна розрахувати за рівнянням

$$E = \varphi_K - \varphi_A, (1.40)$$

де  $\varphi_K$  - потенціал катода (каломельний електрод), В;

$\varphi_A$  - потенціал анода (водневий електрод), В.

Звідси потенціал водневого електрода дорівнює

$$\varphi_A = \varphi_K - E = 0,2438 - 0,528 = -0,2842 \text{ В}, (1.41)$$

Концентрацію йонів  $\text{H}^+$  у розчині можна визначити, виходячи з рівняння Нернста

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + 0,0591 \lg[\text{H}^+], (1.42)$$

Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю.

Тоді,

$$\lg[\text{H}^+] = \frac{\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059} = -\frac{0,2842}{0,059} = -4,82,$$

$$\text{а } [\text{H}^+] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Оскільки  $-\lg[\text{H}^+] = 4,82$ , то  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4,82$  [30].

Задача 2. Побудувати три види кривих потенціометричного титрування і визначити концентрацію  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (г/л), якщо при титруванні 10мл цієї кислоти 0,1М розчином КОН отримані наступні результати:

$V_{\text{КОН, мл}}$	10,00	13,00	14,00	14,5	14,9	15,00	15,10	15,5	16,00
pH	5,05	5,36	5,67	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58

Для побудови графіка у координатах  $\Delta\text{pH} - V$  и  $\Delta^2\text{pH} - V$  необхідно розрахувати різницю  $\text{pH}_2 - \text{pH}_1$

$\Delta pH$	0,31	0,31	0,52	0,73	1,9	1,77	0,7	0,29
$\Delta^2 pH$		0,21	0,21	0,42	1,17	-0,13	-1,07	-0,41

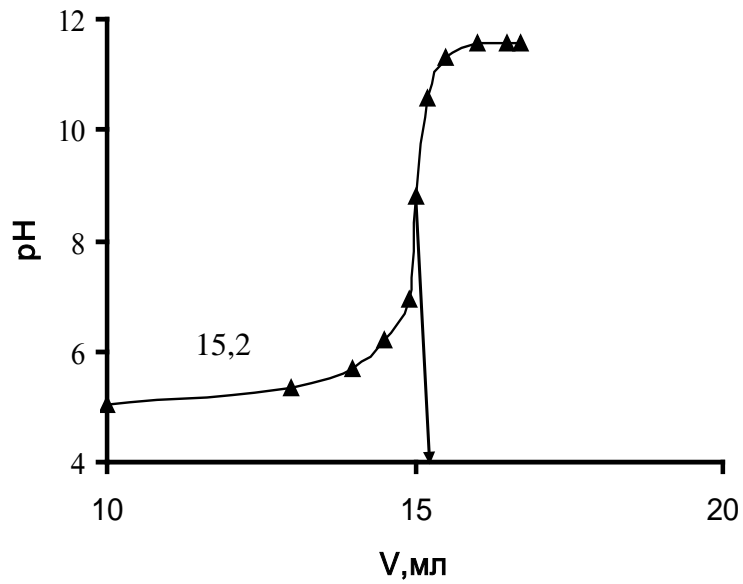


Рис. 1.3. Залежність рН розчину від об'єму титранту

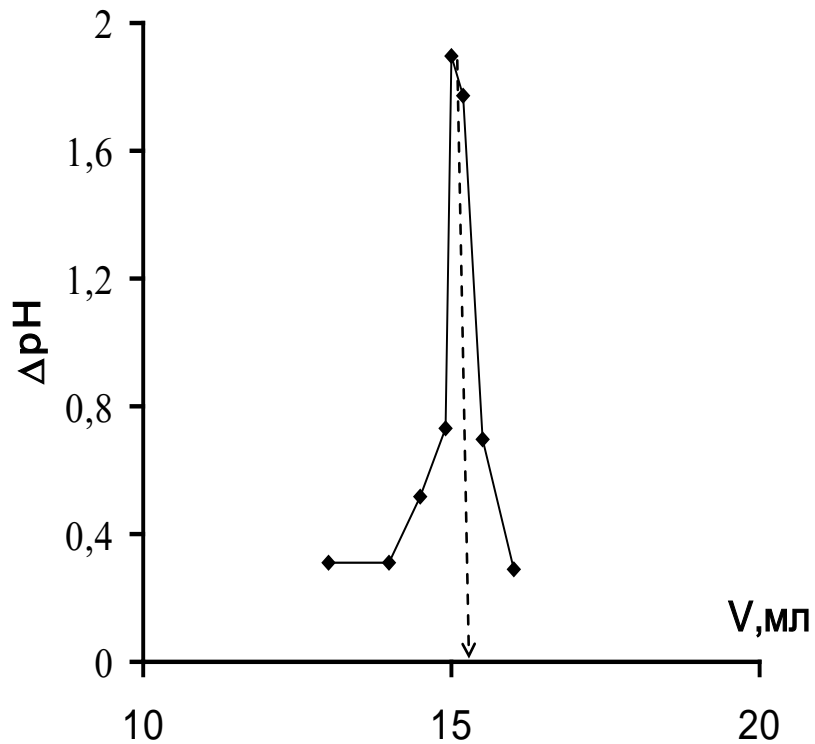


Рис. 1.4. Залежність  $\Delta pH - V$  для визначення об'єму титранту у кінцевій точці титрування

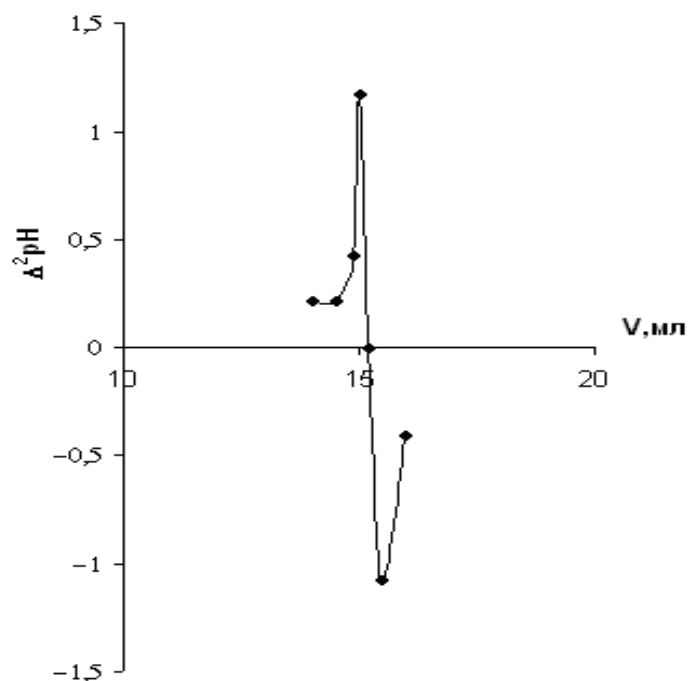


Рис. 1.5. Залежність  $\Delta^2\text{pH} - V$  для визначення об'єму титранту в кінцевій точці титрування

Із побудованих графіків видно, що найбільш точні результати визначення об'єму титранту, що пішов на титрування, дають залежності  $\Delta\text{pH} - V$  и  $\Delta^2\text{pH} - V$ . Визначивши  $V_T = 15,2\text{мл}$ , розрахуємо концентрацію кислоти, виходячи із закону еквівалентів

$$C_K \cdot V_K = C_L \cdot V_L, (1,43)$$

$$C_K = \frac{C_L \cdot V_L}{V_K} = \frac{0,1 \cdot 15,2}{10} = 0,152\text{М.}$$

Масу кислоти визначаємо за формулою:

$$m_K = C_K \cdot M_K, (1,44)$$

де,  $M_K$  - молярна маса оцтової кислоти,  $60 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ .

$$m_K = 60 \cdot 0,152 = 9,120 \frac{\text{г}}{\text{л}} [7].$$

Задача 3. Через розчин Кобальт хлориду проходив струм силою 2,5А впродовж 40 хвилин. Вкажіть, які речовини будуть виділяться на катоді та аноді в процесі електролізу. Скільки грамів твердої

речовини і мілілітрів газу виділиться на катоді та аноді за нормальних умов?

Розв'язування. Оскільки електролізу піддається електроліт, що дисоціює за схемою:  $\text{CoCl}_2 = \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ , то на катоді відновлюються йони  $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$ , а на аноді окислюються йони  $\text{Cl}^-$ :  $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\bar{e}$ .

Отже, на катоді виділяється металевий Кобальт, а на аноді – газоподібний Хлор.

Розрахунки кількості речовин, що виділились на електродах, виконаємо за допомогою закону Фарадея

$$m_{\text{Co}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{Co}}}{n \cdot F} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 59}{2 \cdot 96500} = 1,834 \text{ г},$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 71}{2 \cdot 96500} = 2,21 \text{ г}.$$

Оскільки 71 г  $\text{Cl}_2$  займає об'єм 22,4 л за нормальних умов, то 2,21 г  $\text{Cl}_2$  займе об'єм X л.

$$X = \frac{2,21 \cdot 22,4}{71} = 0,697 \text{ л} = 697 \text{ мл} [6].$$

Задача 4. Наважку сплаву масою 0,5000 г розчинили в 100 мл кислоти. 20 мл цього розчину після відповідної обробки розбавили до 50 мл і зняли полярограму, висота хвилі якої складала 30 мм. Потім у цей же розчин додали 1 мл стандартного розчину, що має концентрацію йонів  $\text{Cd}^{2+}$  10 мг/мл. Висота полярографічної хвилі при цьому складала 55 мм. Визначте масову частку Кадмію в сплаві.

Розв'язування. Масу Кадмію розрахуємо за рівнянням

$$m_{\text{Cd}} = \frac{C_{\text{ст.}} \cdot V_{\text{ст.}} \cdot h_x}{h_{x+\text{ст.}} - h_x} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 30}{55 - 30} = 15 \text{ мг} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Масова частка Кадмію становитиме

$$w_{\text{Cd}}, \% = \frac{m_{\text{Cd}} \cdot V_{\text{к.}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 100}{0,5 \cdot 20} = 15 \text{ \%}.$$

Задача 5. За результатами полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Галію, побудуйте полярограму та визначте потенціал півхвилі за допомогою полярограми та розрахунково – графічним методом по залежності  $\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi)$ .

$-\varphi, \text{В}$	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
$I, \text{мкА}$	20	20	50	80	120	170	190	210	220	220

Розв'язування. За експериментальними даними побудуємо полярографічну хвилю.

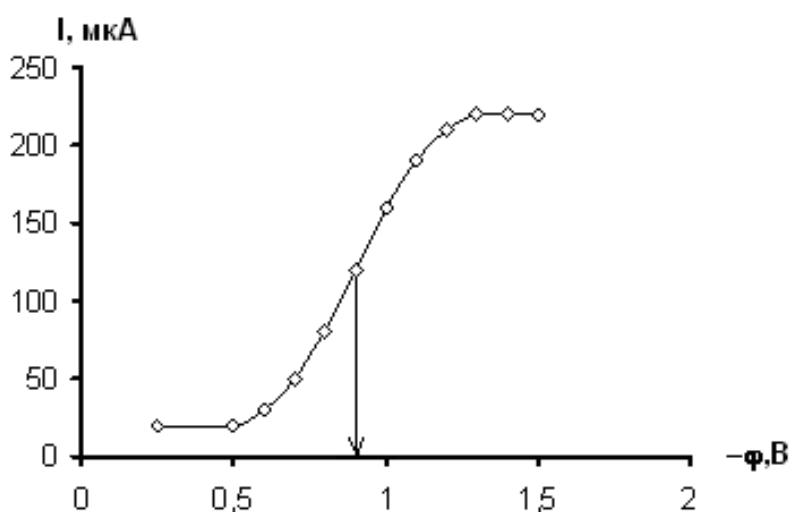


Рис. 1.6. Залежність сили дифузійного струму від потенціалу розчину

Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він дорівнює  $\varphi_{1/2} = -0,9 \text{В}$ .

Розрахуємо величину  $\lg \frac{I}{I_{np} - I}$

$\lg \frac{I}{I_{np} - I}$	-1	-1	-0,53	-0,24	0,08	0,53	0,8
----------------------------	----	----	-------	-------	------	------	-----

Для визначення потенціалу на півхвилі розрахунково – графічним методом будемо графік залежності  $\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi)$ .

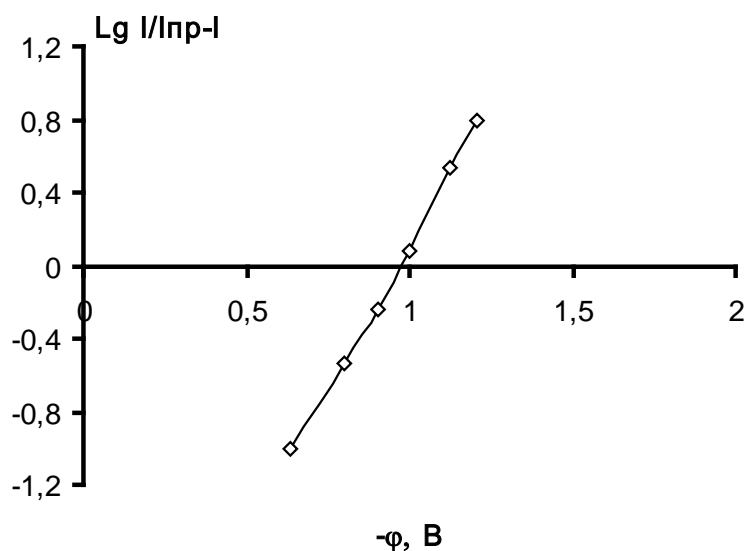


Рис. 1.7. Залежність  $\lg \frac{I}{I_{np} - I}$  від потенціалу

Як видно з побудованих графіків, по залежності  $I = f(\varphi)$  точне визначення  $\varphi_{1/2}$  ускладнено, проте на залежності  $\lg \frac{I}{I_{np} - I} = f(\varphi)$  - перетин графіку з віссю абсцис дає точне значення  $\varphi_{1/2} = -0,9В$  [13].

Задача 6. Наважку іридій-паладієвого сплаву масою 0,1000г розчинили і після відповідної обробки розбавили до 100мл. Потім 5мл цього розчину відтитрували при  $\varphi = 1В$  0,01н розчином тіооксину. Отримали наступні дані

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
I, мкА	5	18	38	52	55	55	55	65	80	100

Визначте масову частку Іридію та Паладію в сплаві, враховуючи, що спочатку з реактивом взаємодіє Іридій, а потім Паладій.

Розв'язування. За отриманими даними побудуємо графік залежності  $I = f(V)$ , рис. 1.8.

За допомогою графіка визначимо об'єм розчину ( $V_1$ ), який було витрачено на титрування Іридію, і об'єм розчину ( $V_2$ ), який було витрачено на титрування загальної кількості Іридію та Паладію. Різниця  $V_2 - V_1$  - це об'єм тіооксину, витрачений на титрування Паладію.

$$V_2 - V_1 = 0,7 - 0,23 = 0,47 \text{ мл.}$$

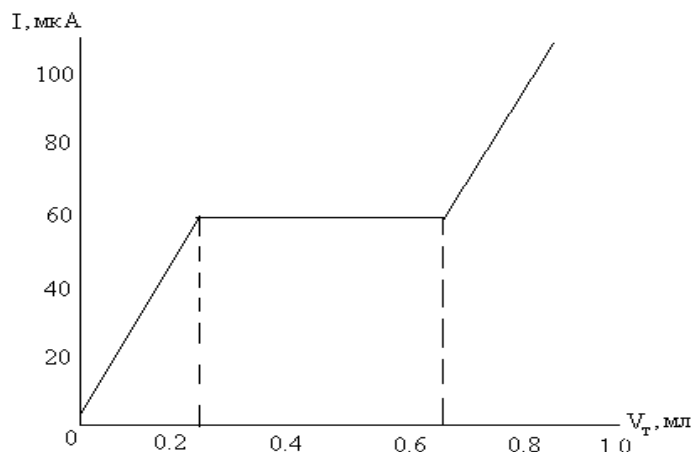


Рис. 1.8. Залежність сили струму від об'єму титранту

Масові частки Іридію та Паладію розрахуємо за рівняннями

$$w_{\text{Ir}}, \% = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e, \text{Ir}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,23 \cdot 192 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 8,8 \%,$$

$$w_{\text{Pd}}, \% = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e, \text{Pd}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,47 \cdot 106 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 9,96 \% [30].$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Розрахуйте потенціал мідного електрода, зануреного в 0,001М розчин  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,336\text{В}$ . Відповідь: 0,247В.

2. Обчисліть потенціал точки еквівалентності в реакції потенціометричного титрування  $\text{Fe}^{2+} + \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ .  $\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\circ} = 0,9994\text{В}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77\text{В}$ . Відповідь: 0,885В.

3. Наважку сплаву кольорового металу масою 2,5000г розчинили і об'єм розчину довели до 50мл. Розрахуйте масову частку Плюмбуму в сплаві, якщо висота хвилі на його полярограмі дорівнює 6мм, а на полярограмі стандартного розчину, який вміщує  $10^{-6}\text{г/мл}$  Плюмбуму, складає 8мм. Відповідь: 0,0015%.

4. Обчисліть час, необхідний для повного виділення Кадмію при електролізі 20 мл 0,2 н розчину  $\text{CdSO}_4$  при силі струму 0,1А, якщо вихід Кадмію за струмом складає 93%.  $M_{\text{Cd}} = 112,4\text{г/моль}$ . Відповідь: 41398 сек.

5. При титруванні 5мл розчину NaCl 0,15н розчином AgNO<sub>3</sub> були отримані наступні результати

V, мл	15	17	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5	22
φ, В	0,328	0,342	0,370	0,388	0,428	0,517	0,606	0,646	0,655

Визначте концентрацію NaCl в розчині. Відповідь: 0,6 моль-екв/л [37].

6. Електрорушійна сила гальванічного елемента Co/Co<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, AgCl/Ag при 25°C дорівнює 0,524В. φ<sub>Cl<sup>-</sup>, AgCl/Ag</sub> = 0,22В, φ<sup>o</sup><sub>Co<sup>2+</sup>/Co</sub> = -0,28В. Розрахуйте концентрацію йонів Co<sup>2+</sup> у розчині. Відповідь: 2,9·10<sup>-8</sup> моль/л.

7. Електрорушійна сила гальванічної системи, що складається з насиченого каломельного (електрод порівняння) і срібного (індикаторний) електродів при 25°C дорівнює 0,491В. Визначте концентрацію йонів Ag<sup>+</sup> у розчині. φ<sub>нас. кал.</sub> = 0,2438В; φ<sup>o</sup><sub>Ag<sup>+</sup>/Ag</sub> = 0,799В. Відповідь: 4,58·10<sup>-10</sup> моль/л.

8. Визначте потенціал срібного електрода в розчині, насиченому відносно AgBr з концентрацією йонів Br<sup>-</sup>, що дорівнює 1моль/л. ДР<sub>AgBr</sub> = 5,3·10<sup>-13</sup>; φ<sup>o</sup><sub>Ag<sup>+</sup>/Ag</sub> = 0,799В. Відповідь: 0,243В.

9. Розрахуйте потенціал платиного електрода в розчині 1М кислоти, що вміщує 0,2М Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> і 0,1М Cr<sup>3+</sup> відносно стандартного водневого електрода і насиченого каломельного електрода. φ<sub>нас. кал.</sub> = 0,2438В; φ<sup>o</sup><sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/2Cr<sup>3+</sup></sub> = 1,33В. Відповідь: 1,0992В.

10. В розчин занурені два електроди: індикаторний – срібний і електрод порівняння – нормальний водневий. Обчисліть електрорушійну силу гальванічного елемента, якщо концентрація йонів Ag<sup>+</sup> в розчині дорівнює 0,1 моль/л. φ<sup>o</sup><sub>Ag<sup>+</sup>/Ag</sub> = 0,799В. Відповідь: 0,74В.

11. Через розчин Нікол хлориду проходить струм силою 3,5А протягом 40 хвилин. Обчисліть, скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на електродах за нормальних умов? Вкажіть, які речовини виділятимуться на катоді та аноді? Напишіть електродні реакції. Відповідь: Ni – 2,57г; Cl<sub>2</sub> – 975мл [42].

12. При електролізі розчину AgNO<sub>3</sub> струмом силою 1,5А маса катода збільшилась на 4г. Визначте час перебігу електродної реакції при електролізі. Відповідь: 2383сек.

13. При проходженні через розчин струму силою 1,5А протягом 30 хвилин на катоді виділилось 1,071г металу. Обчисліть атомну масу металу та визначте сам елемент. Відповідь: 115г/атом, Індій.

14. Наважку цинкової руди масою 1,4000г перевели в розчин і повністю виділили з нього Цинк на катоді за 15 хвилин. Сила струму 1,0А. Розрахуйте масу Цинку та його масову частку у вигляді ZnO в руді. Відповідь: Zn - 0,303г; ZnO - 17,37%.

15. Наважку срібного сплаву масою 2,1550г розчинили і після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100мл. При потенціометричному титруванні 25мл цього розчину 0,105М розчином NaCl отримали наступні результати:

$V_{\text{NaCl}}$ , мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$\varphi$ , мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Побудуйте криву титрування, знайдіть об'єм Натрій хлориду, витрачений на титрування, обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві. Відповідь: 20мл; 49,1%.

16. Наважку бронзи масою 0,7500г розчинили, об'єм розчину довели до 200 мл. Потім провели потенціометричне титрування 20мл розчину, який аналізується, розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  з титром за Купрумом, що дорівнює 0,01664 г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві, якщо при потенціометричному титруванні отримали наступні дані:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл	1,5	1,9	2,0	2,05	2,08	2,1	2,12	2,20
$\varphi$ , мВ	475	445	424	405	382	305	186	162

Відповідь: 46,13%.

17. Наважку сталі масою 1,0150г розчинили, після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 20мл розчину, який аналізується, відтитрували 0,0985н розчином солі Мора і отримали наступні дані:

$V_{\text{FeSO}_4}$ , мл	3,0	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	10,5
$\varphi$ , мВ	930	920	700	520	500	480	460	440	420	360	300

Побудуйте криву потенціометричного титрування та розрахуйте масову частку Мангану і Ванадію в сталі, знаючи, що перший стрибок потенціалу на кривій титрування відповідає точці кінця

титрування Мангану, а другий – сумі Мангану і Ванадію. Відповідь: 4,9%; 26,23% [37].

18. Наважку манганової руди масою 1,0000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 25мл розчину, який аналізували, відтитрували розчином солі Мора з титром за Манганом, що дорівнює 0,0002564г/мл і отримали наступні дані:

$V_{\text{FeSO}_4}$ , мл	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0
$\varphi$ , мВ	950	940	930	920	700	520	500	480	470

Розрахуйте масову частку Мангану в руді. Відповідь: 1,08%.

19. При проведенні полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони  $\text{Cd}^{2+}$ , на фоні амонійно-аміачного розчину з використанням ртутного капаючого електроду отримані наступні дані:

$-\varphi$ , В	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
h, мм	2	2	3	3,5	4,5	25	45	46	47

Визначте потенціал півхвилі Кадмію графічним методом. Відповідь: -0,6В.

20. При зніманні полярограми розчину Галію на фоні Трилону Б отримані результати:

$\varphi$ , В	0,5	0,65	0,675	0,70	0,725	0,750	0,775	0,800	0,900
I, мкА	0	1,1	3,6	6,9	15,0	26,8	35,8	41,0	45,0

Визначте потенціал півхвилі графічним методом, враховуючи, що граничний дифузійний струм дорівнює 45мкА. Відповідь: -0,9В.

21. Розрахуйте концентрацію йонів  $\text{Zn}^{2+}$  в розчині полярографічним методом, якщо  $m=2\text{мг/с}$ ;  $D=0,42 \cdot 10^{-5}\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\tau=4,4\text{с}$ ;  $I=10\text{мкА}$ . Відповідь: 4,61моль/л [41].

22. При визначенні домішки Плюмбуму в металевому Алюмінії наважку сплаву масою 2,5000г розчинили, перенесли в мірну колбу на 50мл і довели об'єм водою до позначки. Висота полярографічної хвилі цього розчину дорівнює 10,0мм. При полярографуванні стандартних розчинів Плюмбуму отримані наступні результати:

$C_{Pb} \cdot 10^3, \text{Г/МЛ}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h, мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Визначте масову частку Плюмбуму в металі. Відповідь: 2,2%.

23. Наважку сталі масою 0,1000г, що вміщує Купрум, розчинили і довели об'єм розчину до 25мл. Аліквоту цього розчину в 5мл розбавили фоном до 25мл, зняли полярограму і отримали висоту хвилі 37,5мм. Розрахуйте масову частку Купруму в сталі, якщо при полярографуванні 5мл стандартного розчину Купруму з титром 0,000064г/мл, після розведення фоном до 25мл отримали полярограму з висотою хвилі, що дорівнює 30,0 мм. Відповідь: 17%.

24. Для визначення вмісту Плюмбуму в цинковій руді наважку руди масою 1,000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 200 мл. Зняли полярограму 20мл цього розчину, отримавши висоту полярографічної хвилі 25мм. Потім у розчин додали 5мл 0,008М розчину Плюмбуму і отримали хвилю висотою у 35мм. Визначте масову частку Плюмбуму в руді. Відповідь: 20,7% [42].

25. Розрахуйте концентрацію йонів  $Zn^{2+}$  (г/мл) в розчині, що аналізується, якщо при амперометричному титруванні 1мл цього розчину розчином  $K_4[Fe(CN)_6]$  з титром за Цинком 0,00244г/мл отримані наступні дані:

$V_{K_4[Fe(CN)_6]}, \text{МЛ}$	0,0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	30	29	31	32	32	60	137	220	300

Відповідь: 0,00342г/мл.

26. Визначте концентрацію йонів  $Fe^{3+}$  і  $Cu^{2+}$  (г/мл) в розчині, який аналізується, якщо при амперометричному титруванні 2мл цього розчину 0,015 М розчином меркаптохіноліту отримані наступні дані

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
I, мкА	15	20	25	30	35	40	50	50	50	55	65	85	100

При виконанні аналізу спочатку електрохімічну реакцію з реактивом дають йони  $Fe^{3+}$  (1:1), а потім меркаптохіноліт взаємодіє з йонами  $Cu^{2+}$  (1:2). Відповідь: 0,00225г/мл; 0,00014г/мл.

27. Наважку залізної руди 0,1г розчинили і після відповідної обробки відтитрували 0,1н розчином  $K_2Cr_2O_7$ . Обчисліть масову частку Феруму в руді за результатами амперометричного титрування:

$V_{K_2Cr_2O_7}$ , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
I, мкА	100	80	60	40	20	10	10	10

Відповідь: 50,4%.

28. Визначте масову частку Плюмбуму в руді, якщо після розчинення наважки руди масою 1,0000г об'єм розчину довели до 100мл. Після цього 10 мл розчину відтитрували 0,05н розчином Натрій сульфату і отримали наступні дані

$V_{Na_2SO_4}$ , мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	215	163	113	60	40	39	38

Відповідь: 17,6% [7].

29. При електролізі розчину, який отримали при розчиненні наважки сплаву масою 1,5000г, струмом силою 0,2А протягом 60 хвилин на катоді виділився Купрум, а на аноді – плюмбум (IV) оксиду. Визначте масову частку Купруму і Плюмбуму в сплаві. Відповідь: Cu - 15,67%; Pb - 51,48%.

30. При електролізі розчину Кадмій хлориду на аноді виділилось 600мл газу за нормальних умов. Визначте масу Кадмію, що виділилась на катоді. Відповідь: 3г [6].

## 5. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В аналітичному контролі продукції чорної металургії найбільш широко використовують оптичні методи, які базуються на вивченні взаємодії електромагнітних випромінювань з речовиною, що аналізується.

У залежності від природи взаємодії електромагнітних випромінювань з речовинами, що аналізують, розрізняють:

1. Абсорбційний спектральний аналіз, що ґрунтується на вивченні поглинання речовиною, що аналізують, електромагнітних випромінювань від стороннього джерела. До нього відносяться

молекулярний спектральний аналіз (фотометрія) і атомно-абсорбційний спектральний аналіз.

2. Емісійний спектральний аналіз, в основі якого лежить вивчення електромагнітних випромінювань, що випромінюються речовиною яку аналізують, під дією високих температур або рентгенівських променів. До цієї групи методів відносяться атомно-емісійний спектральний аналіз і рентгеноспектральний аналіз. Для цих методів характерні універсальність, висока чутливість, точність і швидкість. Усі методи дозволяють автоматизувати аналіз і являються експресними [2].

### 5.1. Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу ґрунтується на вибірковому поглинанні молекулами речовини, що аналізується, електромагнітних випромінювань різних областей спектра.

Метод складається з двох етапів:

1. Проведення хімічної реакції, яка переводить компонент, що аналізують, у забарвлену сполуку. Необхідно, щоб забарвлена сполука була міцною і мала постійний склад, а колір її був інтенсивним. Реакції повинні бути чутливими і вибірковими.

2. Вимірювання поглинання світла забарвленим розчином за допомогою приладів або візуально. Залежність між інтенсивністю забарвлення розчину і вмістом забарвленої сполуки у цьому розчині виражається законом Бугера – Ламберта – Бера

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (1.45)$$

де,  $A$  - оптична густина забарвленого розчину;

$l$  - товщина поглинаючого шару забарвленого розчину, см;

$I_0$  і  $I$  - відповідно інтенсивність світлового потоку, що падає на забарвлений розчин та що пройшов крізь нього;

$C$  - молярна концентрація розчину, моль/л;

$\varepsilon$  - молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см.

Як видно з рівняння (1.45), молярний коефіцієнт поглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині поглинаючого шару 1см. Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації розчину, товщини поглинаючого шару і

інтенсивності освітлення. Чим більше значення має молярний коефіцієнт поглинання, тим чутливішою є реакція [5].

Вміст речовини у розчині за результатами фотометричного аналізу можна розрахувати різними методами.

Використовуючи метод стандартів, концентрацію розчину, що аналізується, розраховують за формулою

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{ст.}}, \quad (1.46)$$

де,  $C_x$  і  $C_{ст.}$  - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і стандартного розчину, моль/л;

$A_x$  і  $A_{ст.}$  - відповідно оптична густина розчину, що аналізується, і стандартного розчину [21].

Метод простий, швидкий, але менш точний.

За методом додатку готують два розчини, один – з аліквоти речовини, що визначається, другий – з аліквоти речовини, що визначається, та з додатком стандартного розчину відомої концентрації. Обидва розчини фотометрують за однакових умов. Концентрацію розчину, що аналізується, знаходять за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{x+ст.} - A_x}, \quad (1.47)$$

де,  $C_x$  і  $C_{ст.}$  - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і розчину з додатком стандартного розчину, моль/л;

$A_x$  і  $A_{x+ст.}$  - відповідно оптична густина розчину, що аналізується, і розчину з додатком стандартного розчину.

У відповідності до закону Бугера-Ламберта-Бера графік у координатах оптична густина – концентрація має бути лінійним і проходити через початок координат. Градуирований графік зазвичай будують мінімум за трьома стандартними розчинами різної концентрації. Спочатку готують забарвлені розчини, потім їх фотометрують і будують графік  $A = f(C)$ . Далі вимірюють оптичну густина розчину, що аналізується, і за допомогою градуированого графіка визначають концентрацію цього розчину (рис. 1.9).

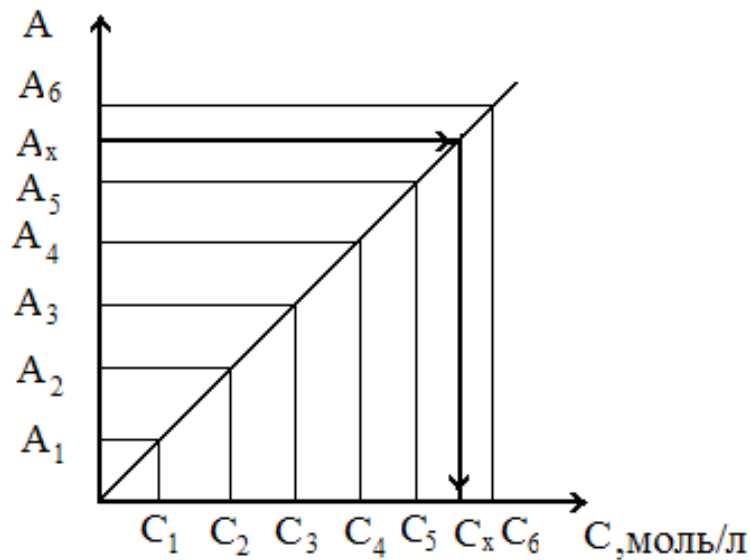


Рис. 1.9. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

Метод універсальний і точний, але потребує більшого часу на виконання [29].

## 5.2. Атомно-абсорбційний метод аналізу

Атомно-абсорбційний аналіз заснований на здатності вільних атомів елемента, що визначається, селективно поглинати резонансні випромінювання визначеної для кожного елемента довжини хвилі. Речовину, що аналізують, переводять у розчин звичайним способом. Потім розчин вдувають у вигляді аерозолі в полум'я пальника, в якому відбувається термічна дисоціація молекул. Більшість атомів при цьому знаходиться у нормальному стані. Вони здатні поглинати власне випромінювання, що проходить через полум'я пальника від зовнішнього стандартного джерела випромінювання, наприклад, від лампи з порожнистим катодом, який виробляють з металу, що визначається [29].

Закономірності поглинання світла атомами речовини в полум'я аналогічні закономірностям світопоглинання в фотометрії.

Концентрацію речовин визначають за допомогою градуированого графіка або стандартних зразків. Атомно-абсорбційний метод характеризується великою чутливістю, яка досягає  $10^{-5}$  -  $10^{-7}\%$  для більшості елементів у водних розчинах. Відносна похибка складає 1-

4%. Метод характеризується швидкістю і простотою виконання, малою витратою розчину, що аналізується [34].

### 5.3. Атомно-емісійний спектральний аналіз

Атомно-емісійний спектральний метод аналізу базується на вивченні атомних спектрів випромінювання.

Атоми і іони всіх елементів можуть знаходитись у нормальному і збудженому стані. У нормальному стані атоми володіють мінімальною енергією і не випромінюють її. Під впливом зовнішніх чинників (температури) відбувається перехід електронів на більш високий енергетичний рівень. Джерелом збудження може бути полум'я, дуга або іскра. У збудженому стані електрони знаходяться близько  $10^{-8}$  с і повертаються на нижчий рівень, випромінюючи квант енергії

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (1.48)$$

де,  $E_2$  і  $E_1$  – відповідно енергія верхнього і нижнього рівнів, eВ;

$\nu$  – частота випромінювання, Гц;

$h$  – стала Планка ( $6,624 \cdot 10^{-34}$  Дж·с або  $4,1354 \cdot 10^{-15}$  eВ·с);

$\lambda$  – довжина хвилі випромінювання, нм;

$c$  – швидкість світла ( $3 \cdot 10^{10}$  см/с).

Енергія, що випромінюється, має різну частоту і довжину хвилі

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}, \quad (1.49)$$

Частота світлових коливань у герцах виражається дуже великим числом. Через це використовують величину, яку називають хвильовим числом ( $w$ )

$$w = \frac{1}{\lambda} (\text{см}^{-1}; \text{м}^{-1}), \quad (1.50)$$

Довжина хвилі випромінювання є важливою характеристикою спектра. При визначенні довжини хвилі невідомої спектральної лінії ( $\lambda_x$ ) у спектрі порівняння вибирають дві різкі лінії з довжиною хвилі  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$  так, щоб лінія, що аналізується, знаходилась між ними.

Відстань між лініями вимірюють в міліметрах. Довжину хвилі невідомої лінії визначають за рівнянням

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d}, \quad (1.51)$$

де,  $d$  – відстань між  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$ , мм;  
 $d_x$  – відстань між  $\lambda_1$  і  $\lambda_x$ , мм [31].

За допомогою атомно-емісійного спектрального аналізу можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Якісний спектральний аналіз базується на специфічності спектрів випромінювання елементів. Наявність у спектрі речовини, що аналізується, характерних “останніх” ліній того чи іншого елемента є ознакою присутності цього елемента в зразку.

В основі кількісного спектрального аналізу лежить залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента в зразку.

$$I = a \cdot c^b, \quad (1.52)$$

де,  $I$  – інтенсивність спектральної лінії;  
 $c$  – концентрація елемента в зразку;  
 $a$  – стала, що об’єднує властивості лінії, залежить від швидкості випаровування і дифузії елемента;  
 $b$  – стала, яка характеризує чутливість визначення елемента.

При фотографічній реєстрації спектра речовини, яка аналізується, почорніння на фотопластинці, що визивається спектральною лінією, виражається рівнянням

$$S = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (1.53)$$

де,  $S$  – щільність почорніння пластинки;  
 $I_0$  – інтенсивність світла, що пройшло крізь прозору частину пластинки;  
 $I$  – інтенсивність світла, яке пройшло крізь спектральну лінію [31].

Для визначення вмісту елемента в пробі, що аналізується, найчастіше використовують метод трьох еталонів для побудови градуйованого графіка. Цей метод заснований на тому, що на одній і тій ж фотопластинці фотографують спектри трьох еталонів з відомим

вмістом елементів, які визначаються, і спектри зразків, що аналізуються. Потім вимірюють почорніння вибраних ліній, будують градуирований графік в координатах  $\Delta S - \lg C$ , де  $\Delta S$  - різниця в почорнінні спектральних ліній елемента, що визначається, та лінії порівняння [26].

#### 5.4. Рентгеноспектральний метод аналізу

Метод заснований на вивченні спектрів поглинання і спектрів випромінювання, що лежать в рентгенівській області електромагнітних випромінювань. Енергія рентгенівського випромінювання коливається від 1000 до 100000eВ. Кожне випромінювання рентгенівського кванта певної довжини хвилі відповідає переходу електрона у внутрішніх енергетичних рівнях. Атоми елементів випромінюють рентгенівські кванти певної довжини хвилі, набір яких складає характеристичний рентгенівський спектр. Рентгенівський спектр – одноманітний і значно простіший за оптичний, по ньому можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Основне рівняння якісного рентгеноспектрального аналізу – це рівняння Вульфа-Брегга

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta, (1.54)$$

де,  $\theta$  – кут між падаючим променем і площиною кристала;

$n$  – порядок спектра;

$d$  – міжатомна відстань у кристалі.

Кількісний вміст елемента визначають по інтенсивності ліній рентгенівського спектра

$$I = a \cdot C, (1.55)$$

де,  $a$  – константа;

$C$  – концентрація елемента, що визначається [6].

Чутливість рентгеноспектрального аналізу значно нижча за атомно-емісійний спектральний аналіз. Вона залежить від атомного номера елемента і складає  $10^{-2} - 10^{-3} \%$ . Відносна похибка 0,5 – 2 %.

Область концентрацій, що визначаються, коливається від 0,01 до 100%.

Існують три методи рентгеноспектрального аналізу: 1) за первинними спектрами випромінювання; 2) за вторинними спектрами випромінювання (флуоресцентний аналіз); 3) за спектрами поглинання, які використовують відносно рідко.

Поява квантометрів, включаючи вакуумні і рентгенівські, привела до повної зміни організації аналітичного контролю на підприємствах чорної металургії. Дуже сильно зросла частка спектральних методів контролю у порівнянні з традиційними хімічними. Зараз загальна частка спектрального аналізу в лабораторіях металургійних заводів складає більше 50%.

Емісійний спектральний аналіз має дуже суттєві переваги, які зараз визначають його положення серед методів, що найчастіше використовують в аналітичній практиці [11].

Одна з головних переваг – це велика кількість елементів, визначення яких в даному випадку не залежить від агрегатного стану проби, що аналізується. Цей метод дозволяє одночасно визначати багато елементів в одній і тій самій пробі без попереднього їх розділення. Широкий є діапазон концентрацій, при яких працює цей метод. Особливе значення має його висока чутливість, яка робить метод придатним для визначення концентрацій  $10^{-1} \div 10^{-4}\%$  без попередньої обробки проби і до  $10^{-7} \div 10^{-8}\%$  при хіміко – спектральних методах. Завдяки великій швидкості виконання аналізу в останні роки спектральний метод все частіше використовують для визначення елементів, вміст яких в зразках, що аналізуються, складає від декількох до десятків відсотків, якщо вимоги до точності визначення не дуже великі.

Точність емісійних спектральних методів коливається в дуже широких межах і залежить від багатьох чинників. Вона суттєво залежить від агрегатного стану проби, її фізико – хімічних властивостей, ступеня однорідності, умов випаровування та збудження, способу реєстрації спектрів тощо. При визначенні дуже малих і дуже високих концентрацій похибка визначення може складати  $10 \div 30\%$ . Порівняльно висока точність аналізу досягається при визначенні концентрацій в інтервалі  $10^{-1} \div 10^{-3}\%$ . При акуратній і уважній роботі та дотримуванні всіх умов виконання аналізу точність спектрального методу може складати 2-5% [20].

Важливою особливістю спектральних методів є швидкість їх виконання, особливо при серійних аналізах. Спектральні методи дозволяють автоматизувати аналітичний контроль. В цьому відношенні особливо перспективними є квантометри, в яких спектри не фотографують, а прямо вимірюють інтенсивність певних ліній за допомогою фотоелектричних приладів. Автоматичний електронний пристрій дані про інтенсивність ліній переводить у концентрацію, причому прилад прямо друкує результати аналізу в масових відсотках. Квантометри кількісно аналізують відразу до двадцяти елементів протягом 5...8 хвилин з точністю, яка коливається в межах 2-5%. Через це, не дивлячись на високу вартість, квантометри знаходять все більш широке використання на різних металургійних і металообробних підприємствах. Особливе розповсюдження вони отримали на великих металургійних заводах, де їх використовують для аналізу напівпродуктів і готової продукції, головним чином, для контролю і регулювання процесів отримання певних типів сплавів з точно заданим вмістом різних легуючих складових [26].

Суттєвою перевагою спектральних приладів з фотореєстрацією спектра є документальність емісійного аналізу. Отримані спектрограми можуть зберігатися практично необмежений час, при необхідності їх можна використовувати знову.

Крім цього, деякі варіанти спектральних методів (наприклад, іскрові методи збудження) дозволяють не руйнувати пробу, тобто можна аналізувати готові вироби без суттєвих пошкоджень.

До недоліків спектральних методів аналізу слід віднести той факт, що вони не абсолютні, а відносні, тобто для їх використання необхідні стандартні зразки з відомою концентрацією елементів, що визначаються, котрі повинні бути як можна більш близькими за складом і структурою до проби, що аналізується [29].

### Розв'язування типових задач

Задача 1. Характерна лінія Феруму в спектрі заліза має довжину хвилі 288,08 нм. Розрахуйте частоту випромінювання, хвильове число і енергію фотона.

Розв'язування. Енергію фотона розрахуємо за рівнянням:

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{17} \cdot 4,1354 \cdot 10^{-15}}{288,08} = 4,3 \text{ eV.}$$

Частоту випромінювання визначимо за рівнянням:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{288,08} = 1,04 \cdot 10^{15} \text{ Гц.}$$

Хвильове число розрахуємо за рівнянням (5.6)

$$w = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{288,08 \cdot 10^{-7}} = 34712,58 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 2. Визначте масову частку Мангану в сталі за наступними даними спектрального аналізу

$C_{\text{Mn}}, \%$	0,59	0,74	1,43	X
$S_{\text{Mn}}$	0,896	1,02	1,349	1,105
$S_{\text{Fe}}$	0,764	0,748	0,763	0,76

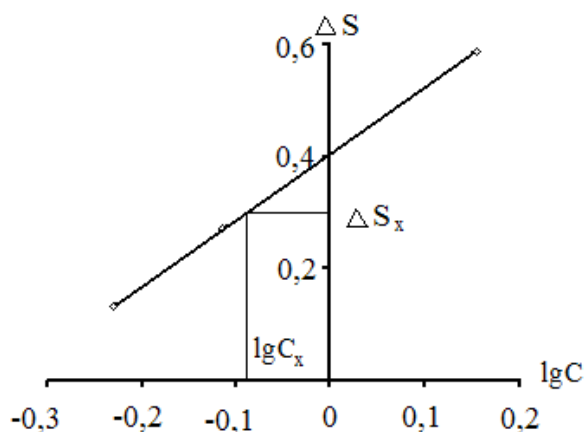


Рис.1.10. Залежність  $\Delta S = f(\lg C_{\text{Mn}})$

Розв'язування. Для побудови калібрувального графіка розрахуємо різницю почорнінь  $\Delta S = S_{\text{Mn}} - S_{\text{Fe}}$  та прологарифмуємо значення концентрації Мангану в стандартних зразках.

$\Delta S$	0,132	0,272	0,586	0,345
$\lg C_{\text{Mn}}$	-0,229	-0,131	0,155	$\lg C_x$

За отриманими даними будуюмо графік у координатах  $\Delta S - \lg C_{\text{Mn}}$ .  
За допомогою графіка визначимо значення  $\lg C_x$ .  $C_{\text{Mn}} = 0,87\% [7]$ .

Задача 3. Для якісного визначення елемента, що міститься в сплаві на основі Феруму, були вибрані лінії Феруму з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 349,53\text{нм}$  і  $\lambda_2 = 350,65\text{нм}$ . Фотометрично визначили відстань між лініями Феруму  $d = 0,53\text{мм}$  та між першою лінією Феруму ( $\lambda_1$ ) і лінією елемента, що визначається,  $d_x = 0,27\text{мм}$ . Визначте довжину хвилі елемента, що визначається.

Розв'язування. Довжину хвилі елемента, що визначається, розрахуємо за рівнянням:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d} = 349,53 + (350,65 - 349,53) \frac{0,27}{0,53} = 350,04\text{нм}.$$

Задача 4. Оптична густина розчину, що аналізується, в кюветі товщиною 5см дорівнює 0,9, а оптична густина стандартного розчину, який вміщує 6мкг/мл елемента, в кюветі 3см дорівнює 0,6. Визначте концентрацію розчину, що аналізується.

Розв'язування. Оптична густина розчину, що аналізується, та стандартного розчину визначається за рівнянням:

$$\begin{aligned} A_x &= \varepsilon \cdot l_x \cdot C_x, \\ A_{\text{ст.}} &= \varepsilon \cdot l_{\text{ст.}} \cdot C_{\text{ст.}}. \end{aligned}$$

Вирішивши систему рівнянь відносно  $C_x$ , отримаємо

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст.}} \cdot l_{\text{ст.}}}{A_{\text{ст.}} \cdot l_x} = \frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 5,4\text{мкг/мл} [13].$$

Задача 5. Наважку сталі масою 1,0000г розчинили і довели об'єм розчину до 200мл. Потім 25мл цього розчину помістили в колбу на 50мл, створили необхідні умови і визначили оптичну густина розчину, що аналізується, яка дорівнювала 0,6. Паралельно за аналогічних умов вимірювали оптичну густина стандартних розчинів з відомою концентрацією йонів церію і отримали наступні результати:

$C_{\text{Ce}}, \text{мг}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
A	0,170	0,325	0,460	0,650	0,820	0,980

Розрахуйте масову частку Церію в сталі.

Розв'язування. За отриманими даними будуюмо градуйований графік  $A = f(C)$ .

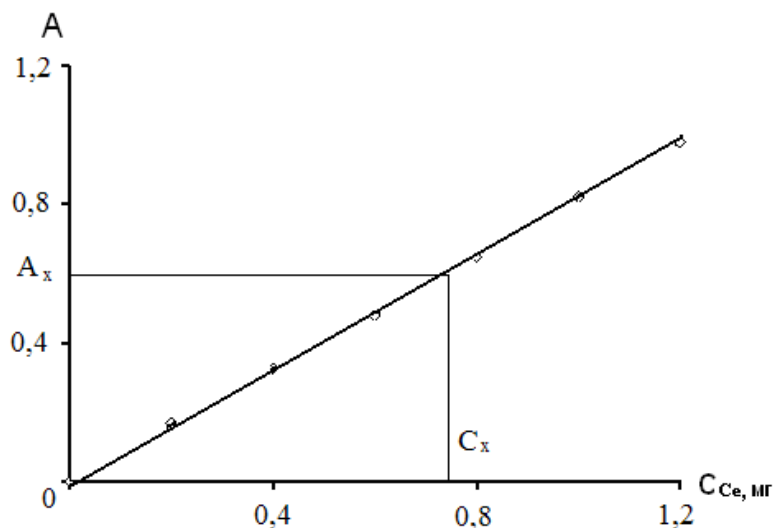


Рис. 1.11. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

За допомогою графіка, знаючи оптичну густина розчину, що аналізується, знаходимо вміст Церію в аліквоті  $m_{Ce} = 0,76 \text{ мг}$ .

Вміст Церію в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Ce, \%} = \frac{m_{Ce} \cdot V_{к.} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot 100}{15 \cdot 1,0} = 0,608 \%$$

Задача 6. Наважку сталі масою 0,9848г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 50мл відібрали по 10мл отриманого розчину. В одну з колб додали розчин, який вміщує 0,006г Хрому. Після відповідної однакової обробки обидва розчини фотометрували і отримали наступні величини оптичної густини  $A_x = 0,3$  і  $A_{x+ст.} = 0,42$ . Розрахуйте масову частку Хрому в сталі.

Розв'язування. Кількість Хрому в аліквоті розчину, що аналізується, визначимо за методом додатка:

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{x+ст.} - A_x} = \frac{0,3 \cdot 0,006}{0,42 - 0,3} = 0,015 \text{ г.}$$

Масову частку Хрому в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Cr}, \% = \frac{m_x \cdot V_k \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{0,015 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 0,9848} = 15,23 \% [37].$$

### Задачі для самостійної роботи

1. Характерна лінія Силіцію в спектрі випромінювання дорівнює 250,69нм. Визначте частоту випромінювань, хвильове число і енергію фотона.

Відповідь:  $w=39889,9\text{см}^{-1}$ .  $\nu=1,2 \cdot 10^{15}\text{Гц}$ .  $\Delta E=4,95\text{eV}$ .

2. Відстань між двома спектральними лініями Феруму з довжиною хвиль  $\lambda_1 = 307,57\text{нм}$  і  $\lambda_2 = 308,37\text{нм}$  дорівнює 10,5мм. Відстань від другої лінії Феруму до лінії елемента, що визначається, становить 2,1мм. Розрахуйте довжину хвилі цього елемента і частоту випромінювання. Відповідь: 308,21нм.

3. Енергія фотона, що випромінюється, дорівнює 10,2eV. Визначте частоту випромінювань, довжину хвилі і хвильове число.

Відповідь:  $\nu=2,5 \cdot 10^{15}\text{Гц}$ .  $\lambda=121,63\text{нм}$ .  $w=82216,55\text{см}^{-1}$ .

4. Частота випромінювань збудженого елемента становить  $3,1 \cdot 10^{15}\text{Гц}$ . Розрахуйте довжину хвилі, хвильове число і енергію фотона.

Відповідь:  $\lambda=96,77\text{нм}$ .  $w=103337,81\text{см}^{-1}$ .  $\Delta E=12,82\text{eV}$ .

5. Хвильове число випромінювання дорівнює  $84340\text{см}^{-1}$ . Визначте довжину хвилі, частоту випромінювання і енергію фотона.

Відповідь:  $\lambda=118,56\text{нм}$ .  $\nu=2,53 \cdot 10^{15}\text{Гц}$ .  $\Delta E=10,46\text{eV}$ .

6. Потенціал збудження елемента становить 8,5eV. Обчисліть довжину хвилі, частоту випромінювань і хвильове число.

Відповідь:  $\lambda=145,95\text{нм}$ .  $\nu=2,055 \cdot 10^{15}\text{Гц}$ .  $w=68516,61\text{см}^{-1}$ .

7. Визначте відстань до спектральної лінії Ніколу з довжиною хвилі 278,07 нм від лінії Феруму з  $\lambda_1 = 277,93\text{нм}$ , якщо відстань від неї до другої лінії Феруму з  $\lambda_2 = 278,1\text{нм}$  дорівнює 3,8мм. Відповідь: 3,1мм.

8. Відстань між спектральними лініями Купруму з довжиною хвиль  $\lambda_1 = 515,32\text{нм}$  і  $\lambda_2 = 518,35\text{нм}$  дорівнює 10мм. Відстань від першої лінії Купруму до лінії елемента, що визначається, становить 7,5мм. Визначте довжину хвилі елемента і енергію фотона. Відповідь: 517,59нм.

9. Відстань між спектральними лініями основного елемента з довжиною хвиль  $\lambda_1 = 250,41\text{нм}$  і  $\lambda_2 = 254,45\text{нм}$  становить 8,5мм.

Відстань від другої лінії основного елемента до лінії елемента, що визначається, дорівнює 3,5 мм. Розрахуйте довжину хвилі елемента, що визначається, та частоту випромінювань. Відповідь:  $\lambda=145,95\text{нм}$ .  $\nu=1,19\cdot 10^{15}\text{Гц}$  [7].

10. Визначте відстань спектральної лінії Купруму з довжиною хвилі 515,32 нм від лінії Феруму з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 512,27\text{нм}$ , якщо відстань від спектральної лінії Купруму до другої лінії Феруму з  $\lambda_2 = 518,08\text{нм}$  складає 4,5мм. Відповідь: 2,36мм.

11. Визначте масову частку Магнію в мідному сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{\text{Mg}}, \%$	0,22	0,45	0,98	X
$S_{\text{Mg}}$	0,732	0,833	0,958	0,755
$S_{\text{Cu}}$	0,531	0,545	0,560	0,550

Відповідь: 0,232%.

12. Розрахуйте масову частку Купруму в алюмінієвому сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{\text{Cu}}, \%$	0,25	0,80	1,20	X
$S_{\text{Cu}}$	0,25	0,54	0,61	0,48
$S_{\text{Al}}$	0,50	0,51	0,55	0,52

Відповідь: 0,609%.

13. Оптична густина розчину Германій фенілфлуоронату, який вміщує 5мкг  $Ge$  в 50мл розчину, дорівнює 0,450. При цьому була використана кювета товщиною 1см. Обчисліть величину молярного коефіцієнта поглинання. Відповідь:  $3,21\cdot 10^5$ .

14. Наважку сталі масою 0,5000г розчинили і довели об'єм розчину до 50мл. Потім 5мл цього розчину перенесли в колбу на 50мл і, створивши необхідні умови для утворення Ніколдиметилглюксимату, фотометрували забарвлений розчин в кюветі на 1см. Оптична густина розчину становила 0,350. Визначте масову частку Ніколу в сталі, якщо молярний коефіцієнт поглинання дорівнює  $4,5\cdot 10^4\text{л/моль}\cdot\text{см}$ . Відповідь: 0,016%.

15. Визначте масову частку Молібдену в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Mo}, \%$	0,80	1,23	4,17	X
$S_{Mo}$	0,562	0,574	0,590	0,570
$S_{Fe}$	0,402	0,449	0,582	0,500

Відповідь: 2,02% [7].

16. Визначте масову частку Ніколу в сталі, якщо при спектральному аналізі отримані наступні дані

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Ni}, \%$	1,86	3,8	10,23	X
$S_{Ni}$	0,082	0,108	0,122	0,105
$S_{Fe}$	0,062	0,066	0,047	0,067

Відповідь: 3,55%.

17. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	X
$S_{Cr}$	0,07	0,29	0,86	0,73
$S_{Fe}$	0,27	0,25	0,23	0,30

Відповідь: 2,92%.

18. Визначте найменшу концентрацію розчину Ауруму, якщо мінімальна оптична густина цього розчину, яка вимірювалась в кюветі товщиною 2см, повинна бути не менше 0,05, а молярний коефіцієнт поглинання дорівнює  $4,1 \cdot 10^4$  л/моль·см. Відповідь:  $0,61 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

19. Визначте об'єм розчину, який вміщує 1мкг/мл Ніколу, необхідного для отримання забарвленого розчину з оптичною густиною 0,6, якщо молярний коефіцієнт поглинання забарвленої

сполуки дорівнює  $3,7 \cdot 10^4$  л/моль·см, а товщина кювети 2см. Відповідь: 0,5мл.

20. Молярний коефіцієнт поглинання потрійного комплексу Германій – фенілфлуорон – ПАР дорівнює  $2,4 \cdot 10^5$  л/моль·см. Розрахуйте об'єм розчину, що вміщує 1мкг/мл Германію, який необхідно взяти для отримання розчину з оптичною густиною 0,65. Товщина кювети 1см, колба для розведення 50 мл. Відповідь: 0,2мл[3].

21. При визначенні Ауруму в сплаві за методом додатка наважку сплавумасою 0,2000г перевели у розчин, об'єм якого довели до 50мл. У дві мірні колби на 50мл відібрали аліквоти отриманого розчину в 1мл. В одну колбу додали стандартний розчин, що вміщує 0,0005г Ауруму, та усі необхідні реактиви. Потім об'єм цього розчину довели до 50мл. Результати вимірів:  $A_x=0,3$ ,  $A_{x+ст.}=0,45$ . Обчисліть масову частку Ауруму в сплаві. Відповідь: 25%.

22. Визначте масову частку Мангану в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5000г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 20мл розчину, що аналізується, і виконали його за таких же умов, що і стандартні розчини. Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнювала 0,520. Оптична густина стандартних розчинів становила

$C_{Mn}, \text{МГ/МЛ}$	1	2	5	8	12
A	0,080	0,180	0,420	0,660	0,980

Відповідь: 0,64%.

23. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі, якщо наважку сталі масою 0,2500г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і проводили його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні дані

$C_{Cr}, \text{МГ/МЛ}$	1	2	4	8	12
A	0,100	0,210	0,430	0,810	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,620.

Відповідь: 1,01%.

24. Визначте масову частку Ванадію в сталі, якщо наважку сталі масою 0,3000г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування

відібрали 25мл цього розчину і провели його за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні дані

$C_v$ , мг/мл	4	8	16	26
A	0,2	0,4	0,8	1,3

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,748.

Відповідь: 20%.

25. Визначте масову частку Молибдену в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5100г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 20мл цього розчину. Фотометрували розчин, що аналізується, за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні результати

$C_{Mo}$ , мг/мл	1	2	4	8
A	0,150	0,310	0,640	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,680.

Відповідь: 1,2%.

26. При визначенні Титану в сплаві за методом додатка наважку сплаву масою 0,5020г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. Аліквоту розчину в 20мл відібрали в дві мірні колби. Потім в одну з них додали стандартний розчин, що містить 0,0010г Титану, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50мл. Розчин фотометрували і отримали результати:  $A_x=0,320$ ,  $A_{x+ст.}=0,435$ . Розрахуйте масову частку Титану в сплаві.

Відповідь: 2,99%.

27. Визначте масову частку Титану в сталі, якщо наважку сталі масою 1,0000 г розчинили в 200мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і виконали його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні результати

$C_{Ti}$ , мг/мл	1	2	4	8
A	0,080	0,175	0,350	0,720

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,545.

Відповідь: 4,8%.

28. Наважку сталі масою 1,1000г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. У дві колби на 100мл відібрали аліквоти по 15мл

цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0015г Молібдену, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 100мл. Після фотометрування обох розчинів отримали результати:  $A_x=0,220$  і  $A_{x+ст.}=0,315$ . Розрахуйте масову частку Молібдену в сталі. Відповідь: 2,12%.

29. При визначенні вмісту Ауруму в сплаві за методом додатку наважку цього сплаву масою 0,1500г перевели в розчин та довели його об'єм до 100 мл. В дві мірні колби на 50мл відібрали аліквоти по 2мл отриманого розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0003г Ауруму, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50мл. При фотометруванні розчинів отримали наступні результати:  $A_x=0,246$ ,  $A_{x+ст.}=0,352$ . Визначте масову частку Ауруму в сплаві. Відповідь: 23,3%.

30. Наважку зразка масою 0,1500г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. У дві колби на 50мл відібрали аліквоти по 10мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, який вміщує 0,0010г Осмію. Після додавання необхідних розчинів довели об'єм розчину до 50мл і отримали наступні результати фотометрування:  $A_x=0,240$ ,  $A_{x+ст.}=0,365$ . Визначте масову частку Осмію в зразку. Відповідь: 12,7% [37].

## 6. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ. КЛАСИФІКАЦІЯ, СУТНІСТЬ МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

### 6.1. Кількісний аналіз: предмет, мета, завдання, питання теорії

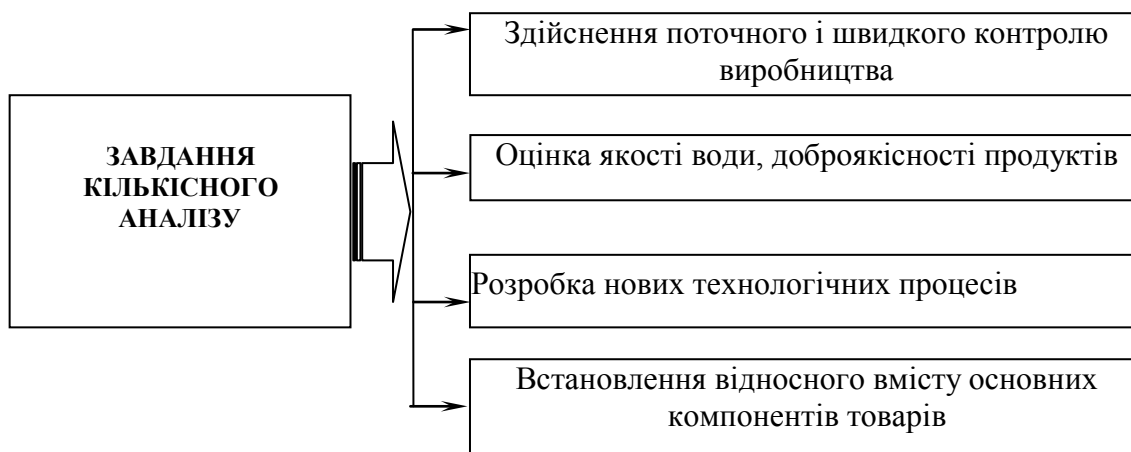
*Кількісний аналіз* – це сукупність експериментальних методів, які дозволяють у зразку матеріалу, що аналізується, визначати кількісний вміст (концентрацію) окремих складових частин або домішок. Кількісний аналіз за змістом є сукупністю хімічних і фізичних методів аналізу кількісного складу речовин або вмісту окремих компонентів у відсотках.

Метою кількісного аналізу є визначення кількісних співвідношень хімічних сполук, іонів і елементів, які входять до складу дослідних речовин.

Кількісний аналіз вирішує різні питання сучасної науки і виробництва.



З його допомогою визначаються різні питання сучасної науки і виробництва, оптимальні умови проведення різних хіміко-технологічних процесів, контролюють якість сировини, ступінь чистоти продукції, що випускається, в тому числі і лікарських засобів, встановлюють вміст компонентів у сумішах.



Також встановлюють зв'язок між хімічним складом і фізичними властивостями речовини [1].

## 6.2. Класифікація методів кількісного аналізу

Методи кількісного аналізу поділяють на три групи: хімічні, фізичні, фізико-хімічні.

1. *Хімічні методи кількісного аналізу* засновані на використанні різних типів хімічних реакцій, які кількісно протікають у розчинах, розплавах, твердих тілах або газах. Їх поділяють на:

– *гравіметричні (вагові)*, які засновані в точному вимірюванні маси компоненту, що аналізується, в досліджуваному розчині. Гравіметричний метод аналізу поділяють на: метод відгонки, осадження, виділення;

– *титриметричні (об'ємні)*, в яких кількісний склад досліджуваної проби визначають шляхом точного вимірювання об'єму розчину реагенту відомої концентрації (титранту), що взаємодіє в еквівалентних кількостях з речовиною, яка визначається.

Хімічні методи кількісного аналізу часто називають класичними. Це найбільш розроблені методи аналізу, які продовжують розвиватися. Вони точні, прості у виконанні, не потребують спеціальної апаратури. Але їх застосування іноді пов'язане з деякими труднощами (виділення компонентів із складних сумішей) і порівняно невисокою межею чутливості.

2. *Фізичні методи кількісного аналізу* базуються на вимірюванні фізичних параметрів речовин, що аналізуються, або їх розчинів, які є функцією їх кількісного складу. До них відносять методи, основані на вимірюванні величин показника відбиття (рефрактометрія), оптичного обертання (поляриметрія), інтенсивності флуоресценції (флуориметрія) та інш. Фізичні методи характеризуються експресністю, низькою межею визначення, об'єктивністю результатів, можливістю автоматизації процесу. Але вони не завжди специфічні, так як на величину фізичного параметру впливає не тільки концентрація досліджуваної речовини, але й присутність інших речовин і домішок. Їх застосування часто потребує використання складної апаратури.

3. *Фізико-хімічні методи кількісного аналізу* основані на вимірюванні величин фізичних параметрів системи, що аналізується, які з'являються або змінюються в результаті проведення хімічних

реакцій. Вони характеризуються низькою межею визначення і швидкістю виконання. Фізико-хімічні методи поділяються на:

- 1) електрохімічні методи;
- 2) оптичні методи аналізу;
- 3) хроматографічні методи.

Фізичні і фізико-хімічні методи кількісного аналізу називають інструментальними, так як вони потребують застосування певних приладів [6].

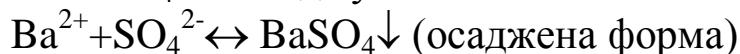
### 6.3. Хімічні методи кількісного аналізу

*Гравіметричний метод аналізу* заснований на точному вимірюванні маси складової частини речовини, що визначається, виділеної у вільному вигляді або у вигляді сполуки визначеного складу.

*1. Методи осадження:* у методах осадження компонент, що визначається, кількісно осаджують у вигляді малорозчинної хімічної сполуки точно визначеного складу.

Наприклад:

– при визначенні  $\text{SO}_4^{2-}$  їх осаджують іонами  $\text{Ba}^{2+}$ :

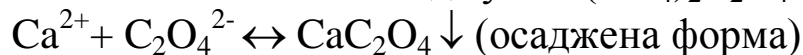


– після прожарювання:



У цьому випадку осаджена і гравіметрична форми збігаються:

– при визначенні  $\text{Ca}^{2+}$ -іонів їх осаджують  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ :



– після прожарювання:



*Розрахунок результатів визначення за методом осадження:*

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_n}, \quad (1.56)$$

де,  $\omega$  – вміст речовини, що аналізується, %;

$m_{\text{гр.ф}}$  – маса гравіметричної форми, г;

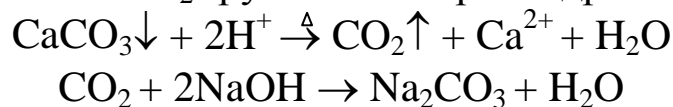
$F$  – гравіметричний фактор;

$m_n$  – маса навжки речовини, що аналізується, г.

2. *Методи відгонки:* у методах відгонки компонент, що визначається, кількісно виділяють у вигляді леткої сполуки:

а) *прямі методи відгонки* – якщо масу відігнаного продукту вимірюють безпосередньо.

Наприклад, визначення  $\text{CO}_2$  після розкладу наважки кальцію карбонату та поглинання  $\text{CO}_2$  трубкою з натрію гідроксидом:



Вміст  $\text{CO}_2$  розраховують за збільшенням маси поглинальної трубки, наповненої натронним вапном ( $\text{NaOH} + \text{CaO}$ ).

*Розрахунок результатів визначення за методом прямої відгонки:*

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot 100}{m_n}, \quad (1.57)$$

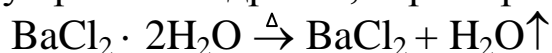
де,  $\omega$  – вміст речовини, що аналізується, %;

$m_{\text{гр.ф.}}$  – маса гравіметричної форми, яку визначають за збільшенням маси поглинального приладу, г;

$m_n$  – маса наважки речовини, що аналізується, г.

б) *непрямі методи відгонки* – якщо масу відігнаної речовини визначають за різницею маси проб до і після відгонки.

Наприклад, при визначенні вологості матеріалів, кристалізаційної води у кристалогідратах, втрат при прожарюванні:



*Розрахунок результатів визначення за методом непрямой відгонки:*

$$\omega, \% = \frac{(m_n - m_{\text{гр.ф.}}) \cdot 100}{m_n}, \quad (1.58)$$

де,  $\omega$  – вміст речовини, що аналізується, %;

$m_{\text{гр.ф.}}$  – маса висушеної або прожареної речовини, яка аналізується після видалення летких компонентів, г;

$m_n$  – маса наважки речовини, що досліджується, г [13].

3. *Титриметричні (об'ємні) методи кількісного аналізу* базуються на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту (*титранту*), який вступає в хімічну реакцію з досліджуваною

речовиною. При цьому концентрація титранту повинна бути точно відомою. Об'ємний метод аналізу характеризується швидкістю проведення визначень і можливістю використання різних типів хімічних реакцій. А тому об'ємний метод аналізу застосовується для масових визначень при оцінці якості.

Титриметричні методи аналізу класифікуються:

- 1) за типом хімічної реакції;
- 2) за способом титрування;
- 3) за способом фіксування точки еквівалентності.

*1. Класифікація титриметричних методів аналізу за типом хімічної реакції:*

*I. Кисотно-основне титрування:*

1. Алкаліметричний метод аналізу.
2. Ацидиметричний метод аналізу.

*II. Осаджувальне титрування:*

1. Меркурометричний метод аналізу.
2. Аргентометричний метод аналізу.
3. Тіоцианатометричний метод аналізу.

*III. Комплексиметричне титрування:*

1. Комплексонометричний метод аналізу.
2. Меркуриметричний метод аналізу.

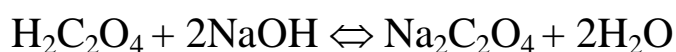
*IV. Окисно-відновне титрування:*

1. Перманганатометричний метод аналізу.
2. Йодометричний метод аналізу.
3. Йодхлориметричний метод аналізу.
4. Нітритометричний метод аналізу.
5. Броматометричний метод аналізу.
6. Цериметричний метод аналізу.
7. Діхроматометричний метод аналізу [19].

*2. Класифікація титриметричних методів аналізу за способом титрування:*

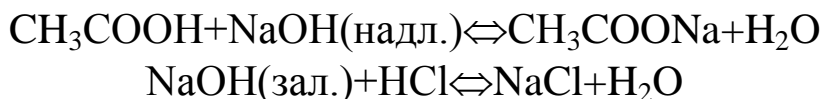
1. Пряме титрування: до розчину речовини, яка визначається, безпосередньо додають розчин титранту.

Приклад:



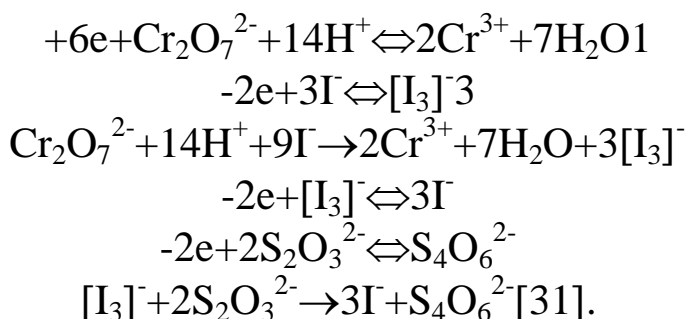
2. Зворотнє титрування: до розчину речовини, яка визначається, безпосередньо додають точно відміряний надлишок одного титранта, а його залишок, який не вступив у реакцію, відтитровують іншим титрантом.

Приклад:



3. Замісне титрування: до розчину речовини, яка визначається, додають допоміжний реагент, з яким вона утворює у еквівалентній кількості нову сполуку – замісник. Концентрацію останньої визначають прямим титруванням.

Приклад:



3. Класифікація титриметричних методів аналізу за способом фіксування точки еквівалентності:

I. Індикаторні методи аналізу:

1. Із застосуванням специфічних індикаторів:

а) кислотно-основне титрування – рН-індикатори;

б) осаджувальне титрування:

– метод Мора –  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,

– метод Фольгарда –  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,

– метод Фаянса – адсорбційні індикатори,

– метод меркурометрії – дифенілкарбазон,  $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ ;

в) комплексонометричне титрування – металохромні індикатори;

г) окислювально-відновне титрування – оборотні редоксіндикатори.

2. Із застосуванням неспецифічних індикаторів:

а) йодометрія – крохмаль;

б) окисно-відновне титрування, броматометрія – метиловий оранжевий та інші [46].

II. Безіндикаторні методи аналізу:

1. Комплексиметричне титрування: меркуриметрія: визначення  $\text{I}^-$ -іонів.

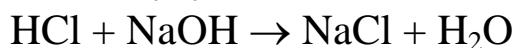
2. Окисно-відновне титрування, перманганатометрія, діхроматометрія, йодхлориметрія, цериметрія, йодометрія – точку

еквівалентності визначають за кольором розчину від 1-ї надмірної краплі титранту.

3. Осаджувальне титрування, аргентометрія (метод рівних помутнінь) [38].

### Кислотно-основне титрування

Реакцією методу є реакція нейтралізації, яка проходить при титруванні кислоти лугом або лугу кислотою:



*Індикатори методу* – кислотно-основні індикатори.

В залежності від робочого розчину (титранту) кислотно-основне титрування має два методи: алкаліметрію і ацидиметрію.

*I. Ацидиметрія – титрант методу* – розчини кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та інш. 0,1М...0,001М. *Стандартні речовини* Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *стандартні розчини* NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>.

*II. Алкаліметрія – титрант методу* – лужні розчини NaOH, KOH та інш. 0,1М...0,001М. *Стандартні речовини* H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, *стандартні розчини* HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Індикатори методу* – кислотно-лужні індикатори (наприклад, метиловий оранжевий, фенолфталеїн).

*Можливості методу* – визначають:

- міцні кислоти та основи;
- слабкі кислоти та основи ( $K_i \geq 5 \cdot 10^{-7}$ );
- солі, що гідролізуються, утворені слабкою основою, з  $K_b \leq 5 \cdot 10^{-7}$  та міцною кислотою або слабкою кислотою, з  $K_a \leq 5 \cdot 10^{-7}$  та міцною основою.

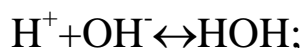
*Умови титрування:*

1) вірний вибір індикатору за продуктами реакції або за кривою титрування;

2) повільно поблизу точки еквівалентності;

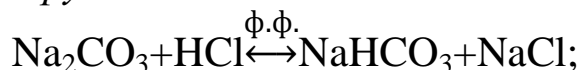
3)  $t = 20-25^\circ\text{C}$ .

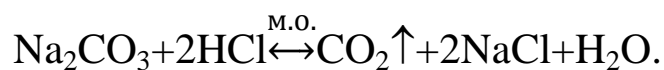
*Рівняння реакцій:*



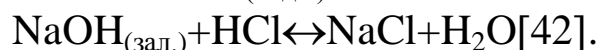
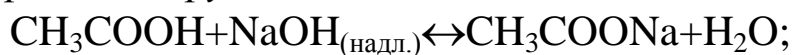
Наприклад,

– *пряме титрування:*





– *непряме титрування:*



*Об'ємні методи осадження* ґрунтуються на реакціях, внаслідок яких утворюються важкорозчинні осадки. Точність методу залежить від повноти осадження і встановлення точки еквівалентності. Із методів осадження найбільш практичне значення мають методи, які ґрунтуються на реакціях утворення важкорозчинних осадків солей срібла (аргентометрія) і ртуті (меркуриметрія).

I. Аргентометричне титрування:

1) за методом Мора

*Титрант методу* – розчин  $\text{AgNO}_3$ , 0,1 М або 0,05 М.

*Стандартні речовини та стандартні розчини*  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ .

*Індикатори методу* –  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5% розчин.

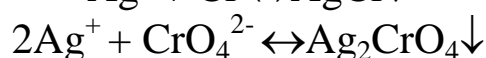
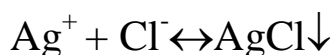
*Можливості методу* – визначають  $\text{Cl}^-$  та  $\text{Br}^-$ .

*Умови титрування:* титрування проводять

1) рН 6,3-10,5;

2) відсутність:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  (утворюють осадки з титрантом або індикатором).

*Рівняння реакцій:*



2) за методом Фольгарда (тіоціанометрія)

*Титранти методу:* *пряме і непряме титрування:* розчин  $\text{NH}_4\text{NCS}$  ( $\text{KNCS}$ ) або розчин  $\text{AgNO}_3$ ; концентрація яких 0,05 М або 0,1 М.

*Стандартні речовини та стандартні розчини*  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  і  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNCS}$ .

*Індикатори методу* – насичений розчин залізоамонійних галунів  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ .

*Можливості методу:*

– визначають *прямим титруванням*  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  з титрантом розчину  $\text{KNCSBr}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

– визначають *непрямим титруванням*  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

*Умови титрування:*

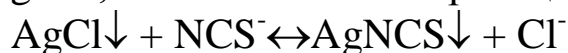
а) титрування проводять у кислому середовищі;

б) відсутність солей Hg(I), які осаджують NCS<sup>-</sup>-іони та F<sup>-</sup>-іони, які утворюють комплекс із Fe<sup>3+</sup>:  $Fe^{3+} + 6F^{-} \leftrightarrow [FeF_6]^{3-}$

в) при визначенні I<sup>-</sup>-іонів – індикатор додають наприкінці титрування, так як можливе протікання реакції:

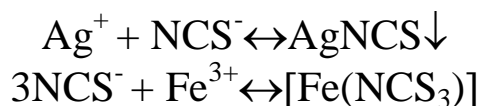


г) при визначенні Cl<sup>-</sup>-іонів додають CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> або C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> або відфільтровують AgCl↓, можлива обмінна реакція:

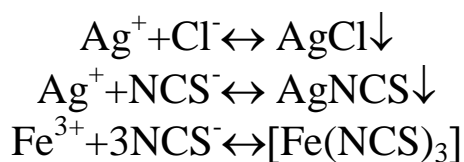


*Рівняння реакції:*

а) *пряме титрування*



б) *непряме титрування*



3) за методом Фаянса-Ходакова

*Титранти методу* – розчин AgNO<sub>3</sub> 0,1 М або 0,05 М.

*Стандартні речовини та стандартні розчини* NaCl, KCl.

*Індикатори методу* – адсорбційні індикатори, наприклад: еозин (рН=2), флуоресцеїн (рН=7-10) та інші.

*Можливості методу:* визначають Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>.

*Умови титрування:* титрування проводять за визначеним значенням рН, яке залежить від вибору індикатора, що використовується.

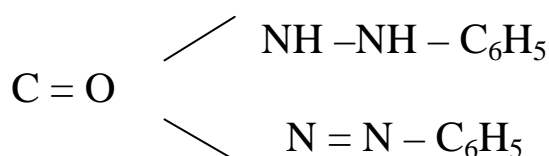
*Рівняння реакції:*  $Ag^{+} + I^{-} \leftrightarrow AgI \downarrow$  [19].

II. Меркурометричний метод

*Титранти методу* – розчин Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1М.

*Стандартні речовини та стандартні розчини* – NaCl, KCl.

*Індикатори методу* – заліза (III) тіоціанат [Fe(NCS)<sub>3</sub>], дифенілкарбазон



Можливості методу – визначають  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

Умови титрування – титрування проводять у кислому середовищі.

Рівняння реакції:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$

III. Меркуриметричне титрування

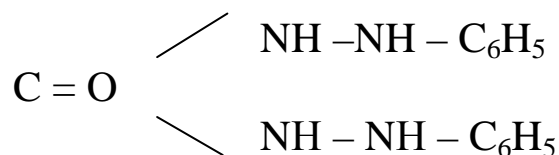
Титрант методу – розчин  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  0,1 М у  $\text{HNO}_3$ .

Стандартні речовини та стандартні розчини –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ .

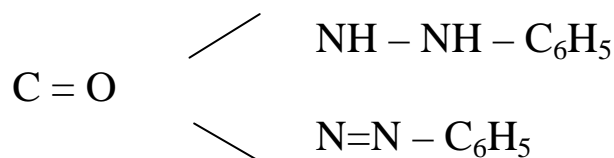
Індикатори методу:

а) розчин натрію нітропрусиду ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ );

б) розчин дифенілкарбазиду



або дифенілкарбазону

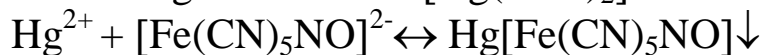
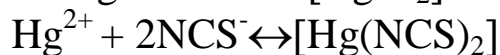
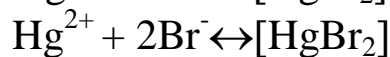
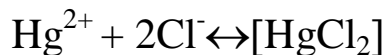


в) безіндикаторний – якщо визначається  $\text{I}^-$ .

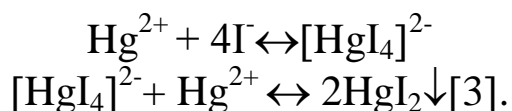
Можливості методу – визначають  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ .

Умови титрування – визначення проводять у кислому середовищі ( $\text{HNO}_3$ ).

Рівняння реакцій:



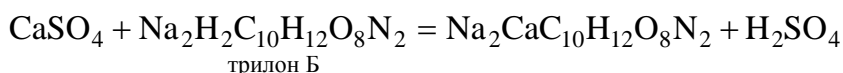
або забарвлені комплекси  $\text{Hg}^{2+}$  із дифенілкарбазидом або дифенілкарбазоном:



Комплексонометричне титрування

Комплексонометрія належить до методів комплексоутворення. Основною реакцією методу є взаємодія іонів робочого розчину з

іонами досліджуваної речовини з утворенням міцних комплексних сполук, які розчинні у воді [2].



Комплексонометричний метод базується на утворенні іонами металів міцних комплексних сполук з комплексонами. Комплекси є похідними амінополікарбонівих кислот. Вони мають карбоксильні групи (-COOH), третинний амінний азот (-N=). При певних умовах комплекси реагують з катіонами лужноземельних перехідних і рідкоземельних металів з утворенням внутрішньокомплексних сполук. На практиці дуже часто застосовують комплексон – трилон Б, динатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА).

Пряме титрування –

*Титрантметоду:* розчин трилону Б ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ ) 0,05 М...0,1 М.

*Стандартні речовини:* Zn, ZnO, CaCO<sub>3</sub>.

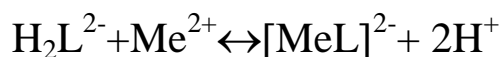
*Стандартні розчини:* ZnSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>.

*Індикатори методу –* металохромні індикатори: еріохром чорний Т, мурексид та інш.

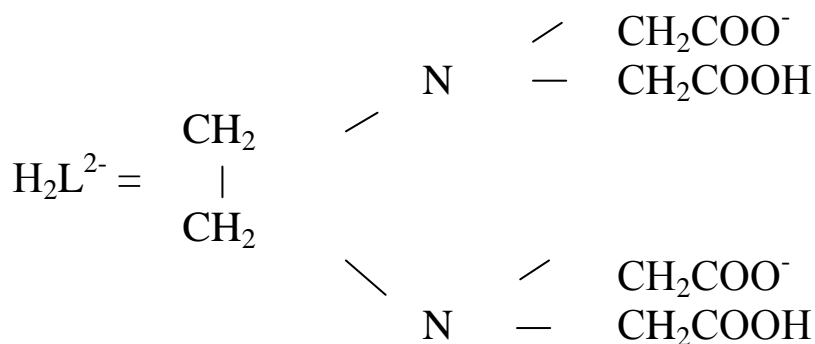
*Можливості методу –* визначають: Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> та інш.

*Умови титрування –* визначення проводять при фіксованому значенні рН розчину.

*Рівняння реакції:*



До розчину, який містить катіони металу, додають аміачний буферний розчин, індикаторну суміш та титрують стандартним розчином трилону Б до зміни забарвлення.



### Зворотнє титрування –

#### **Титрантметоду:**

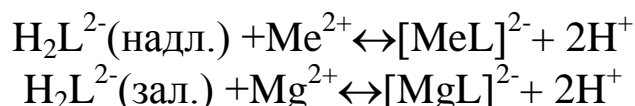
- 1) розчин трилону Б 0,05 М...0,1 М;
- 2) розчини  $MgSO_4$  або  $ZnSO_4$ , 0,05 М...0,1 М.

#### **Можливості методу:**

- 1) відсутність відповідного індикатору;
- 2) утворення осаду катіонів у буферному розчині;
- 3) повільне протікання комплексоутворення;
- 4) визначення катіонів в осадах, нерозчинних у воді ( $CaC_2O_4$ ,  $MgNH_4PO_4$ ) та інш.

Умови титрування – визначення проводять при фіксованому значенні рН розчину.

#### **Рівняння реакції:**



До розчину, який містить катіони металу, додають надлишок розчину трилону Б, який відтитровують розчином солі магнію або цинку з металохромними індикаторами [13].

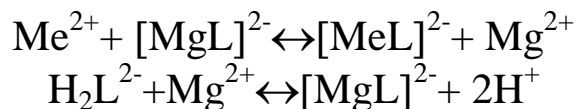
### Замісне титрування –

#### **Титрантметоду:** розчин трилону Б 0,05 М...0,1 М.

#### **Можливості методу:** визначення металів.

Умови титрування – визначення проводять при фіксованому значенні рН розчину.

#### **Рівняння реакції:**



До розчину вводять надлишок комплексу трилону Б з магнієм або цинком. Катіон, який визначають, з трилоном Б утворює більш стійкий комплекс, виділяючи еквівалентну кількість  $Mg^{2+}$  або  $Zn^{2+}$ , яку відтитровують розчином трилону Б.

Окислювально-відновне титрування базується на тому, що досліджувана речовина може бути в двох формах – відновлена і окиснена, наприклад  $Fe^{2+}$  – відновлена форма і  $Fe^{3+}$  – окиснена форма. Певному співвідношенню цих форм відповідає певний окисно-відновний потенціал, який розраховується за рівнянням Нернста. У методі оксредметрії застосовуються реакції окиснення–відновлення, які зв'язані із зміною ступеня окиснення досліджуваної речовини [1].

Методи окисно-відновного титрування поділяються на:

*I. Оксидиметрію:* метод заснований на визначенні відновників шляхом їх титрування стандартними розчинами окисників:

- 1) перманганатометрія – титрант  $\text{KMnO}_4$ ;
- 2) броматометрія – титрант  $\text{KBrO}_3$ ;
- 3) дихроматометрія – титрант  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;
- 4) йодометрія – титрант  $\text{I}_2$  у  $\text{KI}$ ;
- 5) йодхлориметрія – титрант  $\text{ICl}$  та інш.;
- 6) цериметрія – титрант розчини солей  $\text{Ce}^{4+}$ .

*II. Редуктометрію:* метод передбачає визначення окисників шляхом їх титрування стандартними розчинами відновників:

- 1) йодометрія – титрант  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;
- 2) нітритометрія – титрант  $\text{NaNO}_2$ ;
- 3) гідразінометрія – титрант  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- 4) аскорбінометрія – титрант  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ;
- 5) феррометрія – титрант  $\text{FeSO}_4$  та інші [19].

Перманганатометричне титрування

**Титрант методу** – розчин  $\text{KMnO}_4$  0,1М; 0,05М.

**Стандартні речовини**  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Fe (мет.),  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Стандартні розчини**  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  і  $\text{NaAsO}_2$ .

**Індикатори методу:**

1) *безіндикаторний:* за проявом стійкого впродовж 30 секунд рожевого забарвлення при додаванні однієї надлишкової краплі титранту;

1) *індикаторний:* редоксіндикатори, наприклад, фероїн.

**Можливості методу** – визначають:

1) *відновники:*

-  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{NO}_2^-$  – прямим титруванням;

-  $\text{Ca}^{2+}$  в різних препаратах – зворотнім або замісним титруванням;

2) *окисники:*

-  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  – зворотнім титруванням (2-ий стандартний розчин – розчин  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  або  $\text{NaAsO}_2$ );

3)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  – замісним титруванням (можливе зворотнє титрування).

**Умови титрування** – титрування проводять:

а) в сильно кислому середовищі (середовище  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );

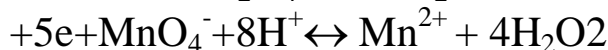
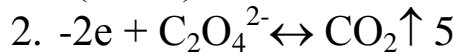
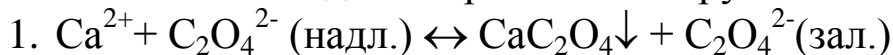
б) при нагріванні ( $t = 60-70^\circ\text{C}$ ) або кімнатної температури;

в) титрують повільно, кожну наступну краплю титранту добавляють після знебарвлення попередньої.

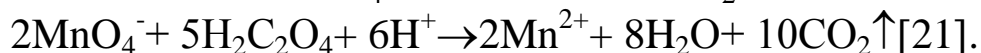
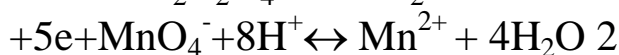
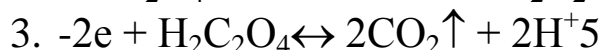
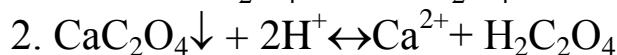
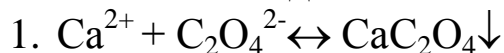
*Рівняння реакцій:*



Визначення  $\text{Ca}^{2+}$  методом зворотнього титрування



Визначення  $\text{Ca}^{2+}$  методом замісного титрування



### Йодометричне титрування

**Титранти методу:**

1) розчин  $\text{I}_2$  в  $\text{KI}$  0,1М-0,05М

2) розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1М-0,05М.

**Індикатори методу:**

1) *безіндикаторний*: надмірна капля титранту ( $\text{I}_2$ ) забарвлює розчин в світло-жовтий колір або шар хлороформу – в червоно-фіолетовий колір;

2) *індикатор*: 0,5% розчин крохмалу.

**Стандартні речовини**  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

**Стандартний розчин**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  для стандартизації і розчину  $\text{I}_2$  в  $\text{KI}$ ;  $\text{I}_2$  в  $\text{KI}$ ,  $\text{KMnO}_4$  для стандартизації розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*Можливості методу* – визначають:

1) *слабкі окисники*  $\text{I}_2$  – прямим титруванням розчином  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;

2) *відновники*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  – прямим титруванням розчином  $\text{I}_2$  в  $\text{KI}$ ;

3) *сильні окисники* – за способом заміщення ( $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , активний хлор,  $\text{H}_2\text{O}_2$  та інш.

4) *сильні кислоти* – прямим титруванням, слабкі – зворотнім титруванням;

5) ароматичні і гетероциклічні сполуки (феноли, діфеноли, ароматичні аміни);

б) ненасичені вуглеводи.

*Умови титрування*

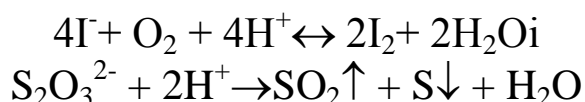
1. На холоді, так як йод леткий, при нагріванні також знижується чутливість індикатору – крахмалу.

2. Середовище розчину, що титрується, повинно бути нейтральним, слабкокислим або слабколужним:

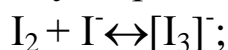
а) в сильнолужному середовищі проходить побічна реакція диспропорціювання йоду:



б) в сильнокислому середовищі проходять побічні реакції:

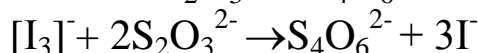
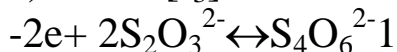
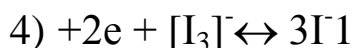
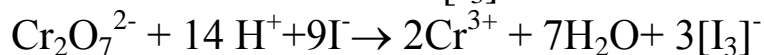
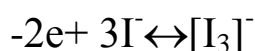
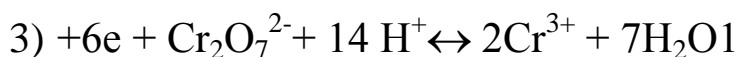
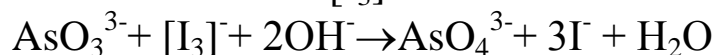
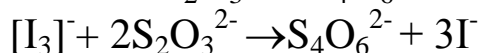
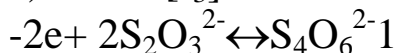
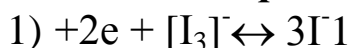


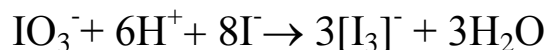
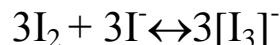
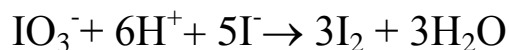
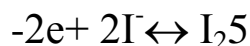
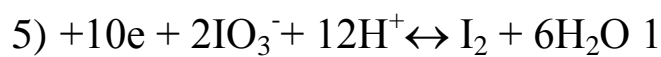
3. При визначенні сильних окисників методом заміщення необхідно додавати надлишок калію йодиду для розчинення йоду, що виділився, в результаті комплексоутворення:



після додавання KI реакційну суміш видержують 10-15 хвилин у темному місці.

***Рівняння реакцій:***





Виділяється йод у кількості еквівалентній сильній кислоті, який відтитровують розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [19].

### Йодхлорметричне титрування

**Титрант методу:** розчин  $\text{ICl}$  0,1М

**Індикатори методу:**

1) розчин крохмалу

2) *безіндикаторний*: утворений йод забарвлює розчин у світло-жовтий колір або шар хлороформу – в червоно-фіолетовий колір

**Стандартні речовини**  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

**Стандартні розчини**  $\text{KI}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

**Можливості методу** – визначають:

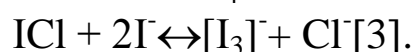
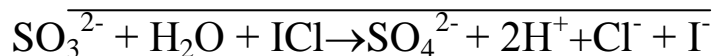
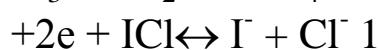
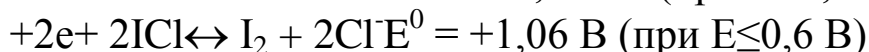
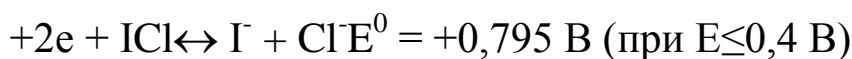
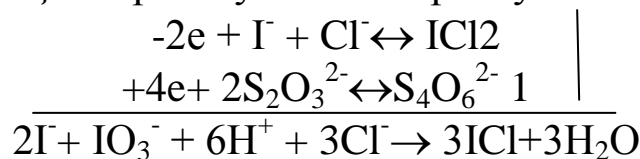
1)  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , аскорбінову кислоту, антипірін – прямим титруванням;

2)  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  – зворотнім титруванням;

3)  $\text{KI}$  – замісним титруванням.

**Умови титрування:** титрування проводять в кислому середовищі ( $\text{HCl}$ ).

**Рівняння реакцій:** приготування титранту



### Броматометричне титрування

**Титрант методу:** розчин  $\text{KBrO}_3$  0,1М

**Індикатори методу:** кислотно-основні індикатори (метиловий червоний, метиловий оранжевий), які незворотно окислюються надмірною краплею титранту

**Стандартна речовина**  $\text{As}_2\text{O}_3$

**Стандартний розчин**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (стандартизують титрант йодометричним методом заміщення)

**Можливості методу** – визначають:

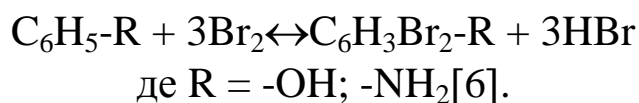
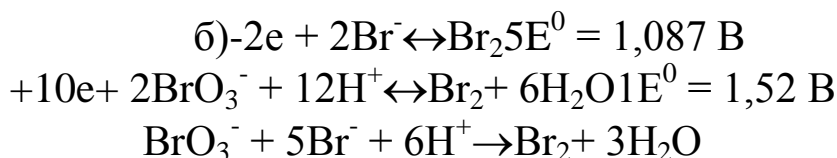
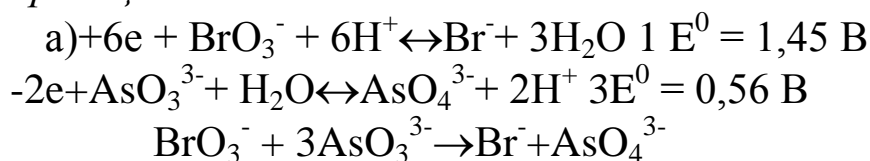
а) відновники  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Sb}$  (III),  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}$  (III) шляхом прямого окиснення;

б) феноли: фенол, резорцин (зворотнє титрування), тимол, саліцилова кислота – шляхом їх бромовання;

в) ароматичні аміни, наприклад, стрептоцид.

**Умови титрування:** кисле середовище

**Рівняння реакцій:**



Нітритометричне титрування

**Титрант методу:** розчин  $\text{NaNO}_2$  0,1М; 0,05М

**Індикатори методу:**

1) зовнішні: йод крохмальний папір;

2) внутрішні: дифеніламін, тропеолін-00, нейтральний червоний і їх суміші з метиленовим синім (фон).

**Стандартні речовини:** п-амінобензойна кислота, сульфанілова кислота, гідразіну сульфат

**Стандартні розчини:**  $\text{KMnO}_4$  (зворотнє титрування), гідразіну сульфат

**Можливості методу** – визначають:

а) окисники:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ce}$  (IV), активний хлор,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

б) відновники: сульфамінову кислоту, гідразіну сульфат,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;

в) первинні і вторинні ароматичні аміни (стрептоцид, норсульфазол та інш.).

*Умови титрування:*

- 1) кисле середовище (2,5-3 кратний надлишок HCl);
- 2) «на холоді» при  $t^0 \approx 20-25^0\text{C}$ ;
- 3) титрують повільно, особливо в кінці титрування;
- 4) додають в якості каталізатору KBr у випадку діазотування.

*Рівняння реакцій:*

а) окиснення:  $-2e + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ E^0 = 0,94 \text{ В}$

б) відновлення:  $+6e + 2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} E^0 = 1,44 \text{ В}$

в) діазотування:  $\text{R-NH}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow [\text{R-N}^+\equiv\text{N}]\text{Cl}^- + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  [42].

Хроматометричне титрування

**Титрант методу:** розчин  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1М; 0,05М

**Індикатори методу:**

1) редоксіндикатори: дифеніламін, дифеніламіноссульфо кислота, дифенілтронілова кислота;

2) безіндикаторний (розчин  $\text{Cr}^{3+}$  – зелений колір;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – жовтий);

3) внутрішній індикатор: йодкрохмальний папір.

**Стандартна речовина:**  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Стандартний розчин:**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (стандартизують йодометрично методом заміщення)

*Можливості методу* – визначають:

а) відновники:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , метанол, аскорбінову кислоту – зворотнім титруванням;

б) малорозчинні хромати ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ );

в) окисники ( $\text{NO}_3^-$ ) після попереднього відновлення при дії солей  $\text{Fe}^{2+}$ , надлишок яких відтитровують стандартним розчином  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

*Умови титрування:* титрування проводять у кислому середовищі у присутності HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$

*Рівняння реакцій:*  $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1,33 \text{ В}$

1)  $-1e + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  6

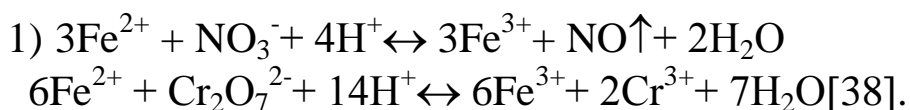
$+6e + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

2)  $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{BaCrO}_4\downarrow$

$2\text{BaCrO}_4\downarrow + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  відтитровують  $\text{Fe}^{2+}$



### Цериметричне титрування

**Титрант методу:** розчин  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,1М; 0,01М

**Індикатори методу:**

1) редокс-індикатори: (наприклад: фероїн, о-фенантролін, дифеніламін);

2) безіндикаторний метод – розчини  $\text{Ce}^{4+}$  мають жовтий колір;

3) рН-індикатори (метиловий оранжевий, метиловий червоний) – необоротне окиснення.

**Стандартна речовина:**  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  – стандартизацію проводять йодометричним методом (замісне титрування)

**Можливості методу** – визначають:

а)  $\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ;

б) органічні сполуки: феноли, аміни, амінокислоти, органічні кислоти, вуглеводи (аскорбінова кислота)

**Умови титрування:** титрування проводять у кислому середовищі ( $\text{HClO}_4$ )

**Рівняння реакцій:**  $\text{Ce}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$   $E^0$  в середовищі  $\text{HClO}_4 = +1,70$  В.

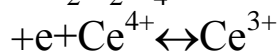
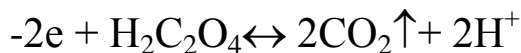
Стандартні окисно-відновні потенціали редокс-пар комплексних солей церію залежать від природи аніонів:

$$E^0_{[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ В}$$

$$E^0_{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61 \text{ В}$$

$$E^0_{[\text{CeCl}_6]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = 1,28 \text{ В}$$

Наприклад:



## 6.4. Фізико-хімічні методи кількісного аналізу

До найбільш розповсюджених фізико-хімічних методів відносяться оптичні.

**Оптичні методи** засновані на вимірі оптичних властивостей розчинів:

- *поляриметричні* – вимір кута обертання площини поляризації в розчині речовини;
- *рефрактометричні* – вимір кута переломлення світла в розчині;
- *фотометричні* – вимір пучка світла, що пройшов через розчин;
- *спектрофотометричні* – вимір інтенсивності пучка світла визначеної довжини хвилі, що пройшов через розчин.

Оптичні методи аналізу класифікують на:

*I. Абсорбційні методи:* засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання:

- 1) колориметрія;
- 2) фотоколориметрія;
- 3) спектрофотометрія.

*II. Емісійні методи:* засновані на вимірюванні інтенсивності світла, що випромінюється речовиною:

- 1) емісійний спектральний аналіз;
- 2) полум'яна фотометрія.

*III. Методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла* після взаємодії його зі суспендованими частками в розчині (емульсії, суспензії):

- 1) флуориметрія;
- 2) турбидиметрія;
- 3) нефелометрія.

*IV. Методи, засновані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання:*

- 1) рефрактометрія;
- 2) поляриметрія.

### *Методи молекулярно-абсорбційного аналізу*

Аналіз базується на вимірюванні поглинання електромагнітного випромінювання молекулами або іонами у видимій, УФ- або ІК-області спектру:

1) *колориметрія* – в основі лежить візуальне порівняння інтенсивності забарвлення розчинів різних концентрацій.

Світло немонохроматичне.

Не підлягають закону світлопоглинання.

Спектральна область: 400-700 нм. Точність вимірювань  $\pm 5-10\%$ . Для вимірювання використовують колориметричні пробірки;

2) *фотоколориметрія* – метод оснований на вимірюванні ступеню поглинання немонохроматичного або частково монохроматичного випромінювання речовиною, що визначається, у видимій області спектру.

Підлягає закону світлопоглинання.

Спектральна область: 300-700 нм. Прилад – фотоелектроколориметр. Точність вимірювань  $\pm 3\%$ ;

3) *спектроскопія у видимій, УФ- і ІК-області спектру* – методи оснований на вимірюванні поглинання речовиною монохроматичного випромінювання у видимій (360-760 нм), УФ- (180-360 нм) і ІК-області (760-1100 нм) спектру. Оптична густина розчинів підлягає закону світлопоглинання:

- спектральна область – 180-760 нм. Прилад – УФ-спектрофотометр. Точність вимірювань  $\pm 2\%$ ;

- спектральна область – 7-1100 нм. Прилад – ІК-спектрофотометр. Точність вимірювань  $\pm 2\%$  [29].

### *Застосування ІК- і УФ-спектроскопії в аналітичному аналізі*

#### *1. ІК-спектроскопія:*

1) *якісний аналіз*. Метод застосовується для ідентифікації речовин:

- за характерними максимумами в області «відбитків пальців» при відповідних характеристичних частотах ( $600-1500\text{ см}^{-1}$ );

- шляхом порівняння спектру речовини, що аналізується, із спектром речовини-стандарту.

Для визначення структури органічних і неорганічних сполук за характерним поглинанням (максимуму у спектрі) для кожної групи атомів;

2) *кількісний аналіз*. Він базується на використанні закону Бугера-Ламберта-Бера, проте це незручно, так як величина  $l$  дуже мала (вимірювання проводять в вузькій кюветі).

1) метод градуйованого графіку;

2) метод базової лінії [2].

## 2. УФ-спектроскопія:

1) *якісний аналіз*. Метод використовується для:

- встановлення структури органічних сполук (за характерним для окремих груп хімічних зв'язків довжин хвиль максимумів або мінімумів поглинання, за інтенсивністю поглинання);

- вивчення міжмолекулярної взаємодії, утворення комплексів з переносом зарядів ( $\pi$ -комплексів);

- для ідентифікації речовин за величиною  $\epsilon$  у точці максимуму для розчинів з відомою концентрацією і за величиною на півширини хвилі полоси поглинання;

- для характеристики енергетичних рівнів електронів в органічних сполуках;

2) *кількісний аналіз*. В основі визначення лежить закон Бугера-Ламберта-Бера. Визначення концентрації речовин проводять одним із методів (колориметрія, фотоелектроколориметрія).

Аналіз можливий і для суміші поглинаючих речовин.

*Колориметрія* –цей метод використовують для приблизної оцінки забарвлених розчинів. Якщо речовина не має забарвлення, проводять фотометричну реакцію, яка супроводжується утворенням забарвленої сполуки. Не потребує дотримання закону Бугера-Ламберта-Бера [5].

Кількісні визначення проводять:

1. *Методом зрівнювання забарвлення*: вимірюючи товщину шару дослідного і стандартного розчину, добиваються рівної інтенсивності їх забарвлення. Розрахунок концентрації дослідного розчину ( $C_x$ ) проводять за формулою:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot l_{cm}}{l_x}, \quad (1.59)$$

де,  $C_{cm}$  – концентрація стандартного розчину;

$l_{cm}, l_x$  – товщина шару стандартного і дослідного розчинів відповідно.

2. *Методом стандартних серій*: готують серію стандартних розчинів з точно відомою концентрацією досліджуваної речовини та порівнюють інтенсивність їх забарвлення з інтенсивністю забарвлення розчину концентрацію якого визначають. Відповідно концентрація останнього буде відповідати концентрації стандартного розчину, якщо вони мають однакову інтенсивність забарвлення.

3. *Колориметричне титрування*: в рівних умовах додають фотометричний реагент до дослідного розчину і до води. Потім з бюретки до води додають стандартний розчин досліджуваної речовини. Одночасно до аналізованого розчину додають воду, щоб об'єми рідин весь час були однаковими і намагаються досягти однакового забарвлення двох розчинів [38].

*Фотоелектроколориметрія* – метод використовують для визначення концентрації забарвлених розчинів шляхом вимірювання оптичної густини (А) або пропускання (Т) розчину.

Дотримання закону Бугера-Ламберта-Бера обов'язково.

$$A = \lg \frac{I_0}{I}; I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon Cl}; A = \epsilon \cdot C \cdot l;$$

$$T = \frac{I}{I_0}; A = \lg \frac{1}{T}; \epsilon^\lambda = \frac{A^\lambda}{C \cdot l}; E_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{A^\lambda}{C \cdot l}.$$

$\epsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання, рівний оптичній густині (А), розчину з концентрацією  $C = 1$  моль/л і товщиною шару  $l = 1$  см;

$E_{1\text{см}}^{1\%}$  – питомий коефіцієнт світлопоглинання, рівний оптичній густині А розчину з концентрацією  $C = 1\%$  і товщиною шару  $l = 1$  см.

$$\epsilon = E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10}, \quad (1.60)$$

де,  $M$  – молекулярна маса речовини.

*Визначення концентрації проводять:*

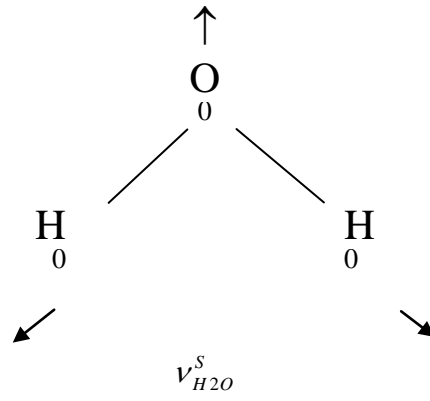
- 1) методом градуйованого графіку;
- 2) за середнім значенням коефіцієнту ( $\epsilon$ );
- 3) методом добавок;
- 4) методом диференційної фотометрії;
- 5) екстракційно-фотометричним методом [5].

### *Класифікація коливальних ІК-спектрів*

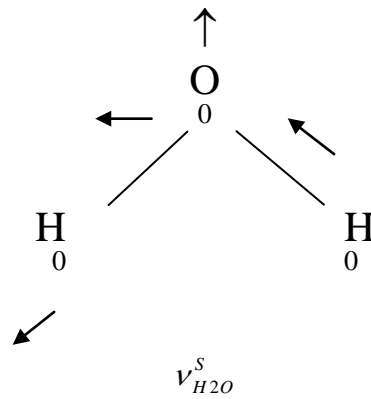
Нормальні коливання (проявляють тільки ті молекули, у яких проходять зміни їх електронного дипольного моменту, ядра всіх атомів коливаються з однаковою частотою і фазою):

1) валентні коливання  $\nu$  (при збудженні молекули змінюється довжина зв'язку без зміни кутової відстані між зв'язками):

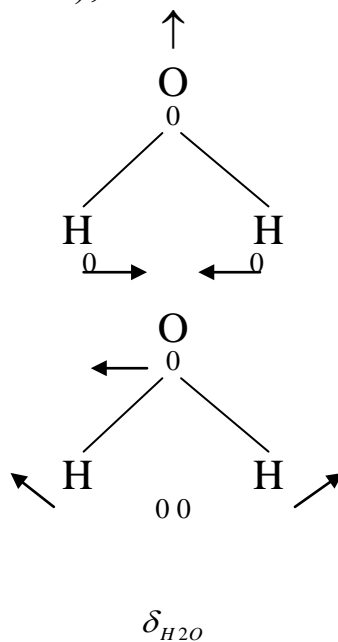
- симетричні  $\nu_{(s)}$



- асиметричні  $v_{(aS)}$



2) деформаційні коливання  $\sigma$  (при збудженні молекули змінюється кут між зв'язками);



[35].

## 6.5. Емісійні методи аналізу

Сутність методу: визначення хімічного складу речовини здійснюється за спектром, що випромінюють збуджені атоми та молекули.

1. *Емісійний спектральний аналіз.* Методи засновані на вимірюванні довжини хвилі випромінювання та потужності збуджених у високотемпературних джерелах світла (електрична дуга, електрична іскра) атомів досліджуваних речовин.

2. *Полум'яна фотометрія.* В основі методу лежить використання спектрального випромінювання збуджених у газовому полум'ї атомів елементів, що визначаються. Застосовується для аналізу лужних і лужно-земельних елементів талію.

3. *Флуориметрія.* Метод базується на вимірюванні інтенсивності флуоресценції досліджуваних речовин. Люмінесценцією (холодне світіння) називають світіння, яке виникає під дією на деякі речовини електромагнітного випромінювання і одразу припиняється після видалення джерела випромінювання. Люмінесценція виникає в результаті електронного переходу при поверненні часток із збудженого стану у нормальне, тобто молекула речовини перетворює поглинуту енергію у власне випромінювання. У збудженому стані частки речовини можуть переходити під дією:

- світла – флуоресценція;
- рентгеновського випромінювання – рентгенолюмінесценція;
- хімічної реакції – хемілюмінесценція [5].

### *Емісійний спектральний аналіз*

1. *Якісний аналіз.* В основу методу покладено здатність збудженого хімічного атому досліджуваного елемента випромінювати лінійний спектр.

Задача якісного аналізу – відшукати лінії елемента, що визначається, в спектрі проби.

Належність аналітичної лінії даному елементу встановлюється за довжиною хвилі та інтенсивності лінії.

Границя виявлення  $10^{-2}$ - $10^{-5}\%$ .

2. *Кількісний аналіз.* В основі методу – зв'язок між інтенсивністю спектральної лінії та концентрацією елемента.

Беруть до уваги інтенсивність не окремої лінії, а відношення двох спектральних ліній, що належать різним елементам. У якості властивості, зв'язаної з концентрацією елемента, порівнюють відношення інтенсивності аналітичної лінії досліджуваного компонента до інтенсивності аналітичної лінії другого компонента (внутрішнього стандарту) в цьому ж спектрі (лінія порівняння).

Залежно від способу оцінки інтенсивності розрізняють наступні методи кількісного емісійного спектрального аналізу:

- візуальні;
- фотографічні;
- фотоелектричні.

Границя виявлення – до 0,1%, до  $10^{-7}$ - $10^{-9}$ г [11].

### *Емісійна полум'яна фотометрія*

1. *Якісний аналіз.* Основою методу є збудження в полум'ї спектру атомів визначаємих елементів.

Використовують полум'я газової суміші, що складається з газу-топлива і газу-окисника (наприклад: ацетилен + кисень).

Випромінювання досліджуваного атому елемента відокремлюється за допомогою світлофільтра або монохроматору.

Світлофільтр вибирають так, щоб максимум його пропускання збігався з довжиною хвилі спектральної лінії атомів досліджуваного елемента.

Аналіз проводять за спектрами атомів, що випромінюються в полум'ї.

Визначають в основному лужні та лужноземельні елементи, талій [5].

2. *Кількісний аналіз.* Визначення елемента базується на функціональній залежності інтенсивності спектральної лінії (I) від концентрації елемента в розчині (C).

3. Основне рівняння:

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C, \quad (1.61)$$

де, а – коефіцієнт пропорційності (залежить від температури джерела збудження, його стабільності);

б – коефіцієнт самопоглинання, який враховує поглинання квантів світла не збудженими атомами.

Кількісні визначення проводять:

- методом градуйованого графіку (лінійна залежність  $\lg I = f(\lg C)$ );

- методом добавок.

Середня границя виявлення  $10^{-3}$ - $10^{-4}\%$  [36].

### *Флуориметрія*

1. *Якісний аналіз.* Аналіз заснований на здатності досліджуваної речовини у відповідних умовах люмінесцювати. Ідентифікацію органічних сполук проводять за спектральними характеристиками флуоресценції або за кольором флуоресцентного випромінювання.

Для неорганічних іонів використовують реакцію утворення комплексних сполук з органічними реагентами, яка призводить до появи люмінесценції.

Наприклад: натрій-цинк-уранілацетат люмінесцює зеленувато-жовтим кольором.

При аналізі суміші речовин, що люмінесцюють, застосовують світлофільтри для виділення люмінесценції визначеної довжини хвилі.

2. *Кількісний аналіз.* Аналіз базується на залежності інтенсивності флуоресценції розчинів від концентрації речовин, що флуоресцюють.

Інтенсивність флуоресценції для розбавлених розчинів в області концентрації  $10^{-7}$ - $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> визначають за формулою:

$$F = I_0 \cdot 2,3 \cdot \epsilon \cdot C \cdot b \cdot \phi, (1.62)$$

де,  $F$  – інтенсивність флуоресценції, квант  $\cdot$  с<sup>-1</sup>;

$I_0$  – інтенсивність збудженого світла, квант  $\cdot$  с<sup>-1</sup>;

$C$  – концентрація розчину, моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>;

$\epsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання;

$b$  – товщина шару, що флуоресцює;

$\phi$  – квантовий вихід флуоресценції, що залежить від природи речовини.

Границя виявлення  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

*Екстракційно-люмінісцентний кількісний аналіз* використовують у аналізі речовин, які містять домішки, що заважають визначенню.

Досліджувана речовина екстрагується органічним розчином, а її вміст визначають описаним вище засобом [46].

Методи, основані на вимірюванні інтенсивності світла при взаємодії із суспендованими частками у розчині поділяють на:

1) *турбідиметрія*: метод визначення концентрації передбачає вимірювання інтенсивності світла, яке пройшло через середовище, що містить суспендовані частки (суспензії, емульсії).

$$S = A = \lg \frac{I_0}{I} = -k \cdot l \cdot C, \quad (1.63)$$

де,  $S$  – мутність розчину (відповідає оптичній густині ( $A$ ) і визначається за законом Бугера-Ламберта-Бера);

$k$  – коефіцієнт мутності розчину;

$l$  – товщина шару;

$C$  – концентрація суспендованих часток.

Рівняння справедливе тільки для дуже розбавлених суспензій.

2) *нефелометрія*: метод визначення концентрації базується на вимірюванні інтенсивності світла ( $I_p$ ), розсіяного суспендованими частками, яка пропорційна концентрації суспендованих часток ( $C$ ).

$$I_p = k \cdot C, \quad (1.64)$$

Для двох мутних середовищ із частками однакової форми і розмірів відношення інтенсивності розсіяного світла пропорційно відношенню концентрації розчину.

$$\frac{I_p^1}{I_p^2} = \frac{C_1}{C_2}; \quad C_1 = \frac{I_p^1 \cdot C_2}{I_p^2} [38].$$

Методи засновані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання. До них відносяться:

1) *рефрактометрія*: метод заснований на вимірюванні відносного показника відбиття світла ( $n$ ) досліджуваної речовини:

$$n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad (1.65)$$

де,  $n$  – відношення швидкості розповсюдження світла у повітрі ( $V_1$ ), або синусу кута падіння ( $\sin \alpha$ ) до швидкості світла у досліджуваному розчині ( $V_2$ ) або синусу кута відбиття ( $\sin \beta$ ) у досліджуваному розчині.

Прийнято наводити значення  $n$  при визначених умовах:  $t^0 = 20^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 589,3$  нм (жовта лінія натрію).

Прилад для вимірювання – *рефрактометр*.

Точність вимірювання  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ .

При цьому показник відбиття позначають  $n_D^{20}$ .

2) *поляриметрия*: метод оснований на вимірюванні кута обертання плоскості поляризації ( $\alpha$ ) поляризованого променя світла, що пройшов через оптично активне середовище:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}, \quad (1.66)$$

де,  $[\alpha]_D^{20}$  – величина питомого обертання (const);

$\alpha$  – вимірний кут обертання в градусах;

$l$  – товщина шару, в дм;

$C$  – концентрація розчину, в г/100 мл.

$\alpha$  залежить від:

- природи розчинника;

- концентрації оптично активної речовини ( $C$ );

- товщини шару оптично активної речовини ( $l$ ).

Умови:  $t^0 = 20^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 589,3$  нм.

Прилад для вимірювання  $\alpha$  – *поляриметр*.

Точність вимірювання  $\pm 0,02^\circ$  [42].

*Хроматографічний аналіз* – це фізико-хімічний метод розділення складних сумішей газів, пари, рідин або розчинених речовин на окремі компоненти за допомогою сорбції в динамічних умовах.

*Сорбцією* (від латинського “*sorbeo*” – вбираю, втягую) називають будь-який процес вбирання однієї речовини іншою. Залежно від механізму сорбції розрізняють адсорбцію, абсорбцію, хемосорбцію та капілярну конденсацію.

Речовину, що вбирається іншою речовиною, називають *сорбтивом*, а речовину, що сама вбирає, – *сорбентом*.

*Адсорбцією* називають зміну концентрації речовини на межі поділу фаз, тобто це вбирання речовин (адсорбтивів) поверхнею твердого або рідкого тіла (адсорбента). Процес адсорбції звичайно супроводжується виділенням теплоти, саме тому з підвищенням температури адсорбція зменшується. Адсорбція процес зворотний. У системі існує рівновага між явищами вбирання речовини

поверхнею (адсорбцією) і явищами виділення цієї ж речовини з поверхні адсорбента (десорбцією). З підвищенням температури рівновага зміщується в бік десорбції.

Коли вбирання однієї речовини іншою не обмежується поверхневим шаром, а відбувається у всьому об'ємі сорбенту, то таке явище називають *абсорбцією*.

Вбирання однієї речовини іншою, що супроводжується хімічними реакціями, називають *хемосорбцією* (вбирання діоксиду вуглецю оксидом кальцію).

*Капілярна конденсація* – це зрідження пари у мікропористих сорбентах. Вона відбувається внаслідок того, що тиск пари над увігнутим меніском рідини у вузьких капілярах, які змочуються, менший, ніж тиск насиченої пари над плоскою поверхнею рідини при такій самій температурі.

Отже, сорбційні процеси різні, за механізмом, проте будь-який з них починається з адсорбції на межі стикання фаз, які можуть бути рідкими, газоподібними або твердими.

Розділення речовин хроматографічним методом полягає у тому, що суміш газів або багатокомпонентний розчин пропускають крізь «хроматографічну колонку» – скляну трубку з адсорбентом (оксидом алюмінію, силікагелем, карбонатом кальцію тощо), який вбирає окремі компоненти з неоднаковою швидкістю. Компонент, що має більшу здатність до адсорбції, розміщується у верхній частині колонки, а з меншою – у нижній.

Зональний розподіл компонентів суміші уздовж адсорбенту називається *хроматограмою*. Хроматограма дає можливість виділити і проаналізувати окремі складові суміші. Хроматографічний метод запропонував у 1903 р. російський ботанік М.С. Цвет, який довів, що хлорофіл не є індивідуальною речовиною. З цією метою М.С. Цвет крізь колонку, заповнену крейдою, пропустив розчин пігментів зелених листків рослин у петролійному ефірі. Уздовж безбарвного адсорбенту в результаті неоднакової швидкості адсорбції різних пігментів виникли забарвлені в різний колір зони (хлорофіл розділився на чотири зони). Звідси виникла назва запропонованого М. С. Цветом методу – хроматографія («кольорозапис» від грецького «хромос» – колір, «графе» – писати) [19].

Хроматографію розрізняють за:

- характером середовища, в якому проводиться розділення

(газову, газоворідинну, рідинну);

- механізмом розділення (молекулярну адсорбційну, осадову, іонообмінну і розподільну);
- способами проведення процесу (колонкову, капілярну, паперову і тонкошарову).

У молекулярній адсорбційній хроматографії механізм вбирання компонентів суміші – адсорбція на поверхні. Адсорбенти – силікагель, оксид алюмінію, карбонат кальцію – речовини з дуже розвиненою поверхнею. Метод застосовується в біохімії і для розділення органічних речовин (ферментів, амінокислот, барвників). За цим методом можна розділити суміші газів (газова хроматографія).

Осадова хроматографія застосовується для розділення компонентів, які з адсорбентом утворюють осади різної розчинності. Наприклад, можна розділити залізо і мідь, якщо розчин їхніх солей пропустити крізь колонку з органічним реактивом – оксихіноліном. Оксихінолят заліза, як менш розчинний, міститиметься у верхній частині колонки, а більш розчинний оксихінолят міді – в нижній.

Іонообмінна хроматографія застосовується для технологічного й аналітичного розділення сумішей неорганічних іонів.

У паперовій хроматографії адсорбент – це спеціальний папір. Механізм розділення базується на різній розчинності компонентів суміші у воді, яка змочує папір, і в органічному розчиннику, що використовується для розділення. Метод застосовується для розділення невеликих кількостей органічних і неорганічних речовин [6].

## РОЗДІЛ II. АГРОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ҐРУНТУ

### 1. ВІДБІР ЗРАЗКІВ ҐРУНТУ І ПІДГОТОВКА ЇХ ДО АНАЛІЗУ

Методика відбору зразків ґрунту залежить від мети проведення агрохімічних досліджень. Зразок ґрунту повинен відображати середній стан об'єкта, який вивчається.

Точність агрохімічного обстеження сільськогосподарських земель значною мірою залежить від площі елементарної ділянки та кількості відібраних з неї точених (індивідуальних) проб, з яких складається репрезентативний змішаний (об'єднаний) зразок ґрунту для агрохімічного аналізу.

Елементарна ділянка – це найменша площа, яку можна охарактеризувати однією об'єднаною пробою ґрунту. На розмір елементарної ділянки окрім строкатості ґрунтового покриву, рельєфу території, ступеня еродованості ґрунтів, видів культури тощо, впливає також рівень застосування мінеральних добрив, особливо фосфорних.

В овочевих сівозмінах з площею полів до 10 га розмір елементарної ділянки має бути 1 га, а при більших розмірах полів – 5 га. На виноградниках площа елементарної ділянки складає 4, а на рекультивованих землях – 1 га.

При розбивці полів на елементарні ділянки їх форма повинна наближатись до прямокутника з співвідношенням сторін не більше 1:2, однак часто допускається квадратна і ромбічна форми [9].

Картографічною основою для відбору проб є план землекористування господарств з нанесеними на них елементами внутрішньогосподарського землевпорядкування. Сітку елементарних ділянок встановленого розміру наносять на план картографічної основи після рекогносцировочного огляду полів.

В межах кожної елементарної ділянки прокладають маршрутний хід, по якому відбирають елементарну пробу. На не еродованих ґрунтах маршрутний хід прокладають посередині елементарної ділянки вздовж її довгої сторони. На еродованих ґрунтових відмінах, що розташовані на схилах довжиною більше 200м, маршрутні ходи прокладають вздовж схилу, а на більш коротких – впоперек схилу.

Після розбивки території на елементарні ділянки приступають до відбору ґрунтових проб. Відбір ґрунтових зразків дозволяється проводити упродовж всього вегетаційного періоду. Однак на полях, де норма внесення кожного виду мінеральних добрив перевищувала 90 кг/га діючої речовини, проби ґрунту можна відбирати не раніше ніж через 2 місяці після внесення добрив.

В межах кожної елементарної ділянки індивідуальні проби відбирають в точках, розташованих на маршрутній лінії через рівні інтервали. При цьому не допускається відбір зразків ґрунту поблизу доріг, куп і складів добрив і меліорантів, із дна розвальних борозен, на ділянках, що різко відрізняються за станом рослин.

Глибина відбору точених проб на орних землях визначається потужністю орного шару та глибиною розповсюдження кореневої системи (в більшості випадків вона складає для зернових культур 0-25 см, для просапних – 0-30 см).

Об'єднана проба ґрунту складається з 20-30 точкових проб відібраних з елементарної ділянки. Її маса повинна бути в межах 300-400 г.

Змішаний зразок (об'єднану пробу) разом з етикеткою переносять в торбинку чи коробочку і направляють на аналіз в лабораторію.

Етикетка повинна бути чіткою і сухою. На етикетці вказують: назву господарства, район, область, тип ґрунту, номер і площу поля, попередник, культуру, що планують вирощувати, запланований врожай, дату відбору зразка, глибину відбору зразка і прізвище виконавця [4].

Для відбору зразків ґрунту використовують бури різної конструкції (рис. 2.1).

В агрохімічному аналізі розрізняють три види проб: *попередню*, *середню* (лабораторну) та *аналітичну*.

**Попередню пробу** відбирають безпосередньо в полі. Відбирання зразків проводять при хорошій погоді вранці, до настання спеки, або в кінці дня (завжди в один час). Умови відбирання зразків повинні бути однаковими в усіх варіантах.

Кожен зразок зберігається в коробці або мішечку, які повинні мати чітко заповнену етикетку.

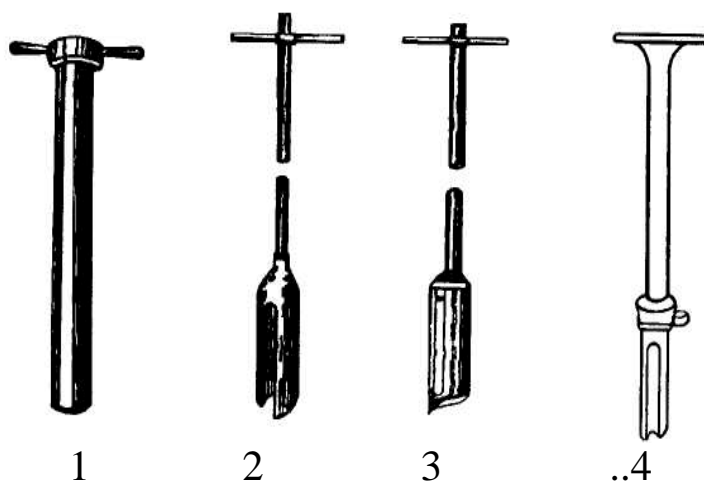


Рис. 2.1. Бури для відбору проб ґрунту  
 1. Качинського; 2. Ізмаїльського; 3. Некрасова; 4. БН25-15

**Середню пробу** готують з попереднього зразка. Для цього пробу добре змішують і відбирають квадратуванням або в окремих місцях середню пробу. Краще це робити, розстеливши ґрунт тонким шаром на склі або фанері.

Для підготовки до хімічного аналізу зразки середньої проби ґрунту розкладають на чистій підкладці тонким шаром і висушують при кімнатній температурі або при нагріванні до 50-60 °С до крихкого стану.

Великі грудки ґрунту спочатку розбивають молотком, попередньо загорнувши їх у цупкий папір або тканину. Потім розтирають зразки ґрунту на дрібний порошок у металічних, фарфорових або агатових ступках товкачиком або за допомогою спеціальних лабораторних млинків. Для спеціальних аналізів (наприклад, гумусу у ґрунті) зразки розтирають в агатових ступках.

Ступінь подрібнення повітряно-сухого матеріалу має бути таким, щоб ґрунт проходив крізь сито з отворами діаметром 1 мм.

Маса середньої проби ґрунту становить від 200 г до 1 кг.

Зберігають зразки протягом 10 місяців у провітрюваному приміщенні в закритих картонних, полімерних чи бляшаних коробках.

При відбиранні наважок пробу ще раз ретельно перемішують, щоб виключити можливість розшарування часточок за розмірами та масою.

**Аналітичну пробу** відбирають із повітряно-сухої середньої проби. Роблять це так: подрібнений ґрунт розподіляють тонким

рівномірним шаром па пергаментному папері у вигляді квадрата, який діагоналями поділяють на 4 трикутники, з двох протилежних трикутників ґрунт відкидають. Залишок старанно перемішують і знову рівномірно розподіляють на папері; операцію повторюють доти, поки на пергаментному папері залишиться стільки ґрунту, скільки потрібно для аналітичної проби.

Оскільки правильне відбирання зразків має дуже велике значення для одержання об'єктивних даних хімічного аналізу, наводимо кілька прикладів складання проб з різних досліджуваних об'єктів [10].

**Відбір зразків ґрунту з розрізу** (на прикладі дерново-підзолистого ґрунту). На передній стінці розрізу за допомогою мірної стрічки розділяють профіль на генетичні горизонти. В польовому щоденнику або журналі позначають їхні індекси (НЕ, Е, І, Р) і глибину залягання. Потім зачищають стінку (згори вниз) і широким ножем позначають місця, де відбиратимуть зразки.

Зразки, відбирають знизу вгору, починаючи з нижнього горизонту і закінчуючи верхнім (орним шаром). Зразки виймають у вигляді монолітів з середини генетичного горизонту завдовжки 10, завширшки 8-10 і завтовшки 6-8 см. В орному шарі беруть два зразки – з глибини 0-10 і 10-20 см, а в підорному – один (з його середини).

В ілювіальному (І) горизонті залежно від його величини беруть два або три зразки: в нижній, середній і верхній частинах. Кожний зразок поміщають у пронумерований мішечок, куди кладуть етикетку, на якій записують адресу, назву поля чи досліду, номер розрізу, горизонт, глибину відбирання зразка, дату і прізвище виконавця.

У лабораторії ґрунт реєструють, подрібнюють, висушують до повітряно-сухого стану. Повторність аналізів дворазова, що дає можливість визначити точність виконаних аналізів [22].

## 2. ВОЛОГІСТЬ ҐРУНТУ

Вологістю ґрунту називають кількість води, яка міститься в ґрунтовому зразку і видаляється внаслідок висушування його до сталої маси при температурі 100-105 °С. Виділяють такі форми вологи: хімічно зв'язану (не видаляється при 105 °С), пароподібну, зв'язану (сорбовану поверхнею часточок ґрунту), вільну (несорбовану вологу, яка заповнює ґрунтові пори і здатна переміщуватися в них).

Найбільше значення в житті рослин і ґрунту має зв'язана і вільна волога.

Вміст води в ґрунті – важливий фактор його родючості, який значною мірою визначає ефективність добрив, різних агротехнічних заходів, рівень розвитку біологічних процесів, ріст і розвиток рослин.

Вологість ґрунту визначають при вивченні водних властивостей і водного його режиму. При вивченні водних властивостей ґрунту визначають повну вологоємність (ПВ), капілярну вологоємність (КВ), найменшу вологоємність (НВ), вологість в'янення (ВВ), максимальну гігроскопічність ґрунту (МГ).

При вивченні водного режиму ґрунту його вологість визначають у динаміці, що дає змогу скласти водний баланс за певний проміжок часу. Вологість ґрунту визначають у різні фази росту і розвитку культур, а на зрошуваних землях і під час поливів. Вологість ґрунту необхідно знати при визначенні запасу вологи в ґрунті і її доступності для рослин (запас продуктивної вологи). Визначення вологи в ґрунті необхідне також для перерахунку результатів аналізів на суху масу ґрунту.

Для визначення вологості ґрунту використовують різні методи: термогравіметричний – пов'язаний з відбиранням зразків ґрунту, і стаціонарні, які дають можливість робити висновок про вологість ґрунту за показами датчиків приладів. За допомогою датчиків приладів, які знаходяться в ґрунті, вимірюють електро- і теплопровідність, поглинання радіоактивних випромінювань тощо. Для переведення показів приладу в одиниці вологості прилад попередньо калібрують, тобто знімають його покази при різній вологості досліджуваного ґрунту, і будують криву залежності.

Найбільш поширений термогравіметричний метод для визначення вологості ґрунту, яку виражають в абсолютних і відносних одиницях. Абсолютні одиниці показують вміст вологи в процентах від маси ґрунту, в процентах від об'єму ґрунту або запас вологи в міліметрах чи метрах кубічних. У відносних одиницях вологість виражають, якщо вона дорівнює вологості відповідно до тієї або іншої форми вологоємності, наприклад в процентах від повної вологоємності.

В агрохімічних дослідженнях у ґрунті визначають загальну, або польову, вологість і гігроскопічну вологу (сорбовану ґрунтом), яка міститься в зразках ґрунту, доведеного до повітряно-сухого стану[12].

### 3. ЯВИЩА ВБИРАННЯ У ГРУНТІ

Матеріальним носієм катіоннообмінної здатності ґрунтів є *ґрунтовий вбирний комплекс (ГВК)*, який являє собою сукупність мінеральних, органічних і органо-мінеральних колоїдних компонентів твердої фази ґрунту, які володіють іонообмінною здатністю.

За К.К.Гедройцем катіони, які містяться у ГВК і здатні до обмінних реакцій із катіонами ґрунтового розчину, називаються *увібраними* або *обмінними*. До обмінних катіонів ґрунту належать:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  та інші.

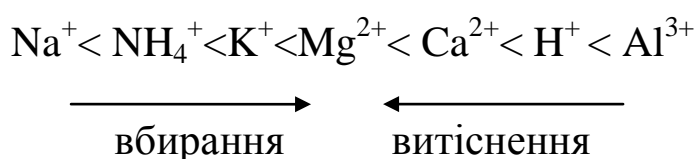
Основні закономірності обмінних реакцій полягають у наступному:

1. Будь-який катіон, увібраний ГВК, може бути витіснений іншим катіоном, тобто обмінні реакції зворотні.

2. Обмін катіонів з розчинів нейтральних солей відбувається дуже швидко і в еквівалентних відношеннях.

3. У міру підвищення концентрації катіона-витискувача збільшується кількість витісненого з ГВК катіона, але не пропорційно збільшенню концентрації розчину, а в меншій мірі.

4. Енергія вбирання і витіснення катіонів обумовлена їх зарядом і величиною гідратної оболонки, і найбільш поширені в ґрунті катіони розміщуються у такий ряд:



Від складу обмінних катіонів залежить ряд агрономічно важливих властивостей ґрунту: пептизованість і агрегованість, характер і ступінь закріплення органічної речовини твердою фазою, утворення органо-мінеральних сполук, кислотно-лужна та інші види буферності, стійкість ґрунтів проти дії кислих опадів та інші. Обмінні катіони є джерелом поживних речовин для рослин [17].

*Ґрунти, насичені кальцієм*, мають реакцію, близьку до нейтральної, підвищену буферну здатність проти підкислення, їх колоїди утворюють стійкі непептизовані у воді гелі, що сприяє утворенню агрономічно-цінної водотривкої структури. Вони набувають добрих водно-фізичних, фізико-механічних та технологічних властивостей, легко піддаються обробітку.

У ґрунтах, де в складі обмінних катіонів багато обмінного натрію, відмічається лужна реакція, пептизовані тонкодисперсні колоїди не утворюють агрономічно-цінних водотривких агрегатів, збільшується здатність до набрякання і прилипання, погіршуються водні властивості. Такі ґрунти у вологому стані утворюють ґрунтову кірку і дуже щільні, майже непроникні для повітря брили важко обробляються.

*Ґрунти, які містять велику кількість обмінних водню та алюмінію*, мають кислу реакцію, містять мало органічної речовини, переважно слабо- або безструктурні, погано забезпечені елементами живлення.

Кожному ґрунту властиві певні обмінні катіони. Наприклад, у складі обмінних катіонів чорноземів та каштанових ґрунтів переважають  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ; дерново-підзолистих –  $\text{H}^+$  і  $\text{Al}^{3+}$ ; солонцях –  $\text{Na}^+$ ; болотних ґрунтів –  $\text{Fe}^{3+}$ . У кожній із згаданих ґрунтових відмін поряд з основними містяться й інші катіони. Наприклад, у чорноземах –  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ; дерново-підзолистих ґрунтах –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; солонцях –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та інші [8].

Важливим показником ГВК і ґрунту в цілому є *місткість катіонного обміну (МКО) або ємність вбирання ґрунту*, яка характеризується загальною сумою увібраних катіонів, здатних до обмінних реакцій. Цей показник відображає величину вбирної здатності ґрунту. Вимірюється у мг-екв на 100 г ґрунту і позначається літерою Е.

У ґрунтах величина МКО коливається залежно від типу ґрунту, його мінералогічного і гранулометричного складу, вмісту і складу колоїдів, наявності органічної речовини, реакції середовища та інших факторів.

У різних ґрунтах величина МКО змінюється у широких межах – від 1-10 мг-екв у дерново-підзолистих піщаних ґрунтах до 50-60 мг-екв у чорноземах важкосуглинкових та глинистих, а в торф'яних горизонтах болотних величина її досягає 100-200 мг-екв на 100г ґрунту.

Дуже важливим є співвідношення у ГВК між обмінними катіонами  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Перші характеризують *потенціальну кислотність ґрунту*, а другі – *суму увібраних основ*.

Отже, можна записати:

$$E = H_f + S$$

Сума увібраних основ визначається як загальна кількість катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , які витісняються з некарбонатних і незасолених ґрунтів. Кількісно вона може співпадати з місткістю катіонного обміну ( $S = E$ ), але суттєво відрізнятись. В більшості ґрунтів  $E > S$ . Групування ґрунтів за сумою увібраних основ наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Групування ґрунтів за сумою увібраних основ

Сума увібраних основ	Вміст обмінних $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , мг-екв на 100 г ґрунту
Дуже низька	<5,0
Низька	5,1–10,0
Середня	10,1–15,0
Підвищена	15,1–20,0
Висока	20,1–30,0
Дуже висока	>30,0

Велике агрономічне значення має вміст у ґрунті обмінних катіонів кальцію і магнію. За вмістом цих елементів ґрунти поділяються на 6 груп (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Групування ґрунтів за вмістом обмінних кальцію та магнію

Вміст елементів	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
	мг-екв на 100 г ґрунту	
Дуже низький	0-2,5	0-0,5
Низький	2,6-5,0	0,6-1,0
Середній	5,1-10,0	1,1-2,0
Підвищений	10,1-15,0	2,1-3,0
Високий	15,1-20,0	3,1-4,0
Дуже високий	>20,0	>4,0

Залежно від вмісту обмінних  $\text{H}^+$  і  $\text{Al}^{3+}$  (гідролітична кислотність) ґрунти поділяють на дві великі групи: *ґрунти, насичені основами*, і *ґрунти, ненасичені основами*.

*ґрунти, насичені основами* не містять обмінних  $\text{H}^+$  і  $\text{Al}^{3+}$ , в них обмінні катіони представлені лише основами, кількість яких відповідає МКО. Це переважно степові ґрунти: чорноземи звичайні і південні, каштанові ґрунти, солонці і солончаки, а також ґрунти різних зон, сформовані за участю мінералізованих ґрунтових вод або на карбонатних ґрунтоутворюючих породах.

*ґрунти, не насичені основами*, містять обмінні  $\text{H}^+$  і  $\text{Al}^{3+}$ , в них

завжди  $S < E$ . До даної групи входять: підзолисті, дерново-підзолисті, сірі лісові, болотні ґрунти, а також чорноземи опідзолені та вилугувані.

При вирішуванні питань вапнування ґрунтів треба знати не лише кількісний склад увібраних катіонів. Важливим показником є *ступінь насиченості ґрунтів основами*. Тобто показник, який показує в якій мірі ГВК насичений основами. Розраховують його за формулою Д. Хиссинка:

$$V = \frac{S}{E} \text{ або } V = \frac{S}{H_r + S} \times 100, \quad (2.1)$$

- де  $V$  – ступінь насиченості ґрунту основами, % від МКО;
- $S$  – сума увібраних основ, мг-екв на 100 г ґрунту;
- $E$  – місткість катіонного обміну, мг-екв на 100 г ґрунту;
- $H_r$  – гідролітична кислотність, мг-екв на 100 г ґрунту;
- 100 – коефіцієнт для перерахунку в проценти [8, 17, 22].

За ступенем насиченості ГВК основами ґрунти поділяють на 5 груп (табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Групування ґрунтів за ступенем насиченості основами

Ступінь насиченості основами	Відсоток насиченості
Дуже низький	< 30
Низький	30,1–50,0
Середній	50,1–70,0
Підвищений	70,1–90,0
Високий	>90

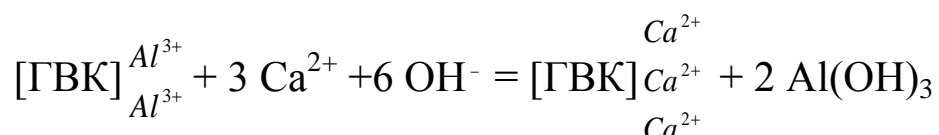
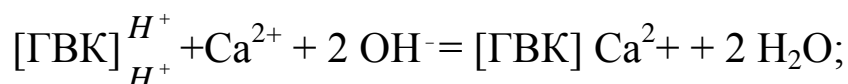
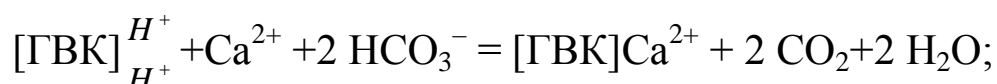
Визначення складу обмінних катіонів, суми увібраних основ, місткості катіонного обміну, солонцюватості та кислотності є методом дослідження *катіонообмінної (вбирної) здатності ґрунтів*.

Місткість катіонного обміну визначають з метою виявлення величини ГВК, за якою судять про наявність колоїдів у ґрунті. В карбонатних і гіпсоносних ґрунтах визначення МКО – єдиний надійний метод дослідження їх вбирної здатності. При дослідженні солонців і солонцюватих ґрунтів визначають вміст обмінного натрію і МКО; у кислих ґрунтах, крім обмінних кальцію і магнію визначають обмінні водень та алюміній або різні форми кислотності (обмінну та гідролітичну) [22].

## 4. ВИЗНАЧЕННЯ ПОТРЕБИ У ВАПНУВАННІ КИСЛИХ ҐРУНТІВ

*Вапнування* – це засіб хімічної меліорації кислих ґрунтів, який здійснюють для підвищення їхньої родючості. Зниження шкідливої дії підвищеної кислотності на фізичні властивості, мікробіологічні процеси, гумусоутворення і на поживний режим ґрунту, біохімічні процеси в рослинах, на формування врожаю та його якість досягається внесенням у ґрунт вапна. При внесенні в ґрунт вапна карбонат кальцію (або магнію) під впливом CO<sub>2</sub> ґрунтового розчину перетворюється поступово в гідрокарбонат кальцію (або магнію), який дисоціює на іони Ca<sup>2+</sup> і HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Частково гідрокарбонат кальцію гідролізує з утворенням Ca(OH)<sub>2</sub>, який дисоціює на іони Ca<sup>2+</sup> і OH<sup>-</sup>.

Катіони кальцію витісняють з ґрунтового вбирного комплексу (ГВК) іони водню й алюмінію, які переходять у ґрунтовий розчин і нейтралізуються:



При цьому нейтралізуються також органічні і мінеральні кислоти ґрунтового розчину. Вільні іони тривалентного заліза й алюмінію, які при гідролізі в ґрунті можуть вивільнити іони водню, при вапнуванні утворюють гідроксиди [17].

При внесенні повної норми вапна нейтралізується актуальна й обмінна кислотності, знижується гідролітична кислотність, підвищується вміст кальцію в ґрунтовому розчині і ступінь насичення ґрунту основами. Ефективність вапнування залежить від того, чи правильно визначено потребу в ньому і норму внесення вапна. Недостатнє або надмірне вапнування призводить до зменшення врожаю сільськогосподарських культур. При визначенні потреби у вапнуванні кислих ґрунтів враховують відношення культур до кислотності ґрунту, рН сольової витяжки, ступінь насичення основами, гранулометричний склад ґрунту.

В умовах інтенсивного землеробства при визначенні потреби у

вапнуванні ґрунту слід враховувати також рівень хімізації господарства. Збільшення кількості внесення мінеральних добрив посилює вимивання кальцію з орного шару ґрунту і підвищує його кислотність. На Україні в районах Центрального Полісся на неудобрених ґрунтах з орного та підорного шарів вимивається 140-150 кг/га  $\text{CaCO}_3$ , при внесенні 5,5-6 ц/га мінеральних добрив – 200-210 кг/га, при внесенні 11-12 ц/га – 300-310 кг/га. Для нейтралізації підкислюючої дії 100 кг азотних добрив додатково вносять 80-100 кг  $\text{CaCO}_3$  або на 1 кг азоту 2,5-3,5 кг вапна. Негативна дія азотних добрив підвищується при внесенні їх разом з калійними добривами. Внесення вапна в ґрунт не тільки знижує кислотність ґрунту, а й збагачує його кальцієм. Кальцій як іон-коагулятор позитивно впливає на стан ґрунтових колоїдів, поліпшуючи фізико-хімічні властивості ґрунту [8].

Для зниження кислотності ґрунту і зменшення площ кислих ґрунтів при вапнуванні треба вносити кальцію більше, ніж виноситься його з ґрунту. Потребу у вапнуванні ґрунтів залежно від величини рН сольової витяжки і ступеня насичення основами показано в табл. 2.4.

При вапнуванні ґрунту в сівозміні враховують реакцію культур та гранулометричний склад ґрунту.

Таблиця 2.4

Потреба у вапнуванні ґрунтів залежно від рН і ступеня насичення їх основами

ґрунти					
мінеральні			торф'яні		
рН (КС1)	V, %	потреба у вапнуванні	рН (КС1)	V, %	потреба у вапнуванні
<4,5	<50	Сильна	<3,5	<35	Сильна
4,6-5,0	50-70	Середня	3,6-4,2	35-55	Середня
5,1-5,5	70-80	Слабка	4,3-4,8	55-65	Слабка
>5,5	>80-90	Відсутня для більшості культур	>4,8	>65	Відсутня

Одні культури (люцерна, конюшина, цукрові буряки, озима пшениця, ячмінь, кукурудза, горох, капуста, цибуля) для нормального росту і розвитку потребують близької до нейтральної і навіть слабколужної реакції ґрунтового розчину, інші (люпин, картопля, льон, чайний кущ, помідори) добре ростуть на слабо- і середньокислих ґрунтах [8, 22].

Потребу у вапнуванні ґрунту визначають також за оптимальними значеннями рН і ступеня насичення основами для сівозміни залежно від культур (табл. 2.5); при досягненні певних значень рН і ступеня насичення основами потреба у вапнуванні відпадає.

Таблиця 2.5

Оптимальні значення рН (КСІ) і ступеня насичення основами (V)

Гранулометричний склад ґрунтів	Сівозміни									
	польові						кормові і прифермські		овочево-кормові	
	з льоном		з травами, льоном, картоплею		з цукровими буряками і люцерною					
	рН	V, %	рН	V, %	рН	V, %	рН	V, %	рН	V, %
Піщані і супіщані	–	70	5,4	80	6,0	90	5,8	85	6,0	90
Суглинкові і легкосуглинкові	5,4	75	5,6	85	6,5	95	6,0	90	6,4	95
Глинисті й важкосуглинкові	5,6	80	5,8	90	6,7	98	6,2	95	6,6	98

Норми вапна визначають за величиною гідролітичної кислотності, оскільки вона найбільш повно характеризує кислотність ґрунту [18].

## 5. ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ ҐРУНТУ

На ріст і розвиток рослин, мікробіологічні, хімічні й біохімічні процеси ґрунту великий вплив має реакція ґрунту. Від реакції ґрунту значною мірою залежить засвоєння рослинами поживних речовин ґрунту і добрив, мінералізація органічної речовини, ефективність внесених добрив, урожайність сільськогосподарських культур та його якість.

Хоч кислотні властивості водних розчинів визначає іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ , прийнято вживати символ  $\text{H}^+$  замість  $\text{H}_3\text{O}^+$  і говорити про іон водню, а не про іон гідроксонію.

Кислотність ґрунту зумовлюється іонами водню й алюмінію. При високій кислотності пригнічується ріст і розвиток конюшини, конопель, буряків, пшениці, люцерни, ячменю, капусти. Пригнічується також життєдіяльність нітрифікаторів і амоніфікаторів

та інших корисних мікроорганізмів.

Слабкокислої реакції мають чорноземи вилугзовані, чорноземи опідзолені та сірі лісові ґрунти, кислої чи сильнокислої – дерново-підзолисті ґрунти [8].

Розрізняють такі види кислотності: актуальну (або активну) і потенціальну. *Актуальна кислотність* – це кислотність ґрунтового розчину, зумовлена підвищеною концентрацією в ньому іонів водню порівняно з йонами гідроксиду. Ця кислотність створюється вугільною кислотою ( $H_2CO_3$ ), водорозчинними органічними кислотами, які виділяються при розкладанні органічної речовини, і гідролітично кислими солями. Актуальна кислотність виражається величиною рН (від'ємний логарифм концентрації іонів водню в розчині). Реакцію ґрунтового розчину характеризують величиною рН водної витяжки.

*Потенціальна кислотність* зумовлена наявністю іонів водню та алюмінію в твердій фазі ґрунту в поглинутому стані. Вона поділяється на обмінну і гідролітичну кислотність.

*Обмінна кислотність* ґрунту зумовлена обмінно-поглинутими йонами водню й алюмінію, які можуть бути витіснені з ГВК катіонами нейтральних солей. Ґрунти, які мають високу обмінну кислотність, характеризуються особливо несприятливими властивостями. Крім того, обмінна кислотність свідчить про значне збіднення ґрунту обмінними основами, заміщеними відповідно йонами водню та алюмінію. При внесенні на таких ґрунтах калійних добрив внаслідок поглинання іонів калію і витіснення іонів водню та алюмінію із вбирного комплексу може значно підвищитись кислотність ґрунту, що негативно впливає на формування врожаю [8, 18].

Особливо шкідливою є обмінна кислотність, зумовлена обмінним алюмінієм, що токсичний для більшості культур. Найменш стійкі проти алюмінію рослини, в яких він надходить до точок росту. При надлишку алюмінію затримується розвиток кореневої системи, де в основному накопичується алюміній, знижується кількість корневих волосків, скорочується активна поверхня коренів, погіршується надходження поживних речовин у рослини. Надлишок алюмінію в рослинах порушує також обмін речовин, знижує продуктивність і якість врожаю.

Обмінна кислотність виражається в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту і величиною рН сольової витяжки. За показниками рН сольової витяжки визначають ступінь кислотності ґрунту.

*Гідролітична кислотність* зумовлена менш рухливими іонами водню, які важче заміщуються катіонами ґрунтового розчину, ніж ті, що характеризують обмінну кислотність. Гідролітична кислотність виявляється при взаємодії ґрунту з гідролітично лужним розчином солі  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . При дії лужного розчину на ґрунтовий комплекс витісняються іони водню  $\text{H}^+$ , міцніше зв'язані з ґрунтовим комплексом, а тому їх виділяється значно більше, ніж при дії на ґрунт розчину нейтральної солі.

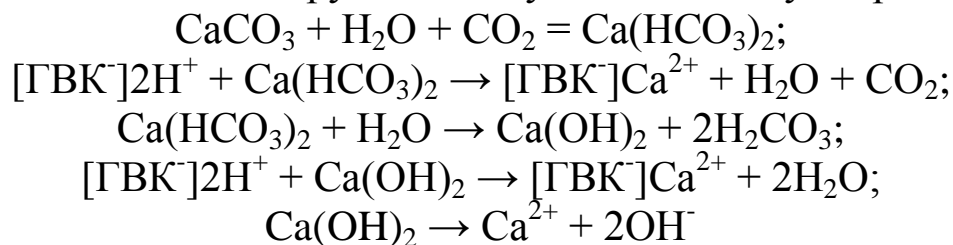
Гідролітична кислотність характеризує повну кислотність ґрунту, оскільки вона включає всю потенціальну й актуальну кислотність. Гідролітична кислотність виражається в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту. За гідролітичною кислотністю визначають норму вапна для вапнування кислих ґрунтів.

Для характеристики всіх ґрунтів визначають рН водної витяжки; для ґрунтів, ненасичених основами, визначають рН сольової витяжки, обмінну і гідролітичну кислотність. Ці показники використовують для визначення потреби у вапнуванні кислих ґрунтів. Найчастіше рН визначають за допомогою приладів рН-метрів. При визначенні обмінної кислотності застосовують метод Соколова, гідролітичної кислотності – метод Каппена [18, 23].

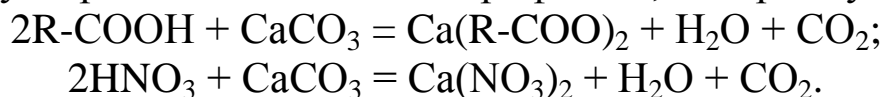
### ***Взаємодія вапна з ґрунтом***

Для регулювання кислотності ґрунту застосовують різні меліоранти. Найчастіше це осадові породи, які складаються переважно з кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ), доломіту ( $\text{CaCO}_3\text{CaMgCO}_3$ ) тощо.

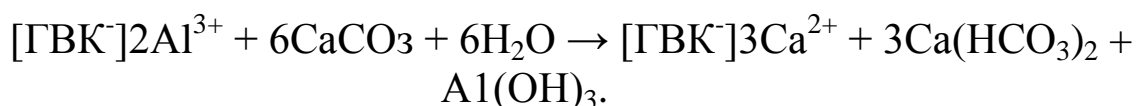
При взаємодії вапна з ґрунтом відбуваються наступні реакції:



Вапно взаємодіє також з вільними органічними кислотами і азотною, яка утворюється внаслідок нітрифікації, нейтралізуючи їх:

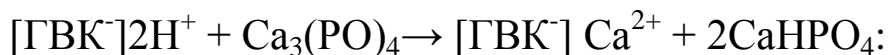


На кислих ґрунтах, які містять алюміній в обмінній формі, з вуглекислим кальцієм відбувається наступна реакція:



Кальцій переходить у ввібраний стан, а ґрунтовий розчин збагачується на бікарбонат кальцію.

На ґрунтах з гідролітичною кислотністю понад 5 мг-екв на 100 г (сильно кислі), нейтралізуючу дію на ґрунт чинить фосфоритне борошно:



Фосфорит переходить у більш розчинну сполуку, чим досягається краще живлення рослин фосфором.

Потреба ґрунтів у вапнуванні визначається комплексом показників: ступенем та величиною кислотності ґрунту, ступенем насиченості його основами, гранулометричним складом, вмістом органічної речовини та відношенням культур сівозміни до реакції середовища тощо [8].

За мірою кислотності та потребою у вапнуванні ґрунти України поділяють на 5 груп (табл. 2.6).

Таблиця 2.6

Потреба ґрунтів України у вапнуванні залежно від  $\text{pH}_{\text{КСІ}}$

Міра кислотності	$\text{pH}_{\text{КСІ}}$	Потреба у вапнуванні
1	2	3
Дуже сильна	< 4,0	Потребує першочергового вапнування в усіх типах сівозмін
Сильна	4,1-4,5	Потребує першочергового вапнування в усіх типах сівозмін
Середня	4,6-5,0	Першочергова потреба вапнування в овочевих сівозмінах та кормових на супіщаних та суглинкових ґрунтах; середня потреба у польових сівозмінах на піщаних ґрунтах
Слабка	5,1-5,5	Велика потреба у вапнуванні супіщаних і суглинкових різновидностей, особливо в сівозмінах з травами, кормових та овочевих. В останню чергу вапнують піщані та глинисто-піщані ґрунти
Близька до нейтральної	5,6-6,0	Вапнуються вибірково супіщані та суглинкові ґрунти і в першу чергу в сівозмінах з вимогливими до вапна культурами. Не потребують вапнування ґрунти з $\text{pH}_{\text{КСІ}}$ понад 6,5, незалежно від зони їх поширення

Для визначення потреби ґрунтів у вапнуванні за величиною гідролітичної кислотності користуються шкалою, наведеною в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7

Потреба ґрунтів України у вапнуванні залежно від гідролітичної кислотності

Гідролітична кислотність, мг-екв/100 г ґрунту	Потреба у вапнуванні
> 4	Ґрунти потребують першочергового вапнування в усіх ґрунтово-кліматичних зонах України
4-3	Ґрунти потребують першочергового вапнування в зонах Полісся та Лісостепу. Середня потреба у вапнуванні ґрунтів Прикарпаття та Західного Лісостепу, слабка – в гірських районах Карпат
3-2	Середня потреба ґрунтів у вапнуванні в зонах Полісся та Лісостепу, слабка – в Прикарпатті, відсутня – в гірських районах Карпат
2-1,8	Доцільне вапнування опідзолених ґрунтів Лісостепу; необхідне – на Поліссі на супіщаних, піщаних та глинисто-піщаних ґрунтах
1,8-1,5	Слабка потреба у вапнуванні піщаних та глинисто-піщаних ґрунтів
< 1,54	Вапнування не потребують

За ступенем насиченості основами та потребі у вапнуванні ґрунти поділяють на 4 групи:

< 50% – необхідно;

50% – необхідно вапнувати в першу чергу;

50-70% – є потреба у вапнуванні;

70-90% – вапнування проводять з урахуванням набору культур у сівозміні та рівня внесення мінеральних добрив;

> 90% – вапнування не потрібне [8, 23].

За реакцією на вапнування сільськогосподарські культури також поділяють на 4 групи:

1. Конюшина, люцерна, столові, кормові та цукрові буряки, капуста, коноплі, ріпак – дуже позитивно реагують на вапнування;

2. Пшениця, кукурудза, ячмінь, горох, соняшник, огірки, цибуля – добре реагують на вапнування;

3. Жито, овес, гречка, льон, томати – позитивно реагують на вапнування;

4. Картопля, люпин, бруква, середела – мають слабку реакцію на вапнування.

Якщо в чорноземах Лісостепу лінія скипання карбонатів знаходиться на глибині понад 50 см, а гідролітична кислотність перевищує 2 мг-екв/100 г ґрунту, то в зерно-бурякових сівозмінах вапно слід вносити раз на ротацію під цукрові буряки чи багаторічні трави.

Важкі за гранулометричним складом кислі ґрунти легше переносять підвищені норми вапна. На легких ґрунтах доцільно вносити менші дози. Реакція ґрунтового середовища має особливо важливе значення для плодкових насаджень. Нормальною реакцією вважається  $pH_{H_2O}$  6-8. На кислих ґрунтах при  $pH$  нижче 5 для сім'ячкових і при  $pH$  нижче 6 для кісточкових порід необхідне вапнування. При виборі ділянок під сади і визначенні потреби ґрунтів у вапнуванні користуються шкалою, наведеною в табл. 2.8[8].

Таблиця 2.8

Оцінка реакції ґрунтового середовища під плодові насадження  
(за В.Ф.Вальковим)

$pH_{H_2O}$	Придатність під сади і потреба ґрунту у вапнуванні
< 3,5	Під сади не придатні
3,5-4,5	Придатні під плодові насадження лише після вапнування
4,5-6,0	Придатні під плодові насадження, бажане вапнування для кісточкових порід
6,0-8,0	Придатні під сади без меліорацій
8,0-8,5	Добрі ґрунти для кісточкових і задовільні для зерняткових порід
> 8,5	Під сади не придатні

### ***Строки, способи та місце внесення вапна в сівозмінах***

Оптимальні умови реакції ґрунтового розчину для розвитку сільськогосподарських культур у сівозмінах регулюють агротехнічними заходами: дозою вапнякового матеріалу, його видом і якістю, місцем, строками та способом внесення.

Враховуючи різне відношення сільськогосподарських культур до реакції ґрунтового розчину, вапно в ґрунт вносять з таким розрахунком, щоб його максимальна дія проявилась на культурах першої і другої груп та меншою мірою – на культурах третьої і четвертої.

За даними науково-дослідних установ України на Поліссі, місце внесення вапна в сівозміні має значення там, де вирощують

картоплю, льон і люпин. Виходячи з того, що картопля найкраще росте при  $pH_{KCl} 5,0-5,5$ , люпин – 4,5 льон – 5,5-6,5, вапнування слід проводити так, щоб не змінювати ці значення. Виходячи з цього в зерно-льоно-картопляних сівозмінах усі види помелених вапнякових матеріалів у рекомендованих дозах вносять при вирощуванні картоплі: восени – під зяблеву оранку або навесні – під переорювання зябу чи культивацію; при вирощуванні льону та люпину – восени під зяблеву оранку.

Недоцільно вносити вапно під картоплю, льон та люпин у формі оксиду і гідрооксиду кальцію, які різко змінюють реакцію ґрунту. Кращою формою вапна для цих культур є доломітове борошно [44].

У Лісостепу вапно вносять під попередники тих культур, які найкраще реагують на вапнування (цукрові буряки, люцерна, конюшина, капуста, ріпак, горох). Добрі результати дає внесення вапна безпосередньо під цукрові буряки перед лушенням стерні попередника з наступним заорюванням.

У західних районах України у 9-10-пільних сівозмінах з льоном та люпином, вапно доцільно вносити по півдози у два прийоми – на початку і в середині ротації, враховуючи чергування культур.

При внесенні вапна в ґрунт незалежно від зони і поля сівозміни необхідно добиватись максимального переміщення його з усією масою орного шару шляхом застосування всіх технологічних прийомів обробітку ґрунту [10].

З організаційних причин не завжди вдається провести вапнування в теплу пору року. Допускається внесення вапна взимку по зябу чи неораному полю на рівних за рельєфом площах або пологих (до 4-5°) схилах у безвітряні дні, по неглибокому свіжому снігу (до 20 см) під вимогливі до вапна культури або їх передники, на вперше освоєних землях, луках і пасовищах. Не рекомендується проводити вапнування взимку на землях, які затоплюються навесні, а також в період відлиг та бездоріжжя.

У практиці рекомендується використовувати календар робіт по вапнуванню (табл. 2.9) [8, 18].

Таблиця 2.9

Календар робіт по вапнуванню кислих ґрунтів

Місяць	Місце проведення робіт
1	2
Квітень-травень	Під культури ярого посіву і перш за все під покрив багаторічних трав

1	2
Червень-серпень	Після збирання парозаймаючих культур і трав першого та другого років використання під озимі
Вересень-жовтень	Після збирання озимих, ярових і просапних культур
Листопад-березень	По мерзлому ґрунту або снігу на полях, під усі ярі культури (крім льону і картоплі), на вперше освоєних землях, луках та пасовищах

При складанні його необхідно брати до уваги міру потреби ґрунтів у вапнуванні, особливості дії вапнякових матеріалів на окремі культури і враховувати технології їх вирощування.

## 6. МЕТОДИ МЕЛІОРАЦІЇ СОЛОНЦІВ І СОЛОНЦЮВАТИХ ҐРУНТІВ

В Україні солонці та солонцюваті ґрунти поширені в районах північного і центрального Лівобережного Лісостепу, на Донбасі, у східній частині Харківської області, Причорномор'ї.

Цим ґрунтам притаманна висока лужність, яка у більшості випадків обумовлена наявністю в них карбонатів лужних і лужноземельних металів. Висока лужність, як і підвищена кислотність, відноситься до негативних властивостей ґрунту. Розрізняють активну і потенційну лужність.

*Активна лужність* обумовлена наявністю в ґрунтовому розчині гідролітично-лужних солей, при дисоціації яких утворюється в значних кількостях гідроксильний іон.

При характеристиці активної лужності ґрунтових розчинів розрізняють загальну лужність, лужність від нормальних карбонатів та лужність від гідрокарбонатів. За рівнем активної лужності ґрунти поділяють на 3 групи (табл. 2.10).

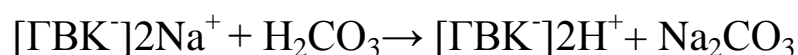
Таблиця 2.10

Рівні лужності ґрунтів

pH <sub>водн.</sub>	Рівень лужності ґрунтів	Ґрунт
1	2	3
7,2-7,5	Слаболужні	Чорнозем південний, каштановий з ознаками солонцюватості
7,6-8,5	Лужні	Солонець і солончакуватий

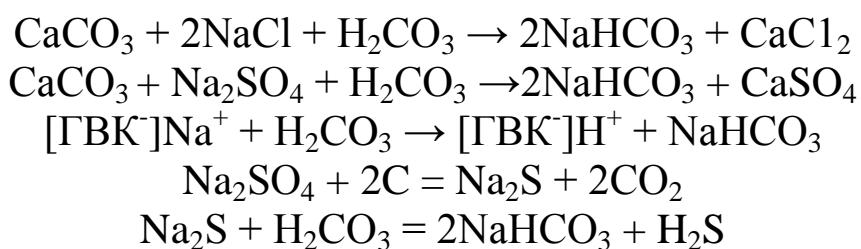
1	2	3
>8,5	Дуже лужні	Солонець содовий, солончак

Потенційна лужність проявляється в ґрунтах, які містять увібраний натрій. При взаємодії ґрунту з вуглекислотою увібраний натрій ГВК замінюється на водень і в ґрунтовому розчині з'являється сода, яка створює лужне середовище:

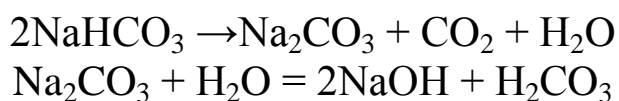


Сильнолужна реакція несприятлива для більшості рослин. Висока лужність обумовлює низьку родючість ґрунтів, несприятливі фізичні та хімічні їх властивості. При  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  понад 8,5 ґрунти у зволоженому стані набрякають, набувають великої в'язкості, здатні до прилипання, стають водонепроникні, у сухому – надто тверді, зцементовані та безструктурні. На таких ґрунтах в посушливі періоди року рослини страждають від нестачі вологи, а у вологі – від нестачі повітря [18, 23].

Існує декілька шляхів утворення соди в ґрунті – хімічний, колоїдально-хімічний та біохімічний:



Гідрокарбонат натрію, який утворився, може переходити у карбонат натрію, який при взаємодії з водою дає їдкий натр, тобто іони  $\text{OH}^-$ .



Сода має негативний вплив на сільськогосподарські культури. При вмісті її в ґрунті 0,005% рослини починають в'янути і гинути. Поряд з натрієвими солонцями значні площі займають магнієві (малонатрієві) солонці. Особливість цих ґрунтів полягає у високому

вмісті увібраного магнію (до 50%) при незначному вмісті увібраного натрію, солонці мають всі ті ж негативні властивості, що і натрієві. Ліквідувати негативні властивості солонців – основне завдання хімічної меліорації. З цією метою і застосовують гіпсування [8].

## 7. ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ СОЛОНЦЮВАТОСТІ ҐРУНТІВ І ДОЗ ГІПСУ

При вирішуванні питань гіпсування солонців і солонцюватих ґрунтів важливо встановити величину ступеня їх солонцюватості. Даний показник відображає в якій мірі ГВК насичений обмінним натрієм.

*Ступінь солонцюватості* розраховують за формулою:

$$A = \frac{a \cdot 100}{E_0}, \quad (2.2)$$

де, А – ступінь солонцюватості, % від МКО;

а – вміст обмінного натрію, мг-екв на 100 г ґрунту;

$E_0$  – місткість катіонного обміну, мг-екв на 100 г ґрунту;

100 – коефіцієнт для перерахунку в відсотки.

Згідно з класифікацією Антипова-Каратаєва, залежно від вмісту увібраного натрію в орному шарі (% від МКО) ґрунти поділяють на 5 груп (табл. 2.11).

*Таблиця 2.11*

Класифікація солонцюватих ґрунтів за Антиповим-Каратаєвим

Ступінь солонцюватості ґрунту	Вміст обмінного натрію, % від МКО
Несолонцюватий	< 5
Слабкосолонцюватий	5–10
Середньосолонцюватий	10–15
Дуже солонцюватий	15–20
Солонець	> 20

Для оцінки інтенсивності солонцевого процесу в ННЦ «Інститут ґрунтознавства і агрохімії НААН України» запропоновано визначати співвідношення активності іонів  $Na$  і  $Ca$  у ґрунтовому розчині. За даним показником ґрунти поділяють на 6 градацій (табл. 2.12) [18].

Таблиця 2.12

Межі інтенсивності солонцевого процесу за співвідношенням активності іонів Na і Ca

Інтенсивність розвитку солонцевого процесу	Na/Ca	Інтенсивність розвитку солонцевого процесу	Na/Ca
Процес не розвивається	< 0,5	Розвивається прискорено	3,0-6,0
Розвивається дуже повільно	0,5–1,5	Розвивається інтенсивно	6,0-10,0
Розвивається повільно	1,5–3,0	Розвивається дуже інтенсивно	> 10

Гіпсування ґрунтів проводять при вмісті увібраного натрію понад 5% від МКО. Розрахунки доз гіпсу здійснюють за такими формулами:

*для нейтральних ґрунтів:*

$$D = 0,086 \times (Na - 0,05 \times E_o) \times d_v \times h, \quad (2.3)$$

*для слаболужних ґрунтів:*

$$D = 0,086 \times (Na - 0,05 \times E_o) + (S - 0,7) \times d_v \times h, \quad (2.4)$$

*для дуже лужних (содових) ґрунтів:*

$$D = 0,086 \times [(Na - 0,05 \times E_o) + (C - 0,7)] \times d_v \times h, \quad (2.5)$$

*для магнієвих (малонатрієвих) солонців:*

$$D = 0,086 \times [(-0,1 \times E_o) + (Mg - 0,3 \times E_o)] \times d_v \times h, \quad (2.6)$$

де, D – доза гіпсу ( $CaSO_4 \times 2H_2O$ ), т/га;

Na – вміст увібраного натрію мг-екв на 100 г ґрунту;

$E_o$  – місткість катіонного обміну, мг-екв на 100 г ґрунту;

$d_v$  – щільність ґрунту, г/см<sup>3</sup>;

h – глибина шару ґрунту, що підлягає меліорації, см;

0,086 – міліеквіваленти гіпсу;

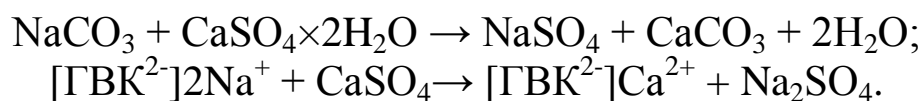
S – вміст токсичної лужності ( $HCO_3^- - Ca^{2+}$ ) у водній витяжці, мг-екв на 100 г ґрунту;

C – вміст карбонату натрію ( $CO_3^{2-} - Na^+$ ) у водній витяжці, мг-екв на 100 г ґрунту;

Mg – вміст увібраного магнію, мг-екв на 100 г ґрунту.

## Взаємодія гіпсу з ґрунтом

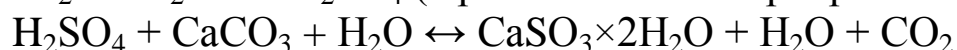
При внесенні гіпсу в ґрунт іони кальцію нейтралізують соду ґрунтового розчину і витісняють увібраний натрій з ГВК:



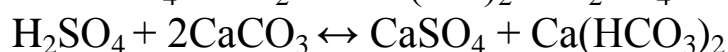
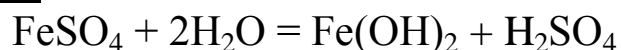
При невеликих кількостях  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , який утворюється при гіпсуванні, він не шкодить рослинам. При гіпсуванні багатонатрієвих солонців у ґрунті утворюється надмірна кількість  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , котрий необхідно видаляти з кореневмісного шару промиванням. В умовах богарного землеробства цей захід можна здійснювати снігозатриманням та акумуляцією поверхневого стоку [8, 18].

Крім гіпсу та фосфогіпсу, для меліорації солонців застосовують сірку, сірчану кислоту, залізний купорос, пірит та інші меліоранти. При внесенні їх у ґрунт відбуваються наступні реакції:

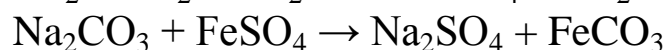
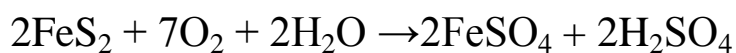
Сірка (сірчана кислота):



Залізний купорос:



Пірит:



Хімічні реакції можуть відбуватися в той чи інший бік, тому солі натрію, які утворюються, необхідно вилучати за межі ґрунтового профілю [18].

## Строки, способи та місце внесення гіпсу в сівозмінах

Хімічні меліоранти не вирішують усіх питань докорінного поліпшення солонців. Їх треба застосовувати в комплексі з агротехнічними, гідротехнічними і біологічними методами. Лише за таких умов реалізується максимальна ефективність хімічної меліорації.

При гіпсуванні ґрунтів важливо враховувати солонцестійкість рослин, які за даним показником поділяють на чотири групи (табл. 2.13) [8].

Таблиця 2.13

Групи солонцестійких сільськогосподарських культур  
(О.Ф. Гнатенко, 2000)

Міра стійкості	Культури
Дуже сильна	Буркун білий та жовтий, гірчиця
Сильна	Волосянець ситніковий, пирій безкореневищний, сизий, повзучий та солончаковий, регнерія волокниста, ячмінь, буряки кормові і цукрові
Середня	Строкатогібридна, сильногібридна і жовтогібридна люцерна, житняк гребенчатий і ширококолосий, кострець безостий, суданська трава, просо зернове, овес, жито
Слабка	Еспарцет, озима пшениця, сорго

Згідно з рекомендаціями наукових установ України на солонцевих ґрунтах лісостепової зони з невеликою кількістю плям солонців доцільно вводити п'ятипільні сівозміни з таким чергуванням культур: цукрові або кормові буряки – ярі зернові з підсівом люцерни – люцерна – люцерна – озима пшениця.

На площах з великою кількістю содових солонців доцільно вводити чотирипільні сівозміни з наступним чергуванням культур: цукрові буряки – просо або овес з підсівом буркуну – буркун – озима пшениця [10].

Щоб досягти високої ефективності хімічних меліорантів необхідно підвищити їх розчинність і забезпечити добре перемішування з ґрунтом. У польових сівозмінах меліоранти слід вносити під просапні культури, що сприяє нагромадженню вологи і додатковому перемішуванню меліоранта з ґрунтом при міжрядних обробках [9].

У степовій зоні та зоні сухого степу України найкращим місцем внесення гіпсу чи іншого меліоранта в богарних умовах є парове поле або поле просапних культур. На зрошуваних землях гіпс можна вносити під першу культуру при зяблевій оранці або навесні під культивуацію.

На природних кормових угіддях меліоранти вносять на початку освоєння земель під найсолонцестійкіші та солевитривалі культури: буркун, сорго, просо, суданську траву. Високі дози меліорантів

вносять у два прийоми: половину під основний обробіток ґрунту восени, решту – навесні під культивуацію.

На солонцюватих ґрунтах, (чорноземах звичайних, південних та каштанових), де солонцевий шар не виноситься на поверхню під час оранки, всю норму меліоранта загортають під оранку, на зрошуваних землях – вносять після оранки і загортають боронами. На корково-стовпчатих солонцях, де при оранці виноситься на поверхню значна частина солонцевого шару, половину норми гіпсу вносять під оранку, а другу половину – під культивуацію [4, 10].

Отже, комплекс заходів з меліорації солонців і солонцюватих ґрунтів повинен включати:

- хімічні заходи – внесення меліорантів;
- обробіток ґрунту чизельними розпушувачами на глибину 15-45 см, чи плантажну оранку на 60-70 см;
- планування (вирівнювання) поверхні поля;
- створення за рахунок зрошення, снігозатримання, регулювання поверхневого стоку і влаштування дренажу, промивного водного режиму;
- використання органічних та мінеральних добрив, як засобів, що прискорюють хімічну меліорацію і підвищують родючість ґрунтів;
- створення після меліорації сприятливого агробіологічного фону висівом солестійких рослин (у перші роки – буркуна, суданки, люцерни, а в міру окультурення – ячменю, озимої пшениці, сорго, цукрових буряків)[23].

## 8. ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК АЗОТУ В ҐРУНТІ

Вміст загального азоту в ґрунті становить 0,03-0,5%. Запас азоту в ґрунті представлений в основному біологічно стійкими органічними (65-80%), а також лабільними сполуками в невеликій кількості (6-9%). Азотовмісні органічні сполуки представлені гумусом, амінокислотами, продуктами конденсації їх та іншими органічними речовинами. Ґрунти, багатші на органічну речовину, наприклад чорноземи, мають і вищий вміст азоту. Азот органічних сполук стає доступним для рослин лише після мінералізації їх.

Азоторганічні сполуки (аміди, амінокислоти та ін.), які швидко розкладаються і переходять у мінеральні, вважають

легкогідролізованими. Легкогідролізований азот становить 1-5% загального його вмісту. До мінеральних сполук азоту належить амонійний азот, азот нітратів, нітритів і фіксований амоній. Із мінеральних сполук азоту в ґрунті переважає амонійний азот ( $\text{NH}_4^+$ ), менше в ньому нітратного ( $\text{NO}_3^-$ ) і нітритного ( $\text{NO}_2^-$ ). Частина амонію в ґрунті (1-10% загального азоту) необмінно зв'язана (фіксований азот), входить у міжпакетні простори кристалічної решітки глинистих мінералів і недоступна для рослин. Рослини засвоюють азот рухомих мінеральних сполук – солей амонію та азотної кислоти. Кількість рухомих мінеральних сполук азоту в ґрунті дуже незначна (близько 1% загального азоту) [18].

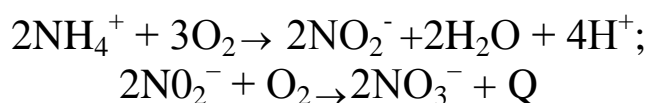
Достатнє забезпечення рослин азотом залежить від мінералізації азотовмісних органічних речовин. Розкладання органічних речовин відбувається під впливом мікроорганізмів за схемою: білки, гумінові речовини → амінокислоти, аміді → амоній → нітрити → нітрати.

Мінералізація органічних сполук до амонію під впливом мікроорганізмів називається процесом амоніфікації. Вона відбувається в аеробних й анаеробних умовах завдяки життєдіяльності бактерій, актиноміцетів, цвільових грибів, синьозелених водоростей:



Більша частина амонію поглинається ґрунтовими колоїдами і перебуває в обмінному стані. Незначна його кількість при взаємодії з органічними кислотами, які виділяються при розкладанні органічної речовини ґрунту, утворює розчинні солі і знаходиться в ґрунтовому розчині. За сприятливих умов (вологості – 60 % капілярної вологоємності ґрунту; реакції ґрунту, близькій до нейтральної; температурі 26 – 28 °С) амоній підлягає процесу нітрифікації, внаслідок чого він окислюється до утворення азотної кислоти.

Процес відбувається за схемою:



Потім азотна кислота нейтралізується основами ґрунту з утворенням нітратів  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  тощо. При підкисленні ґрунту нітрифікація послаблюється, а при температурі ґрунту, нижчій

за 5-10 °С, нітрифікація майже припиняється. Активність процесу нітрифікації є ознакою культурного стану і до деякої міри характеризує його родючість. Нітратний азот ґрунтом не поглинається, знаходиться в ґрунтовому розчині і тому може вимиватися з орного шару [8, 18].

Поряд з процесом мінералізації органічних сполук в ґрунті азот використовується мікроорганізмами для побудови білка свого тіла (імобілізація). Після відмирання мікроорганізмів цей азот знову частково мінералізується, а частково закріплюється в гумусі.

Під впливом певних бактерій, грибів та актиноміцетів відбувається процес денітрифікації – відновлення нітратів до газоподібних форм азоту ( $N_2O$  і  $N_2$ ), внаслідок чого втрачається значна кількість азоту з ґрунту.

Перетворення сполук азоту в ґрунті залежить від його реакції, застосування засобів хімізації, погодно-кліматичних умов, агротехніки тощо.

При вивченні азотного фонду ґрунту визначається вміст загального азоту і фракційний склад його сполук. Залежно від потреби і типу ґрунту визначають також вміст фіксованого амонію. Щоб встановити забезпечення рослин азотом, визначають вміст у ґрунті легкогідролізованого азоту і нітрифікаційну здатність ґрунту. При вивченні динаміки мінерального азоту в ґрунті під час вегетації рослин визначають вміст амонійного і нітратного азоту [4, 23].

Вміст загального азоту в ґрунті визначають за методом К'ельдаля або Іодльбауера, методом інфрачервоної спектроскопії (за допомогою інфрачервоного аналізатора Neotec 4250), методом ЦНАО, колориметричним методом з реактивом Несслера, феноловим методом.

Фракційний склад сполук азоту визначають за методом Шконде і Корольової. Легкогідролізований азот в некарбонатних ґрунтах визначають методом Тюрина і Конової, в карбонатних – методом Шлавицької, лужногідролізований азот – методом Корнфілда, амонійний азот – колориметричним методом з реактивом Несслера, індофенольним методом; нітратний азот – методом Гранвальд-Ляжу, за допомогою іонселективних електродів [18, 23].

## 9. ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК ФОСФОРУ В ҐРУНТІ

Фосфор входить до складу органічних і мінеральних сполук ґрунту. Вміст загального фосфору в ґрунтах становить 0,05–0,15 %  $P_2O_5$ . Органічні сполуки фосфору представлені в основному фосфоліпідами, нуклеїновими кислотами та їх похідними, інозитфосфатами, гексозофосфатами, фосфопротеїдами. Фосфор входить до складу гумінових і фульвокислот гумусу. У чорноземних ґрунтах вміст фосфору органічних сполук переважає над мінеральними, а в дерново-підзолистих – навпаки. Фосфор органічних сполук доступний рослинам після гідролітичного розкладання їх фосфатазами і мікроорганізмами ґрунту. Значна частина фосфору ґрунту перебуває у важкодоступних формах, які стають доступними рослинам внаслідок дії на них корневих виділень і мікроорганізмів. Внесення добрив сприяє нагромадженню в ґрунті органічних і мінеральних сполук фосфору.

У живленні рослин основна роль належить мінеральним сполукам фосфору, які представлені залишками апатиту, фосфориту, солями фосфорних кислот. Мінеральні сполуки фосфору в ґрунті, що перебувають у постійній взаємодії і динамічній рівновазі, можна поділити на три групи: сполуки фосфору, які є в ґрунтовому розчині; осаджені або адсорбовані сполуки фосфору на поверхні твердих фаз ґрунту; важкорозчинні фосфати, які є в мінеральному скелеті ґрунту в первинних і вторинних мінералах (ця група є резервом, за рахунок якого можуть поповнюватися запаси фосфатів на поверхні твердих фаз) [10, 18, 23].

У живленні рослин важлива роль належить також сполукам фосфору, які перебувають у ґрунтовому розчині. Основними і найбільш засвоюваними сполуками є солі фосфорної кислоти. Метафосфати і пірофосфати меншою мірою засвоюються рослинами. Рослини найкраще засвоюють дигідрофосфати ( $Ca(H_2PO_4)_2$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $NH_4H_2PO_4$ ), які вважають водорозчинними. Менш доступні для рослин гідрофосфати ( $CaHPO_4$ ,  $MgHPO_4$ ), які розчинні в слабких кислотах. Фосфати [ $Ca_3(PO_4)_2$ ] розчинні у сильних кислотах [8, 18].

Засвоюваність фосфору рослинами значною мірою залежить від процесів поглинання сполук фосфору. Внаслідок поглинання аніони фосфорної кислоти спочатку адсорбуються обмінними колоїдами ґрунту. У кислому середовищі глинисті мінерали адсорбують фосфат-іони. Аніони карбонатів і органічних кислот, гумат натрію

витісняють адсорбовані фосфат-іони. Цим і пояснюється велика доступність адсорбованих фосфат-іонів.

Обмінно-поглинуті фосфат-іони поступово переходять у хімічно осаджені. Внаслідок хімічного осадження дигідрофосфати переходять у гідрофосфати, що зумовлює меншу розчинність і доступність сполук фосфору рослинам. У нейтральних і карбонатних ґрунтах утворюються в значній кількості фосфати кальцію і магнію, у кислих – фосфати заліза та алюмінію. Фосфор фосфату алюмінію більш доступний для рослин, ніж фосфор фосфату заліза. Фосфати кальцію і магнію, що утворилися, спочатку перебувають в аморфному стані, їх фосфор частково доступний рослинам, проте в міру старіння фосфати кальцію і магнію стають менш доступними рослинам.

Залежно від мети і завдань, які стоять перед дослідником, у ґрунті можуть визначати: загальний вміст фосфору, вміст органічних і мінеральних сполук фосфору, вміст і рухомість рухомих сполук фосфору, ступень рухомості фосфатів, груповий і фракційний склад фосфатів тощо [18, 23].

Визначення сполук фосфору в ґрунті складається з кількох етапів.

1. Переведення фосфору з твердої фази ґрунту в розчин, внаслідок чого добувають ґрунтові витяжки, які містять ті чи інші сполуки фосфору. Це можна здійснити за допомогою сплавлення наважки ґрунту з содою, розкладанням її плавиковою кислотою, обробкою при нагріванні або на холоді концентрованими і розбавленими, мінеральними кислотами, буферними чи сольовими розчинами тощо.

2. Підготовка ґрунтових витяжок до аналізу: знебарвлення, окислення, випарювання, відновлення, осадження та ін.

3. Визначення фосфору в розчинах різними методами: гравіметричним, титриметричним, фотометричним. Найбільш поширеним, зручним і швидким є фотометричний метод визначення сполук фосфору в ґрунтових витяжках [10, 12].

Для різних ґрунтових відмін характерні певні сполуки фосфору. Залежно від їхнього складу вибирають конкретний метод визначення сполук фосфору,

враховуючи переважаючі сполуки фосфору у ґрунті і їх доступність рослинам, застосовують різні екстрактори для вилучення рухомих сполук фосфору (0,2 н розчин HCl, розчини оцтової і сірчаної кислот тощо). Тому основною відмінною властивістю

методик визначення рухомих сполук фосфору є розчинник, який застосовують для вилучення певних рухомих сполук фосфору з ґрунту. Кількісно визначають фосфор у більшості методик колориметричним методом. Наприклад, рухомі сполуки фосфору в дерново-підзолистих і сірих лісових ґрунтах визначають за методом Кірсанова, в чорноземах некарбонатних – за методом Чирікова, в карбонатних ґрунтах – за методами Мачигіна, Олсена, в кислих, нейтральних і карбонатних ґрунтах – за методом Брейя і Куртца.

Фракційний склад мінеральних сполук фосфору визначають за методами Чанга – Джексона, Гінзбург – Лебедевої, груповий склад – за методом Чирікова.

Для визначення загального вмісту фосфору в ґрунті наважку його озолують сумішшю плавикової й азотної кислот або хлорною кислотою, сумішшю сірчаної і хлорної кислот (за методом Гінзбург та ін.). У розчинах загальний вміст фосфору визначають гравіметричним або фотометричним методом.

Оптимальний вміст рухомого фосфору в кислих і нейтральних ґрунтах становить 100-150 мг  $P_2O_5$  на 1000 г ґрунту, в карбонатних – 30-35 мг [12].

## 10. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАЛІЮ В ҐРУНТІ

Вміст загального калію в ґрунтах становить 0,5-2,9 %  $K_2O$ . Калій ґрунту представлений різними мінералами і солями. Вміст загального калію в ґрунті в основному залежить від його мінералогічного складу. Калій мінералів (слюди, гідрослюди, польові шпати тощо) безпосередньо недоступний для рослин. У незначній кількості калій входить до складу тіл мікроорганізмів.

Калій у ґрунті перебуває в різних формах: водорозчинний, обмінний, фіксований, калій плазми мікроорганізмів і калій мінералів.

Рослини добре засвоюють водорозчинний калій, який є у ґрунтовому розчині. Водорозчинного калію в ґрунтах дуже мало (0,5–1 мг  $K_2O$  на 100 г ґрунту), за винятком засоленних, де його вміст досягає 5 мг і більше. Обмінний калій міститься на поверхні дисперсної частини ґрунту і витісняється нейтральним сольовим розчином. При цьому у розчин переходить також водорозчинний калій. Вміст обмінного калію становить 5–15 і більше міліграмів  $K_2O$  на 100 г ґрунту. Водорозчинний і безпосередньо обмінний калій

добре засвоюються рослинами і їх вважають рухомими формами калію. Фіксованим вважають калій, який поглинутий мінералами і не витісняється сольовим розчином. Ця форма калію практично не засвоюється рослинами. Калій плазми мікроорганізмів біологічно поглинутий. Після відмирання мікроорганізмів калій переходить у рухому форму [18].

У ґрунті існує певна рівновага між формами калію:

К водорозчинний ↔ К обмінний ↔ К необмінний.

При правильному застосуванні добрив, високому рівні агротехніки ґрунт в незначній кількості необмінно фіксує калій та створюються умови для переходу фіксованого калію в обмінний.

У ґрунті визначають загальний вміст калію, необмінний, рухомий, обмінний і водорозчинний калій. Визначення калію в ґрунті ґрунтується на витісненні певної форми калію у розчин з наступним визначенням його кількості за допомогою полуменевого фотометра чи атомно-абсорбційного спектрофотометра.

Існує три групи методів визначення рухомих форм калію:

1. Визначення обмінного калію, який вилучається розчином нейтральної солі (методи Маслової і Протасова). У розчин переходить також водорозчинний калій;

2. Визначення калію, який вилучається слабкими розчинами кислот (методи Кірсанова і Чирікова);

3. Визначення калію, який вилучається кислотно-сольовими буферними розчинами (метод Егнера-Рімма).

4. В дерново-підзолистих, сірих опідзолених і чорноземних некарбонатних ґрунтах обмінний калій визначають за методом Маслової, в карбонатних ґрунтах – за методом Гусейнова і Протасова.

5. Загальний вміст калію визначають спіканням за методом Сміта або розкладанням ґрунту плавиковою і сірчаною кислотами.

6. Водорозчинний калій визначають у водній витяжці. Для агрохімічної характеристики ґрунту вміст калію визначають у некарбонатних ґрунтах за методами Маслової, Кірсанова і Чирікова, у карбонатних – за методами Протасова і Мачигіна. Методи Кірсанова, Чирікова і Мачигіна в модифікації ЦІНАО використовують для визначення вмісту рухомих сполук фосфору і калію в одній наважці при складанні агрохімічних картограм, паспорта поля [8, 22].

## Класифікація ґрунтів за вмістом рухомого калію

Забезпеченість рослин калієм	Колір на картограмі	Вміст $K_2O$ , мг/кг			
		за методом Кірсанова	за методом Чирікова	за методом Мачигіна	за методом Маслової
Дуже низька	Червоний	<40	<20	<50	<50
Низька	Оранжевий	41–80	21–40	51–100	51–100
Середня	Жовтий	81–120	41–80	101–200	101–150
Підвищена	Зелений	121–170	81–120	201–300	151–200
Висока	Блакитний	171–250	121–180	301–400	201–300
Дуже висока	Синій	>250	>180	>400	>300

Оптимальний вміст рухомого калію у витяжках дерново-підзолистих ґрунтів для зерново-просапної сівозміни за методом Кірсанова становить 170–250 мг  $K_2O$  на 1 кг ґрунту, у чорноземних ґрунтах за методом Чирікова – 150–200, у карбонатних і солонцюватих за методом Мачигіна – 300-400 мг/кг [18].

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

## Дослід 1. Визначення польової вологості ґрунту

При визначенні вмісту води в ґрунті з метою встановлення рівня вологозабезпеченості культурних рослин зразки ґрунту відбирають до глибини проникнення коренів. Для переважної більшості культурних рослин в умовах лісостепової і степової зон достатньою глибиною є 200 см. В умовах підзолистих ґрунтів, де корені рослин проникають на меншу глибину, визначення вологості можна проводити на глибину до 100 см. Вологість ґрунту визначають у кожному десятисантиметровому шарі, тому і зразки ґрунту відбирають через кожні 10 см до встановленої глибини.

Якщо потрібна лише загальна оцінка еколого-гідрологічних умов розвитку рослин, визначення вологості можна обмежити найбільш біологічно активною і корененасиченою товщею ґрунту (до 25-50 см).

У ґрунтах з явно вираженою диференціацією зразки беруть з генетичних горизонтів. Для визначення польової вологості зразки відбирають у шарах ґрунту до 50 см в 3-5-кратній повторності, в більш глибоких – 2-3-кратній.

*Суть методу* полягає у визначенні вмісту вологи у відібраних у полі зразках ґрунту після висушування їх у сушильній шафі або термостаті при 100-105 °С до сталої маси.

*Обладнання.* Бур, алюмінієві бюкси, сушильна шафа або термостат.

*Хід аналізу.* 10-30 г ґрунту з відібраних у полі за допомогою бура зразків поміщають у попередньо зважені і пронумеровані алюмінієві бюкси, які відразу закривають кришками, щоб запобігти втратам вологи. У лабораторії бюкси з ґрунтом зважують. При використанні бюксів масою 4-14 г похибка зважування не повинна перевищувати 0,01 г; якщо маса бюксів 21-35 г, похибка зважування допускається до 0,1 г. Після зважування бюкси відкривають і ставлять у сушильну шафу для висушування при 100-105°С . Тривалість висушування залежить від вологості зразків і завантаження сушильної шафи. При середній вологості ґрунту і неповному завантаженні сушильної шафи висушування триває 6-8 год.

Після висушування бюкси з ґрунтом закривають кришками, охолоджують в ексикаторі 20-30 хв. і зважують. Потім бюкси відкривають і знову ставлять у шафу на 1,5-2 години для контрольного висушування. Висушування і зважування проводять доти, поки різниця між двома останніми зважуваннями не перевищуватиме 0,5 мг (до сталої маси). Результати аналізу записують у таблицю.

Вологість ґрунту обчислюють за формулою:

$$W = \frac{a \cdot 100}{m}, \quad (2.7)$$

де,  $a$  – кількість води в масі ґрунту, взятого для аналізу, г;

$m$  – наважка сухого ґрунту, г;

100 – для перерахунку в проценти.

Якщо необхідно порівняти за вологістю ґрунти з різною щільністю, то вміст вологи виражають у процентах до об'єму ґрунту.

Вміст вологи ( $W_v$ ), у процентах до об'єму ґрунту, обчислюють за формулою:

$$W_v = W \cdot d, \quad (2.8)$$

де,  $W$  – вологість ґрунту, в процентах до сухої маси;

$d$  – об'ємна маса ґрунту, г/см<sup>3</sup>.

Приклад.  $W = 25 \%$  ;  $d = 1,2 \text{ г/см}^3$ ;  $W_B = 25 \cdot 1,2 = 30\%$  [12, 23].

## Дослід 2. Визначення гігроскопічної вологи ґрунту

Гігроскопічну вологу визначають для того, щоб перерахувати результати аналізу ґрунту на масу сухого ґрунту.

*Суть методу.* Вміст вологи визначають у повітряно-сухому ґрунті після висушування його в сушильній шафі при температурі  $100\text{--}105^\circ\text{C}$  до сталої маси.

*Обладнання.* Алюмінієві або скляні бюкси, сушильна шафа.

*Хід аналізу.* Ґрунт, подрібнений і просіяний крізь сито з отворами 1 мм, розсипають тонким шаром на скло або плівку, розподіляють на квадрати і з кожного відбирають невелику кількість ґрунту в попередньо зважений і пронумерований бюкс. Для суглинкових ґрунтів аналітична проба становить 5-10 г, для супіщаних і піщаних – 10-15 г. Бюкс закривають кришкою і зважують; потім відкривають і ставлять у сушильну шафу на 3 год. для висушування при температурі  $100\text{--}105^\circ\text{C}$ . Після охолодження і зважування ґрунт знову ставлять у сушильну шафу на 1-2 год., висушують його до сталої маси. Результат аналізу записують у таблицю.

Вміст гігроскопічної вологи ( $W_r$ ), в процентах до сухої маси ґрунту, визначають за формулою для визначення польової вологості ґрунту.

Для обчислення сухої маси ґрунту знаходять перевідний коефіцієнт ( $K$ ) повітряно-сухої маси ґрунту в суху за формулою:

$$K = \frac{100}{100 + W_r}, \quad (2.9)$$

де,  $W_r$  – гігроскопічна волога, в процентах до сухої маси ґрунту.

Тоді маса сухого ґрунту дорівнює  $m_c$ , помноженому на масу повітряно-сухого ґрунту [12, 23].

## Дослід 3. Визначення запасу вологи у ґрунті

*Запас вологи в ґрунті* – це абсолютна кількість вологи, яка

міститься в певному шарі ґрунту, виражена в тоннах на гектар ( $\text{м}^3/\text{га}$ ) або в міліметрах водяного шару.

Загальний запас води в певному шарі ґрунту визначають за даними польової вологості (в процентах до сухої маси) і маси сухого ґрунту цього шару на 1 га. Процентний вміст води чисельно дорівнює кількості води ( $W$ ) в 100 т ґрунту. У масі всього сухого ґрунту досліджуваного шару ( $P$ ) запас води ( $B$ ) становить, т/га:

$$B = \frac{WP}{100}, \quad (2.10)$$

Якщо масу сухого ґрунту подати через її об'єм і об'ємну масу, то запас води ( $B$ ) становитиме, т /га ( $\text{м}^3/\text{га}$ ),

$$B = \frac{WVd}{100}, \quad (2.11)$$

де,  $W$  – вологість ґрунту, в процентах на суху масу;

$V$  – об'єм ґрунту,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

$d$  – об'ємна маса ґрунту,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Об'єм ґрунту з 1 га певного шару дорівнюватиме площі, помноженій на глибину ( $V = 10\,000 \cdot h_{\text{м}}$ ). Підставивши цей вираз у формулу, матимемо:

$$B = W \cdot 10\,000 \cdot hd / 100 = Whd \cdot 100, \quad (2.12)$$

де,  $h$  – глибина досліджуваного шару ґрунту, м.

Якщо глибину шару ґрунту подати в сантиметрах, то з формули випаде множник 100. Загальний запас води в ґрунті ( $B$ ), в тоннах на гектар ( $\text{м}^3/\text{га}$ ), для певного шару обчислюють за формулою:

$$B = Wdh \quad (2.13) \quad [23].$$

Приклад 1. Запас води в шарі ґрунту 0 – 20 см з об'ємною масою  $1,15 \text{ г}/\text{см}^3$  і вологістю 18,5 % становить:

$$B = 18,5 \cdot 1,15 \cdot 20 = 425,5 \text{ т/га } (\text{м}^3/\text{га}) \text{ або } 42,5 \text{ мм водяного шару.}$$

При визначенні запасу води в ґрунті ( $B$ ), в міліметрах

водяного шару, виходять з того, що 1 мм водяного шару відповідає 10 м<sup>3</sup> води на 1 га. Розрахунки виконують за формулою:

$$B = \frac{Whd}{10} \quad (2.14)$$

тобто запас вологи, в тоннах на гектар, ділять на 10.

Запас вологи, в міліметрах водяного шару, в шарі ґрунту 10 см завтовшки чисельно дорівнює вологості ґрунту в процентах до об'ємної маси в цьому ж шарі. Запас вологи в певній товщі ґрунту, наприклад 0–50 см, становить суму кількості вологи в різних шарах профілю ґрунту (0–10, 10–20, 20–30, 30–40 см і т. д.).

Приклад 2. У шарі 0-10 см запас вологи становить 17 мм, 10-20 – 19, 20-30 – 20, 30–40 – 22, 40-50 см–26 мм. Тоді запас вологи в шарі ґрунту 0-50 см становить: 17 + 19 + 20 + 22 + 26 = 104 мм. За даними вологості ґрунту, вологості в'янення, найменшої вологоємності ґрунту, можна обчислити запас вологи, що відповідає вологості в'янення і найменшій вологоємності.

Приклад 3. Запас недоступної вологи ( $B_n$ ) в шарі ґрунту 0-20 см з об'ємною масою 1,15 г/см<sup>3</sup> і вологості в'янення 4,5 % становить:

$$B_n = 4,5 \cdot 1,15 \cdot 20 = 103,5 \text{ т/га або } 10,3 \text{ мм}$$

Наведені показники використовують для визначення запасу продуктивної (доступної) вологи і дефіциту ґрунтової вологи [18].

#### Дослід 4. Визначення запасу продуктивної вологи

*Продуктивною, або доступною, вологою називають кількість води, яка знаходиться в ґрунті додатково до вологи в'янення. Рослини можуть нормально рости при вологості вищій, ніж вологість в'янення.*

Запас продуктивної, або доступної, вологи ( $B_p$ ), в мм, обчислюють за формулою:

$$B_p = B - B_n, \quad (2.15)$$

де  $B$  – загальний запас вологи, мм;  $B_n$  – запас недоступної вологи, мм.

Приклад. Загальний запас вологи 42 мм. Запас недоступної вологи 10 мм. Тоді запас продуктивної вологи становить 32 мм[23].

Оцінку запасів продуктивної вологи проводять за шкалою, що наведена у таблиці 2.15.

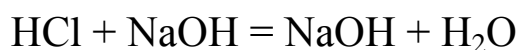
Таблиця 2.15

Шкала оцінки запасів продуктивної вологи у ґрунті

Оцінка запасів продуктивної вологи	Запаси продуктивної вологи, мм
У шарі 0-20 см	
Добрі	40
Задовільні	20-40
Незадовільні	20
У шарі 0-100 см	
Дуже добрі	160
Добрі	160-130
Задовільні	130-90
Погані	90-60
Дуже погані	60

#### Дослід 5. Визначення суми обмінних катіонів за методом Каппена-Гільковиця

*Суть методу.* Метод заснований на обробці ґрунту точно визначеною кількістю 0,1 н розчину HCl. При взаємодії HCl з ґрунтом катіони водню соляної кислоти витісняють з ГВК обмінні катіони (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> та ін.) і стають на їх місце у еквівалентній кількості. Кількість HCl, що залишилася, визначають титруванням:



Знаючи вміст кислоти до і після взаємодії з ґрунтом, за різницею визначають суму обмінних катіонів.

*Хід аналізу.* На технічних терезах зважують 20 г повітряно-сухого ґрунту, просіяного крізь сито з діаметром отворів 1 мм. Наважку висипають у колбу на 200–250 мл і приливають з бюретки або мірної колби 100мл 0,1 н розчину HCl, збовтують на ротаторі 1 годину і залишають на добу. Після цього збовтують суспензію і фільтрують крізь складчастий фільтр (біла стрічка), перенісши весь ґрунт на лійку. Перші мутні порції фільтрату відкидають. Потім піпеткою відбирають 50 мл прозорого фільтрату в конічну колбу на 100-250 мл, додають 1-2 краплі фенолфталеїну і відтитровують надлишок соляної кислоти 0,1 н розчином NaOH до блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом хвилини.

Паралельно проводять холосте титрування. Для цього в колбу на 100-250 мл відбирають піпеткою 50 мл 0,1 н розчину HCl, додають 1-2 краплі фенолфталеїну і відтитровують надлишок соляної кислоти 0,1 н розчином NaOH до блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом хвилини.

Розраховують суму обмінних катіонів за формулою:

$$S = \frac{(a - b) \times 0,1 \times K_{\text{NaOH}} \times 2 \times 100 \times K_{\text{H}_2\text{O}}}{p} \quad (2.16)$$

де S – сума обмінних катіонів, мг-екв на 100 г ґрунту,  
 а – кількість мл NaOH, витрачених на холосте титрування;  
 в – кількість мл NaOH, витрачених на титрування фільтрату;  
 0,1 – нормальність розчину NaOH;  
 $K_{\text{NaOH}}$  – поправка до титру NaOH;  
 2 - коефіцієнт перерахунку на весь об'єм фільтрату;  
 100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту;  
 $K_{\text{H}_2\text{O}}$  - коефіцієнт перерахунку на суху наважку ґрунту;  
 p – наважка ґрунту, г.

*Приклад розрахунків.* Наважка повітряно-сухого ґрунту 20 г. Взято для титрування 50 мл фільтрату. Витрачено на титрування фільтрату 28 мл 0,1 н розчину NaOH. На холосте титрування фільтрату пішло 50 мл 0,1 н розчину NaOH.  $K_{\text{NaOH}}=1$ .  $K_{\text{H}_2\text{O}}= 1,02$ .

Сума обмінних основ у мг-екв на 100 г ґрунту за формулою буде дорівнювати:

$$S = \frac{(50 - 28) \times 0,1 \times 1 \times 2 \times 100 \times 1,02}{20} = 22,4 [12, 23].$$

#### Дослід 6. Визначення рН водної витяжки

*Суть методу.* Іони водню вільних кислот вилучають дистильованою водою при співвідношенні ґрунту до води 1:2,5 для мінеральних і 1:25 для торф'яних ґрунтів. Активність водню у витяжці визначають потенціометричним методом.

*Прилади і реактиви.* рН-метр, буферні розчини, 0,05 М розчин тетраоксалату калію (12,7 г  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л 0,1 М розчином біфталату калію (20,42 г  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  розчиняють у дистильованій воді і доводять

об'єм до 1 л), 0,1 М розчин гідроксиду натрію (4 г NaOH розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), 0,1 М розчин дигідрофосфату калію (13,61 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), 0,2 М розчин борної кислоти (12,36 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л). 0,1 М розчин бури  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (24,73 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  змішують з 100 мл 1 н. розчину NaOH і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л; 0,05 М розчин готують з 0,1 М). 0,1 М розчин дигідрофосфату натрію (17,91 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), розчин соляної кислоти.

Буферні суміші: тетраоксалату калію, 0,05 М розчин з  $\text{pH} = 1,68$  при 20 °С. 50 мл розчину біфталату калію доводять дистильованою водою до 100 мл,  $\text{pH} = 4,04$ ; 0,4 мл оксиду гідроксиду натрію і 50 мл біфталату калію доводять дистильованою водою до 100 мл  $\text{pH} = 5,0$ ; 23,8 мл гідроксиду натрію і 50 мл біфталату калію доводять водою до 100 мл  $\text{pH} = 6,0$ ; 45,45 мл гідроксиду натрію і 25 мл фосфату калію доводять водою до 100 мл  $\text{pH} = 6,86$ , 0,6 мл соляної кислоти і 99,4 мл тетраборату натрію (0,05 М розчин  $\text{pH} = 9,22$ ).

*Хід аналізу.* рН-метр підготовляють до роботи згідно з інструкцією, настроюють за допомогою буферних розчинів з рН, що дорівнюють 4,04, 6,86, 9,22. Беруть 20 г повітряно-сухого ґрунту, переносять у конічну колбу місткістю 100 мл, приливають 50 мл дистильованої води, добре збовтують і залишають відстоюватись на ніч до повного осадження ґрунту і освітлення розчину. У розчин обережно, щоб не сколотити розчин, занурюють електроди рН-метра і вимірюють величину рН водної витяжки [12].

#### Дослід 7. Визначення рН сольової витяжки

*Суть методу* полягає у витісненні обмінних іонів водню  $\text{H}^+$  і  $\text{Al}^{3+}$  1 н розчином KCl ( $\text{pH} = 5,5 \dots 6$ ) при співвідношенні ґрунту до розчину 1:2,5 для мінеральних ґрунтів і 1:25 для торф'яних з наступним вимірюванням активності іонів водню потенціометричним методом.

В методиці визначення рН сольової витяжки використані матеріали ГОСТу 26483.

*Прилади і реактиви.* рН-метр, 1 н. розчин хлориду калію, фіксанали буферних розчинів.

*Хід аналізу.* рН-метр підготовляють до роботи згідно з

інструкцією. Настроюють рН-метр за допомогою буферних розчинів з рН, що дорівнюють 4,01, 6,86, 9,18. Беруть 20 г ґрунту, переносять у склянку на 100 мл і наливають 50 мл 1 н. розчину хлориду калію. Вміст склянки збовтують 1 хв., і залишають стояти на ніч. Потім, не збовтуючи розчину, занурюють у нього скляні електроди і за допомогою рН-метра визначають величину рН сольової витяжки. Щоб встановити ступінь кислотності ґрунту, користуються таблицею 2.16[12, 23].

Таблиця 2.16

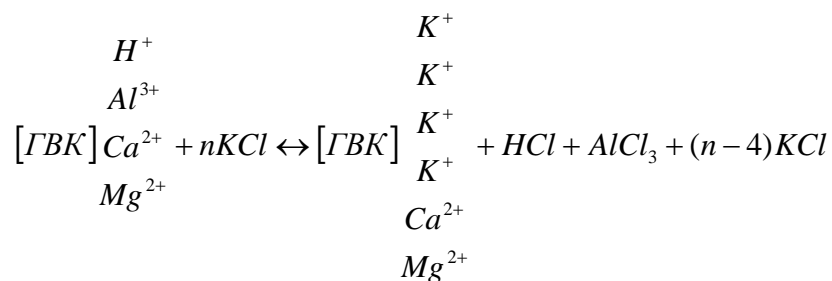
Ступінь кислотності ґрунту залежно від рН сольової витяжки

Ступінь кислотності	рН сольової витяжки	Ступінь кислотності	рН сольової витяжки
Дуже сильнокислі	<4	Слабкокислі	5–5,5
Сильнокислі	4–4,5	Близькі до нейтральних	5,5–6
Середньокислі	4,5–5	Нейтральні	>6

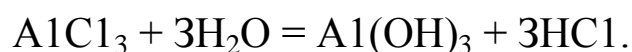
#### Дослід 8. Визначення в ґрунті обмінної кислотності і рухомого алюмінію за методом Соколова

Метод застосовують для визначення обмінної кислотності та рухомого алюмінію в підзолистих і опідзолених ґрунтах.

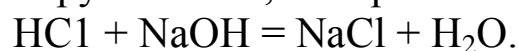
*Принцип методу.* Із ГВК витісняють іони водню  $H^+$  й алюмінію  $Al^{3+}$ , обробляючи ґрунт 1 н. розчином нейтральної солі (КСІ):



У розчині утворюються соляна кислота і хлорид алюмінію, який гідролітично розкладається з утворенням соляної кислоти і гідроксиду алюмінію:

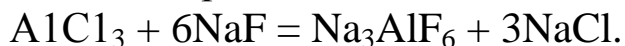


Загальну обмінну кислотність, зумовлену іонами водню й алюмінію, визначають титруванням 0,01 н. розчином NaOH:



Після осадження у витяжці алюмінію фторидом натрію

визначають кислотність, спричинену тільки поглинутими іонами водню  $H^+$ . Після взаємодії алюмінію з фторидом натрію утворюється нейтральна комплексна сіль – креоліт  $Na_3AlF_6$ , яка випадає в осад:



За різницею між загальною обмінною кислотністю і кислотністю, зумовленою іонами водню, визначають вміст рухомого алюмінію в ґрунті.

*Реактиви.* 1 н. розчин хлориду калію (74,56 г  $KCl$  розчиняють у дистильованій воді й доводять об'єм розчину в мірній літрової колбі до риски; 1 н. розчин  $KCl$  повинен мати  $pH = 5,5 \dots 6$ , при інших значеннях  $pH$  доливанням розбавлених  $HCl$  або  $KOH$  реакцію розчину доводять до потрібної), 3,5 % -й розчин фториду натрію (3,5 г  $NaF$  розчиняють в 96,5 мл води, вільної від  $CO_2$ ;  $pH$  розчину має дорівнювати 8; в іншому випадку  $pH$  розчину доводять до цієї ж величини приливанням 0,1 н. розчину  $NaOH$  або  $HCl$ ), фенолфталеїн, бромтимоловий синій [12].

#### *Визначення загальної обмінної кислотності*

##### *Хід роботи:*

100 г ґрунту засипають в колбу на 500 мл. Доливають 250 мл 1 н. розчину  $KCl$  і збовтують протягом 1 год. Для торф'яних ґрунтів співвідношення ґрунту до розчину беруть 1:5. Збовтування суспензії можна замінити кип'ятінням протягом 5 хв. Після цього витяжку фільтрують крізь беззольний складчастий фільтр. 50 мл фільтрату переносять у колбу або хімічний стакан, кип'ятять протягом 5 хв. для видалення  $CO_2$  і титрують у гарячому стані 0,01 н. розчином  $NaOH$  у присутності 3-5 крапель фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення. Кількість 0,01 н. розчину  $NaOH$ , витрачена на титрування 50 мл витяжки, характеризує загальну обмінну кислотність у масі ґрунту, що припадає на об'єм фільтрату.

Обмінну кислотність ( $x$ ), в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$x = \frac{a \cdot 0,01 \cdot 100}{m}, \quad (2.17)$$

де,  $a$  – кількість точно 0,01 н. розчину  $NaOH$ , витраченого на титрування витяжки, мл;

$m$  – розрахункова маса ґрунту, г;

0,01 – нормальність луку для перерахунку результатів аналізу, мг-екв

(1мл нормального розчину містить 1 мг-екв);  
100 – для перерахунку на 100 г ґрунту.

Якщо для титрування беруть 50 мл витяжки, то формула матиме вигляд:

$$x = a \cdot 0,05, \quad (2.18)$$

Визначення обмінної кислотності, зумовленої іонами водню  $H^+$

*Хід роботи:* 50 мл витяжки переносять у колбу (для ґрунтів легкого гранулометричного складу беруть 100 мл витяжки), кип'ятять протягом 5 хв. для видалення  $CO_2$  і доливають 3 мл 3,5 %-го розчину фториду натрію для зв'язування алюмінію. Після охолодження витяжку титрують 0,01 н. розчином NaOH у присутності 3-5 крапель фенолфталеїну до слабо-рожевого або до синього забарвлення з бромтимоловим синім. При цьому розчину лугу витрачається менше, ніж при визначенні загальної обмінної кислотності. Якщо проводять аналіз ґрунту, який не містить рухомого алюмінію, то результати першого і другого титрувань мають бути однаковими.

Кількість лугу, витраченого на титрування 50 (100) мл витяжки, відповідає вмісту в ній іонів водню без алюмінію.

Обмінну кислотність, зумовлену іонами водню  $H^+$  ( $X_1$  в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту), визначають за формулою для обчислення загальної обмінної кислотності.

#### Визначення вмісту алюмінію в ґрунті

Вміст алюмінію (A), в мг-екв на 100 г ґрунту, визначають за формулою:

$$A = X - X_1, \quad (2.19)$$

де, X – загальна обмінна кислотність, зумовлена іонами водню й алюмінію, мг-екв на 100 г ґрунту;

$X_1$  – обмінна кислотність, зумовлена тільки іонами водню, мг-екв на 100 г ґрунту.

Вміст алюмінію виражають також в міліграмах на 100 г ґрунту; вміст алюмінію в міліграмах на 100 г ґрунту визначають за формулою:

$$A = (X - X_1) \cdot 9, \quad (2.20)$$

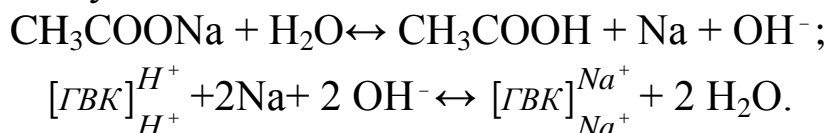
де, 9 – еквівалентна маса алюмінію, г [12, 23].

Вміст алюмінію в дерново-підзолистих ґрунтах коливається від 0,9 до 21 мг на 100 г ґрунту. Рухомість алюмінію залежить від кислотності. Найвища його рухомість при рН сольової витяжки, що дорівнює 4,5-5.

Найбільш чутливі до алюмінію такі культури: цукрові й столові буряки, конюшина, люцерна, озима пшениця, жито. Ріст і розвиток їх пригнічуються при вмісті рухомого алюмінію 1-2 мг на 100 г ґрунту. При кількості його більш як 2 мг на 100 г ґрунту конюшина і люцерна випадають. Малочутливі до алюмінію люпин, кукурудза, просо, гречка, картопля, середньочутливі – горох, льон, соняшник, просо, ячмінь [8].

#### Дослід 9. Визначення гідролітичної кислотності за методом Каппена

*Суть методу.* Гідролітичною називають кислотність, зумовлену взаємодією ґрунту з розчином гідролітично лужної солі  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Як сіль сильної основи і слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COONa}$  у водних розчинах гідролізує з утворенням іонів  $\text{OH}^-$ . Реакція відбувається до утворення слабкодисоційованої сполуки – оцтової кислоти. Водень ГВК реагує з іонами  $\text{OH}^-$ , утворюючи воду, а натрій заміщає водень. Це призводить до зміщення рівноваги гідролізу вправо й утворення додаткової кількості оцтової кислоти, яка еквівалентна кількості натрію, витраченому на витіснення водню:



Кількість оцтової кислоти, що утворилася, визначають після титрування лугом. Слід зазначити, що в умовах лужного середовища в розчин переходять не тільки іони водню обмінної кислотності, а й іони водню, міцніше зв'язані з колоїдним комплексом ґрунту. Тому гідролітична кислотність – це сума актуальної й потенціальної кислотності. Експериментально встановлено, що при одноразовій обробці ґрунту  $\text{CH}_3\text{COONa}$  іони водню витісняються не повністю. Величина гідролітичної кислотності в 1,75 раза більша.

Результати визначення використовують при обчисленні величини ємності вбирання кислих ґрунтів, для встановлення норм

вапна при вапнуванні, при визначенні ефективного використання фосфоритного борошна.

*Реактиви.* 1 н. розчин ацетату натрію (136 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у мірній літровій колбі і водою доводять до риски, перемішують і перевіряють рН. Добутий реактив (беруть пробу 20 мл) від однієї краплі фенолфталеїну має давати слабо-рожеве забарвлення, що відповідає рН=8,2. Якщо реактив не забарвлюється, до нього доливають 1 н. розчин NaOH доти, поки від однієї краплі фенолфталеїну не з'явиться слабо-рожеве забарвлення. Якщо приготовлений розчин забарвлюється в інтенсивно рожевий колір, то до нього добавляють 10 %-й розчин  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , поки інтенсивно рожеве забарвлення не перейде в слабо-рожеве. рН вихідного розчину доводять до величини 8,2 тому, що саме ця величина рН відповідає зміні забарвлення фенолфталеїну. рН 1 н. розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  теоретично дорівнює 9,5. Приготовлений реактив можна зберігати не більш як 3 доби), 1 %-й розчин фенолфталеїну, 0,1 н. розчин гідроксиду натрію.

*Хід аналізу.* 40 г ґрунту переносять у колбу місткістю 250-300 мл, доливають 100 мл 1 н. розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Вміст колби збовтують 1 год. і розчин фільтрують крізь сухий складчастий фільтр (біла стрічка).

Перед фільтруванням вміст колби збовтують і переносять на фільтр якомога більшу частину ґрунту. Перші каламутні порції фільтрату відкидають. Якщо фільтрат і далі залишається каламутним, то його фільтрують знову крізь той самий фільтр.

Піпеткою беруть 50 мл фільтрату і переносять у колбу на 200 мл; добавляють 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином їдкою натру до слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв.. Якщо фільтрат жовтий, то титрування здійснюють у присутності «свідка» – заздалегідь відтитрованої проби.

Величину гідролітичної кислотності (Н), в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$H = \frac{a \cdot 1,75 \cdot 100}{m \cdot 10}, \quad (2.21)$$

де,  $a$  – кількість точно 0,1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування, мл;

1,75 – поправочний коефіцієнт на неповноту витіснення іонів водню при одноразовій обробці ґрунту  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;

- 100 – для перерахунку на 100 г ґрунту;
- 10 – для перерахунку кількості мілілітрів 0,1 н. розчину NaOH в мг-екв (1 мл 0,1 н. розчину NaOH відповідає 0,1 мг-екв іонів водню);
- $m$  – розрахункова маса наважки ґрунту, г [12].

### Дослід 10. Визначення дози гіпсу за порогом коагуляції

#### *Хід роботи:*

100 г розтертого для аналізу повітряно-сухого ґрунту в декількох повторностях висипають у мірні циліндри місткістю 500 мл, в які послідовно вносять зростаючі наважки гіпсу (наприклад 50, 100, 150, 200 мг). Потім циліндри заливають дистильованою водою до риски, ретельно перемішують і лишають на ніч. Мінімальна кількість гіпсу, при якій освітлюється розчин у циліндрі, є доза для його меліорації. Розрахунки здійснюють за формулою:

$$D_{CaSO_4} = M \times h \times d_v, \quad (2.22)$$

де,  $D_{CaSO_4}$  – доза гіпсу, т/га;

$M$  – кількість гіпсу, внесеного в циліндр з освітленим розчином, г;

$h$  – глибина шару, який меліорується, см;

$d_v$  – щільність ґрунту, г/см<sup>3</sup>.

Фізичну норму меліоранту обчислюють з урахуванням вмісту гіпсу та вологи в матеріалі за формулою:

$$N_{\phi} = \frac{D_{CaSO_4} \times 100 \times 100}{C \times (100 - W)} \quad (2.23)$$

де,  $N_{\phi}$  – фізична норма меліоранту, т/га;

$D_{CaSO_4}$  – рекомендована доза  $CaSO_4 \times 2H_2O$ , т/га;

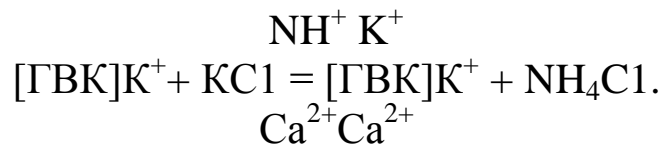
$C$  – вміст  $CaSO_4 \times 2H_2O$  в матеріалі, %;

$W$  – вміст вологи в матеріалі, % на суху наважку.

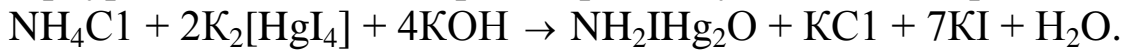
Норми внесення гіпсу змінюються від 2–3 т на солонцюватих ґрунтах до 8-10 т/га і більше на солонцях [12].

### Дослід 11. Визначення вмісту амонійного азоту в ґрунті за допомогою реактиву Несслера

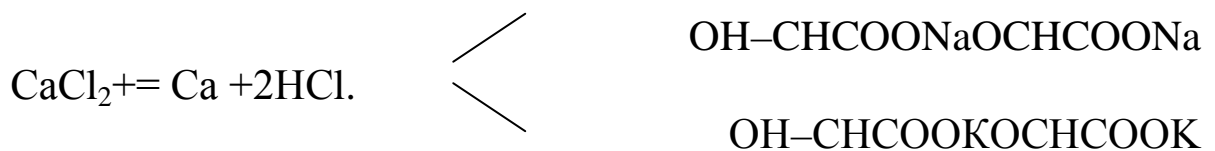
*Принцип методу* полягає у витісненні з ґрунту обмінного амонію розчином нейтральної солі:



Амоній утворює з реактивом Несслера комплексну сполуку – йодид меркурамонію, який забарвлює розчин у жовтий колір:



Для зв'язування іонів кальцію і магнію застосовують сегнетову сіль:



Інтенсивність забарвлення розчину в певних концентраціях прямо пропорційна вмісту амонію в розчині. Фотометруючи розчин, визначають вміст азоту амонію.

*Прилади і реактиви.* Фотоелектроколориметр, 50%-й розчин сегнетової солі (50 г  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у воді і об'єм доводять до 100 мл), реактив Несслера (20 г KI розчиняють у 30 мл води, додають 35 г  $\text{HgI}_2$  і в фарфоровій ступці товкачиком розтирають до повного розчинення. Додають 870 мл 15 %-го розчину KOH, перемішують, дають відстоятися і декантують прозорий розчин.

Розчин зберігають у темній склянці, зразковий розчин хлориду амонію (0,7405 г  $\text{NH}_4\text{С1}$  розчиняють у воді в мірній колбі на 1 л. Об'єм доводять до риски водою. 10 мл розчину переносять у мірну колбу на 500 мл і розбавляють водою до риски; 1 мл розчину містить 0,0039 мг азоту або 0,005 мг  $\text{NH}_4$ ), 1 н. розчин хлориду калію з рН = 5,6...6.

Для приготування реактивів і витяжки використовують воду, яка не містить аміаку.

*Хід роботи:* 30 г ґрунту переносять у колбу місткістю 200 мл, наливають 75 мл 1 н. розчину КС1, перемішують 1 хв. і залишають стояти на 18–20 год. Суспензію фільтрують, відкидаючи перші каламутні порції фільтрату.

У мірну колбу на 50 або 100 мл додають 15-40 мл фільтрату, доливають 2 мл 50 %-го розчину сегнетової солі (або 4 мл 25 %-го) і

збовтують. Розчин розбавляють до 45 або 95 мл, у колбу вливають 2 мл реактиву Несслера, збовтують і доводять водою до риски. Розчин фотометрують через 15 хв. Фотометрування закінчують через 30 хв.

Якщо розчин має інтенсивне забарвлення, то для фотометрування беруть меншу кількість досліджуваного розчину.

Щоб встановити наявність амонійного азоту в реактивах, вдаються до контрольного досліду в аналогічних умовах, але без амонію. Цей розчин використовують як розчин порівняння.

Для визначення вмісту амонійного азоту будують калібрувальний графік. У десять мірних колб на 50 або 100 мл доливають відповідно 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 мл зразкового розчину, 2 мл 50%-го або 4 мл 25%-го розчину сегнетової солі, розбавляють водою до 45 або 95 мл.

У кожену колбу доливають по 2 мл реактиву Несслера, збовтують і об'єм доводять до риски. Через 15 хв. розчин фотометрують відносно розчину порівняння, застосовуючи світлофільтр довжиною хвилі 400-440 нм.

Знаючи вміст азоту в розчині і оптичну густину зразкового розчину, будують калібрувальний графік.

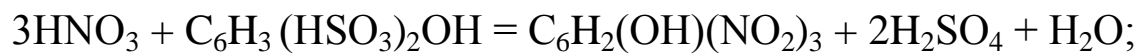
Вміст амонію ( $\text{NH}_4$ ), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{NH}_4 = \frac{a \cdot 1000}{m}, \quad (2.24)$$

де,  $a$  – кількість амонію, знайдена за калібрувальним графіком; мг;  
 $m$  – розрахункова маса ґрунту, г;  
1000 – для перерахунку на 1 кг [12, 23].

Дослід 12. Визначення вмісту нітратного азоту в ґрунті з дисульфохеноловою кислотою за методом Грандваль-Ляжу

*Принцип методу* полягає у тому, що нітрати з дисульфохеноловою кислотою утворюють тринітрофенол, який у лужному середовищі утворює тринітрофенолят амонію жовтого кольору, інтенсивність забарвлення якого пропорційна вмісту азоту:



тринітрофенол



тринітрофенолят амонію

Фотометруючи розчин, визначають вміст нітратів у ґрунті. Нітрати з ґрунту вилучають водою при співвідношенні ґрунту до води 1:5.

*Прилади і реактиви.* Фотоелектроколориметр, дисульфифенолова кислота (3 г фенолу змішують з 20,1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  густиною  $1,84 \text{ г/см}^3$  у колбі з паровідвідною трубкою, яка є холодильником. Розчин нагрівають на киплячій водяній бані протягом 6 год., періодично помішуючи), зразковий розчин на нітрати (0,3612 г  $\text{KNO}_3$  кількісно переносять у мірну колбу на 1 л і доводять водою до риски. 50 мл розчину переносять у мірну колбу на 500 мл і доводять водою до риски. 1 мл розчину містить 0,0026 мг азоту або 0,01 мг  $\text{NO}_3$ ), алюмокалієвий галун, 20%-ний розчин їдкого натру.

#### *Хід роботи*

20 г сухого ґрунту переносять у колбу місткістю 250 мл, всипають для осадження колоїдів невелику кількість (10-15 мг) алюмокалієвого галуну, приливають 100 мл води і збовтують 3 хв.. Розчин фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату.

У фарфорову чашку для випарювання переносять 25-50 мл фільтрату і випарюють на водяній бані. Після висушування осаду в чашку приливають з бюретки 1 мл дисульфифенолової кислоти. За допомогою скляної палички з оплавленим кінцем змочують дисульфифеноловою кислотою сухий осад на всій внутрішній поверхні чашки. Поверхню чашки протягом 10 хв. періодично обробляють дисульфифеноловою кислотою, яку раніше прилито в чашку.

У чашку добавляють 10-20 мл води і перемішують. Розчин нейтралізують 20%-м розчином  $\text{NaOH}$  або 12,5%-м розчином аміаку. При наявності нітратів у лужному середовищі вміст чашки забарвлюється в стійкий жовтий колір. Залежно від інтенсивності забарвлення розчин з чашки кількісно переносять у мірну колбу на 50 або 100 мл. Об'єм розчину доводять водою до риски і фотометрують. Використовують світлофільтр 400-440 нм.

Фотометрування закінчують протягом 30 хв. Одночасно виготовляють шкалу зразкових розчинів. Для цього в фарфорові чашки добавляють 2, 4, 8, 10, 15, 20 мл зразкового розчину. Далі виконують ті самі операції, що й з досліджуваними зразками.

Знаючи вміст нітратів у зразковому розчині та оптичну густина, будують калібрувальний графік.

Вміст нітратів ( $\text{NO}_3^-$ ), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{NO}_3^- = \frac{a \cdot 1000}{m}, \quad (2.25)$$

де,  $a$  – кількість нітратів, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

$m$  – розрахункова маса ґрунту, г;

1000 – для перерахунку на 1 кг[23].

### Дослід 13. Визначення вмісту нітратів у ґрунті за допомогою іонселективних електродів

*Принцип методу* полягає у визначенні концентрації іонів  $\text{NO}_3^-$  в усіх типах ґрунтів (за винятком засолених) за допомогою іонселективного електрода у водній і сольовій суспензіях (1%-й розчин алюмокалієвого галуну або 0,05% розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у суспензіях при співвідношенні ґрунту до розчину 1:2,5). Нітратний іонселективний електрод характеризується лінійною залежністю у діапазоні  $0,5 < \text{pNO}_3 < 4$  з похилом 54–56 мВ на одиницю  $\text{pNO}_3$ .

*Прилади і реактиви.* Іономір ЭВ-74, іонселективний нітратний електрод ЭМ- $\text{NO}_3$ -01, хлорсрібний електрод порівняння ЭВЛ-1ВЗ, насичений розчин КСІ (255 г КСІ зважують з похибкою 0,1 г, розчиняють у мірній колбі на 1 л і об'єм доводять водою до риски), розчин  $1 \cdot 10^{-1}$ М  $\text{KNO}_3$  (10,11 г перекристалізованого  $\text{KNO}_3$ , висушеного при 100–105 °С до сталої маси, розчиняють у мірній колбі 1 л і доводять об'єм водою до риски. З цього розчину поступовим десятиразовим розбавлянням дистильованою водою готують стандартні розчини  $\text{KNO}_3$  з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$ М,  $1 \cdot 10^{-3}$ М,  $1 \cdot 10^{-4}$ М, які використовують для калібрування приладу і побудови калібрувального графіка).

Іонселективний електрод готують до роботи згідно з інструкцією, звертаючи увагу на його заповнення розчинами  $1 \cdot 10^{-1}$ М  $\text{KNO}_3$  і  $1 \cdot 10^{-1}$ М КСІ. Електрод витримують добу у розчині  $1 \cdot 10^{-1}$ М  $\text{KNO}_3$  і  $5 \cdot 10^{-3}$ М КСІ. В інтервалах між дослідженнями електрод зберігають у розчині  $1 \cdot 10^{-3}$ М  $\text{KNO}_3$ . Електрод порівняння готують до роботи згідно з інструкцією, причому він повинен бути на 2/3 занурений у насичений розчин КСІ, в якому його витримують 2 доби. Цей електрод у інтервалах між роботою зберігають у дистильованій

воді. Під час роботи відкривають пробку, яка є в електроді.

Перед початком роботи нітратний і хлорсрібний електроди занурюють на 10 хв у  $10^{-4}$ М розчин  $\text{KNO}_3$ , потім споліскують дистильованою водою, обсушують фільтрувальним папером і використовують для калібрування приладу і визначення нітратів.

*Калібрування приладу.* Настроювання іономіра ЭВ-74 у режимі рХ ( $\text{pNO}_3$ ) проводять, використовуючи розчини концентрацій  $1 \cdot 10^{-1}$ М і  $1 \cdot 10^{-4}$ М  $\text{KNO}_3$ . Перемикач термокомпенсації приладу повинен бути у положенні “Ручн”, а ручки “Температура розчину” і “рХ” – переведені у крайнє ліве положення.

Електроди вставляють у вимірювальну склянку, у якій міститься  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин  $\text{KNO}_3$ . Клавішу “t” відключають, надавлюють клавішу “рХ” і ручкою “Калібровка” встановлюють стрілку приладу на позначку “4” на середній шкалі ( $\text{pNO}_3 = 4$ ). Електроди споліскують дистильованою водою і занурюють їх у розчин з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$ М  $\text{KNO}_3$  ( $\text{pNO}_3 = 2$ ). Стрілку приладу ручкою “Крутизна” встановлюють на позначку “2”. Якщо діапазону регулювання ручкою “Крутизна” на вистачає, то використовують ручку “Температура розчину”. Продовжують настроювати прилад, використовуючи розчини з концентраціями  $1 \cdot 10^{-4}$ М і  $1 \cdot 10^{-2}$ М  $\text{KNO}_3$ . Остаточну перевірку настроювання приладу проводять за допомогою розчину  $1 \cdot 10^{-3}$ М  $\text{KNO}_3$  ( $\text{pNO}_3$ ). Відхилення від контрольного значення не повинно перевищувати  $\pm 0,05$ рХ.

Перед кожним новим настроюванням приладу електроди 3–4 хв. витримують у дистильованій воді або розчині  $1 \cdot 10^{-4}$ М  $\text{KNO}_3$ , споліскують і обсушують фільтрувальним папером.

### *Хід роботи*

20 г ґрунту або 10 г торф'янистого ґрунту переносять у колбу, додають відповідно 50 або 100 мл 1%-го розчину алюмокалієвого галуни і збовтують 3–5 хв. У фільтраті або суспензії визначають кількість нітратів шляхом вимірювання  $\text{pNO}_3$ . Для цього у мірний стакан переносять досліджуваний зразок, опускають електроди і записують покази в  $\text{pNO}_3$ .

Вміст нітратів у ґрунті, в мг/кг, знаходять за величиною  $\text{pNO}_3$  або за формулою:

$$\text{N} - \text{NO}_3 = \text{ant log} (4,54 - \text{pNO}_3) [12].$$

## Дослід 14. Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в ґрунті за методом Кірсанова

Технологічна схема аналізу ґрунту за методом Кірсанова:

1. Наважка ґрунту (10,0 г) → розчинник (0,2 н. розчин HCl) → збовтування → відстоювання → фільтрування → підготовка до фотометрування (фільтрат, розрахункова маса, реактив Б, розчин SnCl<sub>2</sub>) → фотометрування (визначення оптичної густини) → розрахунок результатів аналізу (показник приладу і калібрувального графіка, розрахунки).

2. Калібрування ФЕК. Одночасно з отриманням суспензії калібрують ФЕК (виготовлення шкали зразкових розчинів) → підготовляють прилад до роботи → фотометрування розчинів шкали зразкових розчинів (показники густини зразкових розчинів) → побудова калібрувального графіка.

3. Оцінка і використання результатів аналізу (визначення достовірності аналітичних даних). Отримані дані використовують: для моніторингу ґрунтів; паспортизації земель; складання агрохімічних картограм, системи і плану використання добрив; оцінки якості і ціни земельної ділянки (поля).

Сполуки фосфору вилучають з ґрунту 0,2 н. розчином HCl у співвідношенні ґрунту до розчину 1:5. У розчин переходять дигідрофосфати, гідрофосфати, частково фосфати кальцію, алюмінію і заліза.

*Суть методу* полягає в тому, що фосфорна кислота в кислому середовищі з молібдатом амонію утворює безбарвну комплексну сполуку – гетерополікислоту  $H_7[(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$ . При наявності олова як відновника утворюється комплексна сполука синього кольору  $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 4H_2O$ .

Молібден гетерополікислоти відновлюється легше, ніж молібден молібдату амонію. Кількість кислоти в розчині має бути оптимальною, оскільки в лужному середовищі гетерополікислота руйнується, в сильнокислому – утворюється нестійка сполука.

Молібден відновлюють хлоридом олова (II). Хлорид олова (II) – сильний відновник, здатний відновлювати  $Mo^{6+}$  гетерополікислоти до  $Mo^{5+}$ . Метод чутливий, проте інтенсивність забарвлення молібденової сині з часом слабшає. В певних концентраціях інтенсивність її пропорційна вмісту фосфору.

*Прилади і реактиви.* Фотоелектроколориметр, молібденова

рідина (20 г перекристалізованого молібдату амонію розчиняють у 200 мл води, нагрітої до 60 °С. Змішують 280 мл концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  густиною 1,83–1,84 г/см<sup>3</sup> з 500 мл води. Після охолодження розчинів сірчану кислоту вливають у розчин молібдату амонію, постійно помішуючи. Об'єм розчину доводять до 1 л водою (реактив Б), розчин хлориду олова (II) (приготування металічного олова: 0,32 г тонкоподрібненого металічного олова переносять у колбу місткістю 25 мл з рискою, доливають 7 мл концентрованої  $\text{HCl}$  густиною 1,174–1,185 г/см<sup>3</sup>, закривають клапаном Бунзена і залишають стояти на ніч. На другу добу колбу ставлять у киплячу водяну баню і витримують до повного розчинення олова. Розчин охолоджують і доводять водою до риски.

Приготування з хлориду олова (II): 2,5 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у 100 мл 10 %-го розчину  $\text{HCl}$ , нагріваючи на водяній бані. Добутий розчин перед використанням розбавляють водою у чотири рази, зразковий розчин дигідрофосфату калію (0,1917 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  розчиняють у 1 л води. 25 мл розчину переносять у мірну колбу на 1 л і об'єм доводять водою до риски. У 1 мл розчину міститься 0,0025 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 0,2 н. розчин соляної кислоти.

### *Хід роботи*

10 г ґрунту заливають 50 мл 0,2 н. розчину  $\text{HCl}$  і збовтують 1 хв. Через 15 хв. суспензію фільтрують.

Для визначення фосфору відбирають 5-10 мл фільтрату в мірну колбу на 100 мл, доливають об'єм водою до 85-90 мл. Приливають 4 мл реактиву Б, збовтують, доливають 1 мл розчину хлориду олова (II) і доводять об'єм водою до риски. Через 5 хв. розчин фотометрують. Контрольний дослід проводять в аналогічних умовах і з тією самою кількістю реактивів, але безвитяжки ґрунту.

Вміст фосфору в ґрунті обчислюють за допомогою калібрувального графіка. Для цього приготують шкалу зразкових розчинів. У десять мірних колб на 100 мл приливають 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25 мл зразкового розчину, об'єм доводять водою до 85–90 мл, збовтують, приливають 4 мл реактиву Б, доливають 1 мл розчину хлориду олова (II) і доводять об'єм водою до риски.

Фотометрують розчин через 5 хв., але не пізніш як через 15 хв. проти розчину порівняння при червоному світлофільтрі. Знаючи вміст фосфору й оптичну густину зразкових розчинів, будують калібрувальний графік.

Вміст рухомого фосфору ( $P_2O_5$ ), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 1000}{m}, \quad (2.26)$$

де,  $a$  – кількість  $P_2O_5$ , знайдена за калібрувальним графіком, мг;  
 $m$  – розрахункова маса ґрунту, г.

Знаючи вміст рухомого фосфору в ґрунті, визначають забезпеченість ним рослин (табл. 2.17) [12, 23].

Таблиця 2.17

Забезпеченість рослин рухомими сполуками фосфору, мг  $P_2O_5$  на 1000 г ґрунту (за методом Кірсанова)

Забезпеченість рослин	Зернові, зернобобові культури	Коренеплоди, картопля	Овочеві, технічні культури
Дуже низька	<30	<80	<150
Низька	<80	<150	<200
Середня	80–150	150–200	200–300
Висока	>150	>200	>300

#### Дослід 14. Визначення вмісту рухомих сполук фосфору за методом Чирікова

*Принцип методу.* Метод Чирікова дає змогу проводити груповий аналіз сполук фосфору за розчинністю в некарбонатних ґрунтах, крім кислих субтропічних ґрунтів (червоноземів, жовтоземів, ґрунтів заплави з великим вмістом заліза (табл. 2.18)). Цю методику застосовують для визначення групового складу фосфатів при внесенні органічних і мінеральних добрив з метою вивчення перетворень сполук фосфору внесених добрив [12, 18].

За допомогою води, насиченої вуглекислим газом, з ґрунту вилучають фосфати першої групи (дигідрофосфати, гідрофосфати кальцію і магнію, частково фосфати кальцію і магнію). Фосфати другої групи вилучають 0,5 н. розчином  $CH_3COOH$ . До другої групи належать різноосновні фосфати кальцію, частково фосфат алюмінію. Фосфорит, апатит, фосфати заліза та алюмінію, частина фосфорних ефірів становлять третю групу фосфатів і їх вилучають з ґрунту 0,5 н. розчином  $HCl$ .

## Груповий склад сполук фосфору за методом Чирікова

Група	Розчинник	Сполуки фосфору
I	0,04-0,06 н. розчин $\text{H}_2\text{CO}_3$	Дигідрофосфати лужних металів та амонію, гідрофосфати Ca (Mg), частина $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (переважно свіжеосаджені)
II	0,5 н. розчин $\text{CH}_3\text{COOH}$	Різномосновні фосфати кальцію (типу ди-, три-, октакальційфосфатів тощо) частково $\text{AlPO}_4$ , фітин
III	0,5 н. розчин $\text{HCl}$	Високомосновні фосфати кальцію типу апатиту (природно і вторинноутворені), $\text{AlPO}_4$ , $\text{FePO}_4$ . Частина фосфорних ефірів і фітати заліза
IV	3 н. розчин $\text{NH}_4\text{OH}$	Фосфоінозити, нуклеїнові кислоти, нуклеопротейди, фосфогумусові комплекси, частина $\text{AlPO}_4$ , $\text{FePO}_4$ , продукти гідролізу фосфорних ефірів
V	Фосфор у залишку ґрунту	Фосфор незвітраних мінералів материнських порід; фосфогумінові комплекси, що важко гідролізуються

Четверту групу фосфатів вилучають 3 н. водним розчином аміаку. До цієї групи належать інозити, нуклеїнові кислоти, нуклеопротейди, фосфогумінові комплекси, частково фосфати алюмінію й заліза, продукти гідролізу фосфорних ефірів. До п'ятої групи фосфатів належить фосфор, який міститься в залишку ґрунту. Крім того, до неї належать фосфати незвітраних мінералів материнських порід, фосфогумінові комплекси, що важко гідролізуються.

Фотометричне визначення вмісту фосфору ґрунтується на тому, що фосфор у кислому середовищі з молібдатом амонію у присутності олова як відновника утворює комплексну сполуку синього кольору:  $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Для агрохімічної характеристики ґрунтів часто визначають вміст рухомих сполук фосфору, які вилучають 0,5 н. розчином  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Ці сполуки представлені фосфатами першої та другої груп, їх називають ще рухомими фосфатами [8].

*Прилади і реактиви.* Фотоелектроколориметр, розбавлена сірчана кислота (150 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  густиною  $1,84 \text{ г/см}^3$  обережно приливають у мірну літрову колбу, яка містить 700–800 мл води, після охолодження об'єм доводять водою до риски), молібдат амонію (20 г молібдату амонію розчиняють у хімічному стакані з гарячою водою ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), кількісно переносять у літрову мірну колбу і об'єм

доводять водою до риски), зразковий розчин на фосфор, 0,5 н. розчин оцтової кислоти, розчин хлориду олова (II).

### Визначення рухомих фосфатів, вилучених 0,5 н. розчином $\text{CH}_3\text{COOH}$

*Хід роботи:* 4 г ґрунту переносять у колбу на 250 мл, наливають 100 мл 0,5 н. розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і збовтують на ротаторі протягом 1 год., залишають на 18-20 год. і фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату; 5–10 мл фільтрату переносять у мірну колбу на 100 мл, доливають 10 мл розбавленої сірчаної кислоти, 10 мл розчину молібдату амонію. Об'єм доводять водою до 90-95 мл, збовтують, додають 6 крапель хлориду олова (II), знову збовтують, об'єм доводять водою до риски і через 10-15 хв. розчин фотометрують проти розчину порівняння при червоному світлофільтрі. Фотометрування закінчують за 30 хв.

Розчин порівняння готують в аналогічних умовах, але без фосфору. Одночасно приготують шкалу зразкових розчинів. У дев'ять мірних колб місткістю 100 мл приливають 1, 2, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 25 мл зразкового розчину, в 1 мл якого міститься 0,002 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ . У кожен колбу додають 10 мл розбавленої сірчаної кислоти і 10 мл розчину молібдату амонію. Доливають водою до 90-95 мл, додають 6 крапель хлориду олова (II), збовтують, об'єм доводять водою до риски. Через 10-15 хв. розчин фотометрують. Знаючи оптичну і вміст фосфору у розчині, будують калібрувальний графік.

Вміст фосфору ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 1000}{m}, \quad (2.27)$$

де,  $a$  – кількість  $\text{P}_2\text{O}_5$ , знайдена за калібрувальним графіком, мг;  
 $m$  – розрахункова маса ґрунту, г.

Забезпеченість рослин рухомими формами сполуками фосфору наведено в табл. 2.19 [12].

Таблиця 2.19

Забезпеченість рослин рухомими сполуками фосфору, мг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на 1000 г ґрунту (за методом Чирікова)

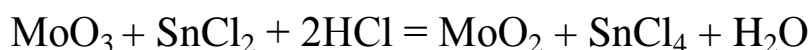
Забезпеченість рослин	Зернові, зернобобові культури	Коренеплоди, картопля	Овочеві культури
Дуже низька	<20	<50	<100
Низька	<50	<100	<150
Середня	50-100	100-150	150-200
Висока	>100	>150	>200

### Дослід 15. Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в карбонатних ґрунтах за методом Мачигіна

*Принцип методу.* Сполуки фосфору вилучають 1 % розчином карбонату амонію (рН = 9). Співвідношення ґрунту і розчину 1 : 20. Карбонат-іони, пригнічуючи активність іонів кальцію в розчині, сприяють переходу у розчин сполук фосфору, зв'язаного з кальцієм, а також фосфатів заліза та алюмінію.

Забарвлені органічними речовинами витяжки перед визначенням фосфору знебарвлюються внаслідок окислення перманганатом калію. Фосфор, який міститься в розчині, при взаємодії з молібдатом амонію в присутності відновника утворює комплексну сполуку – молібденову синь.

Вміст фосфору визначають фотометруванням молібденової сині з використанням хлориду олова (II) як відновника:



Синій колір розчину зумовлює комплексна сполука (MoO<sub>2</sub>·4MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Результати аналізу значною мірою залежать від температури в лабораторії і рН розчину карбонату амонію.

*Прилади і реактиви.* Фотоелектроколориметр, розбавлена сірчана кислота (до 600-700 мл води обережно приливають 150 мл концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> густиною 1,84 г/см<sup>3</sup>. Після охолодження об'єм доводять водою до 1 л), молібденова рідина (25 г молібдату амонію розчиняють у 200 мл води, нагрітої до 60°C, 130 мл концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> густиною 1,84 г/см<sup>3</sup> обережно вливають у 600 мл води, після охолодження розчин молібдату амонію вливають у розчин кислоти, охолоджують, об'єм доводять водою до 1л); розчин хлориду олова (II)

(0,25 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переносять у пробірку з клапаном Бунзена і розчиняють 10 мл 10%-го розчину  $\text{HCl}$  при нагріванні на водяній бані), зразковий розчин на фосфор, 1 %-й розчин карбонату амонію ( $\text{pH}=9$ ), 0,5 н. розчин перманганату калію, 10%-й розчин глюкози, 10%-й розчин соди, індикатор  $\beta$ -динітрофенол.

*Хід аналізу.* 5 г ґрунту, зваженого з похибкою не більш як 0.1 г, заливають 100 мл 1 %-го розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  закривають пробкою, збовтують протягом 3 хв. і відстоюють 18 год. при температурі  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Якщо витяжка забарвлена, її знебарвлюють. Для цього 5-20 мл фільтрату переносять у колбу на 250 мл, приливають 2 мл розбавленої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 4 мл 0,5 н. розчину  $\text{KMnO}_4$ . Розчин кип'ятять 2 хвилини від початку кипіння розчину. Залишок перманганату калію знебарвлюють 1 мл 10%-го розчину глюкози при нагріванні. У холодному розчині сірчану кислоту нейтралізують 10%-м розчином соди до появи світло-жовтого забарвлення в присутності 3 краплин індикатора  $\beta$ -динітрофенолу.

Безбарвні витяжки нейтралізують розчином розбавленої сірчаної кислоти, перевіряючи повноту нейтралізації за допомогою лакмусового папірця. Потім розчин збовтують для видалення  $\text{CO}_2$ . Нейтралізований розчин кількісно переносять у мірну колбу на 50 мл, приливають 2 мл молібденової рідини, збовтують, добавляють 3 краплі розчину хлориду олова (II). Об'єм доводять водою до риски, збовтують і залишають стояти на 5 хв. Розчини фотометрують при червоному світлофільтрі. Розчин порівняння готують в аналогічних умовах і з тією самою кількістю реактивів, але без наявності фосфору.

Вміст фосфору в ґрунті визначають за допомогою калібрувального графіка. Для цього готують шкалу зразкових розчинів. У вісім мірних колб на 50 мл приливають 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 мл зразкового розчину, добавляють 3 краплі  $\beta$ -динітрофенолу і титрують 1 %-м розчином сірчаної кислоти до появи слабо-жовтого забарвлення, приливають 2 мл молібденової рідини, доливають водою до 90–95 мл, збовтують, добавляють 3 краплі розчину хлориду олова (II) і об'єм доводять водою до риски. Через 5 хв. розчини фотометрують проти розчину порівняння. Знаючи вміст фосфору ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) й оптичну густину зразкових розчинів, будують калібрувальний графік.

Вміст фосфору ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), в міліграмах на 1000 г ґрунту,

обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 1000}{m}, \quad (2.28)$$

де,  $a$  – кількість  $P_2O_5$ , знайдена за калібрувальним графіком, мг;  
 $m$  – розрахункова маса ґрунту, г.

Знаючи вміст рухомих сполук фосфору в ґрунті, визначають забезпеченість рослин фосфором (табл. 2.20) [12, 23].

Таблиця 2.20

Забезпеченість рослин рухомими сполуками фосфору, мг  $P_2O_5$  на 1000 г ґрунту ( за методом Мачигіна)

Забезпеченість рослин	Зернові культури і бавовник	Коренеплоди	Овочеві культури
Дуже низька	<10	<15	<30
Низька	<15	<30	<45
Середня	15-30	30-45	45-60
Висока	>30	>45	>60

### Дослід 16. Визначення Калію на дерново-підзолистих ґрунтах за Я.В.Пейве

*Реактиви:* 1) 2 н. розчин хлориду натрію - 117 г NaCl розчиняють у мірній літровій колбі і доливають до мітки дистильованою водою.

2) Сухий реактив гексанітрокобальтат натрію  $Na_3[Co(NO_2)_6]$

3) Хімічно чиста сіль KCl (для стандартного розчину).

*Принцип методу.* Калій дістають із ґрунту, обробивши його 2 н.розчином NaCl. При цьому в розчин переходить калій не тільки із ґрунтового розчину, а й із ґрунтового-поглинального комплексу.

Додаючи до витяжки сухий гексанітрокобальтат натрію  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ , визначають за шкалою стандартних розчинів вміст калію у витяжці. За малого вмісту калію у витяжці осаду в розчині не буде, він тільки забарвиться. За великого вмісту калію осаду буде тим більше, чим більший вміст калію в ґрунті.



### Хід роботи

Для одержання витяжки зважують 25 г ґрунту, поміщають його у конічну колбу на 100 мл, доливають 50 мл 2 н. розчину хлориду натрію (реактив 1). Вміст колби збовтують 5 хв і фільтрують. Визначають калій у витяжці, для чого в пробірку кладуть близько 0,2 г сухого гексанітрокобальтату натрію (реактив 2)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  і туди ж додають 5 мл фільтрату (витяжка із ґрунту). Пробірку закривають пробкою, збовтують вручну до повного розчинення реактиву. Через 1 хв збовтують знову і вміст у пробірці залишають в спокої на 30 хв. Одночасно готують стандартний розчин хлориду калію різної концентрації. 0,792 г хімічно чистого КСІ розчиняють у літровій мірній колбі 2 н.розчином  $\text{NaCl}$ , доводять цим самим розчином об'єм до мітки. 1 мл такого розчину містить 0,5 мг  $\text{K}_2\text{O}$ . Цей розчин переносять у вісім пронумерованих колб (об'ємом по 100 мл кожна). Об'єм рідини в кожній колбі доводять 2 н. розчином  $\text{NaCl}$  до мітки (згідно з табл. 2.21).

Таблиця 2.21

№ колби	1	2	3	4	5	6	7	8
КСІ	0	205	5	7	10	17	25	40
NaCl	100	97,5	95	93	90	83	75	60

Для приготування шкали беруть вісім пробірок і нумерують. В кожну пробірку відважують по 0,2 гексанітрокобальтату натрію та з відповідних за номерами колб піпеткою переносять по 5 мл стандартних розчинів. Пробірки із стандартними розчинами також збовтують вручну і залишають у спокої на 30 хв. У подальшому порівнюють пробірку з досліджуваним розчином за забарвленням і за ступенем помутніння з пробірками стандартних розчинів, збовтують перед цим всі пробірки (слід змішати розчин з осадом). Порівнюючи, знаходять ту пробірку шкали стандартного розчину, якій за мутністю і забарвленням найбільше відповідає пробірка з досліджуваним розчином. Результати дослідження виражають у міліграмах калію на 100 г ґрунту, згідно з табл. 2.22[12, 23].

Таблиця 2.22

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Калій (мг/100 г ґрунту)	1	1,25	5	7	10	17	25	40

## РОЗДІЛ III. АНАЛІЗ РОСЛИН

### 1. ВІДБІР ЗРАЗКІВ РОСЛИН ДЛЯ АНАЛІЗУ

Необхідною умовою для правильної хімічної характеристики насіння, зерна, плодів, коріння, листя тощо є правильне відбирання проби та підготовка її до аналізу.

Як правило, наважку матеріалу для аналітичного дослідження беруть досить невелику. Результати ж аналізу повинні дати об'єктивну характеристику досить великим масам різноманітних продуктів (добрив, ґрунту). Тому, якщо середня проба відібрана неохайно або не досить точним методом – аналіз не буде відображати дійсні властивості маси речовини, а в кращому випадку може характеризувати лише її частину.

В агрохімічному аналізі розрізняють три види проб: попередню, середню (лабораторну) і аналітичну.

Попередню пробу відбирають безпосередньо в полі, на складі добрив, у гноєсховищі тощо за спеціальними правилами, наведеними в інструкціях або стандартах.

Методика складання зразків залежить від об'єкта досліджень. Загальним є те, що до зразка потрібно включити якомога більшу кількість рослин або їх частин, але водночас проби не повинні бути надто громіздкими. Тому для кожної культури або групи культур встановлюють мінімальні розміри зразків.

Відбір зразків проводять при хорошій погоді вранці, до настання спеки, або в кінці дня (завжди в один час). При проведенні польових дослідів умови відбирання зразків повинні бути однаковими в усіх варіантах [40].

Мінімальна кількість проб, яка дає змогу об'єктивно охарактеризувати стан посіву на полі площею:

- до 10 га, має бути не менше 8;
- 11 – 50 га на кожні 10 га береться додаткова проба;
- 51 – 100 га на кожні 20 проводиться відбір додаткової проби;
- від 101 га і більше – на кожні 25 га по одній додатковій пробі.

Кожен зразок зберігається в коробці або мішечку, які повинні мати чітко заповнену етикетку.

Середню пробу готують із попередньої. Для цього пробу рослини розділяють на окремі органи: коріння, листя, зерно; в разі потреби

зважують і визначають їх масове співвідношення. Потім грубо подрібнюють ножицями або ножем, добре розмішують і відбирають квадратуванням, або в окремих місцях, середню пробу. Квадратування роблять так: подрібнений матеріал розподіляють тонким рівномірним шаром на пергаментному папері у вигляді квадрата, який діагоналями поділяють на 4 трикутники, а з двох протилежних матеріал відкидають. Залишок старанно перемішують і знову рівномірно розподіляють на папері; операцію повторюють доти, поки не залишиться стільки речовини, скільки потрібно для аналітичної проби.

Краще це робити, розподіливши речовину тонким шаром на склі або фанері [41].

Для підготовки до хімічного аналізу зразки середньої проби кладуть на чистий папір тонким шаром і висушують при кімнатній температурі або при нагріванні до 50-60°C до ламкого (крихкого) стану. Готовий середній зразок повинен бути подрібнений так, щоб ґрунт просіювався крізь сито з діаметром отворів 1 мм, а подрібнені рослини – 0,25 мм.

Аналітичну пробу відбирають із повітряно–сухої середньої проби методом квадратування. Її переносять у склянку з притертою пробкою і зберігають протягом тривалого часу, використовуючи для аналізу.

Маса аналітичної проби рослин від 50 до кількох сотень грамів, ґрунту від 200 г до 1 кг, добрив – 100-200 г.

Зберігають зразки протягом 10 місяців у провітрюваному приміщенні в закритих картонних, полімерних чи бляшаних коробках.

При відбиранні наважок аналітичну пробу ще раз ретельно перемішують, щоб виключити можливість розшарування часточок за розмірами та масою.

Зразки одного виду продукції (наприклад, корені, зерно, листя) з усіх варіантів досліду слід аналізувати одночасно.

Відбір продукції (попередню пробу) проводять, переважно, в полі. Проби беруть через рівні віддалі. Максимальна площа при обстеженні:

- картоплі – 50 га;
- коренеплодів – 30 га;
- капусти, томатів, огірків, баштанних – 20 га;
- цибулі – 10 га; інших овочевих – 5 га.

Якщо площа ділянки (поля) перевищує вказані значення, його ділять на відповідне число більш дрібних ділянок, які обстежують окремо [12].

*Цукрові буряки.* У полі або на дослідній ділянці, йдучи по діагоналі, відбирають кілька типових рослин, які поділяють на фракції за розміром (дрібні, середні, великі) або за вагою (у першу фракцію, наприклад, включають усі корені, вага яких менша від 100 г, в другу – з вагою 100 – 200 г, в третю – 200 – 300 г, в четверту >300 г). Кількість фракцій може бути більшою, якщо прийняти, що кожна з них має відрізнятися від попередньої на 50 г. Але потрібно пам'ятати про умовність цього поділу.

*Наприклад,* при складанні попередньої проби з ділянки було відібрано 100 коренів, з них тих, що важили менше від 100 г – 20 шт., 100 – 200 г – 40 шт., 200 – 300 г – 30 шт., і більше 300 г – 10 шт., тобто співвідношення між фракціями 2:4:3:1.

З попередньої проби відбирають 40 коренів, в які включають корені усіх фракцій у співвідношенні 2:4:3:1.

Середню пробу складають, беручи для цього  $\frac{1}{4}$  (або  $\frac{1}{8}$ ) частину кожного з 40 відібраних коренів. Їх подрібнюють, добре перемішують, а потім відбирають аналітичну пробу.

*Картопля.* По діагоналі поля відбирають із 15 точок, вибірково, не менше 50 бульб. Маса загальної проби повинна становити не менше 3 кг.

*Овочеві коренеплоди.* По діагоналі поля відбирають корені, відривають гичку. При обстеженні овочів, що використовуються в ранній період розвитку (столовий буряк, петрушка, редис) відбирають цілі рослини. Маса загальної проби при обстеженні дрібних коренеплодів – не менше 1 кг, крупних – не менше 3 кг; ранніх з гичкою – 0,25 – 0,5 кг.

*Капуста.* По діагоналі поля відбирають не менше 10 типових головок. Маса проби не менше 4 кг.

*Листяні овочі* – салат, шпинат, щавель – відбирають загальну пробу не менше 10 рослин, маса проби – не менше 0,5 кг.

*Цибулинні* – цибуля, часник – при обстеженні в повній зрілості відбирають цибулини. На ранній стадії розвитку відбирають цілі рослини. Маса загальної проби не менше 0,5 – 1 кг.

*Томати, огірки, баштанні* – по діагоналі поля відбирають товарну продукцію з 10 рослин. У випадку крупних баштанних відбирають 10 плодів. Маса проби не менше 3 кг.

*Відбирання зразків зернових, зернобобових культур (крім кукурудзи) та олійних культур*

Зразки зерна з мішкотари беруть за допомогою конусного щупа з верхньої, середньої і нижньої частин мішка в такій повторності, щоб маса зерна в пробі була такою: пшениці м'якої 2,5 кг, пшениці твердої 3,5 кг, ячменю, гороху, вівса, гречки, проса, рису – 1 кг, інших зернобобових – 0,5 кг.

Партія зерна, з якої відбирають середню пробу, повинна задовольняти такі вимоги: вона має бути більш–менш однорідною, тобто належати до однієї культури, одного сорту і урожаю одного року.

Якщо ці вимоги партія зерна не задовольняє, то її розбивають на частини (однорідні) і беруть середню пробу від кожної частини. Не можна також обмежуватися одним середнім зразком від дуже великої партії зерна, хоча б уся вона й була однорідною за своїми якостями. У таких випадках беруть кілька середніх проб [17].

Для складання середньої проби з партії, що має пройти аналіз, зерно беруть у різних місцях, тобто роблять кілька виїмок. Для цього користуються щупами. Якщо щупа немає, відбір можна зробити руками (жменею).

Якщо партія зерна складається не більше як з 10 мішків, то відбір проводять спеціальним мішковим щупом від кожного з них у трьох місцях: угорі, посередині і внизу.

Якщо в партії понад 10 мішків, то беруть по одній пробі від кожного з них, чергуючи місця взяття (в одному – вгорі, у другому – посередині, у третьому – внизу і т.д.).

З автомашин, із засіків зерно беруть конусним щупом з п'яти різних місць і з трьох різних глибин, тобто всього роблять 15 виїмок.

Зерно, взяте від кожної контрольної одиниці, зсипають до купи і дістають так звану попередню пробу, з якої беруть середню пробу для аналізу (методом квадратування). Її величина, залежно від мети аналізу і виду зерна, може бути різною: від 5 – 10 г для (маку, тютюну) до 1000 – 1500 г (для зернових і бобових культур) [40].

Насіння олійних культур очищають від лузги і аналізують тільки ядра.

Маса зразка продукції олійних культур має становити: соняшнику – 0,7 кг, ріцини, сої – 0,5 кг, льону, маку, гірчиці, ріпаку, ріжю, суріпиці – 0,25 кг.

Якщо на аналіз відбирають продукцію з великої партії (буртів чи засіків), то, щоб за вихідним зразком можна було характеризувати всю партію зерна чи насіння, повторність відбору конусним щупом збільшують. Через це маса такої вихідної проби буде у кілька разів більшою за зазначену вище масу зразка, необхідного для аналізу. Щоб довести її до оптимальної користуються методом квадратування. Відібрані зразки зсипають у полотняні мішечки з етикетками всередині і ззовні [41].

## 2. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ РОСЛИН ДЛЯ АНАЛІЗУ

*Картопля* – бульби миють, витирають фільтрувальним папером або чистою тканиною. Від кожної бульби беруть  $\frac{1}{4}$  частину. Відібраний матеріал перемішують і виділяють пробу для аналізу не менше 0,25 кг.

*Буряки* та інші коренеплоди миють, витирають фільтрувальним папером або чистою тканиною, зрізають шкірку і тонкий кінець кореня. Крупні корені розрізають хрестоподібно вздовж вертикальної осі. Використовують для аналізу  $\frac{1}{2}$  або  $\frac{1}{4}$  частину. Із одержаного матеріалу виділяють пробу для аналізу 0,25 – 0,5 кг.

*Капуста* – кожну головку розрізають на 4 частини по вертикалі і беруть для аналізу по  $\frac{1}{4}$  від кожної. Відкидають верхні, неїстівні, листки і залишок качану. Із одержаного матеріалу виділяють пробу 0,3 кг.

*Листяні овочі* очищають від землі, відкидають неїстівні частини. Виділяють пробу 0,25 кг.

*Цибулинні* – відкидають неїстівні частини, видаляють основу кореня і суху шийку, ділять на 2 частини по вертикалі і для проби відбирають по 1 половинці від кожної. Із одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу 0,25 кг.

*Томати, огірки* – плоди миють, витирають фільтрувальним папером або чистою тканиною, плодоніжки видаляють, крупні плоди розрізають на 2 або 4 частини вздовж осі. Для аналізу беруть  $\frac{1}{2}$  або  $\frac{1}{4}$  кожного плоду. Виділяють пробу 0,5 кг.

*Баштанні* – з плодів знімають верхній неїстівний шар, видаляють насіння і залишають тільки їстівну частину. Плоди розрізають на 2 частини по лінії від місця прикріплення стебла до сліду квітки, таким чином, щоб в кожну половинку потрапили затемнені і освітлені частини.

Якщо плоди дуже крупні – їх розрізають на сегменти по 6 – 8 см по округлості плоду і беруть 2 – 4 сегменти з протилежних сторін кожного плоду. Із одержаного матеріалу виділяють пробу 0,5 кг[17].

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Дослід 1. Визначення вмісту сухої речовини і гігроскопічної води в рослинному матеріалі

Рослини складаються з води і сухих речовин і вміст їх неоднаковий (табл. 3.1).

Вода переважно знаходиться в клітинах рослин і сприяє проходженню біохімічних реакцій, забезпечує нормальну життєдіяльність рослин. Вона є джерелом водню, кисню, що входять до складу органічних сполук, транспортує поживні речовини від коренів до листя, підтримує стан тургору в клітинах та тканинах рослин.

*Таблиця 3.1*

Співвідношення між водою і сухою речовиною для деяких культур

Культура	Вміст води, %	Вміст сухої речовини, %
Зерно хлібних злаків	12-15	85-88
Коренеплоди цукрових буряків, бульби картоплі	75-80	20-25
Насіння льону і соняшника	7-10	90-93
Зелена маса сільськогосподарських культур	80-85	15-20
Коренеплоди моркви, столових буряків, цибулі	86-91	9-14
Капуста, редис, турнепс	90-93	7-10
Плоди томатів, огірків	94-96	4-6

Рослини використовують велику кількість води, значна частина якої витрачається на випаровування (табл. 3.2).

Тому забезпечення рослин оптимальною кількістю води – одна з основних умов вирощування високих урожаїв сільськогосподарських культур та підвищення ефективності добрив.

Суть методу: Вміст води в рослинах, або ступінь обводнення, характеризує фізіологічний стан рослин. Вміст води має велике значення при оцінці якості врожаю сільськогосподарських культур,

особливо плодкових, овочевих, кормових, при заготівлі кормів і силосних культур, при засипанні насінневих фондів. Вміст сухої речовини визначають так само, як і вміст води.

Таблиця 3.2

Витрати води рослинами для створення 1 кг сухої речовини

Культура	Кількість витраченої води, кг	Культура	Кількість витраченої води, кг
Пшениця	350-400	Кукурудза	200-250
Ячмінь	300-450	Сорго	180-200
Овес	450-500	Картопля	400-450
Просо	220-260	Цукрові буряки	200-250
Соняшник	470-520		

Вміст вологи в рослинному матеріалі необхідно також знати для того, щоб результати аналізів рослин розрахувати на суху масу.

Вміст води в рослинах залежить від віку, фізіологічного стану і умов вирощування. В більшості вегетативних органів сільськогосподарських культур міститься води 80-95 %, сухих речовин 5-20 %. Найбільш поширеним методом визначення вологи є метод висушування речовини при 100-105<sup>0</sup>С до постійної маси.

#### Хід роботи

У попередньо висушений і зважений алюмінієвий бюкс поміщають 3-5 г подрібненого повітряно - сухого матеріалу, який відбирають з декількох місць аналітичної проби, розподіленої тонким шаром на листі паперу. Бюкс закривають кришкою, зважують на аналітичних терезах, відкривають кришку, ставлять у сушильну шафу і висушують при 100-105<sup>0</sup>С протягом 4-6 годин.

Потім бюкс виймають, закривають кришкою, охолоджують в ексикаторі 20-30 хв і зважують. Далі бюкс з відкритою кришкою знову ставлять у сушильну шафу і сушать 1,5-2 години при тій самій температурі. Висушування і зважування матеріалу проводять до сталої його маси. Різниця між двома зважуваннями повинна бути не більше як 0,02 г.

Вміст *гігроскопічної води* обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1 - m}, \quad (3.1)$$

де, X – вміст гігроскопічної води, %;

$m_1$  – маса бюкса з наважкою до висушування, г;  
 $m_2$  – маса бюкса з наважкою після висушування, г;  
 $m$  – маса порожнього бюкса, г.

Різниця між двома паралельними визначеннями не повинна перевищувати 5 %.

Вміст *абсолютно сухої речовини* у відсотках отримують шляхом віднімання від 100 показника вмісту гігроскопічної води [12, 23, 40].

## Дослід 2. Визначення масової частки білкового азоту і білка в рослинах

Білки рослинного походження – дуже важливий компонент раціону людини, які вносять вклад у білковий баланс, хоча мають вторинне значення. Вони рекомендуються в їжу при обов'язковому поєднанні з білками тваринного походження, оскільки в них відсутній ряд незамінних амінокислот і засвоюваність, як правило, становить менше 60%.

Наявність білків та їх вміст визначаються за допомогою як якісних, так і кількісних методів хімічного аналізу.

Масову частку білкового азоту в рослинах визначають за методом Барнштейна, суть якого така: 1-2 г тонко розмеленої проби рослинного матеріалу переносять у хімічну склянку на 150-200 мл, доливають туди 50 мл дистильованої води і вміст склянки нагрівають до кипіння. Щоб утворилася основна сіль сульфату міді, яка осаджує білки, після охолодження до ще теплого розчину додають 25 мл 6 % розчину мідного купоросу, перемішують і додають ще 25 мл 1,25 % розчину їдкого натру. У склянці випадає осад білка та міді. Після відстоювання протягом 30-40 хв осад фільтрують через беззольний фільтр. Для цього розчин обережно зливають на фільтр, а осад відмивають декантацією гарячою водою, поки промивні води перестануть утворювати з хлористим барієм осад.

Відмитий осад разом з фільтром висушують при температурі 50-60 °С, переносять у колбу К'ельдаля, доливають 20 мл концентрованої сірчаної кислоти і 0,5 мл мідного купоросу як каталізатора й додають грудочку парафіну (щоб зменшити утворення піни).

У колбу-приймач наливають 40-60 мл 0,1 М розчину сірчаної кислоти, додають 3-4 краплі метилоранжу й кінець трубки-

холодильника занурюють у кислоту колби-приймача. Фільтр з осадом спалюють до повного знебарвлення вмісту колби К'ельдаля.

Вміст колби переносять у дистиляційну колбу, туди ж додають 2 г цинку, 1-2 краплі фенолфталеїну, обережно по стінці доливають 70-80 мл 30-40 % розчину лугу і швидко з'єднують з холодильником.

Дистиляцію закінчують при відсутності реакції на іони амонію, яку перевіряють за допомогою реактиву Несслера й лакмусового паперу. Розчин у колбі-приймачі відтитровують 0,1 М розчином лугу, після чого масову частку білкового азоту розраховують за формулою:

$$N = \frac{(aT_1 - bT) \cdot 0,0014 \cdot 100}{H}, \quad (3.2)$$

де, N – масова частка білкового азоту, %;

a – об'єм 0,1 М розчину сульфатної кислоти, взятого для зв'язування аміаку, мл;

T<sub>1</sub> – поправка до титру кислоти;

T – поправка до титру лугу;

b – об'єм лугу, витраченого на титрування залишку кислоти, мл;

0,0014 – маса азоту, що зв'язується 1 мл 0,1 М розчину сульфатної кислоти, г;

H – маса рослинної проби, г;

100 – коефіцієнт для переведення у відсотки.

Щоб перерахувати масову частку білкового азоту в білок, її множать на перевідний коефіцієнт, який для кукурудзи і гречки становить 6,00; для гороху, вики, бобів, пшениці, жита, ячменю і вівса – 5,70; для соняшнику, конопель, льону, рицини, люпину – 5,50 та інших культур – 6,25 [12].

### Дослід 3. Визначення фракційного складу білків

*Суть методу.* Визначення азоту альбумінів, глобулінів, проламінів, глутелінів і нерозчинного залишку проводять з метою встановлення якості білка, а також харчової цінності продуктів харчування для людини і цінності кормів, які використовуються для годівлі тварин.

Відповідні білкові фракції послідовно екстрагують дистильованою водою (альбуміни), 5 % розчином K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (глобуліни), 60-80 % розчином C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (проламіни), 0,2 % розчином NaOH (глутеліни). Вміст окремих фракцій визначають спалюванням

здобутих препаратів з наступним визначенням азоту за К'ельдалем або за допомогою реактиву Несслера і фотоелектроколориметра.

*Визначення масової частки сольової фракції (альбумінів і глобулінів).* Наважку 1 г тонкоподрібненого зерна кладуть у ступку, додають бите скло, 5 мл 5 % розчину  $K_2SO_4$  і добре розтирають, після чого за допомогою розчину  $K_2SO_4$  розтерту масу переносять у центрифужну пробірку на 15 мл (об'єм розчину в центрифужній пробірці має бути однаковим для усіх зразків і фракцій). Вміст пробірки безперервно перемішують скляною паличкою (або збовтують на ротаторі) протягом 30 хв і центрифугують 15 хв при 1500-2000 об/хв. Закінчивши центрифугування, зливають верхній шар рідини в мірну колбу на 50 мл. До залишку в пробірці знову доливають 10 мл розчину  $K_2SO_4$  і повторюють ті самі дії. Так роблять 5 разів, причому останній раз в пробірку доливають не розчин  $K_2SO_4$ , а дистильовану воду. Об'єм суміші доводять до риски розчином  $K_2SO_4$ , перемішують і визначають вміст азоту.

*Визначення масової частки спиртової фракції (проламінів).* До залишку в пробірці додають 10 мл 70 % етанолу і, періодично перемішуючи, залишають на 1 год. Далі центрифугують 10 хв при 2000 об/хв, верхній шар зливають у мірну колбу на 50 мл. Це повторюють не менше, ніж 4 рази, розчин у мірній колбі розбавляють 70 % розчином етанолу до риски, добре перемішують і визначають вміст азоту.

*Визначення масової частки лужної фракції (глутелінів).* Закінчивши екстрагування проламінів, до залишку в пробірці додають 10 мл 0,2 % розчину NaOH. Впродовж 15 хв безперервно помішують скляною паличкою, потім центрифугують 15 хв при 2500 об/хв. Розчин зливають у мірну колбу на 50 мл. Екстрагування повторюють ще тричі, зливаючи кожен раз рідину в мірну колбу. Додають розчин лугу до риски і перемішують; препарат готовий до спалювання.

*Визначення масової частки азоту нерозчинного залишку (або білка строми).* Нерозчинний залишок переносять із центрифужної пробірки в колбу К'ельдаля для спалювання. Коли розчин стане зовсім прозорим, його переносять у мірну колбу на 250 мл, розбавляють водою до риски, добре перемішують і визначають вміст азоту за допомогою реактиву Несслера. 5 мл препарату переносять з колби на 250 мл у мірну колбу на 100 мл, розбавляють дистильованою водою приблизно на  $3/4$  її об'єму, нейтралізують (за

лакмусом) 20 % розчином NaOH, додають 2 мл 25 % розчину сегнетової солі, перемішують, доливають 2 мл реактиву Несслера, знову перемішують, розбавляють водою до риски і колориметрують.

*Азот 1-, 2- та 3-ї фракції визначають так:* з мірної колби на 50мл беруть піпеткою 25 мл відповідної витяжки, переносять у колбу К'ельдаля, яку ставлять у киплячу водяну баню і випарюють досуха. Далі наливають 10-15 мл концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і залишають на ніч. Наступного дня додають щіпку селену й спалюють. Як тільки рідина у колбі просвітлішає, до неї після охолодження додають 3-4 краплі HClO<sub>4</sub> і знову підігривають. Через 5–10 хв розчин повністю просвітліє. Потім його переносять водою у мірну колбу на 250 мл і проводять визначення з реактивом Несслера[23, 41].

### Дослід 3. Визначення жиру в рослинах методом знежиреного залишку

Жири – складні ефіри трьохатомного спирту гліцерину і жирних кислот (пальмітинової, міристинової, олеїнової, лінолевої, ліноленової та ін.), здатних приєднувати кисень при згорянні і виділяти теплоту.

За хімічним складом і фізичними властивостями жири здатні розчинятися в ефірах, бензині, ацетоні, хлороформі та інших органічних розчинниках. На цій властивості і ґрунтуються методи їх кількісного визначення.

Вміст жирів в рослинах різний і залежить від виду рослин, сорту і кліматичних умов, забезпечення рослин елементами живлення та вологою (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Приблизний вміст жиру в рослинах, %

Вид рослин	Вміст жиру, %	Вид рослин	Вміст жиру, %
1	2	3	4
сіно злакових і бобових трав	1,8-4,2	насіння коноплі	30-25
зерно жита	1,7-2,5	кукурудзи	3,7-4,5
зерно пшениці	1,4-3,2	гірчиці	34-40
зерно ячменю	1,9-4,0	льону	35-40
гороху	0,7-3,0	соняшнику	40-59
квасолі	0,7-3,6	маку	до 40
люпину	3,7-5,3		

*Принцип методу* ґрунтується на екстрагуванні жиру органічними розчинниками. При визначенні жирів найчастіше використовують диетиловий ефір, що кипить при температурі +35°C. При обробці рослин ефір екстрагує не лише жир, а й інші речовини (жирні кислоти, ефірні масла, стеарини, фосфатиди, воски, дубильні речовини тощо). Екстраговані ефіром жири називаються "сирими". Виділення чистого жиру потребує додаткових затрат. Метод знежиреного залишку застосовується при масових визначеннях вмісту жиру, оскільки дає змогу в одному апараті вести до 10 визначень одночасно.

#### *Хід роботи*

Зважують висушені при 100-105°C пакетики з фільтрувального паперу. Беруть наважку подрібненої рослини масою 1-2 г поміщають в пакетик, нумерують простим олівцем і просушують у термостаті при 100-105°C 2-3 год., охолоджують, зважують і поміщають в екстрактор апарата Сокслета.

У колбу апарата Сокслета наливають ефір. Екстрактор з'єднують з холодильником і колбою, в яку налито ефір, і починають пропускати холодну воду через холодильник, нагріваючи колбу з ефіром на водяній бані. Нагрівання здійснюють з таким розрахунком, щоб за 1 год. екстрактор наповнювався і опорожнявався 6-8 разів. Екстрагування проводять 4-14 год.

Після закінчення екстракції нагрівання припиняють, виймають пакетик з апарата Сокслета, підсушують спочатку в витяжній шафі, а потім при 100-105°C до сталої маси в сушильній шафі.

Охолоджений пакетик зважують і обчислюють вміст жиру за формулою:

$$X = \frac{(v - c)}{v - a} \times 100, \quad (3.3)$$

де: а - маса пакетика, г;

в - маса пакетика з речовиною до екстрагування, г;

с - маса пакетика після екстрагування, г;

100 - коефіцієнт для перерахунку результатів у відсотки [12, 40].

#### Дослід 5. Визначення крохмалю в бульбах картоплі

Крохмаль (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> – це основний запасний полісахарид, який міститься у більшості рослин у вигляді зерен діаметром 0,002-15 мм. Він завжди міститься в зелених листках (0,3-2,0%) частково

використовується на побудову нових клітин і тканин, проте основна його маса відкладається в запасних органах (насінні, бульбах тощо). Особливо багате ним насіння злакових (50-80%) і бульби картоплі – (11-30%).

У насінні рису вміст крохмалю становить 60-80%, кукурудзи 65-75%, пшениці 60-70% на суху масу.

Крохмаль складається із двох полісахаридів - амілази та амілопектину, які відрізняються хімічними і фізичними властивостями. Крохмаль містить 15-25% амілази і 75-85% амілопектину. Амілаза розчиняється у воді без утворення клейстеру і дає з йодом синє забарвлення. Амілопектин з гарячою водою утворює клейстер, а в присутності йоду забарвлюється в фіолетовий колір.

Крохмаль має широке застосування. Це основний продукт харчування людини, корм для тварин і технічна сировина. Кількість крохмалю в рослинах значною мірою залежить від умов вирощування та удобрення. Визначення вмісту крохмалю в рослинах проводять ваговим і поляриметричним методами.

*Суть методу:* Поляриметричний метод визначення крохмалю за Еверсом ґрунтується на його гідролізі – перетворенні в глюкозу з наступним визначенням на поляриметрі або сахариметрі. На крохмалопатокових заводах при прийманні картоплі від господарств найчастіше застосовують метод визначення крохмалю в бульбах за їх питомою масою, який досить простий, хоча не дуже точний.

Між питомою масою і вмістом крохмалю в картоплі знайдена певна залежність. Для цієї мети використовують ваги Реймана або Парова. Десятична вага Реймана має короткі плечі, до одного з них підвішені два (один під другим) металеві (дротяні) кошики, а до другого підвішена чашка для гир. Вага закріплена на бочці, наповненій водою. Нижній кошик опускається у воду і вага зрівноважується пересуванням по плечу вантажу.

### *Хід роботи*

У верхній кошик покласти відмиті від землі сухі бульби картоплі і відважити 5 кг.

Відважену картоплю з верхнього кошика висипати в нижній (опущений у воду) і ще раз зважити. Картопля втрачає в своїй вазі стільки, скільки важить витіснена нею вода.

Якщо позначити через *a* - вагу картоплі у воді, то питома маса (*X*) її буде дорівнювати:

$$X = \frac{5}{5-a}, \quad (3.4)$$

За одержаним показником питомої маси в таблиці знаходять вміст сухої речовини і крохмалю в картоплі. Крім того, можна користуватися таблицею 3.4, в якій за відомою масою бульб картоплі під водою, відразу відомі % сухої речовини і % крохмалю, без визначення питомої маси.

Таблиця 3.4

Визначення сухих речовин і крохмалю в картоплі

Вага 5 кг картоплі під водою	Суха речовина, %	Крохмаль, %	Вага 5 кг картоплі під водою	Суха речовина, %	Крохмаль, %
290	15,75	9,5	395	21,00	14,4
295	16,00	9,7	400	21,25	14,6
300	16,25	10,0	405	21,50	14,9
305	16,50	10,2	410	21,75	15,2
310	16,75	10,5	415	22,00	15,4
315	17,00	10,7	420	22,25	15,7
320	17,25	10,9	425	22,50	15,9
325	17,50	11,1	430	22,75	16,2
330	17,75	11,4	435	23,00	16,4
335	18,00	11,6	440	23,25	16,7
340	18,25	11,9	445	23,50	16,9
345	18,50	12,0	450	23,75	17,9
350	18,75	12,2	455	24,00	17,3
355	19,00	12,5	460	24,25	17,6
360	19,25	12,7	465	24,50	17,8
365	19,50	13,0	470	24,75	18,1
370	19,75	13,3	475	25,00	18,4
375	20,00	13,5	480	25,25	18,6
380	20,25	13,7	485	25,50	18,9
385	20,50	14,0	490	25,75	19,2
390	20,75	14,2	495	26,00	19,3

Вода в яку занурюється картопля, мусить бути чистою і мати температуру 17-18°C [23, 41].

## Дослід 6. Визначення цукру в буряках цукрових оптичним методом

Оптичний метод визначення кількості цукру ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) одержав широке використання при аналізі буряків цукрових. Метод цей відрізняється простотою, точністю і невисокою вартістю. Він покладений в основу визначення оцінки якості буряків цукрових. Вміст цукру в коренях буряків цукрових залежить від віку рослин, сорту, ґрунтово-кліматичних умов і удобрення.

*Суть методу:* оптичний метод аналізу сахарози ґрунтується на її властивості в водних розчинах певним чином обертати площину поляризації світлового променя на певний кут. Величина кута обертання площини поляризованого променя залежить від концентрації досліджуваного розчину. Властивість сахарози обертати площину поляризації поляризованого променя, який проходить крізь її розчин (оптична активність), зумовлена наявністю в молекулі сахарози асиметричного атому вуглецю. Оптично активними є більшість вуглеводів, а також інших органічних сполук (глюкозидів, більшість амінокислот, алкалоїдів). У звичайного променя коливання світлової хвилі відбувається у всіх напрямках в площині, перпендикулярній до напрямку ходу променя. У поляризованого променя коливання світлової хвилі взаємно паралельні і розміщені в одній площині з напрямом ходу променя. Визначення цукру проводиться за допомогою цукриметра (СУ-4), який безпосередньо показує % цукру в речовині. Цукриметр складається з освітлювального вузла, світлофільтра, призми-поляризатора, поляриметричної трубки, зорової трубки, емпіричної шкали.

Промінь світла, пройшовши через світлофільтр, посилюючу лінзу і поляризатор, поляризується, а надійшовши в трубку з розчином сахарози, відхиляється вправо. Внаслідок цього поля зору, що були при нульовому положенні шкали однаково забарвленими, стають різнобарвленими. Для вирівнювання забарвлення полів цукриметра систему компенсації приладу повертають на такий кут, на який поляризований промінь був відхилений розчином цукру. Як тільки це буде досягнуто, поля приладу знову набувають однакового забарвлення, але покази шкали змінюються. Шкала приладу побудована так, що одне ділення при певних умовах відповідає одному відсотку сахарози, десяті частки процента знаходять користуючись іншою, малою шкалою (ноніусом).

### *Хід роботи*

Коренеплід або частинку коренеплоду із середньої проби цукрового буряка подрібнити на тертушці і взяти наважку м'язги 26 г в таровану фарфорову чашку. До м'язги додати 6 мл свинцевого оцту для осадження білків і інших речовин, які залишаючись в розчині і можуть зумовити його помутніння. Вміст чашки добре перемішати, перенести в колбу Штіфта на 200,6 мл, кілька разів змити дистильованою водою і наповнити колбу дистильованою водою приблизно до 2/3 об'єму. Колбу поставити на 30 хв. на водяну баню (вміст колби нагріти до 75-80°C). Час від часу вміст колби збовтати. Такий спосіб екстракції називається методом гарячої водної дигестії. Колбу вийняти з бані, охолодити під краном до 20°C, додати кілька крапель ефіру, долити дистильованою водою до мітки, профільтрувати через складчастий фільтр.

Прозорим фільтратом спочатку ополоснути, а потім наповнити поляриметричну трубку так, щоб зверху трубки був опуклий меніск. Трубку закрити скельцем, зрізуючи меніск (при цьому в трубці не повинно бути повітря). Трубку не туго загвинчують металевою кришкою і вміщують у цукриметр. За допомогою ручки компенсації довільно зміщують положення шкали і поля зору і повторюють відлік за шкалою. Розходження між відліками становить 0,1-0,2%. З цих відліків беруть середнє. Якщо довжина поляриметричної трубки 20 см то одержаний результат подвоюють, якщо 10 см то множать на чотири; тільки трубка довжиною 40 см дає % сахарози, не потребуючи множення. Вміст цукру в цукрових буряках коливається від 16 до 20 %. За отриманим результатом аналізу розрахувати збір цукру з площі 1 га при заданій врожайності цукрових буряків.

*Хімічна діагностика живлення рослин.* Експрес-методи хімічної діагностики живлення рослин (аналізи соку або зразків тканин) використовують для своєчасного визначення нестачі того чи іншого елемента під час вегетації.

*Принцип методу* ґрунтується на здатності іонів  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{K}^+$ , що містяться у соку рослин, утворювати з певними реактивами забарвлення, розчини або осади. Забарвлення досліджуваних зразків порівнюють із стандартною кольоровою шкалою й оцінюють забезпеченість рослин елементами живлення [41].

## Дослід 7. Визначення нітратів

### *Хід роботи*

На предметне скло через 1-2 см розкладають зрізи рослин, наносять на них по 1 краплі 1% розчину дифеніламіну і спостерігають за появою синього забарвлення.

Інтенсивність забарвлення порівнюють з кольоровою шкалою. Вміст нітратів у рослині зменшується з її віком і до цвітіння вони майже зникають. Якщо вміст нітратів дуже малий, то зрізи рослин поступово набувають коричневого або чорного кольору (табл. 3.5) [12, 23].

Таблиця 3.5

### Визначення нітратів

Бал	Характер забарвлення	Потреба рослини в азотних добривах
6	зріз швидко і інтенсивно забарвлюється в чорно-синій колір, забарвлення триває	не потребує, надлишок нітратів
5	зріз відразу забарвлюється в темно-синій колір. Забарвлення спостерігається деякий час	не потребує, достатня кількість
4	зріз забарвлюється в синій колір. Забарвлення настає не відразу	мало потребує
3	зріз забарвлюється в світло-синій колір. Зникає забарвлення через 2-3 хвилини	середня потреба
2	забарвлюються в блакитний колір, головним чином, провідні пучки. Забарвлення швидко зникає	потребує
1	сліди світло-блакитного забарвлення, яке швидко зникає	дуже потребує
0	не має синього забарвлення. Настає почервоніння, потім почорніння тканини завдяки обуглюванню від надлишку реактиву	занадто потребує

## Дослід 8. Визначення фосфору

Таблиця 3.6

### Порівняльна шкала оцінки вмісту фосфору в рослинах

Бал	Характер забарвлення	Потреба рослини у фосфорних добривах
1	2	3
5	відбиток зрізу темно-синій, а судинних пучків – синьо-чорний	не потребує

1	2	3
4	відбиток зрізу синій, судинних пучків – темно-синій	не потребує або мало потребує
3	відбиток зрізу світло-синій, судинних пучків – синій	середня потреба
2	відбиток зрізу блакитно-сірий, пучків трохи темніший	потребує
1	відбиток зрізу слабо блакитно-сірий, пучків – блакитно-сірий	дуже потребує
0	синє забарвлення відсутнє	занадто потребує

На сухе предметне скло, розмішене на білому папері розкладають зрізи рослин і видавлюють з них сік скляним товкачиком або паличкою. На видавлений сік послідовно наносять по 1 краплі розчину молібдату амонію, бензидину та ацетату натрію. Інтенсивність забарвлення порівнюють з кольоровою шкалою (табл.3.6) [12, 23].

#### Дослід 9. Визначення калію

Таблиця 3.7

Порівняльна шкала оцінки потреби добрив для рослин

Бал	Характер забарвлення	Потреба рослини у калійних добривах
5	насичено червоне	не потребує
4	цеглисто-червоне	слабо потребує
3	помаранчеве	середня потреба
2	світло-помаранчеве	потребує
1	солом'яно-жовте	дуже потребує
0	лимонно-жовте	занадто потребує

На сухе предметне скло, розміщене на білому папері, розкладають зрізи рослин, видавлюють з них скляним товкачиком або паличкою сік, відсувають зріз у бік від плями видавленого соку. На пляму і зріз наносять по 1 краплі 5%-го розчину кобальтонітриту натрію і спостерігають за утворенням осаду. Для розчинення надлишку реактиву через 1 хв. добавляють 2 краплі розбавленого водою розчину HCl у співвідношенні (3:1; 3 ч. HCl і 1 ч. H<sub>2</sub>O) і перемішують скляною паличкою для прискорення реакції. Через 5 хв.

порівнюють інтенсивність забарвлення осаду з кольоровою шкалою для визначення вмісту калію (табл. 3.7).

Одержані в результаті експрес-методу дані записують у балах і встановлюють потребу рослин в азотних, фосфорних і калійних добривах [12, 23].

#### Дослід 10. Визначення нітратного азоту в продукції рослинництва іонометричним методом

В зв'язку з різким збільшенням застосування добрив, особливо азотних, визначення вмісту нітратного азоту в продуктах рослинництва стало обов'язковою і невід'ємною умовою. Підвищений вміст нітратів у продуктах харчування людини і кормах тварин може призвести до отруєння.

Визначення вмісту нітратів у рослинах в період їх росту і розвитку дає змогу виявити закономірності азотного живлення залежно від факторів зовнішнього середовища.

*Суть методу* полягає у вилученні нітратів із досліджуваного матеріалу розчином алюмокалієвих квасців шляхом визначення їх концентрації в одержаній витяжці за допомогою іоноселективного електрода.

*Підготовка проби.* Відбирають проби поштучно. Якщо продукти складені в кілька шарів, то відбирають пробу з кожного шару. З загальною пробєю, готуючись до аналізу, чинять так:

*Картопля.* Картоплини миють водою, обсушують фільтрувальним папером або чистою ганчіркою. З кожної картоплини відбирають четвертину. Відібраний матеріал перемішують і відбирають пробу для аналізу вагою не менше 0,25кг.

*Буряк столовий та інші коренеплоди.* Коренеплоди миють водою, витирають, відрізають шийку і тонкий кінець кореня. Великі коренеплоди розрізають хрестоподібно вздовж вертикальної осі, для аналізу використовують їх половину або четвертину. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,25-0,5 кг.

*Капуста.* Кожний качан розрізають на 4 частини за вертикальною віссю і беруть по одній четвертині для аналізу. При цьому зрізають та видаляють поверхню попереднього зрізу, видаляють верхні неїстівні листки і залишок качана. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,5 кг.

*Листові овочі* очищують від землі, неїстівних частин та

включень і відбирають пробу для аналізу вагою 0,25кг.

*Цибулинні рослини.* Видаляють неїстівні частини. З цибулин видаляють верхнє лущиння, зрізають і видаляють основу кореня і суху шийку. Цибулини поділяють на дві частини по вертикалі і беруть для аналізу тільки одну половинку. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,25 кг.

*Томати, огірки.* Плоди миють водою, просушують фільтрувальним папером або чистою ганчіркою, видаляють плодоніжки. Великі плоди розрізають на 2-4 частини вздовж осі. Для аналізу беруть половину або четвертину плоду. З одержаного матеріалу відбирають для аналізу пробу вагою 0,5 кг.

*Баштанні культури.* Плоди очищують від верхнього шару, який не вживають у їжу, видаляють насіння та досліджують тільки їстівну частину. Плоди розрізають на 2 частини по лінії від місця кріплення стебла так, щоб до кожної половини потрапили затемнені і освітлені сонцем частини плоду. Якщо плоди дуже великі, їх розрізають на сегменти 6-8 см по колу плоду і беруть 2-4 сегменти з протилежних боків. З одержаного матеріалу відбирають пробу для аналізу вагою 0,5 кг.

*Підготовка зразків до аналізу.* Проби для аналізу подрібнюють за допомогою терки або гомогенізатора до одержання однорідної маси. Зелені культури попередньо подрібнюють ножем до розміру частин 0,5-1 см. Подрібнену пробу ретельно перемішують і використовують для аналізу.

*Приготування розчину алюмокалієвого галуна з масовою часткою 1% (екстрагуючий розчин).* 10,0 г алюмокалієвого галуна зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять у мірну колбу на 1000 мл. Розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину до мітки і перемішують.

*Приготування екстрагуючого розчину для культур родини хрестоцвітих (капуста, редис, хрін, гірчиця тощо).* 10,0 г алюмокалієвих галунів зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять в мірну колбу на 1000 мл. Розчиняють у дистильованій воді. Після цього зважують 1,0 г Калій перманганату з точністю до першого десяткового знаку, переносять наважку у цю саму колбу та додають до колби 0,6 мл концентрованої сульфатної кислоти. Одержану суміш перемішують до розчинення всіх інгредієнтів і розчин доводять до мітки дистильованою водою. Розчин може зберігатись не більше 1 року.

*Приготування розчину Калій нітрату концентрацією 0,1 моль/л.* 10,11 г Калій нітрату, який попередньо висушений за температури 100-105°C до постійної маси, зважують на аналітичних вагах та переносять у мірну колбу на 1000 мл. Розчиняють в екстрагуючому розчині, доводять об'єм до мітки екстрагуючим розчином. Розчин може зберігатись не більше 1 року. При появі каламуті або осаду розчин замінюють свіжоприготовленим.

*Приготування градуювальних розчинів Калій нітрату.* Градуювальні розчини Калій нітрату готують з розчину Калій нітрату концентрацією 0,1 моль/л у день проведення аналізу. Для розведення використовують 1% розчин алюмокалієвого галуна.

*Градуювальний розчин з концентрацією Калій нітрату 0,01 моль/л.* Розчин Калій нітрату концентрацією 0,1 моль/л розбавляють в 10 разів розчином алюмокалієвого галуна.

*Градуювальний розчин з концентрацією Калій нітрату 0,001 моль/л.* Розчин Калій нітрату концентрацією 0,01 моль/л розбавляють в 10 разів розчином алюмокалієвого галуна.

*Градуювальний розчин з концентрацією Калій нітрату 0,0001 моль/л.* Розчин Калій нітрату концентрацією 0,001 моль/л розбавляють в 10 разів розчином алюмокалієвого галуна.

Градуювальні розчини використовують для градуювання приладу, перевірки електродів і побудови градуювального графіка.

### *Хід роботи*

10,0 г подрібненого матеріалу зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять у склянку гомогенізатора. До досліджуваного матеріалу додають 50 мл 1 % розчину алюмокалієвого галуна та гомогенізують суміш протягом 1 хв.

При відсутності гомогенізатора використовують мішалку, тривалість перемішування суміші 3 хв. Одержану суспензію використовують для визначення концентрації нітрат-йонів.

При аналізі рослинної продукції родини хрестоцвітих 10,0 г подрібненого матеріалу зважують з точністю до першого десяткового знаку та переносять в склянку на 100 мл, додають 50 мл екстракційного розчину для культур родини хрестоцвітих і перемішують протягом 3-5 хв.

Після цього додають 2-3 краплі 30% водного розчину Гідроген пероксиду до знебарвлення розчину. В одержаній суспензії визначають концентрацію нітрат-йонів. Вимірювання концентрації

нітрат-йонів проводять в одиницях рС (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) за шкалою приладу.

Після градування приладу електроди ретельно промивають дистильованою водою, витирають фільтрувальним папером та занурюють у досліджувану пробу. Покази приладу фіксують не раніше ніж через хвилину після припинення дрейфу стрілки.

Переходячи від однієї проби до іншої, електроди промивають дистильованою водою. Температура досліджуваних проб і градувальних розчинів повинна бути однаковою.

*Обробка результатів аналізу.* Якщо для аналізу використали наважку подрібненої проби, то вміст нітратів у досліджуваному матеріалі(X) у мг/кг розраховують за формулою:

$$X = \frac{\left(V + \frac{\omega \cdot m}{100 \cdot \rho}\right) \cdot 10^{-pC(NO_3^-)} \cdot 62 \cdot 10^6}{1000 \cdot m}, \quad (3.5)$$

де, 62 – молярна маса нітрат-йону, г/моль;

m – наважка проби, взятої для аналізу, г;

V – об'єм екстрагуючого розчину, мл;

10<sup>-pC(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</sup> – концентрація нітратів у витяжці, моль/л;

1000 – коефіцієнт переводу мл в л;

ω – масова частка води у пробі, %;

100 – коефіцієнт перерахунку з відсотків;

ρ – густина води, г/мл;

10<sup>6</sup> – коефіцієнт перерахункуу мг/кг.

Таблиця 3.8

Допустимі рівні вмісту нітратів в рослинній продукції

Харчові продукти	Вміст нітратів в продуктах рослинництва із відкритого ґрунту, мг/кг
1	2
Картопля	250
Капуста білокачанна:	
- рання	900
- пізня	500
Морква:	
- рання	400
- пізня	250
Помідори	150
Огірки	150
Буряки столові	1400
Цибуля ріпка	80
Цибуля перо	600

Продовження табл. 3.8

1	2
Зелені культури	2000
Яблука	60
Груші	60

Якщо взяти до уваги, що  $V=50$  мл,  $m=10$  г і провести відповідні скорочення та перетворення, формула для розрахунку набуває вигляду:

$$X = \left(50 + \frac{\omega}{10}\right) \cdot 10^{-pC(N03-)} \cdot 6200$$

Розрахунок проводять до цілих чисел, мг/кг. За кінцевий результат аналізу приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань[12, 23, 40, 41].

# РОЗДІЛ ІV. КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

## 1. ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

### 1.1. Якість і безпека продукції сільського господарства в Україні

Якість і безпека продукції сільського господарства – основні чинники, які визначають здоров'я нації й сприяють збереженню її генофонду. Доведено, що близько 70 % шкідливих для людини речовин надходить у її організм з їжею (30 % – з водою і повітрям).

У більшості країн світу діють системи контролю або сертифікації якості та безпеки харчових продуктів. Якість і безпека харчових продуктів в Україні, особливо останніми роками, викликають серйозне занепокоєння.

Прийняття поняття ризику та його оцінки зумовило необхідність розробити допустимі рівні шкідливих речовин у харчових продуктах.

Сучасний підхід до цього передбачає впровадження на підприємствах, які виробляють і реалізують продукти харчування, систем управління безпечністю харчових продуктів на основі концепції аналізу небезпечних чинників у критичних точках контролю, у латинській аббревіатурі – НАССР (*Hazard Analysis and Critical Control Point*) [19].

Система НАССР є науково обгрунтованою, що дозволяє гарантувати виробництво безпечної продукції шляхом ідентифікації і контролю небезпечних чинників.

Система НАССР (аналіз ризиків і критичних контрольних точок) була вперше розроблена й впроваджена в 60-х роках в США на замовлення Національного Аерокосмічного Агентства й застосовувалася для контролю безпеки при виробництві продуктів харчування для американських астронавтів.

Система НАССР одержала схвалення спеціалізованих організацій ООН і ЄС, у багатьох європейських країнах (Данія, Німеччина, Франція, Словенія) на підприємствах харчової галузі закріплено законодавчо.

У 70-х роках ХХ ст. під егідою ФАО/ВООЗ (Організація з питань харчових продуктів та сільського господарства/Всесвітня

організація охорони здоров'я) прийняла рішення про створення спільної Програми стандартизації харчової продукції FAO/WHO.

Мета цієї програми – захист здоров'я споживачів та сприяння міжнародній торгівлі продовольством.

Виконавчим органом цієї програми є *Комісія “Кодекс аліментаріус”*, яка розробляє міжнародні стандарти на харчові продукти та звіт гігієнічних правил з безпеки харчових продуктів. Членами цієї Комісії є 117 країн світу. Комісією створено 18 томів документів, які містять близько 200 стандартів на харчові продукти.

Комісія “Кодекс аліментаріус” відіграла важливу роль у формулюванні та підтримці системи НАССР як міжнародного способу забезпечення виробництва безпечних харчових продуктів.

*Переваги впровадження системи НАССР:*

- НАССР – це потужна система, що може застосовуватися до великого спектру простих і складних операцій.

- Вона використовується для забезпечення безпечності харчових продуктів протягом усього ланцюга виробництва і реалізації харчового продукту.

- Для впровадження системи НАССР виробники повинні досліджувати не тільки їх власний продукт і методи його виготовлення. Постає завдання застосовувати такі ж вимоги і до постачальників сировини і допоміжних матеріалів, системи дистрибуції та роздрібної торгівлі.

*Принципи системи НАССР*

У більшості випадків ефективність системи НАССР залежить від групи експертів, які займаються розробкою системи, так званої групи НАССР. У групу, відповідальну за розробку системи НАССР, повинні входити спеціалісти різних галузей: мікробіологія, хімія, технологія виробництва, забезпечення якості.

При розробці системи НАССР, команда експертів використовує ряд принципів. Такий підхід включає ідентифікацію й аналіз небезпечних чинників, пов'язаних із усіма етапами виробництва харчових продуктів, починаючи з приймання сировини і закінчуючи відвантаженням продукції кінцевому споживачу [23].

Біологічні, хімічні і фізичні небезпечні чинники розглядаються з огляду їх впливу на безпеку продукту. У результаті аналізу небезпечних чинників визначаються Критичні Точки Контролю (КТК). Потім розробляються критичні межі для кожної КТК, а також процедури моніторингу і ведення записів. Ефективність системи

НАССР залежить від процедур перевірки, застосовуваних для підтвердження того, що система працює. Таким чином, в основу системи покладено сім основоположних принципів:

1. Проведення аналізу небезпечних чинників.
2. Визначення критичних точок контролю (КТК).
3. Встановлення критичної межі (меж).
4. Встановлення процедур моніторингу КТК (Хто? Коли? Як?).
5. Встановлення коригувальних дій, що мають вживатися коли моніторинг вказує на вихід конкретної КТК з-під контролю.
6. Встановлення процедур перевірки для упевненості, що система НАССР працює ефективно.
7. Встановлення документування всіх процедур та записів, що мають відношення до цих принципів та їх застосування.

#### *Небезпечні чинники в системі НАССР*

Щоб провести аналіз небезпечних чинників для розробки плану НАССР, виробнику харчової продукції необхідно мати робочі знання про потенційні джерела небезпеки.

**Метою** плану НАССР є контроль всіх небезпечних факторів, які з достатньою ймовірністю можуть загрожувати безпеці харчових продуктів. Такі небезпечні чинники можна розділити на три групи: *біологічні, хімічні та фізичні.*

#### *Небезпечні чинники біологічного походження*

Харчовим продуктам можуть загрожувати небезпечні чинники біологічного походження. Їх джерелом може бути сировина, або вони можуть виникати на певних етапах технологічної обробки, що застосовується для виробництва кінцевого продукту. Біологічні чинники поділяються на такі групи:

- мікроорганізми;
- бактерії;
- віруси;
- паразити;
- гриби;
- дріжджі.

#### *Хімічні небезпечні чинники*

Забруднення хімічного характеру може трапитися на будь-якому етапі процесу виробництва та обробки. Хімічні речовини можуть бути корисними та спеціально додаватися до деяких продуктів, наприклад, пестициди застосовуються у вирощуванні фруктів та овочів. Хімічні речовини не становлять небезпеки, якщо вони

використовуються правильно, або перебувають під контролем. Потенційний ризик для споживачів підвищується, коли вміст хімічних речовин не контролюється, або коли рекомендовані норми перевищуються.

До основних забруднювачів хімічної природи належать:

- пестициди та продукти їх деградації;
- нітрати, нітроти та N<sub>1</sub>-нітрозоаміни;
- токсичні елементи;
- радіонукліди;
- ПХБ та діоксини;
- гормони та гормоноподібні речовини;
- антибіотики.

#### *Фізичні небезпечні чинники*

До небезпечних чинників фізичного походження відносяться будь-які потенційно шкідливі сторонні предмети, яких звичайно у харчових продуктах немає. Якщо помилково спожити сторонній матеріал або предмет, це, вірогідно, призведе до задухи, фізичного пошкодження або інших шкідливих наслідків для здоров'я. Саме на фізичні небезпечні чинники споживачі скаржаться найчастіше, бо травма виникає одразу або незабаром після споживання їжі, і джерело небезпеки виявити легко.

Прикладами матеріалів, які можуть становити фізичну небезпеку можуть бути: скло, метал, каміння [19, 23].

Чужорідні речовини хімічної і біологічної природи, що надходять в організм людини з харчовими продуктами, називають “ксенобіотики”, або “забруднювачі”.

*Ксенобіотики* (грец. *xenos* – чужий і *bios* – життя) – чужорідні хімічні речовини та біологічні агенти, які надходять в організм людини з їжею чи іншими шляхами, не виконують жодної із функцій харчування і за певних умов несприятливо впливають на здоров'я.

*Шкідлива речовина* – речовина, яка під час контакту з організмом людини в умовах виробництва чи побуту може спричинити захворювання або відхилення у стані здоров'я як безпосередньо після контакту з речовиною, так і у віддалені терміни життя сучасного і наступних поколінь.

Речовини, що здатні спричиняти шкідливі ефекти, називають також «отрути».

Головна особливість ксенобіотиків – здатність акумулюватися, передусім у гідросфері – із просуванням водними харчовими ланцюгами вони накопичуються в дуже великих кількостях.

*Антибіотики.* У харчових продуктах антибіотики можуть мати таке походження:

- природні антибіотики, властиві вихідній харчовій сировині;
- антибіотики, що утворюються в процесі виготовлення харчових продуктів;
- антибіотики, що потрапляють у харчові продукти в результаті лікувально-ветеринарних заходів;
- антибіотики, що потрапляють у продукти тваринництва під час використання їх як біостимуляторів росту тварин;
- антибіотики, застосовувані як консерванти.

Деякі харчові продукти, наприклад, яєчний білок, молоко, мед, зернові, цибуля, часник, фрукти і прянощі, містять природні компоненти з антибіотичною дією. Ці речовини можуть бути виділені, очищені і застосовані для консервування інших харчових продуктів[19].

*Функції антибіотиків:*

- 1) використовують для лікування і профілактики багатьох інфекційних і незаразних хвороб,
- 2) стимулюють окремі біохімічні процеси в організмі тварин, що сприяє поліпшенню їхнього загального стану, прискоренню росту, підвищенню продуктивності, активізації захисних реакцій;
- 3) стимулювання росту, відгодівлі тварин, підвищення продуктивних характеристик.

Антибіотики, крім позитивних ефектів, мають побічну негативну дію – алергенність, мутагенність, тератогенність, токсичність, здатність знижувати специфічну стійкість і сприяти утворенню антибіотикостійких бактерій. Дуже небезпечним і небажаним ефектом антибіотиків є сенсibilізація організму людей з наступними алергічними реакціями.

Найсильнішими алергенами вважають *пеніцилін, стрептоміцин і олеандроміцин*. Стрептоміцин і тетрациклін діють на вагітних як тератогени, спричиняють аномалії в розвитку ембріонів. Широко використовуваний у ветеринарії хлорамфенікол (левоміцетин) в окремих людей з підвищеною чутливістю викликає токсикози, апластичну анемію, яка переходить у лейкемію. Його вміст у

продуктах надзвичайно небезпечний для чутливих до антибіотиків людей.

#### *Гормональні препарати.*

Використовуються для:

- стимулювання росту м'ясної і молочної худоби,
- несучості птиці,
- прискорення статевого дозрівання,
- покращення засвоєння кормів тощо.

Найчастіше застосовують *статеві гормони*, їхні синтетичні аналоги й анаболічні стероїди: *естрадіол, тестостерон, прогестерон, треноболонацетат, ацетат мегестролу*.

Препарати тваринам, яких відгодовують на м'ясо, дають з кормом, ін'єктують або імплантують. За рахунок пролонгованої форми або імплантації препарати тривалий час містяться в організмі тварин. У разі порушення термінів застосування препаратів, а також витримки тварин для виділення з організму стимулятора препарати залишаються в м'ясних продуктах. Крім того, солі хлоридної кислоти (АХК, МХК) після виділення з організму тварин з калом мігрують із ґрунту в рослини, довго зберігаються в них і знову потрапляють в організм тварини чи людини з рослинними продуктами або м'ясом.

Залишкові кількості гормональних препаратів у м'ясі можуть істотно порушувати гормональні процеси, спричиняти тяжкі хвороби. Встановлено, що серед стероїдів найнебезпечніші для здоров'я людини залишкові кількості синтетичних естрогенів.

Транквілізатори – представлені *азAPERоном*.

Об'єднаним комітетом експертів ФАО/ВООЗ із харчових добавок і контамінантів не встановлено максимально допустимих рівнів залишків трьох стимуляторів росту: *естрадіолу-178, прогестерону і тестостерону*. Вважають, що використання цих препаратів як стимуляторів росту не є небезпечним для здоров'я людини за дотримання встановленої практики тваринництва.

#### *Мікотоксини.*

Серед так званих пріоритетних забруднювачів провідне місце належить токсичним метаболітам пліснявих грибів – *мікотоксинам*(від грецького *mykos* – гриб і *toxicon* – отрута).

Плісняві токсинотвірні гриби, які характеризуються величезною видовою різноманітністю, уражують сільськогосподарські рослини під час вегетації і можуть розвиватися на агропродукції під час зберігання. Потрапляючи в організм тварин з кормами, мікотоксини

накопичуються у м'язовій тканині і тим самим забруднюють продукцію тваринництва.

Вони зазвичай зберігаються в продуктах після технологічного оброблення і консервування.

Розмножуючись на харчових продуктах, багато пліснявих грибів не тільки забруднюють їх токсинами, а й погіршують органолептичні властивості цих продуктів, знижують харчову цінність, спричиняють псування, роблять їх непридатними для технологічного перероблення. Використання в тваринництві кормів, уражених грибами, призводить до загибелі чи захворювань худоби і птиці.

Нині відомо понад 250 видів різних мікроскопічних грибів, що продукують близько 500 токсичних метаболітів. Серед мікотоксинів своїми токсичними властивостями і загальним поширенням виділяються *афлатоксини*, *охратоксини*, *трихотеценові ікотоксини*, *зеараленон* і *патулін*, хоча потенційно небезпечними для людини є й багато інших мікотоксинів.

*Афлатоксини* є метаболітами пліснявих грибів: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus*, *Penicillium puberulum*. Вони накопичуються в кормах із видимим і навіть невидимим ураженням їх пліснявими грибами. Багато (до 200-700 мг/кг) афлатоксинів виявляють в ураженому арахісі, кукурудзі, пшениці, соняшнику, комбікормах. За використання таких кормів афлатоксини можуть накопичуватися у м'ясі худоби і птиці (до 20-30 мг/кг у м'язах, 80-130 мг/кг в печінці), молоці (до 20 мг/кг), а також у яйцях. Потрапляючи в організм лактуючих тварин, афлатоксин В<sub>1</sub> трансформується в афлатоксин М<sub>1</sub> і виділяється з молоком.

*Негативні наслідки:*

- афлатоксини мають високу канцерогенність;
- антивітамінні властивості (К, Е, Д);
- інтоксикація навіть невеликими дозами афлатоксину спричиняє у людей цироз і карциному печінки;
- тератогенні та генетичні ушкодження, знижують загальну і специфічну резистентність.

Афлатоксини – стійкі сполуки. Вони не втрачають своїх властивостей під час варіння і сушіння м'яса, пастеризації молока. Щоб запобігти забрудненню продуктів афлатоксинами, потрібно використовувати лише якісні корми, дотримуватися термінів витримки тварин після перенесених афлатоксикозів і своєчасно досліджувати продукти на наявність у них афлатоксинів.

Забій тварин на м'ясо, а також використання лактуючих тварин для отримання молока дозволяється не раніше, ніж через три доби після одужування від мікотоксикозів.

Максимально допустима концентрація афлатоксинів у харчових продуктах – 5 мг/кг[19].

*Трихотецени* продукуються грибами *Fusarium sporotrichiella*, *Fusarium solani*, *Fusarium graminearum* та іншими; містять понад 80 мікотоксинів. Трихотецени проявляють тератогенну, цитотоксичну, імунодепресивну, дерматотоксичну властивості, діють на кровотворні органи, ЦНС, викликають лейкопенію, геморагічний синдром, відповідають за деякі харчові мікотоксикози людини та тварин. Токсичні властивості зумовлені їх участю в пригніченні біосинтезу білка.

*Патулін* був уперше виділений у 1943 р. як антибіотик. Продукується грибом *Penicillium expansum*. Має високі мутагенні властивості, інгібує синтез білка, ДНК, РНК.

*Охратоксини* – у цю групу входять охратоксини, що продукуються грибами *Aspergillus ochraceus* та *Penicillium viridicatum*. Найбільш токсичний охратоксин А. Інші мікотоксини цієї групи на порядок менш токсичні. Охратоксин А (ним найбільш часто забруднюються харчові продукти) у чистому вигляді нестабільний, чутливий до дії світла та кисню, стійкий у розчинах. Ці мікотоксини чинять нефротоксичну, тератогенну та імунодепресивну дію. Інгібують дію білка, порушують обмін глікогену. Охратоксини відповідають за виникнення нефропатії у свиней.

*Зеаралеон та його похідні* (до цієї групи належать 15 мікотоксинів), продукуються грибом *Fusarium graminearum*. Мають естрогенні та тератогенні властивості, а також проявляють антибактеріальну дію стосовно грампозитивних бактерій. Як природний забруднювачі зустрічаються тільки зеараленон та зеараленол.

Мікотоксини стійкі до нагрівання, пастеризації та кулінарної обробки.

Основними джерелами надходження мікотоксинів у раціон людини є запліснявілі корми для сільськогосподарських тварин (сіно, солома, запліснявіле зерно злаків, комбікорми тощо) та запліснявілі продукти для людини (трав'яні чаї, овочі, фрукти, варення, хлібо-булочні вироби, м'ясні та ковбасні вироби тощо).

Забруднення харчових продуктів *токсичними важкими металами* відбувається через тверді, рідкі, газоподібні викиди та відходи промислових підприємств, електростанцій, транспорту, комунальні побутові відходи, стічні води, засоби захисту рослин тощо. Для важких металів не існує механізмів природнього самоочищення, а очисні споруди практично повністю пропускають сполуки, утворені токсичними і канцерогенними важкими металами.

З продуктами харчування в організм людини надходить близько 70 хімічних елементів. Деякі з цих металів в малих дозах є життєво необхідними – приймають участь в процесах метаболізму, переносі, синтезі речовин, входять до складу ферментів, вітамінів, різних тканин організму. Цинк, мідь, хром, кобальт, селен, марганець – “метали життя”.

В концентраціях вищих від гранично допустимих, важкі метали стають токсичними.

Налічується близько 20 токсичних важких металів. Їх поділяють на три класи небезпечності.

Серед токсичних елементів найбільш загрозливі для здоров'я людей є чотири: *свинець, кадмій, миш'як та ртуть*. Ці токсичні елементи здатні накопичуватися в організмі людини і викликати захворювання, які проявляються поступово, без яскраво виражених симптомів.

Вони відрізняються високою біологічною активністю, олігодинамічною дією, кумулятивними властивостями, наявністю специфічних, в тому числі віддалених, ефектів на організм [23].

Широко відомі приклади проявів хронічної токсичності *метилової ртуті* – хвороба "Мінамата" в Японії, *кадмію*– хвороба "Йтай-Йтай" в Японії, *миш'яку* – хвороба "чорних стоп" в Китаї, на острові Тайвань, хвороба Рейно, полінейропатія, рак шкіри та легень, сенсорна нейропатія.

Мінімальний рівень *свинцю* в крові, який свідчить про підвищений рівень його споживання з їжею, 25 мкг/100 мл.

Основне джерело свинцю – це вихлопні гази автотранспорту, який працює на етильованому бензині, а також промислові відходи.

Найбільша кількість *ртуті* накопичується в морській рибі. Але рівень її в різних видах риб коливається від 0,02 до 1,0 мг/кг. Максимальну кількість цього токсичного елемента (0,5-1,0 мг/кг) накопичують хижі риби (баракуда, скати, акула колюча, анчоус атлантичний), що зумовлено умовами їх харчування. Відомо також,

що прояви ртутної інтоксикації найчастіше реєструються у моряків торговельного флоту та членів їх сімей.

Донедавна *алюміній* вважався елементом мало токсичним, тому широко використовувався для очистки питної води, для виробництва кухонного та столового посуду, в харчовій промисловості, в громадському харчуванні та у виробництві лікарських засобів.

З кінця 1970-х – на початку 1980-х років з'явилися свідчення про накопичення його в нейрофібрилярних компонентах нейронів головного мозку. Доведено також, що алюміній здатен замінювати метали в складі ферментів.

З кінця 1980-х років підвищений ризик виникнення синдрому Альцгеймера серед населення зв'язують із вживанням питної води із високим вмістом алюмінію. Встановлено також посилення всмоктування алюмінію в травному каналі при поєднанні його із окремими харчовими речовинами, наприклад із лимонною кислотою.

Доведена шкідлива дія алюмінію на організм людини в разі використання його сполук в системі штучного гемодіалізу[19].

Розглядаючи питання забруднення тваринницької продукції *радіонуклідами*, необхідно з'ясувати суть основних фізичних характеристик іонізуючого випромінювання.

*Радіоактивність* – це самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок.

Явище радіоактивності було відкрито в 1896 р. А. Беккерелем.

У 1899р. явище радіоактивності досліджував видатний англійський фізик Е.Резерфорд, який довів, що радіоактивне випромінювання неоднорідне – під дією магнітного поля воно поділяється на три пучки:

- $\alpha$ -промені – потік позитивно заряджених частинок, маса яких дорівнює масі атома Гелію, а заряд цих частинок вдвічі більший, ніж заряд електрона;

- $\beta$ -промені – потік електронів, швидкість їх руху близька до швидкості світла;

- $\gamma$ -промені – жорсткі електромагнітні коливання, подібні до рентгенівських променів, мають велику проникну здатність.

Радіоактивність:

- природна – проявляють ізотопи елементів, що існують у природі.

- штучна.

Атоми, що містять однакове число протонів, але різне число нейтронів називаються *ізотопами*.

Всі хімічні елементи з атомним номером, більшим за 83 – *радіоактивні*.

Відомо чотири радіоактивних ряди, які пов'язані з актиноїдами:

- ряд Торію;
- ряд Нептунію;
- ряд Урану-Радію;
- ряд Урану-Актинію.

Тривалість життя радіоактивного нукліду характеризують *періодом піврозпаду* – такий проміжок часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліду.

У результаті випадання радіоактивних речовин забруднюються такі компоненти природного середовища, як атмосферне повітря, ґрунтовий покрив, водні маси, рослини, тварини тощо. Радіоактивне забруднення природних екосистем відбувається шляхами:

- аерозольним;
- контактним;
- біологічним.

Радіонукліди включаються у кругообіг речовин і потрапляють в організм людини з харчовими продуктами по ланцюгах живлення, *наприклад*:

Атмосферне повітря → ґрунт → трава → корова → молоко, м'ясо → людина.

Найбільше забруднення харчових продуктів відбувається  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  [19, 23].

Ліквідацію радіоактивного забруднення здійснюють шляхом *дезактивації*, яка полягає в очищенні від РР води, продовольства і харчової сировини.

Деактивація може бути:

- природна;
- штучна.

*Природна дезактивація* являє собою зменшення зараженості РР унаслідок перетворення атомів, що розпадаються в стабільні. Вона дозволяє без додаткових матеріальних затрат і втрат зменшити зараженість до припустимої межі або нижче.

Істотним недоліком природної дезактивації є її повільність. Вона найбільш ефективна протягом перших 15-20 діб після

радіоактивного зараження, коли в суміші продуктів поділу присутні переважно короткоживучі радіонукліди (РН).

На підприємствах харчової промисловості природна дезактивація може бути використана для зменшення зараженості запасного технологічного обладнання, запасної тари, сировини і готової продукції, яка витримує тривале зберігання (борошно, цукор, сіль і т.п.).

*Штучна дезактивація* проводиться швидко, але вимагає трудових та матеріальних затрат, може бути пов'язана з втратою частини продовольства і полягає в очищенні заражених об'єктів від РР шляхом вилучення цих речовин із заражених поверхонь.

Види дезактивації:

*Механічна* – механічне вилучення РР із заражених поверхонь продуктів харчування а саме, зняття шкірки з овочів тощо;

*Фізична* – промивання продуктів харчування струменем води, замочування на певний час у воді тощо;

*Фізико-хімічна* – використовується для вилучення РР, більш міцно зв'язаних із зараженою поверхнею. Ґрунтується на підвищеній змочувальній здатності води при додаванні в неї поверхнево-активних речовин, кислот, лугів, окиснювачів.

Останнім часом збільшилась увага фахівців в галузі харчової токсикології до *поліхлорованих біфенілів та діоксинів* – стійких хлорованих ароматичних вуглеводнів, здатних акумулюватися в організмі людини і передаватися за ходом харчових ланцюгів. Поліхлоровані біфеніли (ПХБ) широко використовуються в промисловості, з навколишнього середовища потрапляють до харчових продуктів, спричиняючи харчові отруєння.

ПХБ відрізняються виразною ліпофільністю, в результаті чого накопичуються в клітинах, збагачених ліпідами – печінці, головному мозку, нирках, легенях. Найхлорованіші ПХБ (хлору більше 50 % за молекулярною масою) є гепатоканцерогенами. Виявлені тератогенний ефект та ембріотоксична дія ПХБ.

Механізм дії ПХБ полягає у фіксації їх спеціальним рецептором цитоплазми клітин. Комплекс із фіксуючого білка і молекули ПХБ діє на нуклеїнові кислоти, активуючи кодування певних білків. Таким чином виникає ряд токсичних симптомів при інтоксикації ПХБ, зокрема порушення імунних реакцій організму. Масові отруєння ПХБ вперше описані на о. Тайвань при вживанні рисової олії, забрудненої ПХВ.

Характерними проявами інтоксикації ПХБ, які одержали назву "хвороба ЮШО", є акне (запалення сальних залоз), гіперпигментація шкіри та нігтів, припухання повік із випадінням вій, збільшення числа викидів при вагітності, передчасні пологи та висока смертність новонароджених дітей.

В Україні 01 липня 2003 року введено державний стандарт ДСТУ 4161-2003 "Системи управління безпечністю харчових продуктів", який базується на концепції НАССР. Цей стандарт може бути застосований як для впровадження системи управління безпечністю харчових продуктів, так і для її сертифікації.

Питаннями контролю якості та безпеки харчових продуктів в Україні займається Український центр зі стандартизації, метрології та сертифікації (УкрЦСМ), який відповідає за координацію всієї діяльності щодо контролю безпеки харчових продуктів, та Міністерство охорони здоров'я, яке здійснює нагляд за якістю харчових продуктів. У країні створено центри випробувань харчових продуктів і продовольчої сировини, які контролюють якість і безпеку харчової продукції вітчизняного і зарубіжного виробництва [23].

## **1.2. Основні показники споживчої якості харчових продуктів**

*Показник якості* – кількісна характеристика усіх властивостей харчової продукції, яка визначає придатність цієї продукції для використання її за призначенням.

Для характеристики важливим є рівень якості харчового продукту.

*Рівень якості харчової продукції* – це відносна характеристика якості, яка ґрунтується на порівнянні сукупності показників якості даної продукції з відповідною сукупністю базових показників. Під час порівняння доцільно користуватися відносними показниками, тобто відношенням показника даної продукції до відповідного базового показника, вираженого у відсотках. Рівень якості визначають за сукупністю відносних показників якості харчових продуктів.

*Безпека харчових продуктів* – це відсутність токсичної, канцерогенної, мутагенної або іншої негативної дії харчових продуктів на організм людини під час вживання їх у загальноприйнятій кількості.

Безпека харчових продуктів гарантується встановленням і додержанням регламентованого рівня вмісту, відсутністю або обмеженням рівнів граничнодопустимої концентрації (ГДК) забруднювачів хімічної та біологічної природи, а також природних токсичних речовин, характерних для даного продукту, і які становлять небезпеку для здоров'я споживачів.

Згідно класифікації за В.І.Смоляром (2000 р.) показники якості й безпеки харчової продукції поділяють на дві групи:

- показники повноцінності, які визначають поживну та біологічну цінність харчових продуктів,
- показники гігієнічної безпеки.

*Споживча цінність продукту* – поняття, яке інтегрально відображає усю повноту корисних властивостей харчових продуктів, включаючи ступінь забезпечення даним харчовим продуктом фізіологічних потреб людини в основних поживних речовинах і в енергії. Поживна цінність характеризується насамперед хімічним складом харчового продукту з урахуванням вживання його в загальноприйнятих кількостях.

*Біологічна цінність продукту* – показник якості харчового білка, який відображає вміст усіх біологічно активних речовин у харчовому продукті.

Біологічну цінність харчового продукту оцінюють на основі визначення його хімічного складу (білки, жири, вуглеводи, вітаміни, мінеральні речовини). У разі потреби досліджують вміст амінокислот, визначають амінокислотний скор, жирнокислотний склад та вміст інших речовин (органічних кислот, пектинових речовин тощо).

Одним із поширених способів оцінювання біологічної цінності білків є метод *амінокислотного SKOPу* – визначення відсоткового співвідношення кількості незамінної амінокислоти в досліджуваному білку до кількості тієї самої амінокислоти в ідеальному білку.

$$\text{Амінокислотний SKOP} = \frac{\text{мг АМК в 1 г досліджуваного білка}}{\text{мг АМК в 1 г ідеального білка}}$$

Біологічна цінність білків визначається вмістом у них незамінних амінокислот, які не синтезуються в організмі людини і повинні надходити з їжею [23].

Головною ознакою *повноцінних білків* є те, що до складу їх молекул поряд з іншими амінокислотами входять радикали

незамінних амінокислот (валіну, лейцину, ізолейцину, триптофану, метіоніну, лізину, фенілаланіну, треоніну).

Чотири амінокислоти (тирозин, цистеїн, аргінін, гістидин) вважають умовно незамінними.

Харчові речовини є джерелом біологічно необхідних, незамінних речовин. У середньому доросла людина протягом доби повинна отримувати з їжею 1-1,2 г білка на 1 кг маси тіла, що на рік становить – 20 кг повноцінного білка.

Біологічна роль *жирів* полягає в тому, що вони є джерелом енергії та містять поліненасичені жирні кислоти, які не синтезуються в організмі людини, а також є єдиним джерелом жиророзчинних вітамінів. Із поліненасичених жирних кислот до біологічно активних відноситься лінолева, ліноленова і арахідонова. Суміш цих кислот отримала назву *вітаміну F*. Нестача цих кислот у їжі призводить до відставання як тварин так і людини в рості, до дерматитів, випадіння волосся. Вважається, що повноцінна їжа повинна мати у своєму складі 0,1% арахідонової або 1% лінолевої і ліноленової кислот, так як є припущення, що арахідонова кислота синтезується в печінці тварин і людини з лінолевої і ліноленової кислот.

*Вуглеводи* в організмі людини і тварин є головним джерелом хімічної енергії. Вуглеводи створюють той загальний фон, на якому розвиваються біохімічні процеси перетворення білків і жирів.

*Енергетична цінність продукту* – кількість енергії (у ккал, або кДж), яка вивільнюється під час окиснення в організмі харчових продуктів для забезпечення фізіологічних функцій людини. Білки і вуглеводи (засвоювані) в організмі дають близько 16,7кДж (4,1 ккал), а жири – 37,7 кДж (9,3 ккал) на 1 г продукту.

Для визначення поживної цінності (або споживчих властивостей) продуктів під час експертизи необхідно спершу визначити їхні органолептичні властивості, для чого в харчовій експертизі існує 5 показників (зовнішній вигляд, консистенція, колір, запах і смак). Дослідження органолептичних показників у харчовій експертизі виконують обов'язково у наведеній вище послідовності.

Залежно від мети експертизи надалі для характеристики поживної повноцінності визначають перетравність харчового продукту, тобто переведення поживних речовин у засвоювану форму, а також легкотравність, тобто ступінь напруження органів травлення, що виконується визначенням перетравлювання поживних речовин за допомогою протеолітичних ферментів.

Для оцінювання безпеки харчового продукту визначають:

- наявність або відсутність ознак псування – гниття, окиснення, згіркнення, осалення, пліснявіння, бродіння;
- відсутність забруднювачів біологічної, хімічної та механічної природи [19].

### 1.3. Основні показники безпеки харчових продуктів

Основні показники безпеки харчових продуктів – органолептичні, фізичні, хімічні властивості продуктів, які підтверджують їх якість та нешкідливість.

З *органолептичних*, або *сенсорних*, методів завжди починають виконувати експертизу харчових продуктів.

Органолептичні методи – такі, за допомогою яких визначають значення сенсорних показників, використовуючи органи чуття. Незважаючи на те, що органолептичні методи є суб'єктивними, вони мають істотні переваги перед іншими методами дослідження харчових продуктів. До їхніх переваг належать доступність і швидкість визначення значень показників якості харчової продукції. Більшість людей мають достатні сенсорні можливості для проведення органолептичного оцінювання якості та безпеки харчових продуктів.

Органолептичне оцінювання якості й безпеки харчових продуктів починають з використання *візуального методу*, який ґрунтується на сприйманні зовнішнього вигляду і забарвлення харчових продуктів за допомогою органу зору. *Зовнішній вигляд* – це комплексний показник, який включає форму, забарвлення, стан поверхні та її цілісність.

*Тактильний метод*, або *метод дотику*, ґрунтується на сприйманні консистенції або стану поверхні харчових продуктів за допомогою тактильних відчуттів. Тактильні аналізатори у людини містяться на пучках пальців і в порожнині рота: на язиці, яснах і піднебінні. *Консистенцію* харчових продуктів визначають шляхом доторкання, легкого надавлювання пальцями або розжовуванням харчових продуктів. За зовнішнім виглядом харчових продуктів роблять висновок про сипкість і прозорість їх.

Спільні відчуття дотику і слухові відчуття дають змогу визначити консистенцію заморожених харчових продуктів (м'яса, риби). *Наприклад*, добре заморожена риба має тверду поверхню під час надавлювання і дає ясний, чистий звук в разі постукування;

розморожена або недостатньо заморожена риба має еластичну консистенцію і дає глухий звук в разі постукування.

Для характеристики консистенції продукту використовують такі поняття, як ніжність, соковитість, жорсткість (для м'яса і риби), розжовуваність, волокнистість.

Залежно від структури харчових продуктів розрізняють консистенцію:

- рідку;
- тверду;
- кристалічну;
- аморфну,
- желеподібну;
- піноподібну;
- пухку;
- волокнисту [19, 23].

Харчові продукти *рідкої консистенції* мають певний об'єм, але не мають пружної форми.

Харчові продукти *твердої консистенції* відзначаються сталими формою і об'ємом.

Консистенція рідких продуктів залежить від в'язкості розчинів, яку спричинює внутрішнє тертя. Тому рідкі продукти можуть бути в'язкими (сметана, мед) і нев'язкими (олія).

Більшість харчових продуктів – це речовини, які можуть бути:

- *твердими* – вершкове масло, маргарини;
- *рідкими* – справжніми розчинами – рідкі олії та колоїдними розчинами – молоко. Справжні розчини завжди прозорі. Колоїдні розчини, які містять завислі частки речовин, завжди непрозорі.

Оцінювання консистенції проводять за допомогою органолептичних або фізичних методів. В останньому випадку використовують різні прилади: пенетрометри, віскозиметри та ін.

*Нюховий метод* ґрунтується на сприйманні запаху за допомогою рецепторів нюху. Запах – це враження, що з'являється в разі збудження рецепторів нюху, які містяться в порожнині носа. Крім терміну “запах”, вживають терміни “аромат” і “букет”.

*Аромат* – природний, характерний запах харчових продуктів.

*Букет* – запах, що з'являється під час визрівання, бродіння та ферментації (сир).

Фальсифікація (від лат. *falsifico* – підробляю) – це дії, які спрямовані на обдурювання отримувача або споживача шляхом підробки об'єкту купівлі-продажу з корисливою метою. В широкому розумінні фальсифікацію можна розглядати як дії, спрямовані на погіршення споживчих властивостей товару або зменшення його кількості при зберіганні найбільш характерних показників, які не є суттєвими для споживача.

Факт фальсифікації харчового продукту встановлюється у процесі його ідентифікації.

При фальсифікації продовольчих товарів підробляється одна або декілька характеристик товару, що дозволяє виділити такі види фальсифікації:

- асортиментна (видова);
- якісна;
- кількісна;
- вартісна;
- інформаційна;
- комплексна.

Кожний вид фальсифікації має свої засоби підробки товару.

*Асортиментна фальсифікація* – це підробка, яка здійснюється шляхом повної заміни його заміниками другого сорту, виду або найменування із збереженням подібності (схожості) одного або декілька прикмет (ознак).

При асортиментній фальсифікації використовують замітники, які підрозділяють на:

- харчові;
- нехарчові.

Ці замітники мають деяку схожість з натуральними продуктами по одному чи декількох показниках, вони дешевші і відрізняються зниженою харчовою цінністю.

В якості об'єктів при асортиментній фальсифікації частіше використовують наступні харчові замітники:

- подібні товари з другої групи, які мають більш низькі споживчі властивості: замість солених оселедців - солену салаку, сардину;
- імітатори натурального продукту, подібного за характерними ознаками: замість чорної ікри - білкову, вершкового масла – маргарин;

– продукти, які виготовлені з генетично модифікованої сировини: картоплі, сої, кукурудзи, а також м'ясо тварин, яких згодовували генетично модифікованою сировиною.

*Якісна фальсифікація* – це підробка товарів за допомогою харчових та нехарчових добавок для покращення органолептичних властивостей при зберіганні або втраті інших споживчих властивостей. Об'єктом даного виду фальсифікації є харчові продукти з різними добавками або порушеними рецептурами. До засобів якісної фальсифікації відносять:

- додавання води;
- додавання більш дешевих компонентів за рахунок більш цінних;
- часткова заміна натурального продукту штучними добавками;
- введення різних харчових добавок;
- часткова або повна заміна продукту харчовими відходами;
- додавання консервантів, антиокислювачів та антибіотиків без їх зазначення на маркуванні товару.

*Кількісна фальсифікація* – це обман споживача за рахунок значних відхилень параметрів товару (маси, об'єму, довжини і т. п.), що перевищують гранично допустимі норми відхилень. Відповідно стандартам України вказують в них припустимі відхилення від маси нетто у відсотках або грамах.

Кількісна фальсифікація є одним з найбільш давніх способів обману покупців. На практиці цей вид фальсифікації називають *недоваженням або обміром*. Для кількісної фальсифікації найчастіше використовують фальшиві засоби вимірювань (гирі, вимірювальний посуд) або неточні вимірювальні пристрої (ваги, прилади і тощо). Іноді використовують спеціальні засоби обміру або обваги (обвага на папір, на бросок тощо).

*Вартісна фальсифікація* – це обман споживача шляхом реалізації низькоякісних товарів за цінами високоякісних або товарів з меншими кількісними характеристиками за ціною товарів з більшими кількісними показниками. Цей вид фальсифікації є самим розповсюдженим, тому що поєднує в собі і інші її види (асортиментну, кількісну і інші). Саме вартісна фальсифікація і є головною метою корисного обману споживачів, тому що дозволяє одержати незаконний прибуток шляхом незаконного підвищення вартості товару.

*Інформаційна фальсифікація* – обман споживача з допомогою неточної або перекрученої інформації про склад або властивості товару. Даний вид фальсифікації "забезпечується" спотворенням, тобто усвідомленою суб'єктивною зміною інформаційних даних у маркуванні, супровідній документації та рекламі. Інші, подані вище, види фальсифікації у більшості випадків супроводжуються саме інформаційною фальсифікацією про склад і властивості виробів. При цьому свідомо спотворюються чи вказуються неточно такі дані:

- найменування (назва) товару;
- торгова марка, фірмова назва, товарний знак чи логотип виробника;
- країна походження товару;
- фірма-виробник товару та її поштова адреса;
- кількісні характеристики виробу;
- сировинний чи компонентний склад виробу;
- дата виготовлення, терміни та умови реалізації чи зберігання [19, 23].

#### **1.4. Поняття про харчові добавки. Перелік харчових добавок, які дозволені та заборонені для використання у харчових продуктах в Україні**

Харчові добавки використовуються людьми з давніх часів. Широке використання харчових добавок почалося лише в кінці ХІХ сторіччя і швидко розповсюдилось.

Під харчовими добавками розуміють групу речовин природного або штучного походження, які використовуються для удосконалення технології отримання продуктів спеціального призначення.

До харчових добавок не відносять сполуки, які підвищують харчову цінність продуктів – вітаміни, мікроелементи, амінокислоти. Не є харчовими добавками і забруднюючі речовини (контамінанти), які попадають у продукти з навколишнього середовища.

Відповідно до діючого законодавства під терміном "*харчові добавки*" розуміють природні або синтетичні речовини, які спеціально вводять в харчові продукти з метою надання їм заданих властивостей (наприклад, органолептичних) і не споживають самостійно в якості харчових продуктів або звичайних компонентів їжі.

Харчові добавки використовуються з метою:

- поліпшення технологічних властивостей сировини;
- вдосконалення технологічної обробки різних видів продовольчої сировини;
- вдосконалення технологічного процесу з відповідною економічною ефективністю;
- надання харчовим продуктам більш високих поживних властивостей;
- збереження найбільш цінних речовин сировини у технологічному процесі;
- підвищення стійкості харчових продуктів під час зберігання.

На жаль, стандарт України не зобов'язує друкувати перелік речовин, які входять до складу продуктів. Хоча, відповідно до Закону України „Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини” (розділ II, ст. 7) вказано, що на маркуванні повинна бути „інформація про склад харчового продукту, якщо він виготовлений з кількох складників, із зазначенням переліку назв використаних у процесі виготовлення інших продуктів харчування, харчових добавок, барвників, інших хімічних речовин або сполук”.

Радою ЄС запропонована досить вдала схема *цифрової кодифікації харчових добавок літерою „Е”* (від слова Європа або від англ. – їстівний). Ця схема включена до Кодексу Аліментаріусу ФАО/ВООЗ як міжнародна цифрова система кодифікації харчових добавок. Кожній харчовій добавці присвоєно три- або чотиризначний код (у Європі з попередньою літерою „Е”).

Коди використовуються у поєднанні з назвами функціональних класів і забезпечують групування харчових добавок за технологічними ознаками (підкласами).

Існує декілька способів класифікації харчових добавок.

Комісія Кодекс Аліментаріус виділяє *23 функціональні класи* (функціональна класифікація), їх визначень і технологічних функцій (табл.4.1).

Таблиця 4.1

Функціональна класифікація харчових добавок

Функціональні класи	Визначення	Підкласи (технологічні функції)
1	2	3
1. Кислоти	Підвищують кислотність або надають кислий смак їжі	Кислотоутворювачі

1	2	3
2. Регулятори кислотності	Змінюють або регулюють кислотність чи лужність харчового продукту	Кислоти, луги, основи, буфер, регулятори рН
3. Речовини, які перешкоджають злежуванню та грудкуванню	Знижують тенденцію частин харчового продукту прилипати один до одного	Добавки, що перешкоджають затвердінню, речовини, що зменшують липкість
4. Піногасники	Попереджують або знижують утворення піни	Піногасники
5. Антиокислювачі	Підвищують термін зберігання харчових продуктів	Антиокислювачі, синергісти антиокислювачів
6. Наповнювачі	Речовини, які збільшують об'єм продукту, не впливаючи (помітно) на його енергетичну цінність	Наповнювачі
7. Барвники	Підсилюють або відновлюють колір продукту	Барвники
8. Речовини, які сприяють збереженню забарвлення	Стабілізують, зберігають або підсилюють колір продукту	Фіксатори забарвлення, стабілізатори забарвлення
9. Емульгатори	Створюють однорідну суміш продуктів, що не змішуються, наприклад води й олії	Емульгатори, пом'якшувачі, ПАР
10. Емульгуючі солі	Взаємодіють з білками сирів з метою попередження відділення жиру під час виготовлення плавлених сирів	Солі-плавителі, комплексоутворювачі
11. Ущільнювачі	Зберігають тканини фруктів і овочів щільними і свіжими	Ущільнювачі (рослинних тканин)
12. Підсилювачі смаку і запаху	Посилюють природний смак і запах продуктів	Підсилювачі смаку, модифікатори смаку
13. Речовини для обробітки борошна	Речовини, які додають до борошна для поліпшення його хлібопекарських властивостей або кольору	Відбілювальні добавки, поліпшувачі борошна та тіста

1	2	3
14. Піноутворювачі	Створюють умови для рівномірної дифузії газоподібної фази у рідкі й тверді харчові продукти	Збивальні добавки, аерувальні добавки
15. Гелеутворювачі	Текстурують їжу шляхом утворення гелю	Гелеутворювачі
16. Глазуруючі агенти	Речовини, які утворюють захисний шар на поверхні продукту або блискучий вигляд	Поліруючі речовини, плівкоутворювачі
17. Вологоутримуючі агенти	Запобігають висиханню продуктів	Добавки, які утримують вологу, змочувальні добавки
18. Консерванти	Підвищують термін зберігання продуктів	Антимікробні і антигрибкові добавки, добавки для боротьби з бактеріофагами, дезінфектанти
19. Пропеленти	Газ, який виштовхує продукт з контейнера	Пропеленти
20. Розпушувачі	Речовини, що збільшують об'єм тіста	Розпушувачі, речовини, які сприяють життєдіяльності дріжджів
21. Стабілізатори	Дозволяють зберігати однорідну суміш	Волого- та водоутримуючі речовини
22. Підсолоджувачі	Речовини нецукрової природи, які надають продуктам солодкого смаку	Штучні підсолоджувачі
23. Загусники	Підвищують в'язкість харчових продуктів	Загусники, текстура-тори

Під час введення харчових добавок у харчові продукти дотримуються таких вимог:

- додавати в мінімально необхідних для досягнення мети кількостях і не перевищувати встановлені законодавством ГДК;
- додавати лише за умови, якщо мета не може бути досягнута іншим способом;
- харчові добавки мусять бути нетоксичними і не збільшувати ризик захворюваності населення;

– харчові добавки повинні мати високий ступінь чистоти (встановлюється технічними умовами).

Усі харчові добавки залежно від походження поділяються на три групи:

- природні,
- аналоги природних речовин;
- синтетичні.

Класифікація добавок (тільки основні групи) відповідно до призначення наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Класифікація добавок відповідно до призначення

Позначення	Назва	Призначення
E100-E199	Барвники	Посилюють чи відновлюють природний колір продукту. Наприклад, E160, бета-каротин, він же жовтий барвник; E150 – карамельний цукор.
E200-E299	Консерванти	Підвищують термін зберігання продуктів, захищають їх від мікробів, грибків, бактеріофагів, а також хімічно стерилізують добавки під час дозрівання вин, є дезинфікантами.
E300-E399	Антиокисники	Захищають від окиснення, наприклад від згіркнення жирів і зміни кольору. Наприклад, E300 – аскорбінова кислота, E330 – лимонна кислота.
E400-E499	Стабілізатори	Зберігають задану консистенцію. Згущувачі. Підвищують в'язкість продукту. Наприклад, E440 – пектин, який широко використовується в кондитерській промисловості.
E500-E599	Емульгатори	Створюють однорідну суміш продуктів, що не змішуються, наприклад води й олії.
E600-E699	Підсилювачі смаку та аромату	Підсилюють смак та аромат.
E700-E800	Запасні індекси	-
E900-E999	Піногасники (глазуровані речовини)	Запобігають утворенню піни чи знижують її рівень.

Згідно з технологічним призначенням харчові добавки класифікують так:

**А.** Харчові добавки, які забезпечують необхідний зовнішній вигляд і органолептичні властивості:

- поліпшувачі консистенції;
- харчові барвники;
- ароматизатори;
- смакові речовини.

**Б.** Харчові добавки, які попереджують мікробне або окиснювальне псування продуктів (консерванти):

- антимікробні засоби: хімічні та біологічні;
- антиокислювачі.

**В.** Харчові добавки, які необхідні в технологічному процесі виробництва харчових продуктів:

- прискорювачі технологічного процесу;
- фіксатори кольору;
- технологічні харчові добавки: розпушувачі тіста, гелеутворювачі, піноутворювачі, підбілювачі тощо.

**Г.** Поліпшувачі якості харчових продуктів.

*„Чорний список” харчових добавок*

Канцерогенними визнані консерванти E211-E213, а E221-E224 і E226 можуть викликати розлад кишечника. Людям із слабким шлунком не рекомендується вживати продукти, що містять добавки E322 і E338-E341.

Алергікам не рекомендується споживати продукти харчування, в яких містяться E131, E132, E160, E210, E214, E217, E230, E231, E232, E239, E311-E313, E951.

В астматиків E102, E107, E122-E124, E155, E211-E214, E2117, E221-E227 можуть викликати напади.

Людям, чутливим до аспірину, не рекомендується E107, E110, E122-E124, E155, E214, E217.

Вагітним жінкам не рекомендується вживати продукти харчування, які містять E233.

Розлад травлення можуть викликати E338-E341, E407, E450, E461, E463, E465, E466.

Небажані для маленьких дітей харчові добавки E249, E262, E310-E312, E320, E514, E623, E626-E635.

E320 не рекомендується людям з підвищеним рівнем холестерину в крові.

E127 може стати причиною порушення функції щитовидної залози.

E230-E233 не рекомендуються людям зі шкірними захворюваннями.

Людям із захворюваннями печінки і нирок не рекомендуються E171, E173, E220, E302, E320-E322, E510, E518.

Барвники E103, E105, E121, E123, E125, E126, E130, E131, E142, E153 при великих концентраціях можуть викликати утворення злоякісних пухлин.

E171-E173 можуть призвести до захворювань печінки та нирок. Ці барвники використовуються в солодкій газованій воді, льодяниках, кольоровому морозиві.

E210, E211, E213,-E217, E240 – консерванти. Не виключена їх наявність в консервованих грибах, компотах, соках, вареннях. Можуть призвести до утворення злоякісних пухлин. Наприклад, продукти, в яких використовуються добавки E216 і E217 в якості консерванту: желе, паштети, сухі супи і бульйони, сухі сніданки на основі злакових і картоплі, цукрові кондитерські вироби, цукерки, шоколад, в'ялені м'ясні продукти, біологічно активні добавки до їжі.

E221-E226 – консерванти. Використовуються при будь-якому консервуванні. Їх часте вживання викликає захворювання шлунково-кишкового тракту.

E230-E232, E239 – консерванти. Містяться в консервах будь-якого виду. Можуть викликати алергічні реакції.

E311-E313 – антиоксиданти. Зустрічаються в йогуртах, кисломолочних продуктах, ковбасних виробках, вершковому маслі, шоколаді. Можуть викликати захворювання шлунково-кишкового тракту.

E407, E447, E450 – стабілізатори та загусники для варення, джему, згущеного молока, шоколадного сиру. Можуть викликати захворювання печінки та нирок. А їх „близькі родичі” E461-E466 шкідливо впливають на шлунково-кишковий тракт [23].

## **1.5. Фізико-хімічні методи аналізу для контролю якості продукції сільського господарства**

Для контролю якості сільськогосподарської продукції використовують комплекс методів.

*Класичні методи* – це фізичні та хімічні методи дослідження, розроблені у XVII-XX ст. Вони не втратили свого значення і досі.

Прикладами класичних методів є такі: метод висушування зразків харчових продуктів до постійної маси (використовують для визначення вологості харчових продуктів), метод К'ельдаля для визначення вмісту білка в харчових продуктах, метод Сокслета для визначення вмісту жирів у харчових продуктах, фероціанідний метод і метод Бертрана для визначення вмісту цукрів, метод титрування для визначення загальної кислотності харчових продуктів, визначення вмісту солі аргентометричним методом та ін.

Здебільшого для класичних методів характерне тривале підготовлення проб перед дослідженням їх і одержанням результатів. Для них характерні порівняно невисока чутливість і невелика точність вимірювання. Але, незважаючи на ці вади, значну кількість класичних методів використовують і тепер, бо вони мають високу вірогідність під час визначення багатьох макропоказників. Крім того, в разі використання класичних методів витрачають менше дефіцитних засобів, а інколи й часу на виконання досліджень.

За необхідності одержати точні результати з високим ступенем чутливості, а також диференціально визначити окремі компоненти, які входять до складної суміші речовин, використовують сучасні вимірювальні методи, розроблені протягом останніх 30-50 років.

Для сучасних вимірювальних методів дослідження харчових продуктів характерне використання удосконалених засобів вимірювання, часто високої точності. Для цього потрібні добре обладнані дослідні лабораторії й висококваліфікований персонал. До найпоширеніших сучасних вимірювальних методів відносять хроматографічний, спектральний, фотоелектроколометричний, потенціометричний, рефрактометричний, реологічний та мікроскопічний.

*Хроматографічний метод* – це фізико-хімічний метод, який ґрунтується на розділенні складної суміші речовин на компоненти за допомогою сорбційних принципів у динамічних умовах. В основу методу покладено принцип різної сорбції компонентів суміші на обраному сорбенті, тобто на розподілі речовин між двома фазами – рухомою і нерухомою. Цей метод розробив російський учений-ботанік М. С. Цвет ще 1903 р. Перевага методу – висока чутливість, що дає змогу визначати речовини, які містяться в харчових продуктах у мізерній кількості (іноді частки мг на 100 г продукту). За допомогою хроматографічного методу визначають вміст вільних і зв'язаних амінокислот, органічних кислот, вуглеводів, ароматичних,

барвних речовин, жирокислотний склад ліпідів, пестициди, вітаміни та багато інших речовин.

Залежно від процесів, які відбуваються під час стикання фаз, хроматографію поділяють на адсорбційну і розподільну.

*Адсорбційна хроматографія.* В адсорбційній хроматографії однією з фаз є суміш газів або рідина, яка підлягає аналізу, а другою – твердий поглинач (сорбент). Сутність методу полягає в тому, що крізь шар сорбенту пропускають розчин або суміш газів. Силове поле утримує розчинені або газоподібні речовини на поверхні сорбенту, унаслідок чого концентрація речовин у розчині (або в газі) зменшується. Поглинальна здатність сорбенту щодо різних розчинних або газоподібних речовин різна. Тому в разі пропускання крізь сорбент складної суміші речовин, навіть близьких за своїми властивостями, настає їх розділення. Пересуваючись по поверхні сорбенту разом з потоком рідини або газу, молекули, які сорбент міцніше утримує, поступово будуть відставати від молекул, які утримуються слабше, і на різній висоті поглинача будуть накопичуватися різні речовини. У разі пропускання через сорбент розчину забарвлених речовин утворюються колірні зони різної висоти, що стало для М.С. Цвета підставою назвати такий метод хроматографічним (від грец. „хромос” – колір), а стовпчик сорбенту з колірними зонами – хроматограмою.

Поглинені розчини вилучають із сорбенту шляхом промивання його відповідним розчинником (або газом), здатним витіснити їх. При цьому поглинені речовини переходять до рідкої або газоподібної фази. Цей процес називають витісненням, або елюцією. Як сорбент найчастіше використовують тверді пухкі речовини (сілікагель, алюмінію оксид та ін.), які мають значну ємність поглинання. Сорбент не повинен уступати в хімічні реакції з досліджуваними речовинами чи з розчинником.

*Іонообмінну хроматографію* як різновид адсорбційної хроматографії широко використовують для розділення амінокислот та органічних кислот, а також для очищення розчинів, які аналізують, від небажаних домішок.

*Розподільна хроматографія.* Під час розподільної хроматографії розподіл речовин відбувається між двома фазами: рідкою і рідкою на поглиначі. Цей метод ґрунтується на різній розчинності речовини в двох незмішуваних розчинниках. Під час контакту розчину даної речовини з будь-яким незмішуваним із ним розчинником розчинена

речовина починає розподілятися між розчинниками. Через певний час у процесі розділення настає рівновага, за якої концентрація речовини в обох розчинниках залишається сталою. Відношення рівноважних концентрацій – важлива кількісна характеристика процесу, її називають коефіцієнтом розділення (K).

Оскільки розчинність речовини в різних розчинниках різна, то в разі заміни одного розчинника на інший коефіцієнт розділення речовини між новою парою розчинників також буде іншим. Під час розподільної хроматографії одним із розчинників просочують твердий пухкий тілоносій, який міцно утримує його у своїх порах. Такий розчинник називають нерухомим розчинником. Під час промивання відбувається безперервний перерозподіл речовин суміші між двома незмішуваними речовинами. Якщо компоненти суміші мають різні коефіцієнти розділення, то швидкість вимивання їх буде різною, внаслідок чого виникне розділення суміші. Швидше буде вимиватися речовина, яка має найбільший коефіцієнт розділення. Коефіцієнт розділення даної речовини для даної пари розчинників – сталий і не залежить від наявності інших речовин. Тому кожна речовина буде пересуватися по носію зі своєю сталою швидкістю, утворюючи так звану зону. Повне розділення суміші досягається тоді, коли коефіцієнти розділення компонентів суміші достатньо відрізняються один від одного. Як носії використовують крохмаль, силікагель, папір та інші пухкі, але інертні за даних умов матеріали. Ці носії є гідрофільними речовинами, тому на них можна розділити лише сполуки, розчинні у воді або в етиловому спирті. Для целюлози і крохмалю нерухомим розчинником є лише вода, а для силікагелю, крім води, можна взяти будь-який розчинник, полярніший, ніж рухомий розчинник. Рухомими розчинниками слугують тільки менш полярні рідини: бутанол, пропанол, хлороформ, ацетон, ізомасляна та ізовалеріанова кислоти або системи з двома-трьома розчинниками.

Розділення суміші методом розподільної хроматографії виконують у тонкому шарі носія, який містить нерухомий розчинник. Рухомою фазою є інертний газ. Такий метод розділення називають *газорідинною хроматографією*. Для визначення положення плям на хроматограмі її обробляють проявниками – розчинами реактивів, які дають кольорові реакції з досліджуваними речовинами. Так, для проявлення амінокислот використовують 0,2 % розчин нінгідрину в ацетоні або в бутанолі.

*Тонкошарова хроматографія* – метод розділення речовин у тонкому шарі сорбенту. Шар сорбенту наносять на один бік невеликої пластинки, а потім на стартову лінію наносять проби досліджуваних речовин, після чого їх розділяють і проявляють для виявлення речовин у вигляді зафарбованих плям. Цей метод дає змогу виявити мізерно малі кількості речовин (0,005-0,1 мкг). Проби наносять на пластинку обережно, щоб не порушити шар сорбенту за допомогою мікропіпетки або мікрошприца на відстані 1 см від краю пластинки. Після випаровування розчинника починають розділення речовин на пластинці. Коли цей процес закінчено, хроматограми проявляють. Для виявлення плям речовин хроматограми обприскують з пульверизатора реагентом, який дає колірні реакції з досліджуваними речовинами.

*Газову хроматографію* поділяють на газорідинну та газоадсорбційну.

Газова хроматографія – варіант розподільної хроматографії, в якій як нерухому фазу використовують шар рідини, нанесений на поверхню твердого носія. Газоадсорбційна хроматографія – різновид адсорбційної, де нерухомою фазою є активне дисперсне тверде тіло.

*Спектральний метод* ґрунтується на вимірюванні пропускання або поглинання світла певної довжини хвилі різними речовинами. Розрізняють емісійну та абсорбційну спектроскопії. Для емісійної спектроскопії використовують випромінювальну здатність речовини, а для абсорбційної – її поглинальну здатність.

*Спектральний метод* використовують для визначення різних органічних та мінеральних речовин у концентрації  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  моль. Під час спектральних методів дослідження харчових продуктів використовують складні прилади – спектрофотометри. За допомогою абсорбційної спектроскопії визначають ступінь окиснення жирів у різних жировмісних продуктах, наявність пектинових і барвних речовин, фенольних сполук, кофеїну і теоброміну, міоглобіну (у м'ясі) та мікроелементів.

*Фотоелектроколориметричний метод* ґрунтується на вибіркового поглинанні світла досліджуваними речовинами. Його широко використовують для визначення концентрації забарвлених розчинів. Проте незабарвлені розчини за допомогою цього методу, на відміну від спектрального, досліджувати не можна. Для вимірювання досліджуваних розчинів цим методом використовують фотоелектроколориметри.

*Потенціометричний метод* ґрунтується на визначенні потенціалу між електродом, насиченим воднем, та рідиною, яка містить водневі іони. Цей метод використовують для вимірювання рН під час визначення активної кислотності.

*Рефрактометричний метод* ґрунтується на вимірюванні показників заломлення світла під час його проходження крізь рідкий зразок, який наносять на нижню призму рефрактометра. Використовують для визначення концентрації сухих речовин, цукрів та жирів у харчових продуктах.

*Реологічні методи* базуються на вимірюванні деформації різних речовин і матеріалів. Призначені для визначення структурно-механічних властивостей харчових продуктів (в'язкість, еластичність, пружність та густина), більшість яких характеризують їхню консистенцію. За допомогою рефрактометричних методів визначають в'язкість м'ясного фаршу, консистенцію маргарину. Для вимірювання тут застосовують віскозиметри різних марок, динамометричні ваги, пластометри та інші прилади.

*Метод мікроскопії* ґрунтується на застосуванні мікроскопа як вимірювального приладу. Використовують звичайні біологічні та електронні мікроскопи. Методом мікроскопії визначають будову тканини, клітин та їхніх органел, а також видового та кількісного складу мікроорганізмів.

*Експрес-методи* призначені для швидкого визначення показників якості харчових продуктів. Відмінністю цих методів від інших є швидкість визначення, а також застосування нескладних вимірювальних приладів. Експрес-методи використовують у тих випадках, коли необхідно терміново виконати експертизу. Багато експрес-методів ґрунтується на хімічних, фізичних і фізико-хімічних методах або на мікроскопії. У разі їх використання можна безпосередньо визначити показники без тривалого підготовлення наважки, наприклад, визначення титрованої або активної кислотності, умісту солі в розсолі або відносної густини молока, сухих речовин та цукрів у розчинах за допомогою рефрактометричного методу.

Експрес-методи належать до найперспективніших.

*Реєстраційні методи* ґрунтуються на аналізі проведених експертиз, на їхній систематизації.

*Розрахункові методи* виконують на основі використання теоретичної та емпіричної залежності показників якості харчової продукції від її параметрів.

*Органолептичні методи* оцінювання якості харчових продуктів ґрунтуються на інформації, яку одержав дегустатор за допомогою органів чуття. Ці методи є обов'язковими для проведення експертизи харчових продуктів і не виключають використання технічних засобів (лупи, мікроскопи тощо), які підвищують сприйняття органами чуття.

*Експертні методи* ґрунтуються на визначенні значень показників якості харчової продукції, їх здійснюють на основі рішення, прийнятого експертами (зокрема дегустаторами).

*Соціологічні методи* визначення якості харчової продукції здійснюють шляхом збирання та аналізу інформації, одержаної від фактичних або можливих споживачів через усне опитування або заповнення спеціальних анкет, а також шляхом проведення конференцій, виставок, нарад тощо.

Залежно від принципу дії приладу та властивостей, які необхідно оцінити в досліджуваній харчовій продукції, вимірювальні методи поділяють на

- фізичні – визначення якості товарів використовують для характеристики фізичних властивостей продукції. Наприклад, за допомогою люмінесцентного аналізу можна визначити наявність цукрового сиропу в меді.

- хімічні – визначення якості товарів використовують для встановлення хімічних показників за допомогою стандартних речовин, вимірювальних приладів.

- фізико-хімічні – використовують в тих випадках, коли речовини хімічного складу визначають за допомогою фізичних приладів. До них відносять сучасні методи електронного аналізу, усі види хроматографії.

- біологічні – використовують для виявлення біологічних об'єктів.

Для харчової продукції, крім застосування об'єктивних методів, істотне значення має використання органолептичних методів, які дають змогу оцінити дуже важливі споживчі якості харчових продуктів. Адже запах і смак, зовнішній вигляд, консистенція та забарвлення харчового продукту – це ознаки його доброї якості або, навпаки, дефектності й недоброякісності. Тому до ДСТУ на харчову продукцію внесено всі органолептичні показники, а в стандартах, що стосуються методів дослідження, поряд з вимірювальними методами наведено й органолептичні [23].

## Питання для контролю і самоперевірки

1. Що є метою програми НАССР?
2. Назвіть небезпечні чинники біологічного походження?
3. Назвіть небезпечні чинники хімічного походження?
4. Вкажіть фізичні небезпечні чинники.
5. Що таке ксенобіотики?
6. Назвіть основні показники споживчої якості харчових продуктів?
7. Що таке амінокислотний СКОР?
8. Назвіть основні показники безпеки харчових продуктів?
9. Що таке фальсифікація? Що таке харчові добавки?
10. Які фізико-хімічні методи аналізу використовують для контролю якості продукції сільського господарства?

## 2. АНАЛІЗ ЗЕРНА ТА БОРОШНА

### 2.1. Оцінка якості зерна

Внаслідок генетичних особливостей, неоднакових умов цвітіння, росту і наливу зерна, ґрунтових і мікрокліматичних особливостей на різних ділянках поля зерно основної культури розрізняють за розмірами, виповненістю, кольором, вологістю, хімічним складом, щільністю та іншими показниками.

Неоднорідність зернової маси збільшується при збиранні і післязбиральній її обробці: з'являються зерна з порушеними оболонками, биті, тріснуті, розколоті, з вибитим зародком, давлені та інші.

На реалізацію зерно поступає партіями. Під партією розуміють певну кількість однорідного за якістю зерна, посвідченого одним документом про якість і призначеного до одночасного приймання, здачі, відвантаження чи зберігання в одній ємкості.

При оцінюванні якості зерна визначають такі властивості: органолептичні, ботаніко-фізіологічні, фізичні, хімічні, технологічні.

*Органолептичні показники якості зерна.* Ці показники визначають за допомогою органів чуття.

*Колір і блиск зерна.* Зерно кожної культури (роду), виду, різновиду, а частіше і сорту має властивий йому колір, а іноді і блиск, які є стійкими ботанічними ознаками.

Зерно кожної культури має особливий запах: іноді це слабкий ледве помітний (в зерні злаків), а іноді специфічно сильний (наприклад у насіння ефіроолійних культур).

*Смак* нормального зерна слабо помітний. Частіше за все він буває прісним, а у насіння ефіроолійних культур –пряним.

Колір і зовнішній вигляд зерна можуть змінюватися при несприятливих умовах вирощування і порушеннях в технологічних прийомах обробки і зберігання.

Основні причини зміни кольору і зовнішнього вигляду зерна наступні: несприятливі погодні умови в період формування і дозрівання зерна –ранні приморозки, суховії, проростання зерна в колосі, дія на зерно комах –шкідників, активний розвиток фітопатогенних чи сапрофітних мікроорганізмів, неправильна післязбиральна обробка партій зерна.

Колір зерна визначають візуально при розсіяному денному освітленні, а також при штучному освітленні, звичайно порівнюючи його з еталонними зразками чи з описом цієї ознаки в стандартах на культуру, яка досліджується.

При оцінці якості зерна пшениці визначають ступінь його знебарвлення. Спостерігаються три стадії знебарвлення зерна. До зерна I стадії відносяться зерна з повною втратою блиску і з знебарвленням в області спинки; до II стадії -зерна з повною втратою блиску і з знебарвленням в області спинки і бочків; до III стадії – зерна зі знебарвленням всієї поверхні зерна.

В партії можуть знаходитися зерна різних стадій знебарвлення. Чим більше в партії зерен другої та третьої стадій знебарвлення, тим гірші її технологічні і хлібопекарські властивості.

В нормальному зерні зерен I стадії знебарвлення повинно бути не більше 10%, II стадії – не більше 5%; III стадії – не допускається.

При більшому вмісті знебарвлених зерен встановлені ступені знебарвлення (таблиця 4.3).

*Запах зерна.* Різке відхилення запаху в зерні від властивого йому може виникнути по двох причинах: внаслідок його сорбційних властивостей; в результаті процесів, що призводять до розкладання хімічних речовин, які містяться в зерні, та інших компонентів зернової маси. У зв'язку з різною природою походження запахів вони поділяються на дві групи: сорбційні і розкладання.

Характеристика ступенів знебарвлення зерна пшениці

Ступені знебарвлення	Вміст зерен у %, не більше, за стадіями знебарвлення		
	I	II+III	В тому числі III
1	Не обмежується	25	2
2	Не обмежується	Не обмежується	15
3	Не обмежується	Не обмежується	16 і більше

Сорбційні запахи можуть бути придбані зерном чи насінням при збиранні врожаю з полів, засмічених полином, диким часником, буркуном, коріандром та іншими рослинами, які містять ефірні олії. При транспортуванні в засмічених транспортних засобах, неправильної обробки та зберігання зерно може набути запах нафтопродуктів, а в процесі післязбиральної доробки зерна навіть запаху диму.

Хлібозаготівельні підприємства приймають зерно з сорбційними запахами, якщо вони можуть бути вилучені з зерна при його вентильованні, очищенні і сушінні. Зерно з запахом нафтопродуктів не приймають.

Запахи розкладання утворюються в самій зерновій масі. Вони обумовлені фізіологічними, мікробіологічними процесами і розвитком шкідників хлібних запасів. Типовими запахами розкладання є: амбарний, солодовий, плеснявий, затхлий і гнилоосний.

Запах визначають в цілому чи розмолотому зерні. Якщо в зерні є слабовиражені запахи, то для посилення їх відчутності зерно підігривають, пропарюють його над посудиною з киплячою водою. Об'єктивним методом визначення дефектності зерна є метод, заснований на кількісному обліку вмісту аміаку, наявність якого характеризує ступінь розкладання білкових речовин. Його застосовують поки що тільки для встановлення ступеня дефектності зерна.

*Смак зерна.* Відхиленням від нормального вважається наявність в зерні солодкого, гіркового та кислого смаку.

Ботаніко-фізіологічна оцінка зерна. При цій оцінці встановлюють культуру, її вид, форму (озима, ярова), морфологічні особливості, схожість.

Схожість визначають лабораторним аналізом, інші показники – за супроводжувальними документами.

*Фізичні властивості зерна.* При оцінці фізичних властивостей зерна визначають форму плодів і насіння, лінійні розміри, крупність,

об'єм, виповненість, щуплість, вирівняність, масу 1000 насінин, щільність, натуру, механічні пошкодження, механічні властивості, зараженість шкідниками, засміченість [17, 23].

*Хімічні показники якості зерна.* Відносять: вологість, вміст білку, кількість і якість клейковини, кислотність і зольність.

Вміст вологи в зерні визначає можливість його зберігання. Підвищений вміст вологи в зерні посилює процеси його дихання, сприяє розвитку мікроорганізмів, що призводить до великих втрат зерна і погіршує його якість.

В залежності від стійкості зерна при зберіганні в державних стандартах на зерно всіх культур встановлені 4 стани за вологістю: сухе, середньої сухості, вологе і сире.

Вміст білку характеризує не тільки харчову цінність зерна, але й його технологічні властивості. Білки здатні поглинати і утримувати велику кількість води. Багато вологи зв'язується, наприклад, білками борошна при утворюванні тіста, білки крупи в процесі варіння каші та інші. Гліадин і глютеїн білків пшениці при набуханні утворюють клейковину.

Вміст клейковини визначають тільки в зерні пшениці. Відмита зі шматочка тіста сира клейковина містить до 70% води. Окрім білків до складу клейковини входять, у %: крохмаль – 6-16, жир – 2,0-2,8, небілкові азотисті речовини – 3-5, цукор – 1-2, мінеральні сполуки – 0,9-2,0.

Вміст сирої клейковини в зерні пшениці коливається від 14 до 58%, а сухої – 5-28%. Високотітровою пшеницями вважаються такі, в яких сирої клейковини міститься більше 28% [23, 40].

*Пружність* – це властивість клейковини повертатися в початкове положення після розтягування чи тиску.

*Титрована кислотність* служить додатковою ознакою, яка характеризує свіжість зерна. Більшість біохімічних процесів в зерні, борошні і крупі при зберіганні супроводжується накопиченням в них кислих продуктів, які визначають титруванням лугом. Показник називають титрованою кислотністю, яка виражається у градусах. Під градусом кислотності розуміють кількість мл нормального розчину лугу, яка пішла на нейтралізацію кисень реагуючих речовин, які містяться у 100г продукту. Чим вище градус кислотності, тим в більшому ступені зерно піддається дії власних ферментів чи мікроорганізмів, тобто воно не свіже.

*Зольність зерна* – це кількість золи, яка утворилася при спалюванні зерна і розраховане у % до початкової маси зерна. Цей показник для різних культур коливається від 0,8 до 3,5% [17, 23].

*Технологічні властивості зерна.* При оцінці властивостей зерна враховують вимоги, які пред'являються до зерна борошномельною, хлібопекарською, круп'яною, макаронною та іншими галузями промисловості.

Борошномельні властивості зерна характеризуються комплексом показників, а саме: кількістю і якістю крупок, ступінню вимолочування оболонки, загальним виходом борошна і його якості, виходом і якістю борошна вищих сортів, витратами електроенергії на отримання 1 т борошна.

Непрямими показниками, за якими можна отримати приблизну уяву про властивості борошна є: виповненість зерна, скловидність, зольність, крупність, вирівняність, натура.

Якість борошна характеризують хлібопекарськими властивостями – здатністю забезпечувати високу якість хліба при відповідному технологічному процесі.

Хлібопекарська гідність пшеничного зерна і отриманого з нього борошна залежать від газоутворювальної здатності, сили і кольору борошна і його зміни в процесі приготування хліба і крупності часток борошна.

*Газоутворювальною здатністю* називають здатність борошна утворювати діоксид вуглецю при бродінні тіста в результаті життєдіяльності пекарських дріжджів і дії ферментів, які містяться в зерні.

*Сила борошна* – це його здатність при замішуванні давати тісто з добрими структурно – механічними властивостями, які стійкі при бродінні і обробці тіста.

Хліб оцінюють за такими показниками, як об'ємний вихід, формостійкість, характер і колір поверхні коринки, ступінь і структура пористості, колір м'якіша, запах і наявність хрусту.

*Об'ємний вихід* – це об'єм хліба в см<sup>3</sup>, перерахований на 100г борошна при вологості 14,5%.

*Формостійкість* – це відношення висоти до діаметру у подового хліба. У добрих в хлібопекарському відношенні пшениць показник формостійкості дорівнює 0,4-0,5 і більше [23, 40].

При органолептичній оцінці відмічають зовнішній вигляд хліба, правильність форми і поверхню кірки (гладка, нерівна, з тріщинками,

рвана, з підривами). Визначають також еластичність м'якушу при легкому натиску на нього пальцями.

Борошно, яке використовується для виробництва макаронних виробів, повинно давати тісто з визначеними фізико-механічними властивостями: щільне, в'язке, з гарною опірністю розриву, дуже пружне, еластичне при формуванні, яке не мнеться при виготовленні і сушці тістових заготовок.

Ознаками технологічних властивостей круп'яних культур є вміст ядра, легкість чи важкість відокремлення оболонки зерна, вихід і якість крупи, коефіцієнт витягування ядра, витрати енергії на отримання 1т крупи, а також харчові властивості крупи[17].

## **2.2. Класифікація показників якості зерна, які нормовані державними стандартами**

Показники якості, які характеризують споживчі властивості зерна, можна умовно поділити на три групи.

Перша група показників – обов'язкові для партій зерна будь-якої культури незалежно від її цільового призначення. До них відносять колір, запах, смак, вологість, зараженість шкідниками хлібних запасів і засміченість. Показники цієї групи визначаються на всіх етапах хлібообігу, починаючи від формування партії при збиранні врожаю. Всі вони включені до державних стандартів, в заготівельні кондиції (базисні і обмежувальні норми).

Обов'язкові показники покладені в основу розрахунків на зерно, тому з їх обліком готують партії зерна до продажу.

Друга група показників – показники, обов'язкові для партій зерна деяких культур чи партій певного цільового призначення. Для пшениці, вівса, жита і ячменю таким показником є натура. В зерні круп'яних культур визначають, окрім обов'язкових показників якості, крупність; вирівняність; плівчастість; вміст ядра для вівса, гречки, проса; для рису – такі специфічні показники, як вміст зерен жовтих, червоних, глютинозних, тріщинуватість. У ячменю для пивоваріння і спиртового виробництва визначають життєздатність і здатність до проростання, в зерні пшениці – кількість і якість клейковини, скловидність.

Третя група показників – показники додаткові. Їх перевіряють залежно у разі необхідності на різних етапах.

Стандартами вони не регламентовані. Так іноді визначають повний хімічний склад зерна, вміст аміаку при встановленні ступеня псування зерна, визначають особливості видового і чисельного складу мікрофлори, досліджують залишковий вміст фунігантів в зерні після його газациї з метою дезинсекції і т.п.

Стандарти також містять вимоги до показників безпеки –вміст токсичних елементів, мікотоксинів і пестицидів[17, 23].

### **2.3. Порядок сертифікації зерна і насіння олійних культур**

Перелік показників, які підлягають підтвердженню при обов'язковій сертифікації зернових, зернобобових культур (зерно, садівний матеріал): токсичні елементи (ртуть, миш'як, мідь, свинець, кадмій, цинк); мікотоксини (афлотоксин В<sub>1</sub>, Т-2 токсин, зеаралеон, дезоксинивалнеол); шкідливі домішки (ріжки, гірчак повзучий, софора лисохвістна, термопсис ланцетний, в'язель різнокольоровий, геліотроп опушеноплідний, триходесма сива, куколь, плевел п'янкий); головневі зерна (марані, синегузочні); фузаріозні зерна (для пшениці і ячменю), фузаріозні і рожево забарвлені зерна для жита, зіпсовані зерна; зараженість шкідниками, N-Нітрозоліни (сума НДМА і НДСА) для солоду пивоварного, бенз(а)перен (для зерна, яке пройшло теплову обробку); пестициди, радіонукліди.

В насінні олійних культур (соняшнику, сої, бобів, вики, кукурудзи, льону, гірчиці, ріпаку, арахісу) визначають токсичні елементи, що є в зерні: із мікотоксинів –афлотоксин В<sub>1</sub>, пестициди, зараженість шкідниками, кислотне число олії (для соняшнику), радіонукліди[17, 41].

При реалізації крупної партії сертифікованої продукції, яка надходить з одного і того ж поля, організації чи транспортної одиниці (при імпорті продукції) поетапно, в декілька транспортних засобах, сертифікат, в тому числі і оформлений на основі декларації про відповідність, може видаватися на всю партію один раз. При неповній реалізації партії чи тривалій перерві в реалізації орган з сертифікації проводить інспекційний контроль. При тривалому результаті інспекційного контролю проводиться реалізація.

При сертифікації зерна і продуктів його переробки після тривалого зберігання випробування проводяться за перевіркою вмісту мікотоксинів, у випадку використання пестицидів в процесі

зберігання для боротьби з шкідниками – за перевіркою вмісту пестицидів і на зараженість шкідниками[23].

### Питання для контролю та самоперевірки

1. Охарактеризуйте показники свіжості зерна.
2. Яким показником характеризуються фізичні і хімічні властивості зерна?
3. Назвіть технологічні показники якості зерна.
4. Як класифікуються показники якості зерна, які нормовані державними стандартами?
5. Охарактеризувати структуру стандартів на зерно.
6. Які вимоги до якості зерна пред'являються базисними і обмежувальними нормами?
7. Назвіть основні вимоги до сертифікація зерна?

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Дослід 1. Визначення вмісту зерен, пошкоджених клопом-черепашкою

#### *Хід роботи*

З середньої проби виділяють 50 г зерна, звільняють від домішок і відбирають дві наважки по 10 г цілих зерен, висипають на гладку поверхню і при доброму освітленні продивляються всі зерна зі сторони боріздки і спинки. Пошкоджені зерна відбирають, зважують до сотих долей грама і розраховують їх процентний вміст по відношенню до взятої наважки.

До пошкоджених клопом-черепашкою відносять зерна, на поверхні яких є:

- 1) крапка (слід уколу), оточена світло-жовтою плямою округлої або неправильної форми;
- 2) світло-жовта пляма без сліду уколу, у межах якої є здавленості або зморшки без сліду уколу;
- 3) така ж пляма біля зародку без здавленості або зморшок і без слідів уколу.

Як правило, консистенція зерна під плямою рихла і борошниста. Зерно пшениці з жовтими плямами, розташованими не біля зародку,

без слідів уколу або вдавнення, а також зморшок у межах цих плям при аналізі не відносять до пошкоджених клопом-черепашкою.

#### *Обробка результатів*

Вміст зерен, пошкоджених клопом-черепашкою, ( $X_k$ ) у кожній наважці розраховують за формулою:

$$X_k = m_n \cdot 10, \quad (4.1)$$

де,  $m_n$  – маса пошкоджених зерен.

За кінцевий результат приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень за формулою:

$$X_{ko} = X_{k1} + X_{k2} / 2, \quad (4.2)$$

де,  $X_{k1}$  – вміст зерен, пошкоджених клопом-черепашкою в першій наважці, %;

$X_{k2}$  – вміст зерен, пошкоджених клопом-черепашкою у другій наважці, %.

Визначення проводять у двох паралельних наважках. Розходження між ними допускається 0,5% (абсолютне значення) при вмісті пошкоджених зерен до 5% включно і 1% при вмісті пошкоджених зерен від 5 до 25%.

Результати вмісту зерен, пошкоджених клопом-черепашкою розраховують з точністю до 0,1% [23, 40].

## Дослід 2. Визначення масової частки сирої клейковини зерна

Клейковина – специфічний комплекс білкових речовин, що міститься в зерні деяких злаків (головним чином в зерні пшениці). Білки клейковини являють собою в'язку, доволі пружну масу. Кількість клейковини, що відмивається з певної наважки пшеничного борошна чи розмеленого зерна, називають виходом клейковини.

Розрізняють вихід вологої та сухої клейковини. Волога клейковина зазвичай містить приблизно 2/3 води та 1/3 сухої речовини. Хімічний склад її не постійний, але основну масу (не менше 80%) складають розчинні в спирті та лугах білки – гліадин та глутелін. Крохмаль, жири та цукри, які містяться в клейковині, міцно зв'язані з білками.

Клейковина визначає хлібопекарські якості пшениці. Її вміст різко змінюється в залежності від сортових особливостей пшениці та умов зростання рослини. Кількість вологої клейковини в зерні пшениці коливається від 20 до 50%.

Кількісне визначення сирової клейковини ґрунтується на властивості деяких білків – гліадину та глутеліну зерна утворювати з водою в'язку масу при набуханні. Згусток, що утворюється, промивають водою доти, доки не відмиють його від крохмалю, клітковини та розчинних домішок, після чого гумоподібну клейковину віджимають та зважують.

### *Хід роботи*

Пробу зерна 30-50 г, відібраного із загального середнього зразка, очищають від домішок, за винятком пошкоджених зерен культури і подрібнюють на лабораторному млині до такого стану, щоб залишок розмеленого зерна не перевищував 2 % після просіювання крізь сито з діаметром отворів 0,5 мм. Розмелене зерно ретельно перемішують і відбирають пробу масою 25 г (за прискореним методом беруть 10 г борошна і доливають 5-5,6 мл водопровідної води), переносять у фарфорову чашку або ступку, доливають 14 мл водопровідної води та замішують скляною паличкою чи шпателем тісто до однорідної маси. Часточки, які прилипли до шпателя, зчищають ножем і приєднують до тіста, з якого руками роблять буханець, кладуть у фарфорову чашку, накривають склом або заливають водою і залишають на 30 хв, щоб усі часточки розмеленого зерна рівномірно просочилися водою.

Далі тісто виймають з води й обережно переминають пальцями під струменем водопровідної води (на деяких європейських підприємствах клейковину відмивають 20 % розчином NaCl), температура якої  $18 \pm 2^\circ\text{C}$ , відмиваючи крохмаль і оболонки. Робити це треба над решетом, щоб запобігти можливим втратам клейковини. Коли більша частина крохмалю буде відмита і клейковина, яка спочатку м'яка і рвучка, стане в'язкішою – переминати і промивати починають енергійніше. Це роблять до тих пір, поки не відмиють оболонки і вода, що стікає при віджиманні не стане зовсім прозорою і реакція на крохмаль з йодом не буде від'ємною.

Білковий згусток, що утворився з силою віджимають, переносять у бюкс і зважують. Після першого зважування клейковину промивають ще 5-10 хв, потім знову зважують. Якщо різниця між двома зважуваннями не перевищує 0,1 г, відмивання припиняють.

Окрім сирої, інколи визначають *суху клейковину*. Для цього бюкс із сирією клейковиною переносять у сушильну шафу, де просушують при температурі 100-105°C протягом 20 год. висушивши і охолодивши бюкс із клейковиною в ексікаторі, визначають масу клейковини. Визначення вмісту сухої клейковини дає приблизне уявлення про вміст білку. Як правило, його на 1-3% більше, ніж сухої клейковини.

Масову частку сирої та сухої клейковини розраховують за формулою:

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1}, \quad (4.3)$$

де,  $X$  – вміст клейковини, %;

$m$  – маса клейковини, г;

$m_1$  – маса проби борошна, г.

Допустима розбіжність паралельних або повторних визначень не повинна перевищувати 2 %.

Клейковину з борошна жита та ячменю не можна відмивати холодною водою. Для цього використовують підігріту до 50 °C воду. На технічних терезах беруть пробу борошна жита або ячменю 25г, переносять у фарфорову чашку й заливають 12-15 мл води, підігрівають до 50 °C. Відмочують 30 хв, а потім відмивають теплою водою (40-50 °C), як описано вище.

Якість сирої клейковини характеризують за кольором, еластичністю та здатністю до розтягування.

Колір визначають візуально перед зважуванням і характеризують термінами "світла", "сіра" або "темна".

Здатність до розтягування і еластичність клейковини визначають за мінливістю кольору та пружністю до розривання. Для цього після зважування відмитої клейковини від неї відокремлюють і зважують на технічних терезах 4 г клейковини. Зважений шматочок розминають пальцями (тричотири рази), роблять з нього кульку, яку вміщують у чашку з водою ( $18 \pm 2$  °C) на 15 хв, а далі визначають розтяжність клейковини. Клейковину беруть трьома пальцями правої і лівої рук і над лінійкою з міліметровими поділками рівномірно розтягають протягом 10 с до розривання. В момент розривання клейковини відмічають, на яку довжину вона розтягнулася.

Коротка клейковина розтягується до 10 см, середня від 10 до 20 і довга – понад 20 см [12, 23].

*Еластичність* – це властивість клейковини відновлювати свою початкову форму після того, як припиняється дія розтягувального зусилля. Еластичність визначають так: шматочок клейковини трьома пальцями обох рук розтягують над лінійкою з міліметровими поділками приблизно на 2 см і відпускають (або шматочок клейковини стискають великим і вказівним пальцями). За тим, як швидко відновлюється початкова довжина або форма кульки, визначають еластичність клейковини. Розрізняють еластичність добру, коли довжина або форма кульки після зняття зусилля майже повністю поступово відновлюється, незадовільну, коли кулька зовсім не відновлює своєї початкової форми, і задовільну – коли клейковина займає проміжне положення.

Залежно від еластичності і здатності до розтягування клейковину поділяють на три групи:

I група – клейковина з доброю еластичністю і довга або середня за розтяжністю;

II група – клейковина з доброю еластичністю, коротка за розтяжністю, а також із задовільною еластичністю, коротка, середня або довга за розтяжністю;

III група – клейковина малоеластична, сильно тягнеться, провисає при розтягуванні, рветься під дією власної маси [12, 23, 40].

### Дослід 3. Визначення активності амілаз у проростаючому зерні

Під час проростання зерна в результаті гідролізу відбувається розкладання крохмалю на більш прості сполуки. Гідролітичний розпад крохмалю відбувається за участю чотирьох видів гідролаз:  $\alpha$  – амілази,  $\beta$  – амілази, глюкоамілази і амілопектин – 1,6-глюкозидази. В міру проростання зерна активність гідролітичних ферментів значно зростає; при цьому вміст крохмалю зменшується, а цукрів – підвищується.

Визначення сумарної активності амілаз включає виділення амілаз розчином NaCl, інкубацію їх разом із стандартним розчином крохмалю впродовж певного часу й колориметричне визначення негідролізованого амілазами крохмалю. Активність амілаз виражають в міліграмах гідролізованого крохмалю за 1 год

на 1 мл розчину ферментів або в міліграмах гідролізованого крохмалю на 1 мл білка за 1 год (питома активність).

### *Хід роботи*

Зважують 4 г пророслого зерна пшениці, ячменю або гороху, переносять в фарфорову ступку, додають небагато промитого й прожареного кварцового піску, 10 мл 1 % розчину NaCl і добре розтирають до одержання однорідної дрібнодисперсної маси. Додають ще 5 мл NaCl і продовжують розтирати. Потім змащують нижню частину носика ступки вазеліном і суспензію кількісно переносять в центрифужну пробірку на 50 мл. Ступку кілька разів споліскують невеликими порціями NaCl, дивлячись за тим, щоб об'єм суспензії в пробірці не перевищував 40-45 мл. В пробірку вставляють скляну паличку й вміст добре перемішують, після чого залишають на 1 год в холодильнику (кожні 15 хв перемішують). Потім всі пробірки урівноважують між собою, вставляють в гнізда ротатора центрифуги і центрифугують впродовж 15 хвилин. Надосадову рідину (препарат амілаз) обережно зливають в чисту суху колбу, закривають і при необхідності ставлять в холодильник.

*Активність амілаз, виділених із різних рослинних об'єктів*, визначають за допомогою спеціально виготовлених розчинів чистого крохмалю відомої концентрації. Для цього в дві градуйовані на 10 мл чисті сухі пробірки наливають по 3 мл 0,2 н. ацетатного буферу з рН 5,5 і по 3 мл 2 % розчину крохмалю. При серійних визначеннях пробірки, заповнені забуференим розчином крохмалю, можна заготовити відразу на всю серію. Обережним легким струшуванням вміст пробірок перемішують.

Заготовлені пробірки ставлять на водяну баню, завчасно нагріту до 40°C. При досягненні субстратом температури бані (перевіряють по контрольній пробірці, в яку ставлять термометр) в пробірки додають по 0,5 мл ферментного препарату амілаз, суміш обережно перемішують. В досліді обов'язково повинна бути контрольна пробірка, яка містить всі ті компоненти, що й інші, але замість препарату ферментів в неї вносять 0,5 мл води.

Пробірки знову ставлять на 30 хвилин на водяну баню, нагріту до 40 °С. Пробірки можна ставити і в термостат. Через 30 хвилин інкубації в кожену пробірку для зупинки реакції добавляють по 2 мл 1 н. розчину HCl і перемішують. Потім із кожної пробірки беруть по 0,5 мл суміші і вливають в мірні колби на 50 мл, які

завчасно до половини заповнюють водою і додають по 0,1 н розчину НС1 та по 5 крапель 0,3 % розчин йоду в 3 % КJ. Колби доводять до мітки водою і добре перемішують.

Забарвлення сумішей краще здійснювати з інтервалом 3 хв з метою, щоб період від початку забарвлення до колориметрування для кожної колби був однаковим.

Активність амілаз (в мл гідролізованого крохмалю за 1 год на 1 мл ферментного розчину) розраховують за формулою:

$$AA = \frac{E_k - E_0}{E_k} \cdot \frac{2 \cdot 2}{60}, \quad (4.4)$$

де,  $E_k$ ,  $E_0$  – світло поглинання контрольного й дослідного розчинів;

2 і 2 – коефіцієнти для перерахунку на 1 год і на 1 мл ферментного розчину;

60 – коефіцієнт для перерахунку на 1 мг крохмалю (3 мл 2 % розчину відповідає 60 мг) [12, 40].

#### Дослід 4. Визначення вмісту вологи і сухої речовини в зерні

##### *Хід роботи*

У попередньо висушений і зважений бюкс кладуть 3-5 г подрібненого повітряно-сухого матеріалу, закривають бюкс кришкою, зважують на аналітичних терезах, відкривають кришку, ставлять у сушильну шафу і висушують при 100-105°C протягом 4-6 год. Потім бюкс виймають, закривають кришкою, охолоджують в ексикаторі 20-30 хв і зважують. Далі бюкс з відкритою кришкою знову ставлять у сушильну шафу і сушать 1,5-2 год. при тій самій температурі. Висушування і зважування матеріалу продовжують до сталої його маси, різниця між двома зважуваннями повинна бути не більше як 0,02г.

Вміст вологи ( $X$ ), у відсотках на суху масу, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(a - b)}{m} \times 100, \quad (4.5)$$

де,  $a$  – маса бюкса з рослинним матеріалом до висушування, г;

$b$  – маса бюкса з рослинним матеріалом після висушування, г;

$m$  – маса наважки рослинного матеріалу після висушування, г.

Для перерахунку даних на абсолютно-суху масу, визначають коефіцієнт гігроскопії ( $KГ$ )[12, 23].

$$KГ = \frac{100 + X}{100} \quad (4.5)$$

## Дослід 5. Визначення кислотності борошна

### *Хід роботи*

*Кислотність борошна* – важливий показник якості, що свідчить про його свіжість. Кислотність борошна зумовлюється присутністю білків, які мають кислу реакцію, наявністю вільних жирних кислот та різних сполук фосфатної кислоти. Під час зберігання борошна кислотність його збільшується. Це є наслідком розщеплення жирів ферментами до вільних жирних кислот та гліцерину, гідролізу білків до амінокислот та утворення в процесі розкладу фосфатидів кислих фосфатів.

Кислотність борошна виражають у градусах. За градус кислотності борошна беруть кількість мл 1 н розчину Натрій гідроксиду, необхідного для нейтралізації кислот та кислих солей у 100 г борошна. Кислотність борошна залежно від виду та сорту змінюється в межах 3-5°.

Наважку борошна 25 г, зважену з точністю до 0,01 г, кладуть у конічну колбу місткістю 300-500 мл, доливають з мірної колби 250 мл дистильованої води, ретельно перемішують і залишають на 2 години для екстракції розчинних у воді речовин. Потім фільтрують у суху колбу і з одержаного фільтрату піпеткою відбирають 25 мл у конічну колбу місткістю 100 мл, додають 3-4 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 н розчином Натрій гідроксиду.

Кислотність борошна, в градусах кислотності, визначають за такою формулою:

$$K = \frac{100 \cdot A \cdot A_1}{10 \cdot 25 \cdot m}, \quad (4.6)$$

де,  $m$  – маса наважки борошна, г;

$A_1$  – кількість води, взятої для екстракції, мл.

Приклад розрахунку: На титрування 25 мл фільтрату, одержаного з наважки 25 г пшеничного борошна першого сорту у

250 мл води, витрачено 1,0 мл 0,1 н розчину Натрій гідроксиду. Кислотність борошна розраховується за наступною формулою:  $K = 1,0 \cdot 100 \cdot 250 / 10 \cdot 25 \cdot 25 = 4^\circ [23, 40]$ .

## Дослід 6. Визначення вмісту крохмалю в борошні

### *Хід роботи*

Наважку борошна, яка містить 5-50 мг крохмалю, розтирають в ступці з 5 мл 80% розчину Кальцій нітрату, після чого переносять в конічну колбу на 100 мл, змиваючи залишок 10 мл 80% розчину Кальцій нітрату. Вміст колби кип'ятять при слабкому нагріванні 3-5 хвилин. При цьому крохмаль переходить в колоїдний розчин. Після кип'ятіння в колбу наливають 15-20 мл дистильованої води, вміст колби переносять в центрифужну пробірку, центрифугують 2-3 хв. при 2000-3000 об./хв. і зливають звичайно мутний від колоїдного стану крохмалю розчин в мірну колбу на 100 мл. Якщо не вся суспензія помістилась в центрифужну пробірку, після центрифугування першої порції залишок центрифугують в тій же пробірці і центрифугат приєднують до першого в мірній колбі. Колбу, в якій проводили кип'ятіння, і осад промивають 2-3 рази гарячою водою порціями по 5-10 мл, центрифугують і приєднують центрифугат до основного розчину в колбі. Розчин в мірній колбі доводять водою до мітки, перемішують і використовують для визначення крохмалю.

З мірної колби відбирають 10 мл отриманого розчину, переносять в центрифужну пробірку, в якій міститься 2 мл 0,5% розчину йоду в Калій йодиді (10 г KI і 5 г I<sub>2</sub> розтирають в ступці спочатку без води, а потім з 10 мл води, переносять в мірну колбу на 1л і доводять водою до мітки), перемішують і відстоюють 15 хв. Після цього центрифугують, прозорий розчин зливають, а осад промивають 2 рази 5% розчином Кальцій нітрату, що містить 0,01% йоду. До промитого осаду йодокрохмального комплексу додають 10 мл 0,1 н розчину Натрій гідроксиду, перемішують і занурюють пробірку в киплячу воду на 5 хв для розчинення осаду. Потім розчин переносять в мірну колбу на 50 мл, додають 0,3 мл 0,5% розчину йоду в Калій йодиді, розводять дистильованою водою приблизно до 40 мл, доливають 2 мл 1 н розчину хлоридної кислоти, доводять до мітки, перемішують і визначають оптичну густина розчину при 580-610 нм

(жовтий світлофільтр) в кюветі шириною 10 мл. Одержані результати порівнюють з калібрувальною шкалою.

*Побудова калібрувального графіку.* Точно 50 мг крохмалю розтирають в ступці з 3 мл 80% розчину Кальцій нітрату, переносять в конічну колбу на 100 мл, промивають ступку 15 мл 80% розчину Кальцій нітрату і кип'ятять 5 хв. Розчин охолоджують, переносять в мірну колбу на 50 мл і доводять дистильованою водою до мітки. З цього розчину, який містить 1 мг крохмалю в 1 мл, відбирають в центрифужні пробірки точно 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 мл, у всі пробірки додають до 5 мл 20% розчину Кальцій нітрату, доливають по 2 мл 0,2% розчину йоду в Калій йодиді і залишають на 15 хв. Після цього центрифугують і осад промивають 2 рази 5% розчином Кальцій нітрату. Розчиняють осад в 10 мл 0,1 н розчину NaOH при нагріванні. Розчини переносять в мірні колби на 50 мл, в колби доливають по 0,3 мл 0,5% розчину йоду в Калій йодиді, доводять дистильованою водою до 40 мл, додають по 2 мл 1 н розчину HCl, доводять до мітки і фотометрують з жовтим світлофільтром. На основі отриманих даних будують калібрувальний графік. Обчислення результатів проводять з використанням калібрувального графіка за формулою:

$$X = \frac{50 \cdot v \cdot c}{10000 \cdot v_1 \cdot n}, \quad (4.7)$$

де, X – вміст крохмалю, %;

v – загальний об'єм досліджуваного розчину, взятого для осадження крохмалю йодом, мл;

c – концентрація крохмалю в колориметрованому розчині, мкг/мл;

50 – об'єм забарвленого колориметрованого розчину, мл;

10000 – коефіцієнт для переведення мкг крохмалю у %;

n – наважка рослинного матеріалу, г [12, 40].

### 3. АНАЛІЗ ПЛОДООВОЧЕВОЇ СИРОВИНИ

#### 3.1. Оцінка якості плодоовочевої сировини

Висока біологічна цінність, приємний смак, збудливий апетит, аромат роблять плоди та овочі обов'язковою складовою частиною щоденного раціону людини. Плоди та овочі нормалізують обмінні

процеси в організмі людини, сприяють більш повному перетравленню м'ясних і рибних продуктів. Присутні в них солі, органічні кислоти, ароматичні та смакові речовини посилюють виділення травних соків, клітковина покращує роботу кишечника. Низька калорійність плодів і овочів дозволяє споживати їх у великих кількостях. У відповідності з науково обґрунтованими нормами кожній людині необхідно 110 кг картоплі в рік, 122 кг овочів, 106 кг плодів і ягід. Добова потреба людини в плодах і ягодах складає 220 г, а в овочах і картоплі – 715 г. Харчова цінність плодів і ягід обумовлена переважно моно- та дисахаридами, на частку яких припадає близько 60% сухих речовин. В овочах вуглеводи представлені в основному крохмалем та клітковиною. Поживні функції обумовлені крохмалем. А клітковина хоча й не засвоюється організмом людини, проте відіграє фізіологічну роль як харчове волокно. Крім того вона сприяє розвитку кишкової мікрофлори.

Якість фруктів, плодів та овочів характеризується їх товарним виглядом, харчовою і технологічною цінністю. Якість формується і змінюється в процесі вирощування, збирання, зберігання і навіть використання продукції. У зв'язку з тим, що фрукти, ягоди та овочі швидко псуються, якість необхідно визначати зразу ж після відбору проби. Для оптимального зберігання і переробки необхідно знати їх хімічний склад, фізичні властивості. Харчова цінність плодів і овочів визначається їх хімічним складом. Плоди мають високий вміст біологічно активних речовин, які в організмі людини використовуються для синтезу речовин, що регулюють фізіологічні процеси (ферменти, гормони), а також, беручи участь в обміні речовин, впливають на стан крові, нервової тканини, клітин м'язів і кровоносних судин. Необхідні біологічно активні речовини містяться в плодах і овочах в легкозасвоюваній формі[17, 23].

Методами хімічного аналізу у плодах та зелені визначають вміст сухих речовин, вміст пектинових речовин та вітаміну С. В овочах визначають вміст сирі клітковини[12].

### **3.2. Хімічний склад овочів і плодів**

До складу овочів і плодів входять мінеральні та органічні речовини, розчинні та нерозчинні у воді. До водорозчинних відносять цукри, органічні кислоти, більшість вітамінів, водорозчинний пектин, спирти, деякі азотисті речовини, частина мінеральних речовин,

глікозиди. До водонерозчинних речовин відносять целюлозу, геміцелюлозу, протопектин, крохмаль, частину азотистих і мінеральних речовин та деякі інші.

Овочі та плоди складаються з двох компонентів: води – 70-95% і сухих речовин (водорозчинних і водонерозчинних) – 5-30%. Винятком є горіхи, в яких міститься 10-14% води і 86-90% сухих речовин.

Вміст сухих речовин є важливим показником виходу продуктів переробки (сушені овочі, плоди, пюре, пасти, соуси тощо), визначає харчову цінність, якість та їх ціну.

*Вода* впливає на біохімічні процеси, що відбуваються у овочах та плодах, їхню якість, здатність до зберігання. Достатній вміст води в тканинах овочів і плодів сприяє нормальному, інтенсивному перебігу біохімічних та фізичних процесів. Нестача води призводить до порушення цих процесів, внаслідок чого плоди в'януть і втрачають товарний вигляд. У воді розчиняється багато поживних речовин, що підвищує засвоюваність овочів та плодів. Вода знаходиться в основному у вільному стані (80-90%) і тому це негативно впливає при зберіганні і позитивно при засвоюванні.

Згідно кількості води овочі та плоди поділяються на три групи. До першої групи відносять продукти з великим вмістом води – 90-96%. Це зелені, бобові, томатні овочі, кабачки, патисони, суніця, смородина, малина та ін. Вони мають великі природні втрати при зберіганні – 1,0-1,8% за місяць. До другої групи належать овочі та плоди, в яких міститься 80-89% води. Це капуста, коренеплідні овочі, цибуля ріпчаста, кавуни, дині, насіннячкові, кісточкові, цитрусові плоди, виноград. За місяць вони втрачають 0,6-1,2% маси. Третя група включає овочі та плоди, які містять 63-79% води. До неї відносять картоплю, часник, горіхи, втрати маси яких за місяць становлять 0,5-0,8%. Крім води, природні втрати зумовлені також витратами речовин на дихання.

*Мінеральні речовини* входять до складу овочів та плодів у різних кількостях і становлять загальну кількість 0,2-2,3%. Кожен вид, господарсько-ботанічних сортів овочів і помологічних сортів плодів містять макро- і мікроелементи, характерні для них.

*Калій* становить більш як половину всіх мінеральних речовин овочів і плодів. Особливо багаті на калій шпинат – 774 мг/100 г, пастернак (корінь) – 529, хрін – 579, картопля – 508, щавель – 500,

селера (зелень) – 430, персики – 363, чорна смородина – 350, порічки білі і червоні – 275, яблука – 278 мг/100 г.

*Кальцію* у овочах і плодах значно менше ніж калію. Багато його у кропі – 223 мг/100 г, хурмі – 127, хроні – 119, шпинаті – 106, цибулі зеленій – 100 мг/100г, дуже мало у кабачках, баклажанах – 15мг, картоплі і гранатах – 10 мг, томатах і кавунах – 14мг, яблуках – 16, огірках – 17 мг/100 г.

*Фосфору* багато містять овочі: хрін – 130 мг/100 г, горошок зелений – 122, шпинат – 100, петрушка(зелень) – 95 мг/100 г, значно менше плоди: черешні – 42 мг/100 г, малина – 37 мг/100 г.

*Магнієм* багаті кавуни – 224мг/100 г, петрушка (зелень) і щавель – 85, шпинат – 82, хурма – 56, чорна смородина і обліпіха – 31 мг/100г.

Вміст *натрію* у овочах і плодах незначний. Більше натрію містять овочі: хрін – 100 мг/100 г, буряки – 86, часник – 80, петрушка (зелень) – 79, шпинат – 62 мг/100 г, у плодах його менше. Найбільше натрію у персиках і чорній смородині – 32 мг/100 г, винограді та яблуках – 26, вишнях – 24, агрусі – 23 мг/100 г.

*Залізо*, яке міститься у овочах і плодах, набагато краще засвоюється, ніж в інших продуктах харчування. Найбільше заліза містить шипшина – 11,5 мг/100 г, чорниця – 7, гриби – 2,7-6,5 мг/100г. Багаті на цей мінеральний елемент шпинат – 3,5 мг/100 г, черешні та хурма – 2,5, яблука і груші – 2,2, щавель і горобина чорноплідна – 2,0 мг/100 г. Менше заліза у буряках – 1,4 мг/100 г, чорній смородині – 1,3, малині – 1,2, картоплі – 0,9, цибулі ріпчастій – 0,8, капусті білоголовій – 0,5 мг/100 г.

*Сполуки сірки* містять капустяні овочі, редиска, редька, бруква.

З мікроелементів до складу овочів і плодів входить мідь, марганець, йод, фтор, цинк, кобальт.

Багато йоду у плодах фейхоа, хурмі, апельсинах, бананах, овочевій зелені; цинку – у буряках, грибах, горіхах; кобальту – у буряках, порічках, полуницях, грибах, волоських горіхах.

*Вуглеводи* у овочах і плодах становлять 70-80% сухих речовин. У плодах і овочах переважають моноцукри – глюкоза, фруктоза; поліцукри – сахароза, трегалоза (тільки у грибах); нецукроподібні – крохмаль, інулін, клітковина, геміцелюлоза, пектин.

Основним видом цукрів плодів та овочів є глюкоза, фруктоза, сахароза. *Глюкоза* у вільному стані знаходиться у винограді (особливо багато), *фруктоза* в основному у плодах, а *сахароза* у

цукрових буряках – 12-24%, кісточкових плодах – 9%, динях – 9,5 % та інших овочах та плодах.

*Крохмаль* в значній кількості знаходиться в картоплі – 12-26%, в насінні бобових культур – 50-60 %, зеленому горошку – до 6%, цукровій кукурудзі – 10%. В інших плодах і овочах він міститься в незначних кількостях, дещо більше його в недозрілих фруктах. Наприклад, в яблуках пізніх строків досягання міститься до 2% крохмалю. При досягненні споживчої стиглості він гідролізується, перетворюючись у глюкозу, і плоди солодшають. У недозрілих грушах міститься до 1,2% крохмалю, у зелених бананах його дуже багато – до 20%.

*Інулін* як запасний вуглевод міститься в топінамбурі – до 20% і в незначній кількості в артишоках – до 1,9%.

*Клітковина (целюлоза)* поруч з геміцелюлозою входять до складу клітинних стінок, покривних і механічних тканин плодів та овочів, зумовлюючи їхню міцність, проникність для газів, води, стійкість проти механічних, мікробіологічних пошкоджень.

Ніжна консистенція вишень, черешень, слив, томатів пояснюється будовою їхніх клітин, тканин і вмістом води. У цих плодах і овочах мало клітковини – 0,6-0,8%. У буряках, моркві, картоплі, цибулі, капусті, апельсинах, лимонах, які відрізняються більшою твердістю, стійкістю проти впливу різних зовнішніх факторів, клітковини більше – 1,3-1,6%. Багато клітковини у смородині, малині, суницях, обліписі – 4,2-5,2%.

*Пектинові речовини* знаходяться у плодах і овочах у виді нерозчинного протопектину, розчинного пектину, пектинової і пектової кислот, їхній вміст складає від 0,3 до 2,5%. Протопектин входить до складу стінок клітин плодів, обумовлюючи їх твердість. При досягненні плодів під дією ферментів нерозчинний протопектин переходить у розчинний пектин, тому при досягненні вони пом'якшуються. Пектин володіє желеутворюючими здібностями, тому плоди, які містять його, використовують при виробництві желе, джему, мармеладу, пастили, повидла, зефіру. Велику желеутворюючу здатність мають смородина (1,1% пектину), яблука (1,0), сливи (0,9), айва (0,9), журавлина (0,7), агрус (0,7), горобина (0,6), апельсини (0,6), мандарини (0,5%). Пектин має велику фізіологічну і лікувально-профілактичну цінність [15, 23, 26].

*Органічні кислоти* знаходяться в овочах і плодах у вільному стані та у виді солей й інших сполук.

Овочі і плоди є в основному джерелом яблучної та лимонної кислот. Найбільше яблучної кислоти містять: обліпиха – 2%, вишня – 1,5, малина – 1,4, журавлина та агрус – 1, суниці – 1,17, яблука – 0,7%.

Багато лимонної кислоти в лимонах – 5,7%, чорній смородині – 2%, апельсинах і мандаринах – 1%. Найбільшим джерелом щавлевої кислоти є шпинат – 1%, ревінь – 0,8%, щавель – 0,7%.

*Вітамінів* у плодах і овочах виявлено близько 11 з 30. Плоди і овочі є важливим джерелом вітамінів С, групи В, А, Р, РР, К.

Багато *вітаміну С* у шипшині – 1500-1700 мг/100 г, недозрілих волоських горіхах – 1200, чорній смородині – 100-300, суниці 30-70, цитрусових плодах – 50-70, солодкому перці – 200-250, капустяних овочах – 30-100 мг/100 г.

*Вітамін С* нерівномірно розподіляється в окремих тканинах овочів і плодів. Так, у зелених листях цибулі під час росту накопичується вітаміну С в 2-2,5 рази більше, ніж у цибулі. У шкірці мандаринів міститься 130 мг/100 г, а в м'якоті – 38, у шкірці апельсинів – 170, а в м'якоті – 55 мг/100 г.

*Вітаміну В<sub>1</sub>* найбільше міститься в овочах: брукві – 0,34 мг/100 г, щавлі – 0,19, картоплі – 0,12 мг/100 г.

*Вітамін В<sub>3</sub>* міститься у зеленому горошку – 0,8 мг/100 г, фініках – 0,8, гранатах – 0,54, капусті цвітній, інжирі, селері та смородині чорній – 0,4, картоплі – 0,3 мг/100 г.

*Вітаміну В<sub>6</sub>* найбільше у білих сушених грибах – 0,47 мг/100 г, гранатах – 0,5, брюссельській капусті – 0,28, цибулі зеленій – 0,3, бананах – 0,38, картоплі – 0,3, перці зеленому солодкому – 0,35 мг/100 г.

*Вітаміну В<sub>9</sub>* знаходиться більше у петрушці – 117мкг/100 г, салаті – 40, помідорах – 11, полуницях – 16, лимонах – 4 мкг/100 г.

*Провітаміну А (каротину)* найбільше міститься у моркві – 9 мг/100 г, шпинаті – 4,5, часнику (перо) – 2,4, перці червоному солодкому, цибулі зеленій – 2, петрушці (зелень) – 1,7, гарбузах – 1,5, помідорах – 1,2, абрикосах – 1,6, горобині чорноплідній – 1,2 мг/100 г.

Багато *вітаміну Р* міститься у чорноплідній горобині – 2000 мг/100 г, чорній смородині – 1000, апельсинах і лимонах – 500, винограді – 360, журавлині – 285, полуницях – 160, яблуках – 40 мг/100 г. Із овочів найбільше цього вітаміну у моркві – 75 мг/100 г, буряках – 65, капусті – 40, картоплі – 25 мг/100 г.

*Вітаміну РР* у овочах і плодах небагато. Найбільше міститься його в білих грибах – 4,6 мг/100 г, горошку зеленому – 2, часнику – 1,2, картоплі – 1,3 мг/100 г. У плодах вітаміну РР менше, ніж в овочах. Найбільше його у фініках – 0,8 мг/100 г, абрикосах і персиках – 0,7, сливах і малині – 0,6, в яблуках – 0,23 мг/100 г.

*Вітаміну Е* багато міститься у обліписі – 10,3 мг/100 г, шпинаті – 2,5, горошку зеленому – 2,6, зеленій цибулі – 2, шипшині і петрушці (зелень) – 1,8, персиках і горобині чорноплідній – 1,5, абрикосах – 0,95 мг/100 г.

*Вітаміну К* овочі та плоди містять 0,14- 20 мг/100 г.

*Барвні речовини* зумовлюють овочам і плодам означене забарвлення. Згідно забарвлення можливо визначити ступінь стиглості, сорт, якість.

*Каротиноїди* забарвлюють овочі та плоди у жовтий або оранжевий колір. Найголовніші з них – каротин, лікопін, ксантофіли.

*Каротини* зумовлюють забарвлення абрикосів, персиків, динь, моркви та інших плодів та овочів.

*Лікопін* має оранжево-червоний колір, чим зумовлює забарвлення томатів, хурми, шипшини та ін.

*Ксантофіли* зумовлюють оранжеве забарвлення перцю, шипшини, мандаринів, яблук.

*Хлорофіли* забарвлюють плоди і овочі у зелений колір (яблука, петрушка, салат, шпинат, щавель, кріп, цибуля зелена, рівень тощо).

*Антоціани* забарвлюють плоди і овочі у кольори від червоного до темно-синього. Ці барвні речовини мають вишні, черешні, сливи, смородина, чорниця, брусника, ожина, буряк.

*Флавонові пігменти (флаволи, флавоноли)* мають жовте забарвлення і містяться у обліписі, цибулі ріпчастій.

*Дубильні речовини* відіграють важливу роль у життєдіяльності плодів і овочів, у формуванні їхніх органолептичних властивостей (смак, аромат) і мають лікувально-профілактичну дію.

Під впливом ферменту дубильні речовини окислюються і утворюють сполуки – *флабофени*, які мають коричнево-червоний колір. Плоди і овочі, що містять дубильні речовини, при очищенні, нарізанні, протиранні темнішають внаслідок окислення дубильних речовин. Для попередження потемніння м'якоті плоди та овочі бланшують або обробляють сірчанам газом з метою руйнування ферментів.

Терпкий, в'язучий смак деяких плодів (хурми, терену, дикорослих яблук, айви, кизилу, горобини) зумовлений великим вмістом у них дубильних речовин – 0,6-2,0%. В овочах міститься значно менше дубильних речовин, ніж у плодах, тому вони не мають такого смаку.

Дубильні речовини володіють Р-вітамінною активністю.

*Ароматичні сполуки* зумовлюють аромат плодів і овочів та складаються з терпенових вуглеводів та їхніх киснепохідних, спиртів, альдегідів, кетонів і їхніх складних ефірів, фенолів.

Ефірні олії одних плодів, наприклад, цитрусових, містяться переважно у шкірочці, інших – кісточкових, насіннячкових, ягід – у м'якоті та шкірочці, чим пояснюється неоднаковий аромат покривних і паренхімних тканин різних плодів і овочів. У більшості плодів і овочів ефірних олій дуже мало – до 1 мг на 100 г. Найбільше їх у цитрусових плодах – 1500-2500 мг на 100 г, петрушці, селері, кропі, острогоні – 15-500, редисці, хроні – 40-50, цибулі гострих сортів – до 23, часнику – до 10 мг на 100 г.

Ароматичні речовини беруть також участь у синтезі каротиноїдів, хлорофілу, поліфенолів, речовин росту, ранових захисних процесах, мають бактерицидні властивості (ефірні олії часнику, цибулі, моркви тощо).

На накопичення ароматичних речовин у плодах і овочах впливають особливості сорту, умови вирощування, зберігання. Сонячна тепла погода сприяє збільшенню кількості ароматичних речовин. Найбільше їх міститься у плодах споживчої, у овочах – технічної стиглості.

Ароматичні речовини втрачаються при перестиганні плодів, переробці і зберіганні внаслідок їх розпаду. Сильний повітрообмін і низькі температури (близько до 0°C) у сховищах призводять до втрати ароматичних речовин.

*Азотисті речовини* в овочах і плодах перебувають у виді білків, амінокислот, нуклеїнових кислот, амінів, нітратів, нітритів та ін. У складі азотистих речовин овочів і плодів переважають білки і амінокислоти.

Деякі овочі містять порівняно багато білків, але вони становлять малу частку у раціоні харчування. Наприклад, часник містить 6,5% білків, боби – 6, горошок зелений – 5, капуста брюссельська – 4,8, зелень петрушки – 3,7, квасоля стручкова – 3, картопля – 2%. В інших

овочах міститься менше білків, але вони становлять основну частку у добовому раціоні.

Більшість плодів містить 0,2-1% білків, за винятком горіхоплідних, у яких білків – 12-18%.

*Ліпіди* овочів і плодів складаються з жиру та жироподібних речовин.

У плодах і овочах міститься від 0,1 до 0,6% жирів. Набагато більше їх в обліписі – 2,5 %; м'якоті оливко – 23,9; волоських горіхах – 65,2; мигдалі – 54,5; фундуці – 64,4%. Багато жирів в ядрах плодівих кісточок: абрикосів – 51%, слив – 40, вишень – 33, черешень – 26%. Кісточки цих плодів – це вторинна сировина для виробництва олії, паст.

З жироподібних речовин до складу плодів і овочів входить віск і кутин, які виконують захисну роль, віск поліпшує також зовнішній вид. Харчової цінності ці речовини не мають.

*Глікозиди* складаються з глюкози та інших речовин, надають плодам і овочам гіркий смак, деякі з них отруйні. Містяться вони у шкірочці або м'якоті, насінні плодів і овочів.

До них відносяться: *амигдалін* (кісточка гіркою мигдалю, абрикосів, персиків, слив, вишень), *нарингін* (шкірочка цитрусових плодів, м'якоть грейпфрутів), *синігрин* (гірчиця, хрін, редис, ріпа, брюква), *соланін* (шкірочка зеленої картоплі, баклажанів та зелених томатів), *гесперидин* (цитрусові плоди).

*Фітонциди* мають бактерицидні властивості, містяться у цибулі, часнику, хроні, цитрусових плодах [17, 23].

#### Питання для контролю та самоперевірки

1. Вплив води на якість овочів та плодів, їх зберігання.
2. Характеристика вуглеводів овочів та плодів, їх значення для споживних властивостей продукції.
3. Вміст вітамінів у плодах і овочах, їх вплив на споживні властивості.
4. Вплив ароматичних та барвних речовин овочів та плодів на якість товарів.
5. Значення овочів та плодів для раціонального харчування.
6. Характеристика енергетичної цінності плодів та овочів.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### Дослід 1. Визначення вмісту сухих речовин у плодах

Метод базується на визначенні показника заломлення розчину.

#### *Хід роботи*

Для визначення вмісту сухих розчинних речовин готують пробу. З екземплярів середнього зразка вирізають часточки, які подрібнюють на подрібнювачах або розтирають на тертушках, дрібні ягоди (200-300 г) подрібнюють цілими. Одержану м'язгу старанно перемішують, відокремлюють від неї 40-50 г і через подвійний або потрійний шар сухої марлі вичавлюють сік у склянку. Свіжовичавлений сік перемішують і скляною паличкою з оплавленим кінцем чи пластмасовим шпателем наносять 2-3 краплі його на чисту й суху призму нижньої камери рефрактометра, швидко та плавно закривають верхню камеру і зразу ж проводять відлік. Якщо верхню камеру закрити різко, то краплі соку розлетяться в усі боки. У деяких випадках поле зору буває нечітким, видно спектр, його видаляють обертанням гвинта компенсатора.

Таблиця 4.4

#### Поправка на температуру

Температура при відліку, °С	Вміст сухих речовин, %		
	До 10	11-20	21-30
	Відняти від знайденого вмісту сухих речовин, %		
1	2	3	4
10	0,6	0,6	0,7
11	0,5	0,6	0,6
12	0,5	0,5	0,5
13	0,4	0,5	0,5
14	0,4	0,4	0,4
15	0,3	0,3	0,3
16	0,2	0,3	0,3
17	0,2	0,2	0,2
18	0,1	0,1	0,1
19	0,1	0,1	0,1
20	0,1	0,1	0,1
21	0,1	0,1	0,2
22	0,2	0,2	0,2
23	0,3	0,3	0,3
24	0,4	0,4	0,4

1	2	3	4
25	0,4	0,4	0,5
26	0,5	0,6	0,6
27	0,6	0,6	0,6
28	0,7	0,7	0,7
29	0,7	0,8	0,8

Вимірювання для кожної проби проводять 3-4 рази, щоразу сік добре перемішують. З даних відліків виділяють середнє значення. Кількість сухих розчинних речовин у темнозбарвлених розчинах установлюють у відбитому світлі. Для цього відкривають вікно нижньої камери і спрямовують промінь світла освітлювача.

Вікно верхньої камери закривають. Прилад градуйований при 20° С, тому і вміст сухих розчинних речовин необхідно визначати за цієї температури. Якщо працюють без термостата, то за термометром фіксують температуру і визначають поправку (табл. 4.4).

*Приклад.* Вміст сухих розчинних речовин у яблучному соку визначали за температури 18° С. За шкалою рефрактометра одержали 12,2%. За даними таблиці, поправка становить 0,1%. Отже, фактичний вміст сухих розчинних речовин складатиме  $12,2 - 0,1 = 12,1\%$  [12, 23].

## Дослід 2. Визначення вмісту пектинових речовин у рослинній сировині кальцій-пектатним методом

Метод базується на осадженні пектинових кислот у вигляді кальцієвих солей. Це один з найбільш точних методів. Він простий, доступний та має добру збіжність паралельних аналізів.

*Обладнання:* лабораторні ваги, штатив для установки, зворотний холодильник, шафа сушильна електрична, ексікатор; бюкси металеві, водяна баня, мірна колба на 500 мл, конічні колби, мірні циліндри, лійка, папір фільтрувальний; 0,3 н. розчин HCl, 1%-ий лимоннокислий амоній, 0,4%-ий розчин NaOH, 1 н. розчин оцтової кислоти, 11,1%-ий розчин CaCl<sub>2</sub>, 0,5%-ий розчин CaCl<sub>2</sub>, вода дистильована.

### *Хід роботи*

*Приготування екстракту пектину.* Наважку 10 г подрібненого рослинного матеріалу поміщують у конічну колбу об'ємом 250 мл,

додають 50 мл 0,3 н. розчину соляної кислоти, закривають колбу пробкою зі зворотним холодильником і витримують 30 хв на киплячій водяній бані. Солянокислий екстракт фільтрують крізь складчастий паперовий фільтр у мірну колбу №1 на 500 мл. Залишок на фільтрі 3-4 рази промивають 75 мл дистильованої води, промивні води фільтрують крізь паперовий фільтр у цю ж колбу.

Фільтр разом із залишком рослинного матеріалу переносять у конічну колбу, заливають 50-70 мл 1%-го лимоннокислого амонію, колбу з вмістом ставлять на киплячу водяну баню на 30 хв. Отриманий екстракт фільтрують крізь паперовий фільтр у цю ж мірну колбу №1. Фільтр промивають гарячою водою, після чого вміст колби охолоджують і доводять до мітки. Отриманий екстракт досліджують одним із методів.

Залежно від мети дослідження можна визначити окремо розчинний пектин, протопектин або суму пектинових речовин. Для гідролізу пектинових речовин до 50 мл досліджуваного екстракту додають рівний об'єм 0,4%-го розчину NaOH та залишають на 8-10 год за кімнатної температури. Після закінчення цього часу розчин підкислюють таким же об'ємом 1 н. оцтової кислоти. Пектинові кислоти, що утворилися, переводять в осад 50 мл 11,1%-го розчину  $\text{CaCl}_2$ .

Отриманий осад пектата кальцію відфільтровують крізь заздалегідь висушений до постійної маси та зважений з бюксою паперовий фільтр. Осад на фільтрі промивають 0,5%-им розчином  $\text{CaCl}_2$ , потім 5-6 разів дистильованою водою для видалення іонів хлору. Фільтр з осадом переносять у бюксу та сушать до постійної маси за температури 100-105° С. Масу осаду, отриману за різницею між масою бюкси з осадом на фільтрі та масою бюкси з фільтром, помножують на коефіцієнт 0,9235 для перерахунку на пектинову кислоту[40].

### Дослід 3. Визначення вмісту вітаміну С у зелені та плодовоовочевій сировині

#### *Хід роботи*

Усі операції, пов'язані з відбором середньої проби, подрібненням наважки, її розтиранням, мають виконуватися якомога швидше (процес розтирання не повинен перевищувати 10 хв).

Зразок подрібнюють. Після подрібнення та перемішування беруть наважку 1-5 г залежно від вітаміну С (цибуля 3 г, яблука 5 г). Потім переносять у порцелянову ступку, доливають невелику кількість екстрагуючого розчину. Далі суміш без втрат переносять у мірну колбу на 100 мл, ополіскуючи пестик та ступку невеликими порціями екстрагуючого розчину, доводять розчин до 100 мл. Вміст колби витримують 10 хв, перемішують та фільтрують. 5 мл фільтрату переносять в колбу, доводять об'єм водою до 10 см<sup>3</sup> та титрують розчином 2,6-дихлорфеноліндофеноляту натрію до виникнення блідно-рожевого кольору, що не зникає протягом 30 с. Паралельно проводять контрольне випробування. Для цього в колбу наливають 5 мл фільтрату, 5 м лацетатного буферного розчину, 2,5 мл розчину формальдегіду, перемішують і витримують 10 хв. Вміст колби титрують розчином 2,6-дихлорфеноліндофеноляту натрію.

Масову частку аскорбінової кислоти визначають за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot V_3 \cdot 1000}{V_4 \cdot m}, \quad (4.8)$$

де, X – масова частка аскорбінової кислоти, мг/100 г;

V<sub>1</sub> – об'єм розчину 2,6-дихлорфеноліндофенолята натрію, що пішло на титрування екстракту проби, см<sup>3</sup>;

V<sub>2</sub> – об'єм розчину 2,6-дихлорфеноліндофенолята натрію, що пішло на титрування у контрольному випробуванні, см<sup>3</sup>;

V<sub>3</sub> – об'єм екстракту, отриманого при екстрагуванні вітаміну С із наважки продукту, см<sup>3</sup>;

V<sub>4</sub> – об'єм екстракту, що використовується для титрування, см<sup>3</sup>;

T – кількість аскорбінової кислоти, що відповідає 1 см<sup>3</sup> 2,6-дихлорфеноліндофенолята натрію, мг; (0,13);

m – маса наважки продукту, г; (3 або 5).

*Приготування екстрагуючого розчину.* 15 г метафосфорної кислоти розчиняють в 250 см<sup>3</sup> дистильованої води, додають 40 см<sup>3</sup> льодяної оцтової кислоти, доводять водою до об'єму 500 см<sup>3</sup>, перемішують та фільтрують. Зберігають 10 днів [12, 40].

#### Дослід 4. Визначення сирової клітковини в овочах

Клітковина – полісахарид, який складає головну масу клітинних стінок плодів та овочів. З нею пов'язують стійкість продукції до механічних пошкоджень.

*Суть методу* полягає в послідовній обробці проби слабкою сірчаною кислотою, слабким розчином лугу, водою, етанолом і ефіром. При цьому в розчин переходять усі речовини за винятком чистої клітковини, частини геміцелюлози і лігніну (нечиста клітковина). Речовини, що не розчинилися, відділяють, висушують і зважують.

Проби овочів подрібнюють на пластинки (скибочки) завтовшки до 0,8 см і висушують. Висушування проб проводять в сушарній шафі при температурі 60-75°C до повітряно-сухого стану. Повітряно-суху пробу подрібнюють на млині і просіюють через сито діаметром отворів 1 мм. Важкоподрібнювальний залишок на ситі після подрібнення ножицями або в ступці додають до частини, що просіяна, і ретельно перемішують.

### *Хід роботи*

Отриману наважку висушеної проби масою близько 1 г, зважену з точністю до 0,001 г, поміщають в склянку місткістю 300-400 см<sup>3</sup>, додають 100 см<sup>3</sup> 4% розчину сірчаної кислоти, заздалегідь нагрітої до кипіння, і ретельно перемішують скляною паличкою. Рівень рідини в склянці фіксують восковим олівцем. Суміш ретельно перемішують скляною паличкою і кип'ятять на електричній плитці протягом 10 хв від початку кипіння, при періодичному помішуванні паличкою. Кипіння має бути повільним; при сильному кипінні під склянку підкладають шар азбесту. Склянку знімають з плитки, змивають із стінок за допомогою скляної палички частинки, що пристали, стежачи за тим, щоб рівень рідини в склянці дійшов до мітки, але не перевищив її. Додають 28 см<sup>3</sup> розчину 20% гідроксиду калію, перемішують паличкою і знову кип'ятять впродовж 10 хв. Після кип'ятіння суміш відстоюють і фільтрують декантацією через заздалегідь висушений паперовий фільтр. Потім осад із склянки переносять на фільтр розчином 1%-ої соляної кислоти, і на фільтрі промивають цим же розчином 2 рази по 20 мл. Після цього фільтр і клітковину промивають до нейтральної реакції (3-4 рази) гарячою водою і приблизно 20 мл етилового спирту і 20 мл діетилового ефіру.

Промитий осад сушать паперовим фільтром, а потім клітковину висушують в сушильній шафі при температурі 160°C до постійної маси. Осад охолоджують в ексікаторі і зважують на лабораторних вагах з точністю до 0,001 г.

Розрахунок масової частки клітковини:

Масову частку клітковини  $X$  % у досліджуваній пробі обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, (4.9)$$

де,  $m$  – маса наважки, г;

$m_1$  – маса отриманого сухого залишку, визначена за різницею мас бюкса з фільтром і клітковиною та масою фільтру і бюкса [12, 40].

### Дослід 5. Визначення масової частки цукрів

Методи визначення цукрів ґрунтуються на відновлювальній здатності редукуючих цукрів – глюкози і фруктози. Кількість сахарози визначають, попередньо перетворивши її на інвертний цукор. В основі ціанідного методу визначення цукрів лежить властивість редукуючих моносахаридів відновлювати в лужному середовищі фериціанід калію  $K_3[Fe(CN)_6]$  (червона кров'яна сіль) в фероціанід калію  $K_4[Fe(CN)_6]$  (жовта кров'яна сіль) в присутності індикатора метиленовий синій. Редукуючи цукри відновлюють його до безбарвної сполуки, що є сигналом про закінчення реакції між цукрами і червоною кров'яною сіллю та перетворенням його на фероціанід калію.

#### *Хід роботи*

З добре подрібненої й перемішаної середньої проби беруть аналітичну пробу масою 20-25 г при вмісті цукрів до 10 % і масою 12-15 г – при більшому вмісті. Дистильованою водою пробу без втрат переносять у мірну колбу місткістю 200-250мл і заповнюють її більш ніж на половину. При аналізі кислих продуктів вміст колби нейтралізують 10 % розчином калію чи натрію гідроксиду або 15 % розчином натрію гідроксиду чи 15 % розчином натрію бікарбонату, використовуючи лакмусовий папір. При аналізі малоокислих овочів, наприклад, капусти, моркви, нейтралізацію не проводять.

Для прискорення нейтралізації цукрів колбу з вмістом і зануреним у нього термометром витримують на водяній бані протягом 20-30 хв при температурі 80°C, часто збовтуючи. Термометр виймають, змиваючи його дистильованою водою в колбу, яку охолоджують до кімнатної температури, ополіскуючи

зовні водопровідною водою. Для видалення з розчину барвників, білкових, пектинових та інших речовин мірним циліндром додають 5-7 мл 30 % ацетату свинцю, добре збовтують і залишають на 5 хв для осадження речовин і освітлення розчину. Ацетат свинцю повинен бути в надлишку. Для перевірки у склянку наливають 10-15 мл насиченого розчину сульфату або фосфату натрію, занурюють скляну паличку спочатку в робочий розчин, а потім у склянку. Поява на поверхні розчину в склянці світлої каламуті свідчить про надлишок ацетату свинцю. Колбу залишають на 5-10 хв (можна на ніч), потім надлишок ацетату свинцю видаляють додаванням розчину сульфату чи фосфату натрію до зникнення помутніння. Після цього в колбу доливають до мітки дистильовану воду, збовтують і фільтрують крізь складчастий фільтр. В одержаному фільтраті (розчин А) визначають масову частку моносахаридів (редуючих цукрів).

*Визначення редуруючих цукрів – глюкози та фруктози:*

Спочатку орієнтовно визначають масову частку редууючих цукрів у розчині. Якщо за передбаченням вона коливається від 0,25 до 2 %, то у конічну колбу на 100-150 мл наливають з бюретки 20мл 1 % розчину калію фериціаніду, додають циліндром 5 мл 2,5 н розчину калію гідроксиду і нагрівають до кипіння. З початком закипання в киплячу суміш додають 2-3 краплі 1 % розчину метиленового синього. Якщо цукру в розчині менше 0,25 %, то беруть 10 мл розчину калію фериціаніду та 2,5 мл калію гідроксиду. Киплячий розчин досліджують при періодичному струшуванні, додаючи краплями метиленовий синій і титрують, поки розчин не стане з фіолетового світло-кремовим. Після першого орієнтовного титрування проводять друге в паралельній колбі з такою самою кількістю розчинів калію фериціаніду та лугу. При цьому з бюретки в колбу додають досліджуваного розчину на 0,5 мл менше, ніж було витрачено на титрування першого разу, а потім додають краплями до зникнення фіолетового забарвлення.

Якщо для титрування було взято фериціаніду калію 20 мл і 5мл лугу, то масову частку редууючих цукрів визначають за формулою:

$$X = \frac{K \cdot (20,12 + 0,035 \cdot M_{\text{ф}}) \cdot O_{\text{в}} \cdot 100}{M_{\text{н}} \cdot M_{\text{ф}} \cdot 1000}; \quad (4.10)$$

Якщо реактивів було взято, відповідно 10 та 2,5 мл, то

формула розрахунку має вигляд:

$$X = \frac{K \cdot (10,06 + 0,0175 \cdot M_{\phi}) \cdot O_{\text{в}} \cdot 100}{M_{\text{н}} \cdot M_{\phi} \cdot 1000}, \quad (4.11)$$

де,  $X$  – масова частка редукуючих цукрів, %;

$K$  – поправочний коефіцієнт до титру 1 % розчину фериціаніду калію;

$M_{\phi}$  – об'єм фільтрату, витраченого на титрування, мл;

$M_{\text{н}}$  – маса проби досліджуваного матеріалу, г;

$O_{\text{в}}$  – об'єм витяжки, мл;

Коефіцієнти 20,12; 0,035; 10,06; 0,0175 встановлені емпірично.

Обчислення проводять з точністю до 0,1 %. Кінцевим результатом вважають середнє арифметичне двох паралельних вимірів. Різниця між паралельними визначеннями цукру не повинна перевищувати 0,5 % [12, 23].

*Визначення глюкози:*

Для визначення використовують розчин А. В конічну колбу піпеткою відбирають точно 10 мл досліджуваного розчину. Іншою піпеткою в ту саму колбу додають 25 мл 0,1 н. розчину йоду. Після цього обережно при постійному перемішуванні доливають приблизно 30 мл 0,1 н розчину натрію гідроксиду. Колбу закривають годинниковим склом і залишають на 10-15 хв при кімнатній температурі в теплому місці. Потім годинникове скло обмивають дистильованою водою і додають в колбу близько 35 мл 0,1 н розчину сірчаної кислоти. При цьому створюється слабокисла реакція і вміст колби буріє внаслідок виділення надлишку непрореагованого йоду. Лишок йоду відтитрують 0,1 н. розчином гіпосульфїту до повного знебарвлення розчину в присутності індикатора – 1 % розчину крохмалю.

Масову частку глюкози розраховують за формулою:

$$X = \frac{(M_1 \cdot T_1 - M_2 \cdot T_2) \cdot O_1 \cdot 0,009 \cdot 100}{M_{\text{н}} \cdot O_2}, \quad (4.12)$$

де:  $X$  – масова частка глюкози, %;

$M_1$  – об'єм взятого для реакції 0,1 н. розчину йоду, мл;

$T_1$  — поправка до титру 0,1 н. розчину йоду;

$M_2$  – об'єм 0,1 н. розчину гіпосульфїту, який пішов на титрування, мл;

$T_2$  – поправка до титру 0,1 н. розчину гіпосульфїту;

$O_1$  – загальний об'єм водної витяжки до фільтрування (200 мл);

$O_2$  – об'єм витяжки, взятої для реакції, мл;

$M_n$  – маса аналітичної проби, г;

0,009 – коефіцієнт перерахунку розчину йоду на глюкозу (1 мл 0,1 н. розчину йоду окислює 0,009 г глюкози) [12, 40].

*Визначення сахарози:*

Для визначення масової частки сахарози її необхідно попередньо перетворити в інвертний цукор. Для цього 50 мл фільтрату А переносять піпеткою у мірну колбу на 100 мл, циліндром додають туди 3 мл соляної кислоти (густиною 1,19) і нагрівають на водяній бані при температурі 68-70 °С протягом 5 хвилин. Колбу охолоджують, обережно нейтралізують кислий розчин кристалічною содою (до посиніння червоного лакмусового паперу), доливають до мітки дистильованою водою і фільтрують через складчастий фільтр (якщо розчин чистий – можна не фільтрувати).

Одержаний фільтрат Б використовують для визначення вмісту сахарози і загального цукру. В ньому розведення буде вдвічі більшим, ніж у фільтраті А. В одержаному фільтраті Б цукор (інвертний або загальний) визначають за тією самою методикою, що у фільтраті А.

Для визначення масової частки сахарози необхідно від загальної кількості цукрів відрахувати вміст цукрів, одержаних до інверсії, а різницю помножити на 0,95 (0,95 г сахарози утворює 1 г інвертного цукру):

$$X=(B-A)\cdot 0,95, \quad (4.13)$$

де, X – масова частка сахарози, %;

B – масова частка цукру в розчині після інверсії, %;

A – масова частка цукру в розчині до інверсії, %;

0,95 – коефіцієнт перерахунку на сахарозу [12].

## Дослід 6. Визначення кислотності плодів, ягід, овочів та продуктів їх переробки

*Титриметричний метод визначення загальної кислотності (арбітражний)* базується на титруванні лугом усіх кислот, що містяться у досліджуваному продукті.

### *Хід роботи*

Із подрібненої середньої проби відбирають 20 г з точністю до

0,01 г досліджуваного продукту, без втрат переносять, змиваючи гарячою дистильованою водою через лійку в мірну колбу на 200 або 250 мл. Колбу доливають гарячою (температура 80 °С) водою на 3/4 об'єму, добре збовтують і настоюють протягом 30 хв, періодично збовтуючи. Потім її охолоджують водопровідною водою під краном до кімнатної температури, доливають дистильованою водою до мітки і добре збовтують. Рідину фільтрують через сухий складчастий фільтр або вату в суху склянку чи колбу. Фільтрат використовують для визначення загальної кислотності. Для цього 50 мл фільтрату відміряють піпеткою у конічну колбу на 200-250 мл, додають 3-5 крапель 1 % спиртового розчину фенолфталеїну й титрують 0,1 н. розчином лугу до рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30 с. Якщо фільтрат дуже забарвлений, його розводять, доливаючи до титрування в конічну колбу рівний об'єм дистильованої води.

Для визначення загальної кислотності рідких продуктів (соків, розсолів, заливки тощо) відміряють піпеткою 20 мл рідини у мірну колбу на 250 мл, доливають дистильованою водою до мітки, збовтують і відбирають 50 мл у колбу для титрування.

Загальну кислотність виражають у відсотках (у 100 г або 100 мл) в перерахунку на відповідну кислоту за формулою:

$$X = \frac{M \cdot K \cdot O_n \cdot 100}{M_n \cdot O_p}, \quad (4.14)$$

де, X – загальна кислотність, % (100 г або 100 мл);

M – об'єм 0,1 н. розчину лугу, витраченого на титрування, мл;

K – коефіцієнт перерахунку на відповідну кислоту:

яблучну (більшість плодів і овочів свіжих і перероблених) – 0,0067;

лимонну (цитрусові плоди і ягоди) – 0,0064;

щавлеву (щавель, ревінь, шпинат) – 0,0063;

молочну (солено-квашені продукти) – 0,0090;

оцтову (маринади) – 0,0060;

винну (виноград) – 0,0075.

O<sub>n</sub> – об'єм, до якого доведена проба, мл;

M<sub>n</sub> – маса проби (об'єм для рідких продуктів) досліджуваної речовини, г (мл);

O<sub>p</sub> – об'єм розчину, взятий для титрування, мл [23, 40].

*Потенціометричний метод визначення активної кислотності*  
Активна кислотність (рН) показує ступінь дисоціації кислот.

Активна кислотність має важливе технологічне значення. Вона характеризує ступінь вираження смаку, за нею визначають рівень температури при консервуванні кислих або слабокислих продуктів.

Метод заснований на вимірюванні різниці потенціалів між двома електродами, зануреними у досліджуваний розчин. Попередньо перевіряють рН-метр за буферними розчинами з відомими значеннями рН.

20 г приготовленої середньої проби переносять, змиваючи гарячою дистильованою водою через лійку в мірну колбу на 250 мл, доливають водою (температура 80 °С) і залишають на 30 хв, періодично збовтуючи. Потім охолоджують, доливають водою до мітки і добре перемішують. Рідину фільтрують через сухий складчастий фільтр або вату в суху склянку.

Активну кислотність рідких продуктів (соки, розсоли тощо) визначають безпосередньо в натуральних рідинах. У посудину рН-метра наливають досліджуваний розчин, занурюють у нього кінці електродів, вмикають прилад і фіксують показання за шкалою рН-метра.

Вимірювання повторюють 2-3 рази, кожного разу виймаючи електроди з розчину й при вимірюванні знову їх занурюючи.

Різниця між паралельними визначеннями не повинна перевищувати 0,1 одиниці рН. Остаточне значення рН приймається як середнє арифметичне тих значень [12].

#### Дослід 7. Визначення масової частки дубильних і барвних речовин

Масова частка дубильних і барвних речовин є важливим показником якості свіжих плодів та овочів, а також продуктів їх переробки. Ці речовини зумовлюють терпкий, в'язкий смак, інтенсивність забарвлення. При підвищеному вмісті дубильних речовин рослини більш стійкі до мікроорганізмів. Небажані зміни забарвлення при переробці плодів, овочів (потемніння нарізаних плодів, забарвлення сиропів і заливок в брудні фіолетові тони) пов'язані з ферментативним окисленням і реакціями з солями металів цієї групи речовин. Однак присутність дубильних речовин необхідна для освітлення соків і вин.

Для виявлення дубильних речовин (якісна реакція) використовують властивість їх давати з солями заліза чорно-синє

або чорно-зелене забарвлення.

Застосовують 3-5 % розчин хлорного заліза, до 5-10 мл якого в пробірку додають по краплях сік плодів. За появою та інтенсивністю забарвлення можна приблизно судити про наявність і кількість дубильних речовин.

Метод кількісного визначення дубильних і барвних речовин заснований на здатності їх до окислення в кислому середовищі перманганатом калію. Але цим реактивом окислюються і деякі інші речовини, тому спочатку окислюють всі речовини, які реагують з перманганатом калію, після чого дубильні й барвні речовини відділяють, користуючись їх властивістю адсорбуватися активованим деревним вугіллям, і знову проводять окислення. За різницею кількості перманганату калію, яке пішло на окислення в перший і другий раз, розраховують вміст дубильних і барвних речовин.

*Приготування первинної витяжки.* В хімічну склянку з подрібненої середньої проби беруть анатомічну пробу масою 25 г з точністю до 0,01 г і без втрат переносять у мірну колбу місткістю на 200 чи 250 мл. Рештки речовин на стінках склянки, лійки, палички змивають струменем води з промивалки. Вміст повинен займати 1/2-2/3 об'єму колби. В колбу занурюють термометр і ставлять її на водяну баню, вміст нагрівають до 80 °С і витримують у таких умовах 10-15 хв. Потім нагріту колбу знімають з бані, виймають термометр, обмиваючи його дистильованою водою. Колбу охолоджують до кімнатної температури (під водопровідним краном). Дистильованою водою доводять рівень вмісту в колбі до мітки, збовтують і залишають на 5 хв, щоб осіли нерозчинні частки, які сильно забивають пори фільтра (це уповільнює фільтрування). Фільтрують в суху колбу або склянку місткістю 200-300 мл.

*Окислення первинної витяжки.* Окислення всіх речовин, які до нього здатні (в тому числі дубильних і барвних), проводять титруванням розчином перманганату калію. Титрують в порцеляновій чашці або великій хімічній склянці місткістю до 2 л, в яку додають 20 мл первинної витяжки, 20 мл індигокарміну як індикатора, 10 мл розчину сірчаної кислоти (1:4) і 950 мл води (можна водопровідної). При постійному коловому помішуванні вмісту чашки або склянки скляною паличкою, додають з бюретки по краплях 0,1 н. розчин перманганату калію. Забарвлення від

синього переходить через зеленувате до жовтого. Титрування вважають закінченим, коли краплі перманганату калію, що додають у розчин, залишають не жовте, а червоне забарвлення, а загальний відтінок рідин залишається без змін.

*Приготування вторинної витяжки* адсорбуванням дубильних і барвних речовин. З первинної витяжки відбирають піпеткою 10 мл, переносять в мірну колбу місткістю 100 мл, додають біля 5 г активованого вугілля і ставлять на гарячу водяну баню на 10-15 хв. Після цього колбу знімають, охолоджують водопровідною водою, доводять до мітки дистильованою водою і фільтрують через складчастий фільтр в суху колбу.

*Окислення вторинної витяжки.* В порцелянову чашку беруть 50 мл фільтрату вторинної витяжки, 20 мл розчину індигокарміну, 10 мл сірчаної кислоти (1:4) і 920 мл водопровідної води. Титрують, як і перший раз, 0,1 н. розчином перманганату калію до появи жовтого забарвлення. При цьому титруванні перманганат витрачається на окислення речовин, крім дубильних і барвних (адсорбованих вугіллям).

*Розрахунки масової частки дубильних і барвних речовин.* Результати першого і другого титрування порівнянні, оскільки вони відносяться до 20 мл первинної витяжки (в другий раз взяті 40 мл первинної витяжки, розведені до 100 мл, а з них взято на титрування 50 мл, тобто половина). Розрахунок ведуть за формулою:

$$X = \frac{(M_1 - M_2) \cdot K \cdot 0,004157 \cdot O_1 \cdot 100}{H \cdot O_2}, \quad (4.15)$$

де, X – масова частка дубильних і барвних речовин, %;

$M_1$  – об'єм 0,1 н. розчину перманганату калію, що пішов на перше титрування, мл;

$M_2$  – об'єм 0,1 н. розчину перманганату, що пішов на друге титрування, мл;

K – поправка до титру 0,1 н. розчину перманганату;

$O_1$  – об'єм водної витяжки, мл;

H – маса проби, г;

$O_2$  – об'єм водної витяжки, взятої на титрування (20 мл);

0,004157 – коефіцієнт перерахунків мілілітрів 0,1 н. розчину перманганату калію на грами дубильних і барвних речовин (1 мл 0,1 н. розчину перманганату окислює 0,004157 г дубильних і барвних речовин) [23].

## Дослід 8. Визначення масової частки каротиноїдів

Серед каротиноїдних пігментів, які містяться в рослинах поряд з хлорофілом, найбільше біологічне значення для людини має  $\beta$ -каротин, який широко поширений в природі. З нього в організмі людини в присутності жиру синтезується вітамін А.

Метод ґрунтується на тому, що пігменти пластид утворюють з білками єдиний комплекс, який має гідрофільні й ліпофільні фази. Каротин як речовина, що розчиняється в жирах, знаходиться у ліпофільній фазі. При швидкому і обережному зневодненні тканини рослини комплекс білок-пігменти лишається незруйнованим, тому швидко зневоднені тканини при обробці їх бензином легко відділяють каротин.

*Обладнання:* аналітичні терези, колориметр, порцелянова ступка з товкачиком, кварцовий пісок, ніж, скляна лійка, конічна колба на 100 мл, корок; петролейний ефір, ацетон, сухий  $\text{CaCO}_3$ , безводний  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , перекристалізований  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### *Хід роботи*

Пробу рослинного матеріалу (наприклад, коренеплодів моркви) масою 1 г (точність до сотих часток грама) розтирають у порцеляновій ступці з додаванням кварцового піску до однорідної маси. Для нейтралізації кислот при розтиранні з кінчика ножа додають сухого  $\text{CaCO}_3$ , а для зневоднення наважки 1,5-2 г безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Підготовлену у такий спосіб пробу переносять сумішшю петролейного ефіру й ацетону в співвідношенні 99:1, узятій в кількості точно 50 мл, в конічну колбу на 100 мл. Операцію проводять швидко, щоб запобігти випаровуванню розчинників. Колбу закривають корком і залишають на 10-15 хв у темноті для екстракції пігментів.

Одержану забарвлену витяжку аналізують на колориметрі будь-якого типу, при цьому застосовують синій світлофільтр (при довжині хвилі 10,05 чи 20,05 м). Попередньо будують калібрувальну криву, для цього з перекристалізованого  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  готують 0,036 % розчин, 1 мл якого відповідає 0,00208 мг каротину. Для побудови калібрувальної кривої беруть 5, 10, 15...80 мл вихідного розчину й доводять до об'єму 100 мл в мірних колбах. Масову частку  $\beta$ -каротину вираховують за формулою:

$$X = \frac{a \cdot O_c \cdot 100}{n}, \quad (4.16)$$

де, X – масова частка β-каротину, мг/100 г;  
 а – масова частка β-каротину, визначена за калібрувальною кривою, мг;  
 O<sub>c</sub> – об'єм суміші, що екстрагується, 50 мл;  
 n – маса проби сирого рослинного матеріалу, г [40].

### Дослід 9. Визначення масової частки ефірної олії в пряних та лікарських рослинах

Ефірна олія нерозчинна у воді, летка і тому може бути відігнана з водяною парою, а потім відокремлена від відгону після відстоювання. Жирна ж олія, на відміну від ефірної, не відганяється водяною парою.

Для проведення аналізів збирають устаткування, яке складається з колбонагрівача, пароутворювача, запарника, холодильника й приймача для збирання відгону. Останній складається з градуйованої бюретки (в ній відстоюється ефірна олія), що вставлена в циліндрі з сифонним зливом, в якому збирається вода.

Пробу 100-1000 г (залежно від вмісту ефірної олії) пряних рослин або їх органів грубо подрібнюють, переносять в запарник і подають пару, яка захоплює ефірну олію; в холодильнику суміш конденсується і надходить в збірник. Ефірна олія, як речовина легка, збирається в бюретці, вода в циліндрі, з якого видаляється через сифон. Звичайно перегонку ведуть до накопичення приблизно 5 л відгону, а об'єм олії в бюретці не збільшується. Після відстоювання вимірюють об'єм відігнаної ефірної олії, масову частку її вираховують за формулою:

$$X = \frac{O \cdot \Gamma \cdot 100}{M}, \quad (4.17)$$

де, X – масова частка ефірної олії, %;  
 O – об'єм відігнаної ефірної олії, см<sup>3</sup>;  
 Γ – густина ефірної олії, г/см<sup>3</sup>;  
 M – маса проби, г [12].

## Дослід 10. Визначення стиглості плодів

Визначення ступеня стиглості плодів кісточкових культур за йод-крохмальною пробою ґрунтується на гідролізі крохмалю при досяганні.

*Обладнання:* чашка Петрі, ніж, йод, вода дистильована.

### *Хід роботи*

Оптимальну стиглість багатьох плодів кісточкових культур легко визначають за зміною забарвлення і розм'якшенням м'якоті. Але при сильному розм'якшенні м'якоті буває складно визначити оптимальну стиглість, наприклад, у яблук та айви. В окремих випадках стиглість плодів визначають за зовнішніми ознаками.

У недостиглих плодах міститься велика кількість крохмалю, у міру досягання кількість крохмалю зменшується. Під дією йоду тканини плода, що містять крохмаль, забарвлюються у темно-синій колір.

Для визначення ступеня стиглості плід розрізають навпіл у поздовжньому напрямі, а одну із половинок ще і поперек насінного гнізда, або розрізають два плода – один впоперек по центру, другий вздовж плодоніжки. Поверхня зрізів повинна бути гладенькою і рівною. Зрізи змочують або кладуть до бактеріальної чашки Петрі з розчином йоду на 5-6 сек. Після змочування через 3-5 хв визначають ступінь стиглості плодів за інтенсивністю посиніння за шкалою [23].

## 4. АНАЛІЗ КОРМІВ

Корми – це продукти рослинного і тваринного походження, мінеральні речовини і синтетичні препарати, які використовують для годівлі тварин. Тобто, це їстівні для сільськогосподарських тварин продукти, що містять поживні речовини. Вони містять поживні речовини і легкозасвоюваній формі, мають добрі смакові якості, стимулюють апетит а, головне, не здійснюють негативного впливу на продукцію тваринництва [23, 45].

### **4.1. Класифікація та структура кормів**

Відомо, що властивості кормів зумовлені їх хімічним станом та фізико-хімічними властивостями. Так, в 1 кг корму міститься, в

середньому (г): сухої речовини – від 963 (кормовий цукор) до 60 (турнепс), сирі золи - від 837 (кісткове борошно) до 5-7 (барда, свіжий жом, картопляна м'язга, молочна сироватка), сирого жиру – від 550-350 (печінка риби) до нуля (м'яса), сирого протеїну – від 850-600 (молоко, м'ясне і рибне борошно) до 6-8 (кормова целюлоза, молочна сироватка), сирі клітковини – від 700-650 (лушпиння, кормова целюлоза) до повної відсутності (молоко, м'ясо-кісткове борошно та рибне).

Щодо вмісту амінокислот, вуглеводів, жирів, мінеральних речовин та вітамінів корми неоднакові. На них впливає час заготівлі, час підготовки та переробки їх на підприємствах харчової і легкої промисловості. Відомо, що корми мають різні властивості а, отже, їх поділяють на відповідні категорії. Такий поділ використовують під час аналізу кормів на придатність їх згодовування різним тваринам, для організації кормової бази та для кодування кормів при використанні сучасних програм обчислення.

Класифікація кормів, залежно від їх походження та властивостей:

- корми рослинного походження;
- корми тваринного походження;
- харчові відходи;
- мінеральні корми;
- синтетичні препарати;
- комбікорми.

#### *Корми рослинного походження*

Рослинні корми поділяють на дві групи:

- об'ємисті;
- концентровані.

До *об'ємистих* належать корми, що містять не більше 0,65 к.од в 1 кг СР і в той же час із високим вмістом води або клітковини. Об'ємисті корми в свою чергу поділяються на вологі та грубі.

*Вологі* містять понад 40% води. Розрізняють:

- соковиті – корми, в яких вода знаходиться у вигляді власного соку (зелені корми, коренебульбоплоди, силос, сінаж).
- водянисті – є відходами цукрового, бродильного виробництва (жом, барда). У ці відходи вода потрапляє під час технологічної переробки сировини.

*Грубі* корми містять у сухій речовині понад 19% клітковини (сіно, солома, гілковий корм, плівки та луска від очищеного зерна, трав'яна мука та січка).

*Концентровані* корми містять понад 0,65 к.од. в 1 кг СР, та не більше ніж 19% клітковини та 40% води (зерно та продукти його переробки, висушені відходи цукрового та бродильного виробництв. Концентровані корми поділяють на дві підгрупи – вуглеводисті (ячмінь, овес, кукурудза, пшениця) і протеїнові (горох, соя, боби, люпин, вика) та відходи олійно-екстракційного виробництва – макуха, шроти).

#### *Корми тваринного походження*

До них відносять молоко і продукти його переробки, відходи м'ясо- та рибокомбінатів, поживні залишки птахофабрик тощо.

Вони характеризуються високою біологічною повноцінністю.

*Харчові відходи* - це рештки овочів, фруктів, відходи їдалень та харчових підприємств. Їх поживна цінність різна. Використовують переважно для відгодівлі свиней, попередньо очищаючи від сторонніх домішок та піддають термічній обробці. Для підвищення ефективності їх згодовування необхідно проводити зоохімічний аналіз.

#### *Мінеральний підкорм*

Балансування раціонів за вмістом мінеральних речовин досягають введенням відповідного мінерального підкорму, виробленого з мінеральних покладів (кухонна сіль, крейда, сапрпель, вапно, глина, фосфати, трикальційфосфат, спеціально виготовлені брикети, лизунці).

#### *Синтетичні препарати*

Це продукти хімічних і мікробіологічних підприємств (сечовина, амонійні солі, аміачна вода, кормові дріжджі, антибіотики, вітаміни, ферменти, гормони, амінокислоти, макро та мікроелементи, що є продуктами штучного синтезу).

### Міжнародна класифікація кормів

Міжнародна класифікація дещо відрізняється від класифікації, що використовувалась в Україні і передбачає поділ кормів на такі класи:

1. Сухі грубі об'ємисті корми: сіно злакових і бобових трав, солома, полова, трав'яне борошно.
2. Соковиті грубі об'ємисті корми (переважно зелені корми).

3. Силос і сінаж: кукурудзяний, трав'яний, злаково-бобовий та ін.

4. Енергетичні корми: зернові злакові культури та продукти їх переробки (кукурудза, ячмінь, пшениця та ін.), буряки, картопля, жом, меляс, барда зернових, жир гідролізований, сало або лярд (жир) свинячий.

5. Протеїнові корми: зернобобові культури та продукти їх переробки (соєві боби, горох, нут, чина, кормові боби, люпин, насіння і шрот соняшнику, насіння бавовнику, висівки, пивоварне зерно, барда кукурудзи та інших зернових, солодові ростки, глютенний шрот, молоко та сироватка, казеїн, м'ясокісткове борошно, кров, гідролізована мука з пір'я птиці, пташиний послід, дріжджі, аміак, моноамонійфосфат, діамонійфосфат, сечовина.

6. Вітамінні корми.

7. Мінеральні корми.

Отже, за міжнародною класифікацією грубі, зелені корми та силос можна назвати *об'ємистими*, оскільки вони містять більше ніж 18% сирової клітковини в сухій речовині корму.

Грубими кормами називають корми, в яких міститься багато сирової клітковини, яка подразнює діє на слизову оболонку шлунково-кишкового тракту.

Об'ємисті корми – корми, які займають багато місця в шлунково-кишковому тракті, завдяки тій самій клітковині. Тому тварини, які споживають ці корми, особливо якщо вони низької якості (багато клітковини, мало енергії), можуть мати заповнений шлунково-кишковий тракт і в той же час бути голодними, худими, низькопродуктивними, тому таке важливе значення надається саме заготівлі високоякісного грубого корму, який дозволяє не просто нагодувати тварину, але й отримати від неї продукцію.

При використанні таких кормів, навіть високоякісних, в якості єдиного корму навіть в раціонах трав'яних тварин, не слід розраховувати на дуже високі показники продуктивності [23, 41].

## **4.2. Показники якості рослинних кормів**

В кормах рослинного походження визначають перш за все показники якості, які характеризують їх доброякісність: зовнішній вигляд, колір, запах.

В кормах обмежується вміст піску, який визначають за вмістом золи, яка нерозчинна в соляній кислоті. Пісок викликає роздратування травних органів у тварин. В стандартах на корми встановлені норми поживності за наступними показниками: за масовою часткою сухої речовини, сирого протеїну, сирогої клітковини, вмісту обмінної енергії чи кормових одиниць.

Важливий показник якості – вміст сирого протеїну. Сирий протеїн представляє собою сумарний вміст азоту білкових і небілкових сполук в органічній речовині, помножене на коефіцієнт 6,25. В рослинних кормах обмежено вміст клітковини, так як вона погано засвоюється тваринами, особливо молодняком.

Загальну харчову цінність кормів виражають у кормових одиницях. За кормову одиницю прийнята поживність 1 кг вівса з натурою 450-480 г/л вологістю 13%. Енергетичним показником корма є обмінна енергія, яка міститься в одиниці корму і яка засвоюється організмом тварин. Обмінна енергія одного і того ж кормового засобу різна при використанні його різними тваринами.

Важливим показником якості сінажу і силосу, який свідчить про правильність протікання процесу консервування і доброякісності корму, є вміст масляної кислоти і рівень вмісту молочної кислоти в загальній кількості органічних кислот.

У всіх кормів визначають показники безпеки. Токсичність кормів не допускається. В зелених кормах і в сіні природних кормових угідь обмежено вміст шкідливих і отруйних рослин. Вміст нітратів, токсичних елементів і залишків пестицидів у всіх кормів не повинно перевищувати максимально допустимого рівня [17, 23].

#### *4.2.1. Зелені корми*

В річній структурі кормового балансу зелені корми займають 30-35% за поживністю. Особливо велика роль зелених кормів для жуйних тварин. В раціонах літнього періоду на долю зелених кормів приходиться до 80-85%, а в окремих випадках вони є єдиним кормовим засобом.

Особливість зелених кормів – високий вміст вологи (70-85%). Суха речовина зелених кормів багата протеїном, мінеральними сполуками, вітамінами. Вони містять 15-25% сирого протеїну, 4-5% сирого жиру, 15-18% клітковини, до 45% біологічно ефективних речовин і 8-11% сирогої золи. За вмістом енергії і протеїну суха

речовина зелених кормів близька до рослинних концентратів, але перевищує їх за біологічною цінністю протеїну і вмісту вітамінів.

Протягом вегетації рослин їх харчова цінність змінюється: знижується вміст протеїну, каротину і підвищується вміст клітковини, в наслідок чого знижується травність і енергетична цінність. Харчова цінність зелених кормів залежить також від ботанічного складу трав, умов і місця їх вирощування, агротехніки вирощування.

Для зелених кормів використовують вегетативну (надземну) масу багаторічних і однорічних бобових і злакових рослин, кукурудзи, соняшнику як чистих посівів, так і їх сумішей а також трав природних кормів угідь та інших культур.

Зелені корми повинні бути без сторонніх запахів і мати колір, характерний для рослин з яких вони виготовлені. За біологічними і фізико-хімічними показниками вони повинні відповідати певним вимогам.

В зелених кормах допускається наявність шкідливих і отруйних рослин не більше одного проценту.

Кількість обмінної енергії для великої рогатої худобі (ОЕ ВРХ), МДж/кг сухої речовини зеленого корму, розраховують за формулою:

$$\text{ОЕ ВРХ} = 15,0 - 0,18 \text{ СК},$$

де , 15,0; 0,18 – постійні коефіцієнти;

СК – масова доля сирій клітковини в сухій речовині, %.

Кількість обмінної енергії для великої рогатої худоби МДж/кг сухої речовини в листях коренеплодів, розраховують за формулою:

$$\text{ОЕ КРХ} = 11,2 - 0,056 \text{ СК}, \quad (4.18)$$

де, 11,2; 0,056 – постійні коефіцієнти.

Кількість кормових одиниць (корм.од.) розраховують за формулою:

$$\text{Корм.од.} = \text{ЕО КРХ} \cdot 0,0081, \quad (4.19)$$

де. 0,0081 – постійний коефіцієнт [15, 17, 23].

#### 4.2.2. Грубі корми природного і штучного сушіння

*Сіно.* Сіно - один з найважливіших видів зимового корму. В стійловий період тварини з сіном отримують 40-45% корм.од. і до 50% протеїну. Добре заготовлене сіно багато не тільки протеїном, але й вуглеводами, жирами, каротином, вітамінами В,Е,К, в ньому містяться всі необхідні мінеральні речовини і мікроелементи.

Високопоживне сіно отримують з багаторічних і однорічних бобових і злакових трав в чистому вигляді, їх сумішей, а також з травостою природних кормових угідь.

Сіно в залежності, від ботанічного складу і умов вирощування поділяють на чотири види:

- сіяне бобове (бобових рослин більше 60%);
- сіяне злакове (злакових більше 60%; бобових менше 20%);
- сіяне бобово-злакове (бобових від 20% до 60%)
- природних кормових угідь (злакове, бобове та ін.)

В сіні природних кормових угідь допускається не більше 50% щутки дернистої, білоуса торчащого, війника наземного, манника напливаючого і манника водяного.

Одним з вирішальних умов отримання сіна високої якості є своєчасне скошування трав з урахуванням їх біологічних особливостей.

Сіно кожного виду в залежності від масової долі в сухій речовині сирого протеїну і поживності поділяють на 3 класи.

Масова частка золи, нерозчинної в соляній кислоті, не повинна перевищувати 0,7%. В сіні з сіяних трав вміст шкідливих і отруйних рослин не допускається.

В сіні природних кормових угідь вміст шкідливих і отруйних рослин допускається для 1-го класу не більше 0,5%, 2-го і 3-го класів – не більше 1%.

До отруйних і шкідливих рослин відносять: авран аптечний, блекоту чорну, білокрильник болотний, болиголов плямистий, молочай гострий, жовтець, хвощ польовий, хвощ болотний, дурман звичайний, чистотіл великий, полинь таврійську, чистець та ін.

Сіно, в якому вміст шкідливих та отруйних рослин перевищує норму визначену стандартом, а також з ознаками псування (пліснявіння, затхлості, загнивання), відносять до некласного.

Сіно, яке призначене до поставок на централізовані фонди, повинно бути пресованим в тюки (рулони).

Кількість обмінної енергії (ОЕ), в МДж/кг сухої речовини, визначають за формулою:

$$OE=13,1 \cdot (1,0 - BK \cdot 1,05), \quad (4.20)$$

де, ВК–вміст сирової клітковини, кг/кг сухої речовини сіна,  
13,1; 1,0; 1,05–постійні коефіцієнти.

Кількість кормових одиниць визначають за тією ж формулою, що і для зелених кормів [15, 17, 41].

#### 4.2.3. Корми трав'яні штучно висушені

Штучно висушені трав'яні корми виготовляють з багаторічних і однорічних бобових, злакових трав, бобово-злакових травосумішей та інших рослин, багатих протеїном і вітамінами.

Вони можуть бути в розсипчастому (трав'яне борошно) чи пресованому (гранули, брикети) видах з додаванням антиокислювачів, чи без них. Вони призначаються для виробництва комбікормів, кормових сумішей чи для безпосереднього згодовування с/г тваринам і птиці.

Включення штучно висушеного корма до складу комбікормів чи раціонів економічно вигідно, тому що дозволяє раціонально витратити білкові норми високої вартості, знижує потребу в вітамінних препаратах і сприяє значному підвищенню продуктивності, всіх видів сільськогосподарських тварин і птиці.

Колір штучно висушених трав'яних кормів повинен бути темно-зеленого чи зеленого кольору. Не повинно бути затхлого, пліснявілого, гнилісного запахів і горілості. Масова доля сухої речовини повинна бути в трав'яному борошні 88-91% (вологість –12-9%), трав'яної різки брикетованої і гранульованої –85-90% (вологість 15-10%), брикетах і гранулах 86-91% (вологість 14-9%).

В залежності від масової долі сирового протеїну і сирової клітковини в сухій речовині штучно висушені трав'яні корми поділяють на три класи.

Штучно висушені трав'яні корми у вигляді борошна і гранул упаковують в паперові чи тканинні мішки. Мішки зашивають машинним способом чи вручну шпагатом, чи заклеюють клейкою стрічкою [23, 41].

#### 4.2.4. Сінаж

Сінаж – це різновид консервованого корму, який заготовляється з трав, пров'ялених до вологості 45-60%, і зберігається в анаеробних умовах. При такій вологості водоутримуюча сила в клітинах рослин досягає 55-60 атм. Тому для більшості бактерій вода є недоступною і вони не розвиваються. Гриби також не розвиваються, внаслідок цього підв'ялена маса зберігається в герметичних умовах. В 1 кг сухої речовини сінажу міститься 0,55-0,87 корм.од., сіна – 0,5 корм.од.

Сінаж залежно від ботанічного складу і вологості подрібнених до 3 см рослин поділяють на види: сінаж з бобових і бобово-злакових трав, пров'ялених до вологості 45-55%, сінаж з злакових і злаково-бобових трав, пров'ялених до вологості 40-55%.

Залежно від вмісту сухої речовини, сирого протеїну, сирої клітковини і масляної кислоти сінаж поділяють на 3 класи. Їх встановлюють через 30 діб після герметичного укриття маси, закладеної в траншею чи вежу, і не пізніше чим за 15 діб до початку згодовування готового сінажу тваринам.

Рекомендована поживність 1 кг сухої речовини бобового і бобово-злакового сінажу для 1, 2 і 3-го класів: обмінної енергії, МДж/кг – не менше відповідно 9,6; 9,2; 8,7; кормових одиниць – відповідно 0,76; 0,69 і 0,61 для злакового і злаково-бобового сінажу рекомендується відповідно: обмінної енергії – 9,3; 8,8; 8,4 МДж; кормових одиниць – 0,70; 0,63 і 0,57 [15, 17].

#### 4.2.5. Соковиті корми

*Силос зелених рослин.* Силосування – складний мікробіологічний і біохімічний процес консервування соковитої рослинної маси.

Сутність силосування в тому, що при деяких умовах в масі, яку силосують відбувається бурне молочнокисле бродіння. В результаті всі легкорозчинні цукри перетворюються в молочну кислоту. При підкисленні сировини до рН 3,7-4,2 розвиток бактерій припиняється, корм консервується і може зберігатися декілька років.

Силос залежно від ботанічного складу рослин поділяють на 2 види: силос з кукурудзи і силос з однорічних і багаторічних свіжоскошених і пров'ялених рослин. На силосування рослин сильно впливає стадія їх вегетації. В різних стадіях розвитку рослин вміст сухої речовини досягає 30-35%, але через високий вміст сирої клітковини силосувати їх неможна, тому що буде низька поживність корму [25, 41].

Силос повинен мати приємний фруктовий запах чи запах квашених овочів, яка не мається і без пліснявіння. Наявність плісеней не допускається. Зелений колір при силосуванні змінюється на оливковий, іноді на бурий.

На втрати поживних речовин і якість силосу впливає ступінь засміченості зеленої маси, яка залежить від погоди і способу збирання сировини.

Класи силосу з зелених рослин визначають в ті ж самі строки, що і класи сінажу.

Силос з зелених рослин бурого чи темно-коричневого кольору з сильним запахом меду чи свіжовипеченого хлібу, незалежно від інших показників відносять до некласного. Згодовування тваринам такого силосу допускається по заключенню ветеринарної служби [23, 32].

#### *4.2.6. Коренеплоди кормові*

Кормові коренеплоди кормових, напівцукрових і цукрових буряків, брюкви, моркви, які вирощені сільськогосподарськими підприємствами повинні відповідати стандарту. Свіжозібрані коренеплоди, призначені для годівлі сільськогосподарських тварин повинні бути добре сформовані і без втрати тургору.

Зріз бадилля від головки коренеплодів при заготівлі на зберігання, повинен бути не більше 5 см. В партії коренеплодів допускаються коренеплоди зі зрізом бадилля понад 5 см не більше 15%, пошкоджені коренеплоди – не більше 15% в тому числі пошкоджені (більше 1/3 частини коренеплоду – не більше 8%). Не допускається заготовляти для зберігання підморожені та підгнивші коренеплоди.

Допускаються сильні пошкодження свіжозібраних коренеплодів, якщо вони використовуються для годівлі тварин впродовж одного тижня після збирання.

Загальна засміченість коренеплодів не повинна перевищувати 10%, в тому числі й масова частка механічного сміттевого домішку (грунт, каміння) – не більше 3%. Для коренеплодів, які заготовляються на зберігання, масова частка вологих рослинних залишків повинна бути не більше 7%. Зберігають кормові коренеплоди у буртах, траншеях, а також в сховищах з регулюючим мікрокліматом при  $t=1-5^{\circ}\text{C}$  і оптимальній вологості повітря 80%.

Термін зберігання коренеплодів – не більше 7 місяців від дня закладання на зберігання [15, 17].

### **4.3. Корми тваринного походження**

До кормів тваринного походження відносять молоко та продукти його переробки, відходи м'ясо- та рибопереробних підприємств, поживні відходи птахофабрик. Ці корми характеризуються високим вмістом повноцінних білків та інших поживних речовин.

#### *4.3.1. Харчові відходи*

Харчові відходи – це рештки овочів, фруктів, картоплі, відходи харчової промисловості придатні для годівлі тварин. Їх поживність різна. Такі відходи використовують переважно для відгодівлі свиней. Перед згодовуванням їх слід очищати від сторонніх домішок – металу, скла тощо та проводити термічну обробку.

#### *4.3.2. Мінеральна підгодівля*

Раціони збалансовують за вмістом мінеральних речовин, вводячи до них відповідні мінеральні речовини, отримані з природних покладів. До них належать кухонна сіль, крейда, преципітат.

#### *4.3.3. Синтетичні препарати*

Синтетичні препарати – це продукти хімічних, мікробіологічних підприємств, призначені для використання у годівлі тварин [23].

### **4.4. Характеристика поживності кормів**

На живлення сільськогосподарських тварин, їх ріст та розвиток, продуктивність і стан здоров'я істотно впливають кількість та хімічний склад кормів, здатність сполук, які в них містяться, перетравлюватись і засвоюватись в організмі. Фізіологічна цінність корму тим вища, чим багатший і різноманітний у ньому склад хімічних речовин.

Визначальним показником цінності кормів є поживність. *Поживність* – це властивість кормів задовольняти природні потреби

тварин у поживних речовинах. До поживних речовин належать ті, які здатні до перетравлення та асиміляції після всмоктування у травному каналі.

Оцінюють поживність за вмістом перетравних речовин, кормових одиниць, обмінної енергії й поживність протеїнову або білкову, амінокислотну, жирову, вуглеводну, вітамінну, мінеральну.

Поживність кормів визначають хімічними та фізичними методами, а також у дослідах на тваринах. Оскільки низку сполук корму визначають в лабораторних умовах у сукупності із супутніми речовинами (домішками), їх називають «сирими»: сира зола, сирий протеїн, сирий жир, сира клітковина.

У кожному рослинному або тваринному кормі є дві основні групи сполук: неорганічні та органічні [15, 17].

*Неорганічні речовини.* До неорганічних речовин належать вода і мінеральні речовини, в яких вміст води визначають після висушування зразка корму при температурі 105°C, а мінеральні речовини – за золою після спалювання сухого залишку. Органічні речовини становлять різницю між масою сухої речовини і сирої золи.

Вода сприяє розчиненню та обміну в організмі поживних речовин, виділенню продуктів дисиміляції, регулюванню температури тіла. У кормах її міститься від 5 до 95%, з них у траві й силосі – 60-85, коренебульбоплодах – 80-92, молоці і молочних відходах – 87-94, сінажу – 45-55, сіні, соломі, зерні – 10-14, барді, жомі – 85-95%. У тілі дорослих тварин на воду припадає 46-72%, а при народженні 80-85%, при цьому частка її в тканинах організму вгодованих тварин значно менша, ніж у худих. Для будь-якого організму важливо підтримувати в тілі певний рівень води. На 1 кг сухої речовини спожитого корму коні потребують 2 кг води, вівці – 2-3, велика рогата худоба – 4-6, свині – 6-8, а молодняк усіх видів у молочний період – 6-9 кг. При згодовуванні сухих кормів кури випивають води близько 0,3 кг на добу.

Тварини одержують воду із трьох джерел – та, що входить до складу кормів, питну та метаболічну, яка утворюється у результаті реакцій в організмі. Від нестачі води тварини гинуть швидше, ніж від нестачі корму. Сира зола містить мінеральні речовини, що є в рослинах і тілі тварин у вигляді органо-мінеральних або мінеральних сполук і визначаються як оксиди та ангідриди (чиста зола), а також

домішки глини, піску і вуглекислоти, що утворилася з органічних речовин. Зола містить усі елементи, які вбирає рослина із ґрунту, за винятком нітрогену, що зникає під час горіння. Хімічний склад золи кормів залежить від виду і віку рослин, а також від ґрунтово-кліматичних і агрокліматичних умов. Молоді рослини містять більше золи, ніж старі. Молода трава містить золи 1-3%, зерно 1,5-5, сіно і солома 5-10%. Дуже багато золи в кістках – до 75%, а в інших частинах тіла – близько 7%. Мінеральні речовини золи залежно від їх вмісту в кормах поділяють на дві групи: макро- і мікроелементи (у міліграмах на 1 кг).

*Макроелементи* – це Кальцій, Магній, Калій, Натрій, Фосфор, Хлор, Сульфур.

*Мікроелементи.* Хоч у рослинах і в тілі тварин мікроелементів мало, вони відіграють незамінну роль. У годівлі сільськогосподарських тварин важливе значення мають такі мікроелементи, як Ферум, Купрум, Кобальт, Цинк, Манган, Йод, Молібден, Селен, Хром і Фтор [23].

*Органічні речовини.* Згідно зі схемою хімічного аналізу кормів до органічних речовин належать сирі протеїн і жир, клітковина, безазотисті екстрактивні та біологічно активні речовини, з яких останні в незначній кількості входять до всіх груп поживних речовин, але їх доцільно виділяти окремо, оскільки вони мають особливе значення.

*Сирий протеїн.* Усі азотисті речовини корму входять до складу сирого протеїну. У зв'язку з тим, що в білках міститься в середньому 15 % Нітрогену, прийнято визначати сирий протеїн у кормах множенням кількості нітрогену на коефіцієнт 6,25 (відповідно до даних лабораторних аналізів).

До складу сирого протеїну входять білки та азотисті сполуки небілкового походження під назвою «аміди», які здебільшого є продуктами неповного синтезу або розкладу білків.

*Сирий жир.* До цієї групи належать різні високомолекулярні сполуки, що не розчиняються у воді, але розчиняються в органічних розчинниках (ацетоні, бензині, ефірі, бензолі). Сирий жир містить нейтральні жири, які утворюються сполученням жирних кислот із гліцерином, а також вільні жирні кислоти, віск, пігменти (хлорофіл, каротиноїди, госсипол та їхні похідні), вітаміни А, Д, Б, К, смоли, фосфатиди, стерини, ефірні олії, статеві гормони. До складу жирів

різного походження входить понад 30 жирних кислот, із них тільки лінолева є незамінною. В організмі тварин є тканинний і резервний жир. Кількість тканинного жиру постійна. Резервний жир відкладається переважно під шкірою, в черевній порожнині, між м'язами та волокнами і використовується за недостатнього надходження енергетичних речовин із кормів.

*Сира клітковина.* В організмі тварин клітковини як структурного елементу тканин і органів немає. З неї побудовані клітинні оболонки стебла і листків рослин, що визначають їх міцність, вона є основною складовою грубого корму. До неї входять целюлоза, геміцелюлоза, пектинові та інкрустуючі речовини: лінгін, кутин, суберин. Сира клітковина нерозчинна у воді, розчиняється в аміачному розчині гідрооксиду купруму та у водних розчинах деяких органічних сполук. Щоб добути клітковину, треба пробу корму по черзі кип'ятити в розведеній сульфатній кислоті та у розчині луку, потім промити гарячою водою, спиртом та ефіром.

Клітковина не розщеплюється соками травлення і значення її в живленні тварин із однокамерним шлунком птиці невелике. У свиней клітковина перетравлюється під впливом мікроорганізмів лише у нижньому відділі кишечника. У жуйних поїдання кормів із високим вмістом клітковини та її травлення відіграють важливу роль. У них клітковина перетравлюється під дією бактерій та інфузорій рубця, утворюючи легкі жирні кислоти – основне джерело енергії. Крім того, під впливом мікроорганізмів зброджується крохмаль, пентози та інші полісахариди, засвоюються азотисті речовини корму, синтезуються вітаміни групи В. При гідролізі пектинових речовин утворюються прості вуглеводи та уронові кислоти, які знешкоджують деякі токсичні речовини. У жуйних мікроорганізми зброджують клітковину певною мірою у товстому відділі кишечника. У коней клітковина перетравлюється переважно у сліпій кишці. У годівлі сільськогосподарських тварин клітковина має велике значення як баластна речовина, подразник рецепторів травного каналу, що сприяє кращому виділенню травних соків та перистальтиці шлунка і кишечника. За вмісту в хімусі 0,8-1% клітковини у свиней нормалізується травлення. На засвоєння клітковини впливають інкрустуючі речовини, зокрема лігнін. Чим більше його, тим гірше перетравлюється корм. У разі видалення з

клітковини лігніну целюлоза, яка залишається, перетравлюється добре, як крохмаль. Найбільше клітковини міститься в соломі – 35-45%, полові – 30-35%, сіні – 22-30, сінажі та силосі – 6-20%. Небагато її у зерні злакових – 1-4% (у вівсі – 10-12%), ще менше в коренеплодах – 0,4-2%. У молодих рослин клітковини менше, ніж у зрілих. Із підвищенням її вмісту в кормі перетравність його знижується.

*Безазотисті екстрактивні речовини (БЕР).* До цієї групи поживних речовин належать цукри (моно-, ди-, трисахариди), крохмаль, інουλін, глікоген, целюлоза, частина пектинових речовин і геміцелюлоз, камеді (рослинний клей) та органічні кислоти, тобто всі органічні речовини, що екстрагують (розчиняються) у воді. Вміст безазотистих екстрактивних речовин визначають не прямими аналізами, а відніманням від проби корму сирого протеїну, жиру, клітковини, золи, води (в грамах або відсотках). Про кількість деяких безазотистих екстрактивних речовин дізнаються за допомогою прямих аналізів. Оскільки до групи БЕР входять переважно вуглеводи, крім клітковини, важливість цих речовин для організму визначається саме ними. Вони використовуються на утворення енергії та жиру, забезпечення жуйних легкорозчинними вуглеводами (цукрами), необхідними для нормалізації мікробіологічних процесів у рубці, на виконання організмом роботи і тканинного дихання. За участю вуглеводів утворюються рибонуклеїнова, аденозинтрифосфорна кислота, вітаміни, амінокислоти, гормони та ферменти. Із рослинних вуглеводів синтезуються тваринні вуглеводи глікоген і лактоза. З органічних кислот найбільш поширені в кормах молочна, оцтова, масляна, щавлева, янтарна, яблучна, винна, піровиноградна, лимонна, щавлевооцтова, кетоглютарова, аскорбінова. Вони використовуються як поживні речовини, входять до складу електролітів, впливають на обмін речовин. Корми мають різний вміст безазотистих екстрактивних речовин: зерно – 57-75%, зерно бобових – 26-53%, сіно – 30-46%, борошно трав'яне – 27-48%, солома – 28-42%, макуха – 22-35%, сінаж – 15-26%, силос – 10-13%, трава злаків – 5-19%, трава бобових – 7-14%, коренеплоди – 6-20%. Поживність кормів оцінюють за вмістом деяких вуглеводів, зокрема цукру і крохмалю. Багато цукрів у цукрових буряках (12-20% і кормових буряках та моркві (4-8%), а з відходів у мелясі – 60%). Найбільше

крохмалю в зерні злаків (32-70%), бобових (12-46%), а також у картоплі (до 23%). Солома, силос, свіжий жом бідні на цукор (до 0,7%) і крохмаль (0-2%).

*Біологічно активні речовини.* Якщо описані вище поживні речовини виконують роль пластичного та енергетичного матеріалу, то біологічно активні речовини (БАР), перебуваючи у кормах і в тілі тварин у дуже малій кількості, активізують або пригнічують обмінні процеси в організмі, істотно впливають на продуктивність і здоров'я тварин. За хімічною природою майже усі вони є білками, жирами або мінеральними речовинами. Але дія їх інша, ніж основних груп поживних речовин. У свою чергу біологічно активні речовини, враховуючи їхній вплив на організм, також об'єднують у групи: вітаміни, гормони, ферменти, антипоживні речовини, антибіотики [41].

#### **4.5. Співвідношення поживних речовин у раціоні**

Нестача або однобічний надлишок поживних речовин у раціоні, особливо протеїну чи вуглеводів, негативно впливає на перетравність кормів. Надмірна кількість у раціоні жуйних вуглеводистих речовин призводить до зниження перетравності корму. Цей процес відбувається нормально, коли на 8-10 частин перетравних безазотистих речовин (клітковина, безазотисті екстрактивні речовини, а також жир, помножений на 2,2) припадає не менш як одна частина перетравного протеїну (протеїнове відношення). Множення значення жиру на 2,25 пояснюють тим, що енергетична поживність його у 2,25 рази вища, ніж інших безазотистих речовин. За ширшого або вужчого протеїнового відношення перетравність кормів знижується. Якщо у раціоні, наприклад, однобічно зростає вміст вуглеводів (широке протеїнове відношення), то за таких умов бактерії зброджують переважно легко перетравні вуглеводи, а клітковина грубих кормів зброджується не повністю і використовується менше. Для уникнення такого явища тваринам слід згодовувати достатньо протеїну. На перетравність раціонів у жуйних впливає також *цукрово-протеїнове відношення*, тобто відношення кількості цукру до кількості перетравного протеїну (при визначенні кількості цукру включають усі

легкорозчинні цукри – моно-, ди- і трисахариди). Його обов'язково враховують за силосного типу годівлі.

Оптимальним вважають *цукрово-протеїнове відношення* у межах 0,8- 1,5, тобто, коли стільки цукру припадає на 1 г перетравного протеїну. Цукрово-протеїнове відношення менш як 0,6 і більш як 2 погіршує використання поживних речовин раціону і спричиняє порушення обміну речовин в організмі. При визначенні цукрово-протеїнового відношення треба також виходити з того, що до раціону слід вводити цукру вдвічі більше від наявної кількості легкокорозчинних фракцій протеїну (що розчиняються у воді і сольових розчинах). Крім того, відношення декстрину і крохмалю до протеїну має дорівнювати 1, а клітковини до протеїну – 1,5-2. На перетравність раціону впливають вміст вітамінів і мінеральних речовин, а також співвідношення між ними [12, 23].

#### **4.6. Оцінка поживності кормів**

Недостатньо визначати поживність корму лише за його хімічним складом і перетравністю. Здавна виникала потреба оцінювати корм чи раціон за показником, який би відображав сукупний його вплив на організм, утворення продукції, енергії. У світовій практиці для визначення загальної поживності корму і нормування годівлі тварин застосовували різні підходи. У 1819 р. було запропоновано сінні еквіваленти, наприкінці ХІХ ст. – суму перетравних поживних речовин, на початку ХХ ст. – крохмальні еквіваленти, а згодом – скандинавську (ячмінну) кормову одиницю, вітчизняну (вівсяну) кормову одиницю, енергетичну кормову одиницю.

*Сума перетравних поживних речовин (СППР)*. Під час оцінки і класифікації кормів у науці та практиці застосовують такий критерій поживності, як сума перетравних поживних речовин (СППР), який виражає загальний вміст перетравних поживних речовин (у вагових одиницях або відсотках). СППР розраховують за такою формулою:

$$\text{СППР} = \text{Перетравний сирий протеїн} + \text{Перетравні БЕР} + \text{Перетравна сира клітковина} + \text{Перетравний сирий жир} \times 2,25$$

Цей спосіб простий у використанні і відтворює, по суті, енергетичну цінність кормів, оскільки жир беруть не в одних вагових одиницях, а з енергетичним коефіцієнтом 2,25. За такого способу враховують втрати енергії корму лише в процесі травлення і не беруть до уваги втрати із сечею, газами, теплопродукцією та енергією в процесі обміну речовин. Через це поживність грубих кормів порівняно з концентрованими дещо завищена, оскільки грубі корми багаті на клітковину, на перетравлення якої втрачається значна кількість теплопродукції, що в дослідях, спрямованих на вивчення перетравності, не враховується.

*Кормова одиниця (вівсяна).* З 1922 року загальну поживність кормів і раціонів оцінюють у кормових одиницях. За одну кормову одиницю прийнято поживність корму, що відповідає поживності 1 кг вівса середньої якості, при згодовуванні якого понад норму підтримувального корму в тілі дорослого вола може відкластися 150г жиру або 1414 ккал (5920 кДж) енергії продукції (*1 ккал = 4,187кДж*). Така продуктивна чи енергетична дія однієї кормової одиниці є результатом використання в організмі всіх органічних речовин еталонного корму.

З 1 кг перетравних поживних речовин доросла худоба під час відгодівлі відкладає відповідну кількість жиру і білка в перерахунку на жир (г): з 1 кг перетравного білка – 235, з 1 кг перетравного крохмалю і клітковини – 248, з 1 кг перетравного жиру – 474-598.

У зв'язку з тим, що з деяких концентрованих кормів і коренебульбоплодів відкладається жиру в організмі тварин менше, ніж передбачено розрахунками, розроблено коефіцієнти повноцінності кормів:

*для кукурудзи – 100 г,*

*сої – 98 г,*

*ячменю, гороху, бобів і лляної макухи – 97 г,*

*жита, пшениці, вівса, соняшникової макухи – 95 г,*

*пшеничних висівок – 76 г,*

*картоплі – 100 г,*

*моркви – 87 г,*

*цукрових буряків – 76 г,*

*кормових буряків – 72 г,*

зеленого корму, сінажу і силосу із вмістом клітковини 14% – 131, 10% – 107, і 6% – 82 з [15, 41].

Загальну поживність корму визначають у кормових одиницях з урахуванням вмісту перетравних речовин, коефіцієнтів переведення їх у кормові одиниці, коефіцієнтів повноцінності кормів і даних понижувальної дії клітковини за відповідними формулами:

1) для концентрованих кормів і коренебульбоплодів –  
 $\text{корм. од.} = (\text{ПБ} \times 1,57 + \text{ПЖ} \times 3,51 (3,99) + \text{ПК} \times 1,65 + \text{ПБЕР}) \times \text{Кп};$

2) для грубих кормів, трави, сіна, силосу –  
 $\text{корм од.} = (\text{ПБ} \times 1,57 + \text{ПЖ} \times 3,16 + \text{ПК} \times 1,65 + \text{ПБЕР} \times 1,65) - \text{ПДК},$  де

*ПБ, ПЖ, ПК, ПБЕР* – перетравні білок, жир, клітковина і безазотисті екстрактивні речовини,

*Кп* – коефіцієнт повноцінності,

*ПДК* – понижувальна дія клітковини, в таких показниках: для кормів з вмістом сирової клітковини 16, 14, 12, 10, 8 і 6% – відповідно 0,97; 0,88; 0,80; 0,72; 0,63 і 0,57 – кормової одиниці з розрахунку на 1 кг сирової клітковини.

Для практичного користування видають кормові таблиці, де зазначено поживність різних кормів. Поживність, виражена в кормових одиницях, для деяких кормів у середньому така:

*зерна кукурудзи – 1,33,*

*пшениці – 1,28,*

*гороху – 1,18,*

*ячменю – 1,15,*

*макухи соняшникової – 1,08,*

*висівок пшеничних – 0,75,*

*конюшинового трав'яного борошна – 0,71,*

*різнотравного злаково-бобового сіна – 0,5,*

*сінажу із люцерни – 0,35,*

*картоплі – 0,3,*

*силосу кукурудзяного та соломи озимих культур – 0,2,*

*буряків кормових – 0,12.*

Окрім оцінки загальної поживності кормів, кормові одиниці використовують під час визначення норм годівлі та балансування раціонів для сільськогосподарських тварин, аналізу врожайності кормових культур, складання балансу кормів у господарствах [23].

### *Правила відбору середніх проб різних кормів.*

Під час дослідження кормів велике значення має правильний відбір середньої проби. Неправильно взята середня проба корму не відповідатиме якості всієї партії досліджуваного корму, а одержані лабораторні показники не відповідатимуть складу всього корму. В зв'язку з цим необхідно дотримуватись визначеної методики відбору середньої проби для кожного виду корму.

*Середньою* пробою називають невелику частину досліджуваного корму, відібрану таким чином, щоб вона за своїм складом відповідала середньому складу всього корму. В разі дуже великих партій корму правильно відібрати середню пробу, потрібну для дослідження, неможливо. Тому спершу відбирають початкову пробу, з якої в подальшому складають середню пробу. Чим більша партія корму, тим більша величина початкової проби, але вона не повинна бути меншою як 4-5 кг. Середню пробу сіна, соломи беруть під час їх заготівлі або під час згодовування тваринам. При заготівлі грубих кормів початкову пробу беруть під час закладання кормів на зберігання. Незалежно від того, складають корм у скирти або сараї, пробу відбирають у трьох місцях: на рівні 0,5-1 м від поверхні землі, на рівні середини висоти і на 0,5-1 м глибше верхнього шару. В кожному з цих рівнів відбирають невеликі проби корму не менш як в десяти місцях по всій поверхні складеного корму. Якщо початкову пробу беруть під час згодовування, під час розкриття сіноскладів або перевезення на тваринницькі ферми, то окремі невеликі проби корму відбирають у першому випадку так, як під час закладання на зберігання, а в другому – з кожної брички або машини після зняття верхнього шару, на різних глибинах і в різних місцях, по всій поверхні підвезеного корму. Початкову пробу пресованого сіна відбирають з не менш як 3% кіп, взятих у різних місцях.

Відібрані копи обережно розгортають, розпушують і відбирають проби сіна із середніх шарів. Величина відібраної в господарстві початкової проби грубих кормів повинна бути близько 750 г від кожної тонни даного корму. Не слід з силою витягувати окремі проби корму зі скерт, так як при цьому всі якісні частини рослин будуть відламуватись і осипатись. Відібраний грубий корм розстилають рівним шаром на брезенті і беруть невеликі кількості

його із різних місць, усього близько 0,5-1 кг, для відправлення на ботанічний аналіз.

Залишений корм подрібнюють на соломорізці до частинок розміром 3-4 см, ретельно перемішують і знову розкладають на брезенті у вигляді квадрата. Цей квадрат ділять рейкою по діагоналі на 4 трикутники. Корм, розташований на двох протилежних трикутниках, відкидають, а на залишених двох перемішують, знову розкладають у вигляді квадрата і знову ділять на чотири трикутники. Так роблять доти, доки від початкової кількості корму залишиться лабораторна проба масою 0,5-1 кг. Такий відбір середньої проби корму називають *квартуванням*. Цей метод використовують для відбору середньої проби різних видів розсипчастих кормів. Для відправлення на дослідження пробу корму зважують, кладуть у мішок із водонепроникного матеріалу або грубого паперу і підписують етикетку, на якій зазначають назву господарства або господаря, вид корму, дату відбору проб і масу проби. Пробу підписує лаборант, який її відправив [12, 23].

*Відбір проб силосу.* Проби для дослідження беруть до початку згодовування, але не раніше як через 1 місяць. Після його закладання, тобто після закінчення процесу силосування.

Початкову пробу силосу беруть із траншей і наземних куп окремими порціями із різних місць на глибині і на різних рівнях. Біля стін, на дні і на поверхні пробу відбирати заборонено. Відступають від стін, дна і поверхні на 30-50 см. Із ям пробу беруть по всій площі шару в різних місцях на відстані 0,5 м від поверхні і стін. Відібрану пробу силосу перемішують і з різних місць її відбирають 1 кг в банку з притертою пробкою. Якщо силос відправляють через деякий час на дослідження, його консервують хлороформом або сумішшю хлороформу з толуолом (на 1 кг 5 мл).

*Відбір проб коренебульбоплодів і качанів кукурудзи.* Початкову пробу коренебульбоплодів і качанів кукурудзи беруть із різних місць складу зберігання, на різній глибині, залежно від типу зберігання по п'ять коренів, що лежать підряд, бульбоплодів або качанів, усього не менше 100. Дотримуються відношення між великими, середніми і малими. Потім коренебульбоплоди миють, відбирають і розподіляють на великі, середні і малі, і кожену групу важать окремо. Для дослідження в лабораторію надсилають 2 кг, в зв'язку з цим із відібраної проби відбирають потрібну кількість, у

якій кожна група за величиною повинна відбиратись пропорційно її масі в початковій відібраній пробі. Перед відправленням середньої проби коренебульбоплодів на дослідження в лабораторію необхідно їх зважити і покласти в ящик або целофановий мішок. Для недопущення втрати вологи при пересилці їх пересипають у ящику вологим мохом або тирсою. Кожен корінь із проби, що надійшов в лабораторію, розрізають на чотири частини (вздовж кореня), потім від кожної четвертої частини беруть таку частину, щоб маса проби для дослідження була не більше 1 кг.

При відборі середньої проби картоплі бульбоплоди сортують за величиною і підготовляють, як коренеплоди. Якщо середню пробу беруть під час навантаження або розвантаження коренебульбоплодів, то відбирають їх із різних місць по 5, загалом не менше 100 клубнів або коренів. Потім сортують за величиною і роблять так, як описано вище [41].

*Відбір проб зернових кормів.* Початкову пробу зернових кормів беруть щупами із різних місць зерносховища. Якщо сховище велике, його ділять на окремі секції приблизно по 100 м<sup>2</sup>. У кожній секції зерно беруть у п'яти місцях, у кожному по три проби. Першу пробу беруть на глибині 10 см від поверхні зерна, другу – на рівні половини товщі шару зерна і третю – на рівні 15-20 см від підлоги. Проба від кожної секції повинна становити від 2 до 4,5 кг зерна залежно від маси зерна в секції. Якщо корм розміщений у мішках, то беруть проби зерна із 10% мішків. З брички або автомобіля слід взяти 10 проб з двох рівнів у п'яти місцях. Загальну пробу зерна ретельно перемішують і розсипають рівним шаром на спеціальній дошці розміром 60х60 см. Середню пробу для дослідження масою 0,4-0,5 кг відбирають методом квадратування, як і грубі корми.

*Відбір проб борошняних кормів.* Початкову пробу борошняних кормів, якщо їх зберігають у мішках, у разі однойменного корму(з одного виду зерна з однаковим подрібненням) беруть щупом у трьох місцях (зверху, знизу і бокової частини мішка) із кожного десятого мішка. За неоднорідного корму (суміш концентрованих кормів з різними розмірами подрібнення) – із кожного п'ятого мішка (якщо в партії не менше ста мішків). Потім так само, як і зерновий корм, пробу квадратують, доки на двох протилежних трикутниках квадрата не залишиться 0,5-0,6 кг корму.

*Відбір проб макухи.* Для дослідження макухи пробу відбирають із різних місць залежно від величини партії корму. Наприклад, від партії 100 т беруть 20 плиток. Із відібраних 20 плиток знову відбирають 5 плиток, подрібнюють на макуходробильці, добре перемішують і квартують доти, доки залишиться проба масою 600-800 г. Її зсипають у мішок і доправляють у лабораторію для дослідження. Початкову і середню пробу шроту беруть так само, як зерно або борошняні корми.

Для дослідження кормів тваринного походження беруть початкову пробу із кормів, висушених і подрібнених на борошно. Із мішків пробу беруть щупом, як і зернові корми. Рибне борошно – із кожних 10% мішків, кров'яне, м'ясне і м'ясо-кісткове – 13-20% мішків. Потім методом квадратування відбирають середню пробу масою близько 750 г. Для відбору проби трави чи іншого зеленого корму в різних місцях ділянки скошують кілька невеликих площ розміром 0,5-1 м<sup>2</sup>. Зелену масу для дослідження слід косити за нормальної вологості, коли немає роси, але не під час обідньої спеки. Скошену зелену масу складають у невеликий мішок, із якого відбирають невеликі пучки із різних місць і на різній глибині для складання середньої проби масою близько 2 кг. Відібрану пробу зважують, кладуть у целофановий мішок, а на етикетці пишуть, крім зазначених вище даних, масу взятої проби, оскільки під час транспортування зелена маса втрачає частину вологи.

Середню пробу водянистих кормів (барда, жом, мезга, меляса, пивна дробина, рідкі дріжджі) відбирають з різних місць після ретельного перемішування в банку з притертою пробкою, всього близько 2 кг [23, 40].

#### Питання для контролю та самоперевірки

1. Які показники якості визначають в рослинних кормах?
2. Які фактори впливають на поживну цінність зелених кормів?
3. На які види поділяють сіно в залежності від ботанічного складу?
4. Які вимоги до якості сіна?
5. Назвіть строки збирання трав, призначених для виготовлення трав'яних штучно висушених кормів, сінажу і силосу.
6. Як нормується якість сінажу, силосу, кормових коренеплодів?

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Хімічний аналіз корму надає інформацію про вміст в ньому поживних, мінеральних і біологічно-активних, а також шкідливих речовин та домішок, тому може слугувати основою для характеристики його поживних властивостей.

### Дослід 1. Визначення вологи і сухої речовини

Для визначення вологи в кормі висушують невелику кількість його середнього зразка при температурі 60-65 °С до сталої ваги (різниця між двома послідовними зважуваннями не повинна перевищувати 0,5 г) і витримують після сушіння протягом кількох годин на повітрі для приведення корму до повітряно-сухого стану. Кількість вологи обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a}{b} * 100, \quad (4.21)$$

де, X – вміст первинної вологи, %;

A– маса води, яка випарувалась, г;

b – маса досліджуваного корму, г.

#### *Хід роботи*

1. Висушити фарфорові чашки протягом 30 хв. при температурі 80 – 90<sup>0</sup>С, охолодити на повітрі і зважити з точністю до 0,01 г.

2. У дві чашки взяти по 200-300г досліджуваного корму, зважити і поставити в сушильну шафу при температурі 60-65<sup>0</sup> С.

3. Через 3-10год чашки з кормом вийняти з сушильної шафи, охолодити на повітрі протягом 30 хв. і зважити.

4. Сушіння, охолодження і зважування продовжувати доти, доки різниця між двома послідовними зважуваннями не перевищуватиме 0,5 г.

5. Залишити чашки з кормом на 4-6год. на повітрі для доведення корму до повітряно-сухого стану і знову зважити.

Масу випаруваної води визначають як різницю між масою чашки з кормом і масою корму у повітряно-сухомустані [12, 40].

## Дослід 2. Визначення гігроскопічної вологи

Для визначення гігроскопічної вологи невелику кількість середнього зразка повітряно-сухого корму висушують при температурі 100-105<sup>0</sup>С до сталої маси (різниця між масами двох послідовних зважувань не повинна перевищувати 0,001 г).

Обчислюють вміст гігроскопічної вологи за формулою:

$$X = \frac{a}{b} * 100, (4.22)$$

де, X – вміст гігроскопічної вологи, %;

a – маса випаруваної води, г;

b – маса повітряно-сухого корму, г.

### *Хід роботи*

1. Висушити бюкси в сушильній шафі протягом години при температурі 100-105<sup>0</sup>С (бюкси відкриті, кришки під бюксами).

2. Бюкси закрити кришками, вийняти із сушильної шафи в ексикатор, охолодити протягом 20-30хв. і зважити з точністю до 0,001 г.

3. Сушити і зважувати слід до сталої маси.

4. У бюкси взяти 1-2г досліджуваного корму і зважити.

5. Бюкси з досліджуваним кормом помістити в сушильну шафу при температурі 100-105<sup>0</sup>С (кришки відкриті).

6. Через 3-4 години бюкси вийняти, вмістити в ексикатор, закрити кришками, охолодити протягом 20-30 хвилин і зважити.

7. Повторне висушування і зважування слід проводити через кожну годину до одержання сталої маси. Якщо при наступному зважуванні маса більша за попередню, зважування припиняють.

Масу випаруваної води визначають за різницею між масою бюкса з кормом до висушування і найменшою масою його після висушування.

Загальну кількість вологи в кормі обчислюють за формулою:

$$X=(a +b) (100-a) /100, (4.23)$$

де, X – вміст загальної вологи,%;

a – первинна волога,%;

b – гігроскопічна волога, %.

Вміст абсолютно сухої речовини корму визначають як різницю між 100% і відсотком загальної вологи [12, 23].

### Дослід 3. Визначення вологи експрес-методом

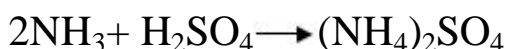
Наважку корму в бюксах висушують при температурі 130<sup>0</sup>С протягом 40 хв., після чого його зважують. За різницею між показниками маси до висушування та після визначають вологість за формулою:

$$X = \frac{m - m_1}{a} * 100, \quad (4.24)$$

де, X – вміст загальної вологи, %;  
m – маса корму до висушування, г;  
m<sub>1</sub> – маса корму після висушування, г;  
a – наважка корму, г [23].

### Дослід 4. Визначення вмісту сирого протеїну

Метод ґрунтується на окисленні органічних речовин корму концентрованою сірчаною кислотою при нагріванні. При цьому амінокислоти розкладаються до аміаку NH<sub>3</sub>, який реагує з надлишком кислоти утворюючи сірчаноокислий амоній. Реакція проходить за таким рівнянням:



Вміст протеїну визначають за кількістю азоту, який вивільниться при взаємодії сірчаноокислого амонію з концентрованим розчином лугу в спеціальному апараті. Зв'язують вивільнений аміак розчином борної кислоти в результаті чого утворюється сіль. Вміст приймальної колби титрують 0,1 н розчином соляної кислоти, яка з'єднується з іонами амонію. 1 мл 0,1 н розчину соляної кислоти зв'язує 0,0014 г азоту.



Вміст протеїну визначають за формулою:

$$X = 0,0014a \cdot 100 \cdot 6,25 / b, \quad (4.25)$$

де, X – вміст сирого протеїну, %;  
a – кількість зв'язаної 0,1 н соляної кислоти, мл;  
b – маса досліджуваного корму, г;

6,25 – коефіцієнт перерахунку азоту на протеїн.

### *Хід роботи*

1. Наважку корму (0,5-2г) вмістити в тонку довгу пробірку, вміст якої висипати в колбу К'ельдаля. Пробірку зважити спочатку з кормом, а потім порожню.

2. У колбу К'ельдаля долити 15-20мл концентрованої сірчаної кислоти і поставити на плитку для нагрівання на слабкому вогні. Щоб прискорити окиснення органічних речовин, в охолоджену рідину додають каталізатор (0,5-1г сірчаної кислоти міді і 3-5г сірчаної кислоти калію або 2-3мл пероксиду водню).

3. Вміст колби доводять до кипіння, закривають спеціальним повітряним холодильником або скляною воронкою і продовжують нагрівання. Відбувається мінералізація органічних речовин корму. В період спалювання вміст колби необхідно періодично перемішувати, щоб на її стінках не залишилося незгорілих частинок корму. При появі на шийці колби бурих крапель або темних частинок її слід охолодити, частинки змити в колбу водою і продовжувати спалювання. Рідина в колбі спочатку має бурий або майже чорний колір, але у міру мінералізації органічних речовин розчину в колбі починає виділятися сірчистий ангідрид ( $\text{SO}_2$ ) і вміст її світлішає. За кольором рідини визначають закінчення мінералізації органічних речовин. Розчин в колбі повинен бути прозорим, безбарвним або злегка жовтуватим.

4. Для перегонки азоту вміст колби К'ельдаля перенести у перегінну колбу, старанно сполоснути 2-3рази дистильованою водою (100-150 мл), доливши її до основного розчину.

5. Колбу з розчином ставлять на колбонагрівач перегінного апарату К'ельдаля, попередньо підібрав до колби пробку.

6. У приймальну колбу влити 20-30мл розчину борної кислоти ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), додати 6-8 крапель індикатора Таширо і, підставивши її під холодильник, занурити його кінець у розчин кислоти (для запобігання втрати аміаку).

7. У мірну склянку взяти 60-80 мл 33% розчину лугу (у 4 рази більше за кількість внесеної у колбу К'ельдаля сірчаної кислоти) і обережно по стінці вливати у перегінну колбу, яку швидко затикають пробкою, з'єднаною з холодильником, збовтують і вмикають нагрівання.

8. Перегонка аміаку триває 30-40хв. Закінчення її визначають за зміною кольору лакмусового папірця (червоний не синіє).

9. Ополоснути дистильованою водою кінець холодильника і вміст приймальної колби відтитрувати 0,1 н розчином соляної кислоти до переходу забарвлення в зеленкувате (індикатор Таширо) або солом'яно-жовте(метилоранж).

Обчислити об'єм зв'язаної 0,1 н сірчаної кислоти.

Вміст сирого протеїну в абсолютно сухій речовині сіна визначають за формулою:

$$X_1 = 100 \times X : (100 - B), \quad (4.26)$$

де,  $X_1$  – вміст сирого протеїну в абсолютно сухій речовині сіна, %;

$X$  – вміст сирого протеїну в сіні повітряно-сухого стану; %;

$B$  – загальний вміст вологи, % [12, 23].

#### Дослід 5. Визначення сирого жиру

Метод заснований на витяганні жиру органічними розчинниками: сірчанам або петролейним ефіром, бензином, бензолом, сірковуглецем, чотирьоххлористим вуглецем, трихлоретиленом і деякими іншими. Органічні розчинники витягують з корму не тільки нейтральні жири, але і воскоподібні речовини, фосфатиди, альдегіди, кетон, сірчисті з'єднання, органічні кислоти, смоли, фарбувальні речовини та ін.

Вміст сирого жиру корму обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m - m_1}{a} * 100, \quad (4.27)$$

де,  $X$  – вміст сирого жиру в досліджуваному кормі %;

$m$  – маса бюкси і пакетика з наважкою корму після висушування до екстрагування жиру;

$m_1$  – маса бюкси і пакетика з наважкою після екстрагування і висушування;

$b$  – наважка корму в повітряно-сухому стані;

100 – коефіцієнт для перерахунку у відсотки.

#### *Хід роботи*

1. Приготувавши пакетики з фільтрувального паперу, поміщають їх в бюкси і висушують в сушильній шафі при

температурі 100-105<sup>0</sup>С, охолоджують в ексікаторі і зважують. У пакетик насипають 1-2г корму, поміщають в бюкс і висушують в термостаті при температурі 100-105<sup>0</sup>С до сталої маси.

2. Висушені і зважені в бюксах пакетики з кормом (на пакетиках пишуть простим олівцем номер бюкса) поміщають в екстрактор апарату Сокслета, заливають ефіром і залишають на ніч. Наступного дня підливають в екстрактор стільки ефіру, щоб після його зливання з екстрактора в ньому залишався ще деякий надлишок (50-25мл) ефіру.

3. Колбу апарату Сокслета ставлять на водяну баню, нагрівають на повільному вогні. Нагріваючись в колбі, ефір випаровується і піднімається по широкій трубці екстрактора в холодильник. У холодильнику ефір конденсується і краплями стікає в екстрактор де знаходяться пакетики з досліджуваним кормом.

4. При рівномірній екстракції протягом 1 години відбувається 4-5 зливань ефіру. Корми, багаті жиром, екстракують 10-12 годин, а корма з низьким вмістом жиру – 5-6 годин.

5. Після закінчення екстракції пакетики виймають, розкладають на склі і висушують у витяжній шафі. Потім пакетики поміщають у відповідні бюкси, ставлять їх в термостат і висушують при 100-105<sup>0</sup>С до постійної ваги [12, 23].

#### Дослід 6. Визначення сирової клітковини

Метод ґрунтується на нерозчинності клітковини в слабких розчинах кислот і лугів, тобто на кількісному визначенні маси сухого залишку корму після кип'ятіння і промивання. Спочатку корм кип'ятять у розчині сірчаної кислоти, а потім – їдкою калі.

У слабкому розчині сірчаної кислоти розчиняються нерозчинні у воді вуглеводи (крохмаль, частина геміцелюлози), аміді, мінеральні речовини. Їдке калі гідролізує білки, більшість геміцелюлоз, омилює жири. В нерозчинній частині корму крім целюлози залишається більша частина лігніну, небагато геміцелюлоз, пектинових речовин тощо. За допомогою спирту вилучають розчинні в них речовини, залишки жиру, воску, фарбувальні речовини тощо.

Визначають кількість сирової клітковини за формулою:

$$X = \frac{a}{b} * 100, \quad (4.28)$$

де, X – кількість сирової клітковини, %;

- a – маса сирі клітковини, г;  
b – маса повітряно-сухого корму, г.

### *Хід роботи*

1. У сушильній шафі при 100-105<sup>0</sup>С висушити бюкс з паперовим фільтром до сталої маси.

2. Взяти в пробірку близько 1-2 г досліджуваного корму і зважити.

3. Корм висипати в склянку, зважити порожню пробірку. Визначити масу досліджуваного корму.

4. У склянку ретельно влити 200 мл підігрітого 4%-го розчину сірчаної кислоти, переставити її на плитку і кип'ятити 5хв.

5. Зняти склянку з плитки, дати відстоятись осаду і надосадну рідину відсмоктати вакуумним насосом через щільну тканину або спеціальну лійку з паперовим фільтром. Промити не менше 3 разів до нейтральної реакції, добавляючи після відсмоктування в склянку дистильовану воду.

6. Після промивання налити в склянку 100 мл 5%-горозчину їдкого калі, об'єм долити до 200 мл дистильованою водою (розчин має бути 2,5 %). Поставити для нагрівання і кип'ятити 5 хв. (кип'ятити обережно, оскільки можливі поштовхи рідини і сповзання склянок з плитки).

7. Нерозчинний залишок промити, як і після кип'ятіння з кислотою, і перенести на попередньо зважений паперовий фільтр. Клітковину на фільтрі промити 15 мл спирту або ефіру.

8. Паперовий фільтр з промитою клітковиною вмістити в той самий бюкс і висушити до сталої маси.

9. Визначити масу сирі клітковини як різницю між масою бюкса з фільтром і клітковиною та масою бюкса з фільтром.

Вміст сирі клітковини в абсолютно сухій речовині сіна розраховують так само, як і вміст сирого протеїну.

За даними хімічного аналізу визначають енергетичну поживність сіна. Кількість обмінної енергії обчислюють за формулою:

$$OE = 13,1 (CP - 1,05K), \quad (4.29)$$

де, CP – кількість сухої речовини, кг;

K – маса сирі клітковини, кг;

13,1 і 1,05 – сталі коефіцієнти.

Наприклад, злакове сіно вологістю 16 % містить 280 г сирої клітковини, то в 1 кг його міститься  $(1 - 0,16) = 0,84$  кг сухої речовини; в 1 кг сухої речовини  $(0,28 : 0,84) = 0,3$  кг клітковини.

За формулою визначаємо:

$$OE = 13,1 (1 - 1,05 \times 0,3) = 8,5 \text{ МДж.}$$

Кількість кормових одиниць (КО) обчислюють за формулою

$$KO = 0,0081OE, \quad (4.30)$$

де, OE – кількість обмінної енергії в 1кг сухої речовини, МДж;  
0,0081 – сталий коефіцієнт.

У нашому прикладі поживність 1 кг сухої речовини сіна становить  $(8,52 \times 0,0081) = 0,59$  корм. од.

Отже, як за кількістю обмінної енергії в 1 кг сухої речовини, так і за поживністю її в кормових одиницях оцінюване злакове сіно належить до другого класу [41].

#### Дослід 7. Визначення кислотності силосу

Визначення кислотності силосу проводять за трьома показниками: величиною рН, загальною кислотністю та вмістом небажаних кислот.

Один з важливих показників якості – *рН силосу*, за його величиною судять про ступінь консервації. Процес силосування вважається закінченим і силос одержує високу оцінку, якщо його рН – 3,9-4,2. При рН вище 4,2 у силосі можна спостерігати активне гниття білка та інші мікробіологічні процеси, в результаті яких утворюються небажані продукти. Найбільш точну концентрацію водневих іонів визначають за допомогою рН-метра.

Залежно від якості силосу розробляють рекомендації по його використанню.

Силос з високою кислотністю перед згодовуванням рекомендується розкисляти. Для цього використовують 20-25% аміачну воду (8-10 л/т), крейду або бікарбонат натрію.

Силос з гички цукрових буряків відрізняється високим вмістом щавлевої кислоти, що негативно впливає на травневу систему тварин і тому його доцільно згодовувати у складі кормосумішок, які містять

підвищену кількість грубих кормів. Для нейтралізації щавлевої кислоти та надлишкової кислотності в силосі рекомендується добавляти крейду в розрахунку 1-3кг/т.

Визначення загальної кількості і вмісту окремих вільних кислот у силосі. Загальну кількість вільних кислот у силосі визначають титруванням витяжки із 100 г силосу 0,1 н розчином NaOH, а окремих вільних кислот (оцтової та масляної) – титруванням дистиляту, добутого кип'ятінням витяжки (з парою в дистилят переходять леткі жирні кислоти). Молочна кислота в дистилят не переходить.

### *Хід роботи*

1. Наважку силосу 100 г подрібнити, вмістити в мірну конічну колбу або склянку і залити кип'яченою охолодженою дистильованою водою до риски 1л, додати 0,5 мл хлороформу або толуолу і залишити на 12-24год.

2. Після відстоювання витяжку профільтрувати.

3. Для визначення загальної кількості вільних кислот у конічні колби на 250-300 мл відібрати 50 мл витяжки і титрувати 0,1 н розчином їдкого натру за фенолфталеїном до появи рожевого кольору, який не зникає протягом 1 хв. (Д0). Кислотність доброякісного силосу становить біля 260.

4. Для визначення вільних летких кислот взяти 200 мл витяжки УК онічну колбу і перегнати 100 мл дистиляту в мірну колбу на 100мл (Д1).

5. У колбу з витяжкою долити 100 мл дистильованої води і зновуперегнати 100 мл дистиляту (Д2). Так робити втретє, поки не утвориться 100 мл дистиляту (Д3).

6. Отримані кожні 100 мл дистиляту відтитрувати 0,1 н розчином NaOH.

7. Кількість лугу, витраченого на нейтралізацію вільних кислот, які перейшли в дистилят, визначають за формулами:

- оцтової кислоти

$$O = 3,9620(D_2 + D_3) - 1,3724D_1, \text{ мл};$$

- масляної кислоти

$$M = 2,0641D_1 - 1,9920(D_2 + D_3), \text{ мл,де}$$

$D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  – кількість 0,1 н NaOH, витрачена на титрування відповідних дистилатів, мл.

8. Вміст вільних кислот визначити за формулами, %:

- оцтової – 0,03O;

- масляної – 0,44M;

- молочної – 0,045(4D<sub>0</sub>–O–M).

*Примітка:* Якщо при визначенні M отримали від'ємне число, то масляної кислоти в силосі немає і M з від'ємним знаком при визначенні молочної кислоти приймають за 0.

*Якісні проби на виявлення процесів гниття силосу*

У процесі гниття силосу відбувається розкладення білків з утворенням таких продуктів, як вільний аміак, аміачні сполуки та сірководень. У силосі, особливо виготовленому з бобових культур, завжди виявляють сліди аміаку, але він не є показником якості силосу. Аміачні сполуки будуть у силосі і тоді, коли до маси вноситимуть карбамід, аміачну воду чи інші речовини для збагачення корму азотом. У такому випадку визначення хімічних показників процесу гниття не доцільне [23, 41].

#### Дослід 8. Проба на гниття з реактивом Ебера

##### *Хід роботи*

Підготувати широку пробірку і підібрати до неї корок, через який у середину пропустити дріт із загнутим кінцем у вигляді гачка. У пробірку налити 1-2мл реактиву Ебера, на гачок надіти шматок силосу, опустити його у пробірку так, щоб він був на 2 см вище поверхні реактиву і закрити корком. При наявності вільного аміаку біля шматка силосу буде помітний білуватий туман із хлориду амонію. Реакцію краще спостерігати у проходячому світлі.

#### Дослід 9. Реакція на аміачні сполуки з реактивом Неслера (якісна проба)

##### *Хід роботи*

25 г подрібненого силосу залити 250 мл теплої води, настояти протягом 4-5 год., профільтрувати. До 10 мл фільтрату, додати 10 крапель реактиву Неслера. Поява яскраво-жовтого або оранжевого

кольору вказує на присутність аміаку і аміачних сполук, а випадання цегляно-червоного осаду – на значний їх вміст.

Виявлення забруднення силосу стічними водами та гноївкою

При попаданні у силосні ями стічних вод та гноївки у силосі, крім аміачних сполук виявляють сірководень, хлориди та сульфати [12].

#### Дослід 10. Реакція на сірководень з реактивним (індикаторним) папірцем

##### *Хід роботи*

У невелику колбу внести 15-20г силосу і закріпити корком разом з реактивним папірцем, нижній кінець якого не повинен торкатися силосу. Реактивний папірець попередньо змочують розчином оцтовокислого свинцю. Реакцію оцінюють через 15 хв. При наявності у силосі сірководню колір папірця змінюється на бурий чи темно-коричневий, при незначній кількості темніють тільки краї папірця. Поява металевого відтінку вказує на значну кількість сірководню, а отже погану якість силосу [12, 23].

#### Дослід 11. Реакція на хлориди з азотнокислим сріблом

Якщо при закладанні силосу в масу вводили кухонну сіль, проведення такої реакції недоцільне. До 10 мл фільтрату (приготовленого для визначення аміачних сполук) додати кілька крапель азотної кислоти та 10 крапель 5%-го розчину азотнокислого срібла. Поява густого білого осаду свідчить про наявність хлоридів[23].

#### Дослід 12. Реакція на сульфати з барію хлоридом

##### *Хід роботи*

До 10 мл фільтрату додати кілька крапель розведеної HCl (1:3) та 10 крапель 10 % розчину. Поява білої каламуті вказує на наявність солей сірчаної кислоти.

*Хімічні показники якості сировини і технології заготівлі силосу*

При надмірному внесенні азотовмісних мінеральних добрив, значна їх кількість потрапляє у рослини у вигляді нітратів, які при

порушенні технології силосування внаслідок біологічних процесів переходять у нітрити. Як нітрати так і нітрити можна виявити якісними пробами [23].

### Дослід 13. Якісна проба на нітрати

Реактиви: 500 мг дифеніламіну розчинити у 20 мл води і довести до об'єму 100 мл концентрованою сірчаною кислотою. Суміш охолодити і зібрати у посуд із темного скла.

#### *Хід роботи*

Наважку подрібненого корму залити такою ж кількістю дистильованої води, настояти протягом 15-20 хв., профільтрувати. До фільтрату долити невелику кількість сірчаноокислого розчину дифеніламіну і спостерігати за зміною кольору. Через 10-15хв. у фільтрат занурити смужку фільтрувального паперу. Темно-синій колір вказує на значний вміст нітратів, світло-синій на незначну їх кількість [12, 23].

### Дослід 14. Якісна реакція на нітрити із сульфаніловою кислотою та альфамафтиламіном

Готують два реактиви які зберігаються у посуді з темного скла. Реактив А – 500 мг сульфанілової кислоти розчиняють у 150 мл 20% льодяної оцтової кислоти; реактив Б – 200 мг гідрохлориду альфамафтиламіну розчиняють у 150 мл 20% льодяної оцтової кислоти.

#### *Хід роботи*

Наважку подрібненого корму залити такою ж кількістю дистильованої води, настояти протягом 15-20хв., профільтрувати. До 2 мл фільтрату додати спочатку 2 мл реактиву А, а потім 2 мл реактиву Б, перемішати. При позитивній реакції суміш набуде рожевого або яскраво-рожевого забарвлення. Якщо інтенсивне забарвлення спостерігається уже через кілька секунд після додавання реактивів, то це свідчить про значну їх кількість. У цьому випадку слід провести їх кількісне визначення [12, 23].

## Дослід 15. Реакція на синильну кислоту в силосі

Синильна кислота (HCN) в організмі тварин блокує дихальний фермент, в результаті чого знижується здатність тканин засвоювати кисень крові.

Синильну кислоту можуть утворювати такі культури як сорго, суданка, конюшина, вика, люцерна. Кількість синильної кислоти залежить від фази вегетації рослин та погодних умов. Отруєння тварин профілактують, пров'ялюючи зелену масу впродовж 2-3 год.

### *Хід роботи*

Наважку корму 15-20гр. подрібнити, розтерти у фарфоровій ступці, змішати з 30-50мл води, настояти 3-4год. і профільтрувати. Для реакції на годинниковому склі змішують краплю настою силосу з краплею розчину двосірчистого амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  і обережно нагрівати, доки по краях рідини не утвориться смужка сірки. Потім внести на скло 1-2 краплі розведеної соляної кислоти (1:5) і після охолодження додати 1-2 краплі розчину хлориду заліза 1:10. При наявності ціанідів з'явиться криваво-червоне забарвлення, яке не зникає після внесення соляної кислоти. Реакція дуже чутлива і специфічна. Мінімальна кількість ціанідів, яку за нею виявляють – 0,03мг/л. Смертельна доза для всіх тварин становить 1-2 мг на 1 кг маси тіла[12, 41].

## Дослід 16. Біологічний аналіз якості силосу

При забрудненні силосу землею або трупами гризунів можливе забруднення його бактеріями *Bacillus Butulinus*.

Техніка виділення цього мікроба складна і в даному випадку недоцільна. Тому обмежуються виявленням його токсину.

### *Хід роботи*

Для дослідження стерильним пінцетом відбирають проби з декількох місць ями, особливо з тих де вигляд, запах і консистенція змінені. Пробу 1-2 кг помістити в стерильну банку і залити дворазовою кількістю стерильної води або фізіологічним розчином. Наступна робота здійснюється в боксі. У ступці з силосу готують емульсію, накривають її стерильною марлею і лишають на 2 години для екстрагування. Екстракт кілька разів фільтрують.

Одну половину екстракту підігріти до температури 80<sup>0</sup>С для інактивації токсину, а другу використовують без термічної обробки. Двом морським свинкам ввести у ротову порожнину 1,5-2,5мл інактивованого екстракту, а ще двом – екстракт без термічної обробки. При наявності в силосі токсину свинки гинуть протягом перших двох днів, а іноді через 10-12днів [23, 41].

#### Дослід 17. Виробнича оцінка силосованого корму (за Міхінім).

У виробничих умовах силос оцінюють за органолептичними показниками та кислотністю рН.

#### *Хід роботи*

Із проби силосу взяти наважку 100-150 г помістити у банку, залити таким самим об'ємом води, екстрагувати 20-30 хв. при періодичному помішуванні, а потім профільтрувати.

У фарфорову чашку налити 2 мл фільтрату і додати 2-3краплі індикатору (суміш бромтимолблау та метилроту). Колір суміші порівняти з кольором паперової шкали.

Результати органолептичної оцінки та рівня рН виражають у балах. Для цього використовують дані таблиць 4.5-4.7.

*Таблиця 4.5*

Шкала оцінки силосу за кислотністю

Колір індикатора	Кислотність (рН)	Бал
Червоний	4,2 і нижче	5
Червоно-оранжевий	4,2 - 4,6	4
Оранжевий	4,6 - 5,1	3
Жовтий	5,1 - 6,1	2
Жовто-зелений	6,1 - 6,4	1
Зелений	6,4 - 7,2	0
Зелено-синій	7,2-7,6	0

*Таблиця 4.6*

Шкала оцінки силосу за запахом

Запах	Бал
Ароматно-фруктовий,слабко-кислий,хлібний	4
Слабоароматний, оцтовокислий, огірковий	3
Різко оцтовий, масляної кислоти	2-1
Затхлий, гнильний, сильний запах масляної кислоти	0

## Оцінка силосу за кольором

Колір	Бал
Зелений	3
Коричневий або жовто-зелений	2
Бурий, чорний	1-0

За сумою балів дають загальну оцінку силосу: 11-12 балів – дуже добрий, 9-10 – добрий, 7-8 – посередній, 4-6 – поганий та 3 і нижче – непридатний для згодовування[12, 23].

## Дослід 18. Визначення вмісту каротину

Метод ґрунтується на здатності каротину розчинятися в органічних розчинниках – бензині, ефірі тощо. Для відокремлення від супутніх пігментів (хлорофілу, ксантофілу) використовують оксиди металів (кальцію, магнію, алюмінію), які адсорбують супутні пігменти і пропускають каротин.

Обладнання, реактиви, посуд. Трубка Аллена, терези, вата гігроскопічна, ступка фарфорова з товкачиком, ножиці, бензин авіаційний (бензол), оксид алюмінію, сульфат натрію безводний, чистий пісок або подрібнене скло, колба конічна (Бунзена), мірний циліндр, пробірки.

*Хід роботи*

1. Наважку корму 2-3г подрібнити, вмістити в ступку і старанно розтерти з піском або подрібненим склом. Вологий корм зневоднити додаванням безводного сульфату натрію. При розтиранні корму додати невелику кількість адсорбенту.

2. Приготувати колонку: в трубку Аллена покласти трохи вати, насипати адсорбенту шаром 1,5-2см і вкрити його ватою.

3. Перенести в колонку підготовлену пробу, додавши туди розчинник, і промити ним до знебарвлення стікаючих крапель.

4. Виміряти об'єм екстракту каротину і порівняти колір зі стандартною шкалою (в аналогічній пробірці) або проколориметрувати на ФЕК.

Вміст каротину визначають за формулою:

$$X = 1000 \cdot a \cdot y / b, \quad (4.31)$$

де, X – вміст каротину в 1 кг корму, мг;  
 а – вміст каротину в 1 мл екстракту, мг;  
 у – об'єм екстракту каротину, мл;  
 b – маса досліджуваного корму, г.

Таблиця 4.8.

Шкала для визначення каротину в кормі

№ пробірки	Основний розчин*, мл	Вода, мл	Відповідає вмісту каротину в 1 мл, мг	№ пробірки	Основний розчин*, мл	Вода, мл	Відповідає вмісту каротину в 1 мл, мг
1	10	-	0,004160	13	4	6	0,001664
2	9,5	0,5	0,003952	14	3,5	6,5	0,001456
3	9	1	0,003744	15	3	7	0,001248
4	8,5	1,5	0,003536	16	2,5	7,5	0,001040
5	8	2	0,003328	17	2	8	0,000832
6	7,5	2,5	0,003120	18	1,5	8,5	0,000624
7	7	3	0,002912	19	1	9	0,000416
8	6,5	3,5	0,002704	20	0,5	9,5	0,000208
9	6	4	0,002496	21	0,4	9,6	0,000166
10	5,5	4,5	0,002288	22	0,3	9,7	0,0001248
11	5	5	0,002080	23	0,2	9,8	0,0000832
12	4,5	5,5	0,001872	24	0,1	9,9	0,0000416

\*Основний розчин: 720 мг дихромату калію в 1 л дистильованої води; 1 мл основного розчину відповідає 0,00416 мг каротину.

При порівнянні інтенсивності забарвлення на ФЕК готують кілька розчинників для побудови калібрувального графіка. У мірні колби на 50 мл вносять 5, 10, 15, 20, 25 мл основного розчину дихромату калію, об'єм доводять до риски дистильованою водою і визначають оптичну густина порівняно з густиною води [12, 23].

# РОЗДІЛ V. АНАЛІЗ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБРІВ

## 1. АНАЛІЗ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

### 1.1. Якісні показники добрив

До добрив відносять органічні або мінеральні речовини, які використовують для поліпшення умов мінерального живлення рослин. Одночасно із збагаченням ґрунту на поживні речовини добрива забезпечують повніше використання елементів живлення самого ґрунту, що зумовлюється позитивним впливом добрив на розвиток кореневої системи вирощуваних рослин і поліпшення його фізико-хімічних властивостей. Добрива також посилюють стійкість рослин проти несприятливих погодних умов, пошкодження шкідниками та ураження хворобами.

Якість добрив включає не тільки їх хімічний склад (вміст азоту, фосфору, калію, домішок), кислотність, вологість, але і фізичні властивості: тонину помелу, розсипчастість, гранулометричний склад, відсоткове співвідношення різних фракцій, міцність гранул і т.д.

Введення в стандарти і технічні умови таких нових показників, як вміст вологи, міцність гранул, температура продукту перед завантаженням, підвищення вимог до гранулометричного складу, позитивно позначається на поліпшенні якості добрив.

За хімічним складом добрива поділяються на однокомпонентні і комплексні, до складу яких можуть входити макро- і мікроелементи [8].

За агрегатним складом мінеральні добрива поділяють на дві класифікаційні групи: тверді (порошковидні і гранульовані) і рідкі (зріджені гази, розчини і суспензії).

Показники якості мінеральних добрив поділяють на загальні, тобто обов'язкові для всіх форм добрив: масова частка поживних речовин, гарантійний термін зберігання, а для твердих добрив і розсипчастість [18, 23].

У бактеріальних добривах стандартами встановлюється кількість бактерій що вносяться є ґрунт. Стандарти на комплексні

добрива передбачають вміст у них не одного, а двох або декількох поживних елементів. Комплексні добрива мають меншу кількість баласту, який збільшує непродуктивні витрати на перевезення і зберігання.

Стандарти на вапнякові і гіпсовмісні матеріали встановлюють вміст діючих речовин (% , не менше), вологість (% , не більше), фізичний стан і упаковку, розфасування і транспортування їх. За вмістом діючої речовини деякі матеріали поділяють на класи.

Стандартами передбачено фізичний стан добрив: безбарвна рідина, гранули, великі лусочки, прозорі кристали, дрібний кристалічний порошок та ін.

Стандартизацію добрив за фізичним станом спрямовано на поліпшення структури гранулометричного складу. Гранульовані добрива на відміну від порошковидних складаються з гранул, тобто кульок або грудочок діаметром 1-4 мм. Вони менше злежуються, майже не утворюють пилу, краще і рівномірно розсіюються, ніж порошковидні; набагато менше зносяться вітром. При роботі з гранульованими добривами покращується гігієна праці і підвищується його продуктивність. Тому стандартами передбачено відсотковий вміст з величини гранул, а для порошковидних – залишок на ситі певного розміру часток.

Щоб запобігти злежуванню добрив при зберіганні, стандартами затверджено нормативний нормований показник вологості. Стандарти встановлюють гарантійний термін незлежуваності і збереження діючої речовини на певний період часу при зберіганні в типових складах.

Зіставлення якісних показників добрив, що випускаються в Україні і за кордоном, свідчить про те, що вітчизняна продукція, як правило, не поступається аналогічній зарубіжній, а такі добрива, як амофос і гранульований суперфосфат, навіть перевершують її за якісними показниками [12].

## **1.2. Класифікація добрив**

### *1.2.1. Азотні добрива*

Азотні добрива виробляють у *твердому й рідкому* стані. Тверді добрива мають кристалічну будову, більшість з них гранульовані.

Азотні добрива добре розчинні у воді. Залежно від сполук, в яких міститься азот, азотні добрива поділяються на :

➤ аміачні ( $\text{NH}_3$ ) - належить безводний  $\text{NH}_3$  і водний  $\text{NH}_4\text{OH}$  аміак

➤ амонійні ( $\text{NH}_4^+$ ) - сульфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і хлористий амоній  $\text{NH}_4\text{Cl}$

➤ нітратні ( $\text{NO}_3^-$ ) - кальцієва селітра  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  і натрієва селітра  $\text{NaNO}_3$

➤ аміачно-нітратні ( $\text{NH}_4^+$ ), ( $\text{NO}_3^-$ ) - аміачна селітра  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

➤ амідні ( $\text{NH}_2$ ) – належить сечовина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  та ціанамід кальцію  $\text{CaCN}_2$ .

До рідких азотних добрив відносять рідкий аміак, аміачну воду і аміакати.

Кількість добрив, яку потрібно внести в ґрунт, розраховують за вмістом в ньому азоту. В добривах вміст азоту визначають формальдегідним методом і методом Деварда [18, 23].

### 1.2.2. Фосфорні добрива

За розчинністю фосфорні добрива поділяються на:

– водорозчинні – належать суперфосфати  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 \times \text{CaSO}_4$ ;

– розчинні у слабких кислотах:

• лимонно-розчинні – добрива, сполуки фосфору яких розчинні у лимонній кислоті – знефторений фосфат  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{CaO}$  і фосфатшлак ( $4\text{CaO} \times \text{P}_2\text{O}_5$ )

• цитрато-розчинні – належать добрива, сполуки фосфору яких розчинні у розчинні цитрату амонію (реактив Петермана) - преципітат  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

– важкорозчинні – розчинні у концентрованих кислотах (солянній, азотній) – відносять фосфоритне борошно  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Рослини добре засвоюють сполуки фосфору з водорозчинних добрив, а з добрив, розчинних у слабких кислотах сполуки фосфору вважають важко засвоюваними.

Загальну фосфорну сполуку вилучають з фосфорних добрив, в тому числі з фосфоритного борошна, 20%-м розчином соляної кислоти або розбавленою – (1:2) азотною кислотою.

Кількісно вміст фосфору в добривах в перерахунку на  $\text{P}_2\text{O}_5$  визначають гравіметричним, колориметричним та іншими способами.

Для характеристики фосфорних добрив, крім сполук фосфору, визначають вологість, гранулометричний склад та інші показники.

При встановленні необхідної кількості добрив при внесенні суперфосфату, преципітату, фосфатшлаку, визначають вміст засвоєваних сполук фосфору [8, 23].

### 1.2.3. Калійні добрива

Існує дві форми калійних добрив:

- хлорна – належить хлористий калій, 40% калійна сіль, калійно-магнієвий концентрат, каїніт;
- безхлорна – сульфат калію, калімагnezія.

Калійні добрива добре розчинні у воді. При внесенні у ґрунт калійних добрив, калій поглинається ґрунтом, ґрунтовим вбирним комплексом, а іони хлору залишаються у ґрунтовому розчині. Усі калійні добрива виробляють кристалічними або гранульованими.

*Фізико-механічні властивості мінеральних добрив:*

Добрива розпізнають за зовнішнім виглядом, розчинністю у воді та за хімічними реакціями.

Добрива бувають: - кристалічні – належать всі азотні добрива (за винятком ціанаміду кальцію) і калійні (за винятком калімагу). Добре розчинні у воді; - аморфні (порошкоподібні) – такий стан характерний для фосфорних та вапнякових добрив, а також для калімагу і ціанаміду кальцію. Слаборозчинні або нерозчинні у воді.

*Слід пам'ятати*, що усі селітри спалахують на розжареному вугіллі. З них *аміачна селітра* згорає безколірним полум'ям (інколи тільки плавиться, шипить) і виділяє білий дим з запахом аміаку.

*Натрієва селітра* спалахує і швидко згорає жовто-помаранчевим полум'ям.

*Калійна селітра* спалахує і швидко згорає фіолетовим полум'ям.

*Аміак в азотних добривах* визначають за реакцією з лугом – при цьому виділяється аміак, який легко відчуту за характерним запахом. Натрієва і калійна селітра цієї реакції не дають.

*Сечовина* на розжареному вугіллі плавиться з виділенням аміаку.

*Калійні добрива* на розжареному вугіллі потріскують [18, 23].

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### *Дослідження хімічного складу нітратних добрив*

Дослід 1. Якісні реакції на нітратний Нітроген у добривах  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

*1. Реакція на розжареному вугіллі.* На пальнику розжарюють шматок вугілля, тримаючи його тигельними щипцями. На розжарену поверхню вугілля на кінчикові ножа наносять невелику кількість (близько 0,1 г) сухого подрібненого добрива і спостерігають.

Згоряння добрива із спалахом свідчить про наявність у ньому нітратного Нітрогену. Кальцієва селітра  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  згоряє, залишаючи на вугіллі білий наліт Кальцій оксиду  $\text{CaO}$ . Інші нітратні добрива згоряють без залишку. Усі аміачні добрива, які мають нітрати, на розжареному вугіллі плавляться, димлять і виділяють запах амоніаку.

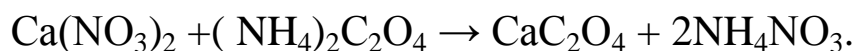
*2. Проба з дифеніламіном.* За допомогою скляної палички переносять на шматок фільтрувального паперу, покладеного у невелику фарфорову чашечку, одну краплю водного розчину досліджуваного добрива. В чашечку за допомогою крапельниці додають краплю дифеніламіну. Посиніння розчину свідчить про наявність нітрат-йону в добриві.

Дослід 2. Якісна реакція на  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$

З кінчика ножа в полум'я пальника вкидають невелику кількість (близько 0,1 г) добрив  $\text{NaNO}_3$  або  $\text{KNO}_3$ . Якщо в складі добрив є Натрій, то полум'я забарвлюється в жовтий колір, а за наявності Калію – у фіолетовий.

Дослід 3. Якісна реакція на  $\text{Ca}^{2+}$

У пробірку наливають близько 5 мл прозорого водного розчину кальцієвої селітри. Туди ж додають 2-3 мл 5% розчину щавлевокислого амонію, збовтують пробірку і вміст підігрівають на вогні пальника. В результаті осідає білий осад щавлевокислого кальцію:



#### Дослід 4. Якісна реакція на аміачний Нітроген у добривах

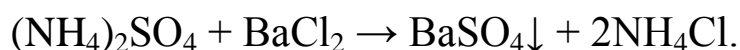
У пробірку поміщають 3-5 мл водного розчину одного з добрив  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{HPO}_4$  або 1-1,5 г сухого добрива. Доливають 3-5 мл 8% розчину  $\text{NaOH}$ . Закривають пробірку корком, збовтують вміст пробірки. При цьому виділяється амоніак.

Наприклад:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ .

За характерним запахом амоніаку можна визначити наявність аміачного Нітрогену в досліджуваному добриві.

#### Дослід 5. Якісна реакція на $\text{SO}_4^{2-}$

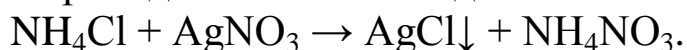
У пробірку поміщають 4-5 мл відфільтрованого водного розчину добрива. Додають 8-10 крапель 5% розчину Барій хлориду і збовтують вміст пробірки. За наявності в добриві йону  $\text{SO}_4^{2-}$  випадає білий осад:



Цей осад не розчиняється в ацетатній кислоті (якщо долити в пробірку 2-3 мл ацетатної кислоти і збовтати, осад не розчиниться)[12].

#### Дослід 6. Якісна реакція на $\text{Cl}^-$

У пробірку вливають 5-6 мл прозорого розчину Амоній хлориду. Додають 5-6 крапель 5% розчину Аргентум нітрату, вміст збовтують. При цьому випадає сироподібний білий осад:



#### Дослід 7. Якісна реакція на сечовину

Сечовина (карбамід) добре розчиняється у воді. Нітроген у сечовині перебуває в амідній формі. У зв'язку з цим, на відміну від аміачних добрив, при додаванні до водного розчину цього добрива 8% розчину луку при збовтуванні запаху не буде. Але на розжареній поверхні вугілля сухе добриво плавиться і виділяє запах амоніаку.

У пробірку вміщують 1,5-2 г сухого добрива і додають 3-5 мл 10% розчину ацетатної кислоти (або 1% розчин сульфатної кислоти). Добриво закипає кільцеподібною чорною піною [12, 23].

## *Дослідження хімічного складу фосфорних добрив*

### Дослід 8. Реакція фосфорних добрив з лакмусом

У водний розчин добрива опускають один кінець синього і червоного лакмусового паперу. Спостерігають за зміною забарвлення лакмусу.

Добрива можуть бути кислими – суперфосфат, лужними – фосфоритне борошно, нейтральними – преципітат.

### Дослід 9. Дія кислоти на фосфорні добрива

У пробірку насипають 1-2 г сухого добрива і доливають 3-4 мл 5% розчину ацетатної кислоти або 1% розчин хлоридної кислоти. Із усіх фосфорних добрив тільки томасшлак і фосфатшлак через вміст у їхньому складі вапна закипатимуть від кислоти.

### Дослід 10. Дія Аргентум нітрату на водну витяжку фосфорних добрив

У пробірку беруть 3-4 мл водної суспензії фосфорного добрива. Наливають 5-6 крапель 5% розчину Аргентум нітрату. При реакції  $\text{AgNO}_3$  з фосфорними добривами з'являється жовте забарвлення ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ):



У зв'язку з різною розчинністю фосфорних добрив у воді характер та інтенсивність забарвлення водної витяжки різних добрив не однакові.

Якщо взяти водну витяжку суперфосфату, то жовтіє як розчин, так і осад у пробірці. У випадку преципітату, кісткового борошна жовтіє переважно осад.

Фосфоритне борошно і томасшлак у воді нерозчинні. До того ж вони мають темне забарвлення. Тому перед дослідженням у пробірки з 3-4 мл водної суспензії цих добрив необхідно налити до 5 мл ацетатної кислоти (щоб збільшити розчинність добрива) і вміст пробірок відфільтрувати. Доливаючи у фільтрат 5-6 крапель 5% розчину Аргентум нітрату, переконатися, що у витяжці цих добрив також є йони фосфору ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

## Дослід 11. Дія розчину Барій хлориду на водну витяжку суперфосфату

В одну пробірку наливають 5 мл водної суспензії простого суперфосфату, в іншу – 5 мл витяжки подвійного суперфосфату. В ці самі пробірки додають по 2-3 мл ацетатної або хлоридної кислоти.

Після відстоювання осаду прозору рідину зливають в інші пробірки і доливають 5-6 крапель розчину Барій хлориду.

У витяжці простого суперфосфату випаде білий осад, бо в його складі є гіпс:  $\text{CaSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{CaCl}_2$ .

Якщо взяти подвійний суперфосфат, такого осаду не буде або лише помутніє розчин [12, 23].

## *Вивчення складу і властивостей калійних добрив*

### Дослід 12. Дослідження на розчинність

У пробірку насипають близько 1 г добрива, доливають 6-8 мл води, збовтують, підігрівають на вогні пальника. Звертають увагу на зменшення об'єму солі на дні пробірки і на ступінь прозорості розчину. Одержаний розчин зберігають для досліджень.

### Дослід 13. Якісна реакція на $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ і $\text{SO}_4^{2-}$

Розчин добрива розливають у три пробірки. В першій пробірці визначають наявність йону Хлору (за осадом від декількох крапель 5% розчину  $\text{AgNO}_3$ ), в другій – наявність у добриві йону  $\text{SO}_4^{2-}$  (за осадом від 5% розчину  $\text{BaCl}_2$ ).

У третій пробірці визначають наявність Калію. Для цього в пробірку з розчином добрива додають (на кінчику ножа) близько 0,1 г сухого кобальт нітратного реактиву і збовтують пробірку. При цьому випадає жовтий осад Калій - Натрій кобальтнітрату:



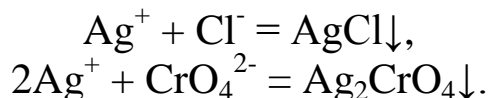
Якісну реакцію на вміст у добриві Калію можна виконувати також на розжареній поверхні деревного вугілля: при нанесенні на розжарену поверхню вугілля 0,1-0,2 г будь-якого калійного добрива воно залишається ззовні без змін і потріскує (чим більші кристали, тим сильніше потріскує).

## Дослід 14. Визначення вмісту Натрій хлориду у кам'яній солі методом осадження (спосіб Мора)

В основі титриметричного визначення методом осадження є реакції утворення малорозчинних сполук. Реакції осадження повинні відповідати вимогам титриметричного аналізу. Кількість речовини, що утворює осад, повинна відповідати кількості речовин-титранта.

Точність цього методу визначається повнотою осадження речовин, які визначаються, та можливістю точного встановлення точки еквівалентності реакції. Точку еквівалентності визначають індикаторами-реагентами та адсорбційними індикаторами.

За способом Мора визначення вмісту хлоридів виконують титруванням досліджуваного розчину розчином Аргентум нітрату в присутності індикатора Калій хромату. Закінчення титрування встановлюється після утворення червоно-бурого осаду  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , поява якого є ознакою практично повного переведення в осад хлорид-йонів внаслідок титрування:



Титрування за цим способом виконують при  $\text{pH} = 7-9$ . У лужному середовищі Аргентум-йони взаємодіють до утворення основного оксиду, а у кислому – розчиняється  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### *Хід роботи*

Аналіз здійснюють прямим титруванням розчину кам'яної солі розчином Аргентум нітрату в присутності індикатора – Калій хромату.

На аналітичних терезах відбирають наважку кам'яної солі (0,5-0,7 г) і переносять її кількісно у мірну колбу місткістю 100 мл. У мірну колбу наливають до половини її об'єму дистильовану воду і розчиняють сіль. Після цього доливають воду до мітки, одержаний розчин ретельно перемішують.

Піпеткою відбирають аліквоту приготовленого розчину, переносять у колбу для титрування, додають 0,5-1 мл розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  і титрують робочим розчином  $\text{AgNO}_3$  до появи червоно-бурого забарвлення утвореної дисперсної системи. Титрування виконують тричі, за результат титрування приймають середнє арифметичне об'єму титранту.

Вміст  $\text{NaCl}$  у кам'яній солі обчислюють, використовуючи:

$$T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M_E(\text{NaCl})}{1000}, \text{ г/мл, (5.1)}$$

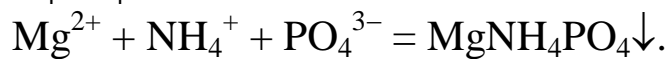
$$m(\text{NaCl}) = T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) \cdot \frac{V_T(\text{AgNO}_3) V_K}{V_a}, \text{ г (5.2)}$$

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 100\%}{m(\text{кам'яної солі})}. \text{ (5.3)}$$

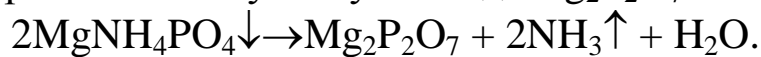
де,  $T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})$  – титр Аргентум нітрату за Натрій хлоридом, г/мл;  
 $C(\text{AgNO}_3)$  – концентрація робочого розчину, моль/л;  
 $M_E(\text{NaCl})$  – молярна маса еквівалента Натрій хлориду, г/моль;  
 $V_T(\text{AgNO}_3)$  – результат титрування, об'єм робочого розчину Аргентум нітрату, мл;  
 $V_K$  – об'єм мірної колби, мл;  
 $V_a$  – аліквота досліджуваного розчину, мл;  
 $m(\text{кам'яної солі})$  – наважка кам'яної солі для аналізу, г [12].

### Дослід 15. Визначення загального $\text{P}_2\text{O}_5$ у фосфорних добривах

Загальний  $\text{P}_2\text{O}_5$  являє собою вміст фосфору в добриві. В залежності від розчинності фосфорних добрив, їх розчиняють у воді або у кислотах. Із добутого (будь-яким способом) розчину осаджують  $\text{PO}_4^{3-}$  магнезіальною сумішшю в аміачному середовищі у вигляді подвійної солі  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ :



Осад прожарюють і зважують у вигляді  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ :



#### *Хід роботи*

До початку роботи чистий, сухий тигель внесіть в муфельну піч для прожарювання.

*Взяв т я наважки і її розчинення.* Наважку фосфоритного борошна 1 г необхідно перенести в конічну колбу об'ємом 150 мл. Добавляють 10-15 мл 10%  $\text{HCl}$  і вміст колби нагрівають спочатку повільно, а потім кип'ятять до розчинення наважки (тяга!). Добутий розчин охолодіть і перенесіть кількісно в мірну колбу об'ємом

100 мл, доведіть водою до мітки і старанно перемішайте. Якщо розчин виходить каламутним, відфільтруйте його і візьміть піпеткою 25 мл прозорої рідини для аналізу. Порцію розчину для аналізу помістіть в стакан об'ємом 150 мл.

*Осадження  $PO_4^{3-}$ .* До 25 мл аналізованого розчину долийте 10-15 мл цитратного розчину (для попередження осадження гідроксидів Феруму та Алюмінію при подальшому додаванні аміаку) і повільно, при помішуванні розчину, невеликими порціями додайте 15 мл магнезіальної суміші.

Через декілька хвилин додайте 15 мл 12% розчину аміаку і залиште на 15 год для дозрівання осаду (до наступного заняття).

*Фільтрування і промивання осаду.* Осад фільтруйте через щільний фільтр (синя стрічка) і промивайте 2,5% розчином аміаку до повного видалення йонів Хлору (пробу на повноту промивання виконують розчином Аргентум нітрату в підкисленій нітратною кислотою промивній рідині).

*Висушування і прожарювання осаду.* Висушіть осад, обвугліть і спопеліть фільтр та прожарте в муфельній печі при температурі 950-1000°C протягом 40 хв. Охолоджений в ексікаторі тигель з осадом зважте. Прожарювання (по 10 хв) і зважування повторюйте до одержання сталої маси.

Іноді прожарений осад  $Mg_2P_2O_7$  виходить сірим. Це пояснюється тим, що при швидкому підвищенні температури, вугілля фільтра вигоріло не повністю. В такому випадку його слід змочити 2-3 краплями концентрованої нітратної кислоти, обережно випарувати її і знову прожарити осад. Якщо осад не дуже сірий, оброблювати нітратною кислотою не обов'язково. Результати зважувань запишіть в робочий журнал.

*Розрахунки.* Виходячи із даних аналізу, обчислюють процентний вміст  $P_2O_5$  у фосфориті:

$$X = m \{ Mr(P_2O_5) / Mr(Mg_2P_2O_7) \} = m \cdot 0,6396 \text{ (г } P_2O_5),$$

де, m – маса осаду  $Mg_2P_2O_7$ ; 0,6396 – фактор перерахунку [12, 23].

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНІЧНИХ ДОБРИВ

У сучасному інтенсивному землеробстві високої продуктивності культур добиваються насамперед за рахунок застосування підвищених норм мінеральних добрив і посиленого розкладання

гумусу. В зв'язку з цим особливої актуальності набуває проблема підтримання оптимального його вмісту в ґрунті. Передусім це стосується вузькоспеціалізованих короткоротаційних сівозмін.

Нині значення органічних добрив часто недооцінюють, вважаючи, що в сівозміні в ґрунт надходить достатня кількість кореневих і післязбиральних решток, які покривають мінералізацію органічних речовин. При цьому посиляються на залишення на полі значної кількості післязбиральних решток за умови застосування азотних добрив і загущених посівів. Однак саме високі норми азотних добрив є причиною пришвидшеного розкладання гумусу і від'ємного його балансу. На практиці зниження вмісту гумусу може виявлятися занадто пізно [16, 46].

*Органічні добрива* – це органічні сполуки рослинного, тваринного, промислового і побутового походження різного ступеня розкладання. Зазвичай вони містять багато вологи та різні елементи живлення, тобто ті, які були в живих організмах. Тому їх іще називають *повними добривами*. Через низький вміст елементів живлення органічні добрива недоцільно транспортувати на значні відстані, їх використовують на місці виробництва (або неподалік). Звідси й назва – *місцеві добрива*.

Застосування місцевих органічних добрив – основний засіб впливу людини на колообіг елементів живлення в землеробстві. Він дає змогу не лише підтримувати, а й збільшувати ємність цього колообігу.

Із деяких органічних добрив (гною, пташиного посліду, фекалій та ін.) використовується значна частина елементів живлення, які вже були вилучені з ґрунту і добрив, повторно. Отже, чим повніше на місцях використано усі резерви органічних добрив, тим меншу кількість мінерального добрива потрібно вносити.

За кордоном, особливо в органічному землеробстві, застосовують різноманітні добрива рослинного (наприклад, люцернове, соєве, бавовникове борошно) і сухі добрива тваринного походження (кров'яне, кісткове, риб'яче кісткове і риб'яче борошно, борошно з рогів і копит, з пір'я, з панцирів крабів і креветок).

Інші види органічних добрив, тобто тих, які безпосередньо не виробляються в господарстві (торф, сапропелі, комунально-побутові відходи міст та ін.), є додатковим джерелом надходження елементів живлення в ґрунт.

Крім елементів живлення органічні добрива постачають у ґрунт вуглекислий газ, який поліпшує повітряне і кореневе живлення рослин. Вони також є енергетичним матеріалом для ґрунтових мікроорганізмів. Більшість органічних добрив самі багаті на мікрофлору. Вважають, що застосування їх в оптимальних нормах на 20-30% підвищує ефективність мінеральних добрив, згладжує післядію несприятливих погодних умов. "Яким би не було великим виробництво мінеральних добрив у країні, гній ніколи не втратить свого значення як одне з основних добрив у сільському господарстві", – писав Д.М. Прянишников [18].

У сучасному землеробстві за інтенсивного обробітку ґрунту, високого рівня застосування органічних і мінеральних добрив, значної частки просапних культур у сівозмінах дегуміфікація чорноземів та інших типів ґрунтів неминуха. Звідси, на думку І.А. Крупенникова (2008), впливає кілька альтернатив: 1) повністю змиритися з цим, узявши за основу цинічний заповіт Людовика XV – "після нас хоч потоп"; 2) тішитися думкою, що наші нащадки придумують що-небудь типу синтетичної їжі; 3) перейти до чіткого дотримання правил екологічного землеробства, насамперед – максимального повернення в ґрунт свіжих органічних речовин у вигляді гною, всіх компонентів рослинних решток і розрахункових норм мінеральних добрив. Все це потрібно здійснювати на фоні добре продуманої сівозміни, перевіреної експериментами на полях дослідних установ [8].

Лише норма гною 15 т/га площі сівозміни з 50% часткою просапних культур забезпечує бездефіцитний баланс гумусу в шарі ґрунту 0-60 см (С.С. Стадник, 2006). Тому відновити початкову гумусованість ґрунтів в умовах сучасного землеробства складно. Дегуміфікацію ґрунтів нині не можна зупинити, але вона має бути істотно ослаблена з тим, щоб зберегти чорноземні ґрунти як національне багатство України на тривалий час експлуатації [44].

За традиційного обробітку ґрунту гумус мінералізується і щорічно під зерновими культурами вивільнюється близько 1% азоту, під просапними – 1,5-2, під чистим паром – 4% залежно від типу ґрунту, вмісту в ньому гумусу та інших умов. На суглинкових ґрунтах за рахунок рослинних решток відновлюється близько 50% мінералізованого гумусу, на супіщаних – близько 40%. Решту гумусу потрібно поповнити внесенням органічних добрив. Вважають, що для

утворення одиниці доступного для рослин азоту мінералізується 20 одиниць гумусу[45].

Баланс органічних речовин у ґрунті визначають за такою формулою:

$$B_T = \frac{(HN-BN)*20}{100} * T, \quad (5.4)$$

де,  $B_T$  – баланс гумусу, т/га;

$HN$  – сума джерел надходження азоту в ґрунт, кг/га;

$BN$  – сума джерел виносу азоту, кг/га;

20 – коефіцієнт мінералізації гумусу;

$T$  – площа посіву культури, га;

100 – коефіцієнт розмірності [8].

Різде зменшення застосування органічних добрив в Україні створює значний дефіцитний баланс гумусу в орних ґрунтах. За цих умов, на думку В.В. Медведєва (2012), альтернативними джерелами відновлення гумусу можуть бути: • удосконалення структури посівних площ та сівозмін за рахунок збільшення частки багаторічних трав, зернових колосових і бобових культур, скорочення площ просапних культур;

- максимальне використання відходів тваринництва і комунального господарства, незаражених відходів побутових стічних вод, сапропелів, в окремих випадках – торфу;

- широке застосування сидеральних добрив, особливо в зоні з достатнім зволоженням, на ґрунтах легкого гранулометричного складу і зрошуваних ґрунтах;

- максимальне використання нетоварної рослинницької продукції, у тому числі соломи, як органічного добрива, розширення застосування бактеріальних засобів [33].

Важливою проблемою деяких органічних добрив, які регулярно виробляються, є необхідність їх постійної утилізації. Особливо це стосується великих тваринницьких комплексів, де накопичуються значні обсяги рідкого і напіврідкого гною. Співвідношення у цих добривах вуглецю й азоту становить 1:7, що несприятливо впливає на накопичення гумусу в ґрунті. Тому їх внесення слід поєднувати із застосуванням добрив з високим вмістом вуглецю – соломи, тирси, торфу, лігніну та ін.

*Гній* – це субпродукт тваринного походження та потенційно – універсальне біоорганічне добриво. Правильне його використання є необхідною передумовою інтенсивного рослинництва. Там, де встановлено оптимальний зв'язок між рослинництвом і тваринництвом, зберігається природне повернення в ґрунт органічних речовин та елементів живлення. Тому утилізація гною є значним прихованим потенціалом, який забезпечує використання або повернення в господарський колообіг відходів тваринництва. Крім того, він ретельно контролюється державними органами. Дотримання санітарних норм потребує значних площ, які не завжди є [8, 23].

## **2.1. Підстилковий гній**

Підстилковий гній є сумішшю твердих і рідких виділень різних тварин разом з підстилкою. Його склад визначається кількістю і співвідношенням цих складових, а вони неоднакові для різних видів (і віку) тварин, залежать від якості та кількості кормів.

У великої рогатої худоби, коней та овець твердих виділень більше, а у свиней – менше, ніж рідких. За складом і удобрювальною цінністю ці виділення також нерівноцінні: понад 90% усього фосфору міститься у твердих, 50-75% азоту і 80-90% калію – у рідких виділеннях. Що більше в раціоні концентрованих кормів, які засвоюються значно краще, ніж грубі корми, то менше у виділеннях сухої речовини, але більше азоту і фосфору.

Азот, фосфор і сірка твердих виділень усіх тварин входять до складу різних органічних сполук, вони стають доступними для рослин лише після мінералізації останніх.

У рідких виділеннях тварин усі елементи живлення знаходяться в легко мінералізованих або легкорозчинних формах і внаслідок мікробіологічних перетворень дуже швидко стають доступними для рослин. У твердих і рідких виділеннях у найрухливіших, а отже, доступних для рослин формах, знаходяться калій, кальцій і меншою мірою магній.

Свіжі виділення тварин як добриво не використовують, оскільки вони можуть містити багато насіння бур'янів, хвороботворних бактерій тварин і людини, забруднювати навколишнє природне середовище.

За ступенем розкладання підстилковий гній умовно поділяють на:

- *свіжий слабкорозкладений* – рештки кормів і підстилка, які майже не змінили кольори й міцності;

- *напівперепрілий* – це рештки кормів і підстилка, що набули темно-коричневого забарвлення, втратили міцність і легко розриваються; маса гною порівняно з вихідною зменшується на 10 - 30%;

- *перепрілий* – однорідна темно-коричнева маслоподібна маса, складові якої майже не розрізняються; на цій стадії втрачається половина вихідної маси гною й органічних речовин;

- *перегній* – однорідна чорна сипка маса; його вихід становить до 25% свіжого гною.

Найбільш удобрювальну цінність має напівперепрілий гній. У разі доведення його до перепрілого стану і перегною в 2-3 рази зменшується вміст органічних речовин, значно змінюється хімічний склад: унаслідок амоніфікації азотистих сполук втрачається значна кількість азоту [18].

Як підстилку використовують солому зернових і зернобобових культур, торф, тирсу, інші матеріали. Залежно від виду й кількості підстилки вона збільшує вихід гною, впливає на його хімічний склад і втрати елементів живлення з нього. Підстилка вбирає рідкі виділення тварин, аміак, що знижує втрати азоту, калію та інших розчинних у воді елементів і газів.

Підстилка зменшує вологість гною. Він стає пухкішим, що пришвидшує мікробіологічне розкладання, полегшує навантаження, зберігання, транспортування і внесення гною. Вона має велике санітарно-гігієнічне значення, створює м'яке тепле і сухе стійло для тварин. Тому важливою якістю підстилки є її здатність вбирати рідини і газу (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Вбирна здатність підстилки

Вид підстилки	Вбирна здатність 1 кг сухої підстилки	
	води, л	аміаку, г
Солома жита озимого	2,5-3	8-10
Солома пшениці озимої	2-3	8-10
Торф низинний	5-7	35-40
Торф верховий	10-15	35-40
Тирса	4-4,5	-

Для поліпшення вбиральної здатності соломи її потрібно різати на шматки розміром 8-10 см. Гній на такій підстилці щільніше

укладається в штабель, під час зберігання втрачає менше азоту, краще заробляється в ґрунт.

Середньодобова кількість різних видів підстилкових матеріалів на одну голову худоби змінюється залежно від виду тварин, кількості та якості згодовуваних кормів, матеріально-технічних можливостей господарства (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Середньодобова кількість підстилки, кг на 1 голову худоби

Вид тварин	Солома зернових	Торф		Тирса
		верховий	перехідний, низинний	
Велика рогата худоба: доросла	4-6	3-4	10-20	3-6
телята	2-3	1,5-2	5-10	2-3
Свині	1-3	0,5-2	2-3	2-3
Вівці, кози	0,5-1	-	-	-
Коні	3-5	2-3	8-10	2-4

*Вихід гною* залежить від кількості підстилки, виду тварин, тривалості стійлового періоду. Його можна розрахувати кількома способами. Наприклад, за використання на одну голову великої рогатої худоби за добу 2 кг соломи за стійловий період (200 діб) накопичується близько 7 т гною, а за використання низинного торфу – 20 кг за добу – вихід гною становить 12 т. Свині за рік продукують 1-1,5 т гною на одну голову, коні – 7 т, вівці – 0,5 т [8, 18].

Якщо виходити з того, що суха речовина корму засвоюється тваринами лише на 50%, а інша половина її перетворюється на гній і підстилка вбирає рідкі виділення у співвідношенні 1:4, то вихід гною (Н) можна розрахувати за формулою:

$$H = 4 (K : 2 + П), \quad (5.5)$$

де, К – маса сухої речовини корму;  
П – маса підстилки.

Вихід гною також розраховують за формулою:

$$H = 2 (K + П). \quad (5.6)$$

Наприклад, у Франції кількість гною визначають множенням маси тіл худоби усього стада на коефіцієнт 25.

Для розрахунку виходу виділень від усього поголів'я худоби в господарстві його переводять в умовні голови за такими коефіцієнтами: корови й коні – 1,0; телята – 0,6; свині – 0,3; вівці й кози – 0,1; птиця – 0,02. Вихід твердих і рідких виділень від однієї умовної голови худоби становить 40 кг за добу. За річний норматив виходу рідких і твердих виділень з урахуванням 15% втрат під час зберігання прийнято 9,5 т на умовну голову. До цієї кількості виділень усіх тварин, що є у господарстві, додають масу підстилкових матеріалів і отримують загальний вихід органічних добрив за рік. Під час визначення маси гною, що зберігається в гноесховищах або штабелях, потрібно враховувати його об'ємну масу: свіжого – 0,4, ущільненого – 0,7, напівперепрілого – 0,8, перепрілого – 0,9 т/м<sup>3</sup> [18].

У процесі зберігання (накопичення) гною під дією мікроорганізмів у ньому відбуваються різні зміни. Всі азотисті сполуки рідких виділень тварин розкладаються до аміаку – основної форми втрати азоту з гною. Азотисті сполуки твердих виділень тварин і підстилки також амоніфікуються, але значно повільніше, оскільки в них міститься багато клітковини і вуглеводів, які можуть легко розкладатися (пектин, крохмаль, цукор, органічні кислоти та ін.). Вони є енергетичним матеріалом для організмів, які засвоюють аміак, що виділяється. Чим грубший корм тварин і більш соломистий гній, тим більше в ньому безазотних сполук та клітковини, які легко розкладаються, і тим більше азоту закріплюється в білковій масі тіл мікроорганізмів.

Безазотні органічні речовини в анаеробних умовах розкладаються з підвищенням температури гною до 50-70°C. Швидкість цього процесу гною залежить від вологості, температури, аерації і хімічного руйнування: швидше він розкладається за високої температури в умовах сильнішої аерації, а також за великого вмісту в ньому органічних сполук, що легко розщеплюються.

Залежно від способів накопичення і зберігання до внесення гною в ґрунт процеси розкладання його органічних речовин і втрати азоту можуть дуже відрізнятися. Використовують три способи зберігання гною: гарячий (пухкий), холодний (щільний) і гарячо-холодний (пухко-щільний) [8].

За *гарячого способу* зберігання гній складають у вузькі, завширшки не більш як 3 м штабелі без ущільнення, де він швидко розігрівається до температури 60-70°C. При цьому втрачаються

великі кількості (20-30%) азоту та органічних речовин. Гній має погану якість, що зумовлено нерівномірністю його розкладання: в одних місцях, зазвичай у середині штабеля, він дуже розігрівається, в інших (по краях) – пересихає і погано розкладається. За такого способу зберігання втрачається багато гноївки.

За *холодного способу* зберігання видалений з тваринницьких приміщень гній складають у штабелі завширшки 5 м, заввишки 1,5-2 м і відразу ущільнюють. Зверху його накривають шаром 10-15 см торфу, різаної соломи або ґрунту. В ущільненому штабелі температура взимку не підіймається вище за 25°C, а влітку – за 30-35°C. Мікробіологічні процеси уповільнюються, тому втрати органічних речовин та азоту мінімальні. Напівперепрілий гній взимку утворюється через 3-4 місяці, перепрілий – через 7-8 місяців після закладання штабелю.

За *гарячо-холодного способу* зберігання гній спочатку вкладають шарами 80-100 см, а після підвищення температури в шарі до 55-60°C його ущільнюють. При цьому температура знижується до 30-35°C, що відповідає холодному зберіганню. За такого способу напівперепрілий гній утворюється через 1,5-2 місяці, перепрілий – через 4-5 місяці.

Найліпший гній отримують при утриманні худоби на глибокій підстилці. На початку стійлового періоду в приміщенні шаром 20-30 см насипають торф вологістю не більш як 50% із розрахунку 300 кг на одну корову. Потім на шар торфу кладуть шар соломи. Через кожні 10 днів насипають новий шар торфу або різаної соломи [8, 18, 23].

У групових секціях з глибокою незмінною підстилкою використовують соломку злакових культур. Підстилку замінюють 1-2 рази на рік при кожній заміні поголів'я худоби. Спочатку настеляють соломку шаром 20-30 см. Через кожні 3-7 днів кладуть свіжу соломку шаром 10 см. Цю технологію застосовують на фермах з виробництва молока з безприв'язним утриманням корів, під час вирощування ремонтних телиць і нетелів за групового утримання молодняку.

Санітарний стан повітря на фермі значно впливає на здоров'я та продуктивність тварин із великої кількості "шкідливих" газів найпоширенішим у тваринницьких приміщеннях і небезпечним за токсичною й подразливою дією є аміак ( $\text{NH}_3$ ). Гранично допустима концентрація аміаку для дорослих тварин становить 20, а для молодняку – 10 мг/м<sup>3</sup> повітря. Одним з можливих шляхів ефективної

мінімалізації викидів газів у приміщеннях може бути включення альгінатів в утилізацію відходів. *Альгінати* – це гідролізат бурих водоростей, що складається з натурального полісахариду поліуронових кислот. Їх особливістю є високий вміст альгінових кислот (8-54% сухого залишку), яких у зелених і червоних водоростях немає. Саме вони діють як біологічний активатор розвитку автохтонної і сапрофітної мікрофлори в органічних відходах. Вони здатні поглинати продукти дегенерації органічних решток, а саме – їх газоподібні і леткі форми, тим самим знижуючи виділення "шкідливих" газів і неприємних запахів. Виділення аміаку під час зберігання та переробки гною при цьому зменшується на 40-50% [18, 23].

Гній заготовляють також на вигульних майданчиках і в польових загонах, де як підстилку використовують соломку і торф. Забирають його один-два рази на рік і вивозять у поле, складуючи в ущільнені штабелі. Такий гній досить високої якості, він майже не втрачає аміаку. Важливо правильно визначити розмір гноєсховища (кращий варіант – для зберігання гною упродовж 240 днів).

Гноєсховища (котлованного й наземного типу) будують не ближче за 50 м від тваринницького двору і 200 м – від житлового приміщення (власного і сусідів). Дно гноєсховища має бути водонепроникним і мати нахил у бік збірника гноївки, який будують із розрахунку 1,3 м<sup>3</sup> на кожні 100 т гною. Можна передбачити покриття гноєсховища парусиною.

Для вивезення гною на поле взимку під штабель готують майданчик – очищають його від снігу і вкривають шаром торфу або різаної соломи завтовшки 20 см. Штабель формують заввишки 1,5-2 м, завширшки 4-5 м, укривають шаром торфу або різаної соломи (до 25 см). Штабелі розміщують по полю так, щоб при внесенні гною було якомога менше холостих проїздів гноєрозкидачів.

Відстань між рядами штабелів ( $V_p$ ) має дорівнювати робочому ходу гноєрозкидача. Її визначають за такою формулою:

$$V_p = 10\,000 \cdot T : H \cdot Ш, \quad (5.7)$$

де,  $T$  – вантажопідйомність гноєрозкидача, т;

$H$  – норма гною, т/га;

$Ш$  – ширина розкидання гною, м;

10 000 – площа 1 га, м<sup>2</sup>.

Відстань між штабелями в ряду (Вш) розраховують за формулою

$$V_{ш} = M Ш : T, (5.8)$$

де,  $M$  – маса штабеля, т [8].

Гній є одним із джерел забур'янення полів. У середньому в 1 кг свіжого гною міститься від 50 тис. до 5 млн насінин бур'янів, значна частина яких життєздатна.

Насіння бур'янів потрапляє в гній кількома шляхами: разом із кормами: насіння, що пройшло через травний канал коней, зберігає 10-12% схожості, корів – 24-27, свиней – 7-8%; найбільш життєздатнішим є насіння щавлю малого, лободи, ромашки та ін.; із підстилкою; внаслідок потрапляння насіння рослин, що ростуть на буртах, за тривалого зберігання гною.

У процесі зберігання силосу насіння бур'янів зазвичай втрачає схожість через 2-3 місяці.

У свіжому гною міститься велика кількість насіння бур'янів, причому в різні пори року вона неоднакова. Найбільше схожого насіння у гною буває в другій половині літа та восени, коли худобу випасають. У зимово-весняний період у свіжому гною його в 2-10 разів менше. Це пов'язано з тим, що в стійловий період тварин годують кормами, які містять незначну кількість схожого насіння (силос, коренеплоди та ін.).

За неправильного зберігання гною в буртах бур'яни дружно проростають, що призводить до вторинного засмічення органічних добрив насінням бур'янів. Так, кількість життєздатних насінин у літній період може збільшуватись у 10-50 разів[8, 46].

*Застосування підстилкового гною* розпочинають із розподілу наявної його кількості в господарстві між сівозмінами і поза ними в такому порядку: овочеві, прифермські кормові, польові.

Овочеві культури найвибагливіші до родючості ґрунту, але реакція їх на органічні добрива неоднакова. Найліпше на них реагують сланкі культури (огірок, кабачок, гарбуз, кавун, диня і т. д.), а також цибуля, часник, капуста білоголова і цвітна, зелені культури, редиска.

Гній вносять під кормові культури на полях поблизу ферм, що знижує транспортні витрати. Найчутливіші з них – кукурудза, однорічні й особливо багаторічні трави, кормові коренеплоди.

У польових сівозмінах гній вносять під кукурудзу на зерно, буряк цукровий, картоплю, озимі зернові. Широко практикують його внесення в чистий і зайнятий пар.

Норми гною залежать від ґрунтово-кліматичних умов, його кількості і якості, способів внесення, біологічних особливостей сільськогосподарських культур, економічної доцільності та екологічної безпечності. На Поліссі під просапні культури вносять 30-60 т/га гною, зокрема під буряки цукрові – 40-50, картоплю – 50-60, кукурудзу – 30-40, під зернові – 20-30 т/га; в Лісостепу під просапні культури – 40-50 т/га, в районах недостатнього зволоження – 20-35, під зернові – 20-25, на еродованих ґрунтах – 40-60 т/га; в Степу на богарних землях під зернові колосові – 20-25 т/га, під просапні – 30-40, на зрошуваних землях під просапні – 60-80 т/га [8, 18].

Підстилковий гній вносять на поля гноєрозкидачами і в той самий день заробляють у ґрунт, оскільки не заораний упродовж доби гній втрачає до 50% аміачного азоту. Глибина заробляння гною в ґрунт залежно від ґрунтово-кліматичних умов і ступеня його розкладання змінюється від 15 до 30 см. За мілкого заробляння у вологому ґрунті розкладання його пришвидшується, за глибокого – уповільнюється. За нестачі вологи (в засушливих умовах) мілке заробляння затримує розкладання гною і ще більше висушує ґрунт. На ґрунтах легкого гранулометричного складу гній потрібно заробляти глибше.

У разі локалізації основного внесення гною (у борозни, в рядки) мінімальні норми його зменшують у 2 рази, за локального внесення під час садіння (в ямки) – в 4 рази.

Локалізація та зменшення норм внесення за будь-якого способу застосування гною значно підвищує оплату його одиниці приростом урожаю першою культурою. За узагальненими даними ННЦ "Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського", 1 т гною залежно від норми і ґрунтово-кліматичної зони окуповується такими приростами врожаю, ц: картоплі – 1,3-2,2, буряків цукрових – 1,9-3,8, зернових колосових – 0,13-0,29, пшениці озимої – 0,07-0,28, кукурудзи – 0,2-0,3; при внесенні гною з мінеральними добривами прирости врожаю відповідно становлять, ц: 0,27-2,0; 1,1-3,0; 0,06-

0,19; 0,14-0,22. Зазвичай 1 т гною, внесеного у сівозмінах Полісся, забезпечує приріст урожаю 1,2 ц, в Лісостепу – 0,8, у Степу – 0,6 ц у перерахунку на зерно [18].

Із внесеного у ґрунт гною в перший рік рослини використовують 20-30% азоту, 30-40 – фосфору і 60-70 % калію загального їх вмісту. Отже, порівняно з мінеральними добривами азот у перший рік засвоюється гірше, фосфор – майже вдвічі краще, а калій майже так само, як і з мінеральних добрив. Тому гній насамперед потрібно доповнювати мінеральними азотними добривами. Зазвичай необхідно не більш як 75% потреби культур в азоті задовольняти за рахунок гною. Це підтверджується і відповідними розрахунками. Наприклад, якщо напівперепрілий солом'яний гній містить 0,5% азоту, 0,25 –  $P_2O_5$  і 0,6 %  $K_2O$ , то при нормі його внесення 30 т/га в ґрунт надходить 150 кг азоту, 75 кг  $P_2O_5$  і 180 кг  $K_2O$ . В перший рік культури засвоюють: азоту 45 кг/га (30%),  $P_2O_5$  – 26,3 (35%),  $K_2O$  108 кг/га (60%) за співвідношення  $N:P_2O_5:K_2O$ , що дорівнює 1,7:1,0:4,1.

Більшість сільськогосподарських культур найбільше засвоює азоту, потім калію і менше фосфору в таких співвідношеннях  $N:P_2O_5:K_2O$ : зернові колосові – 2,8:1:1,9, трави – 3,5:1:3,0, зернобобові – 5:1:2. Калієфільні культури засвоюють більше калію: картопля – 3:1:4, коренеплоди – 3-4:1:4-6, соняшник – 2:1:6-7. Отже, всі культури, за винятком соняшнику, при удобренні гноєм потребують додаткового внесення азоту з мінеральними добривами. На другий і в наступні роки елементи живлення з гною продовжують засвоюватися культурами сівозміни. Азот, фосфор і калій інша культура на другий рік засвоює відповідно 15-20, 10-15, 10-15 %, на третій рік – 10-15, 5-10, 0-10 %.

Тривалість післядії гною залежить від ґрунтово-кліматичних умов, зокрема від гранулометричного складу ґрунту. На піщаних і супіщаних ґрунтах сумарна його дія триває 3-4 роки, на легко- і середньосуглинкових – 6-8, на важкосуглинкових і глинистих – 10-12, іноді – 16 років. За дією на продуктивність культур гній не поступається мінеральним добривам, внесеним в еквівалентних кількостях, а на ґрунтах легкого гранулометричного складу бідних на органічні речовини навіть переважає їх [46].

Найвищий ефект спостерігається за сумісного внесення гною (органічних добрив) і мінеральних добрив, тобто у разі доповнення нестачі елементів живлення гною елементами мінеральних добрив. Проте на практиці гній вносять лише під одну-дві культури сівозміни,

а під інші культури, з урахуванням післядії гною, вносять лише мінеральні добрива [16].

Під час зберігання із гною стікає *гноївка* – цінне швидкодійне добриво. Гноївка, що накопичується у гноївкозбірниках біля тваринницьких приміщень, містить 0,1% азоту, 0,03 –  $P_2O_5$ , 0,28% –  $K_2O$ , тоді як гноївка у гноєсховищах містить 0,26% азоту, 0,06 –  $P_2O_5$  і 0,58%  $K_2O$ . Отже, гноївка – це азотно-калійне добриво.

Для зниження втрат азоту в гноївку добавляють відпрацьоване моторне мастило із розрахунку 3-4 л на 1 м<sup>2</sup> поверхні. Зі свіжого гною виділяється 10-15% гноївки, а за гарячого способу зберігання гною – ще більше.

Із гноївки найліпше виготовляти компости. Без компостування норма її внесення становить 10-20 т/га. Підживлення просапних культур нормою 5-7 т/га для першого підживлення і 8-12 т/га – для другого проводять на глибину 8-12 см. Для підживлення озимих, пасовищ і сіножатей гноївку (3-5 т/га) у 2-3 рази розбавляють водою. Проте, якщо вміст у ній азоту менший за 0,2%, розбавлення не потрібне. Вважають, що 1 т гноївки підвищує врожайність культур на 0,1 т (у перерахунку на зерно)[18].

## 2.2. Безпідстилковий гній

Ведення тваринництва на промисловій основі не передбачає застосування підстилки. *Безпідстилковий гній* – це суміш рідких і твердих виділень тварин з домішками кормів і води. Залежно від кількості води, що пов'язано з технологією його виділення, безпідстилковий гній поділяють на *напіврідкий* (містить більш як 8 % сухої речовини), *рідкий* (3-8 %) та *гнойові стоки* (3% сухої речовини).

Для визначення кількості отриманих органічних добрив застосовують коефіцієнт для перерахунку на умовний гній із вмістом 25% сухої речовини і 75% води. Цей коефіцієнт для перерахунку ( $K$ ) розраховують за такою формулою:

$$K = (100 - V_{\text{факт}}) : (100 - V_{\text{умов}}), \quad (5.9)$$

де,  $V_{\text{факт}}$  – фактична вологість, %;

$V_{\text{умов}}$  – умовна вологість (75 %).

Наприклад, якщо фактична вологість гною 90 %, то  $K = (100 - 90) : (100 - 75) = 10 : 25 = 0,4$ . Якщо вологість безпідстилкового гною не

визначають, то можна скористатись такими коефіцієнтами для перерахунку на умовний гній: гнойові стоки – 0,06; рідкий безпідстилковий гній – 0,2; напіврідкий – 0,5; підстилковий гній і різні компости – 1.

Вихід безпідстилкового гною за добу від однієї голови великої рогатої худоби становить близько 40-55 л (25-35 л калу, 10-15 л сечі та 5-10 л води), від однієї свині – 10-12 л. Обчислено, що маса 1 м<sup>3</sup> рідкого гною близько 0,95 т, напіврідкого – 0,90 т. Такий гній досить плинний, він легко рухається по трубопроводах самопливом, його можна перекачувати за допомогою насосів, що значно спрощує очищення тваринницьких приміщень та створює умови для повної механізації його внесення в ґрунт [8, 23].

Кількість і якість рідкого безпідстилкового гною залежить від виду і віку тварин, типу годівлі, тривалості періоду відгодівлі або стійлового утримання, кількості води, що витрачається на прибирання гною з приміщень, технології його зберігання.

Так, у разі збільшення кількості води об'єм гною зростає. Наприклад, за підвищення вологості лише на 2% (з 90 до 92%) його об'єм збільшується на 25%. У середньому рідкий гній усіх видів тварин містить 0,3% азоту, 0,13 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і 0,3% – K<sub>2</sub>O. Після розшарування гною в рідку фракцію переходить 80% азоту, 70 – фосфору і 90% – калію [46].

Прифермські сховища для зберігання безпідстилкового гною будують не ближче ніж за 300 м від тваринницьких приміщень. На полях, які потрібно удобрювати, будують гноєсховища відкритого котлованного типу. Гній можна зберігати у прифермських сховищах, які з'єднані трубопроводами з гідрантами чи невеликими станціями для подавання гною в цистерни-розкидачі або дощувальні установки.

У процесі зберігання у сховищах безпідстилковий гній поступово розділяється на три шари, які різняться за щільністю, вмістом сухої речовини та елементів живлення. Нижній шар – це осадженні тверді часточки гною і піску, що містять мало аміаку і 12-14% сухої речовини. Верхній шар – щільна, плаваюча маса з вмістом 16-22% сухої речовини. Між цими шарами знаходиться рідка фракція з високим вмістом аміачного азоту та низьким – сухої речовини (6-12%). Для запобігання розшаруванню один раз на тиждень гній переміщують (гомогенізують).

Це поліпшує умови праці з його навантаження, транспортування і внесення. Слід також враховувати, що свинячий гній розшаровується швидше, ніж коров'ячий.

У разі використання безпідстилкового гною для удобрювальних поливів його заздалегідь розділяють на тверду і рідку фракції (зазвичай природним відстоюванням). Крім того, можна використовувати й інші методи: проціджування, фільтрацію, пресування, сепарацію, декантацію, коагуляцію. Для удобрювальних поливів вегетуючих рослин гній у період внесення у 6-8 разів розбавляють водою, а в інші періоди – у 2-4 рази. Концентрація азоту під час внесення гною на посівах більшості сільськогосподарських культур має не перевищувати 1 г/л. Напіврідкий гній можна компостувати з торфом або різаною соломою.

Місткість гноєсховища визначають з урахуванням виходу гною і тривалості періоду зберігання, коли його не вносять (відсутність вільних полів, поля вкриті снігом, бездоріжжя тощо). Це зазвичай триває 2-6 місяців, тому гноєсховища розраховують на зберігання рідкого гною впродовж 10 місяців [8, 23].

Найсучаснішою і найекономічнішою системою утилізації та переробки гною є технологія розділення (сепарації) стоків з наступною переробкою рідкої і твердої фракцій на високоякісне добриво, що дає змогу зменшити місткість відстійників у 2-3 рази.

У світі поширені різні технології утилізації гною, для кожної ферми потрібне своє оптимальне рішення. Системи виділення, перекачування, перемішування, складування гною мають бути адаптовані до потреб конкретного господарства. Проте всі технології утилізації передбачають однакову схему: реагентна обробка та сепарація.

Фізико-хімічну (реагентну) обробку гною проводять внесенням у накопичувач за постійного перемішування 19 % розчину реагенту (сульфату заліза або алюмінію, хлорного заліза, вапна). Це дає змогу зв'язати леткі сполуки, запобігти забрудненню атмосфери, знищити запахи, полегшити і пришвидшити подальше оброблення гною. Дозу і вид реагенту визначають попереднім аналізом. Наступний крок – сепарація для отримання добрив у твердому і рідкому стані, які обробляють окремо за відносно простими технологіями.

Тверду фракцію (70% вологості) зазвичай обробляють біопрепаратом (висококонтентрована суха суміш природних бактерій та ферментів) і складують у бурти для компостування. При цьому

відбуваються дегельмінтизація та біодеструкція органічних сполук у гумус. Через 1,5 місяці у теплу і через 3 місяці у холодну пору року добриво готове для внесення у ґрунт.

Рідку фракцію вологістю 98-99% обробляють біопрепаратом і спрямовують у біореактор, де за періодичної подачі повітря під впливом мікроорганізмів за 7-10 діб органічні сполуки перетворюються на комплексне добриво, яке після відстоювання можна вносити на поверхню або вглиб ґрунту. Оброблення в біореакторі дає змогу в кілька разів скоротити час отримання добрива, зменшити розмір резервуарів для зберігання, запобігає появі запахів.

За анаеробної технології оброблення гною крім добрива отримують ще й біогаз. Однак слід мати на увазі, що така переробка гною на добриво триває не менш як 28 діб, тобто резервуари мають вміщувати місячний обсяг гною.

Нині досить широко застосовують й інші способи оброблення безпідстилкового гною під час зберігання[18, 24].

*Анаеробне оброблення* – за допомогою метанових бактерій гній зброджують за температури 30-58°C. Це ефективний спосіб його знезараження, дегельмінтизації і дезодорації, а отримуваний при цьому метан можна використовувати на виробництві й у побуті. За удобрювальною цінністю такий гній майже не відрізняється від вихідного.

*Термічне оброблення* – знезараження гною, яке ґрунтується на зсіданні білків за температури понад 56°C. Для біотермічного знезараження необхідною і достатньою вважається температура 70°C, яку потрібно утримувати впродовж 1 год. Прогрівання його протягом доби за температури 56°C майже не призводить до втрат азоту, тоді як його втрати останнього під час висушування за температури 105°C до сталої маси досягають 50-75%.

*Оброблення формаліном* – на 1 т гною додають 1-5 л формаліну, внаслідок чого гальмуються мікробіологічні процеси, усувається неприємний запах, зменшуються втрати азоту (формалін з аміаком утворює уротропін – повільнодійне азотне добриво).

У сільськогосподарських регіонах більш як половина втрат аміаку припадає на викиди тваринницького походження, причому 1/3 його випаровується з гноєсховищ, решта – із тваринницьких приміщень (через системи вентиляції) та під час внесення твердого і

рідкого гною в ґрунт. За несприятливих умов з 1 м<sup>3</sup> рідкого гною випаровується до 700 г аміаку. Крім того, ще й поширюється неприємний запах, від якого потерпає місцеве населення. Тому ями-відстійники потрібно накривати [18].

Найпростішим способом накриття є природна кірка на поверхні гною, яка утворюється з гною великої рогатої худоби завдяки грубим, волокнистим складовим корму. Залежно від товщини вона може зменшити випаровування аміаку до 70%. Ще одним простим способом накриття гноєсховищ є різана солома. На 1 м<sup>2</sup> поверхні потрібно 5-7 кг соломи, що створює покриття завтовшки 15-25 см. Для подрібнення соломи і вистилання нею гною застосовують кормозбиральний комбайн. З часом солома перегниває і після перемішування з гноєм вноситься на поля. Накривання гною запобігає також утворенню дурманного газу – оксиду азоту (I) N<sub>2</sub>O.

Для накриття гноєсховища використовують різні гранулати, з якими змішують кірку на поверхні гною. Після досягнення товщини шару 15 см вони забезпечують належний рівень зменшення випарів. Через малу питому масу гранулят після перемішування знову спливає на поверхню. Щорічно разом з гноєм на поля вноситься 5-10% гранулатів, тому цей матеріал потрібно регулярно поповнювати.

Для накриття гноєсховищ використовують плавучі елементи – шестикутні плитки діаметром 25 см. Вони щільно прилягають одна до одної і вкривають поверхню гною у сховищі на 98 %, зменшуючи звітнення газів до 90%. Плавучі елементи можна застосовувати лише на рідкому гною, який не має природної кірки.

*Геомембрана* – гідроізоляційна поліетиленова плівка з поплавками, яка плаває на поверхні гною. Аби плівку не зірвало вітром, її кріплять до боків сховища так, щоб вона могла підійматися в міру наповнення сховища. Однак при цьому виникає проблема з перемішуванням гною.

Найефективнішим, але й найдорожчим способом затримування випарів є дах над гноєсховищем. При цьому передбачають вентиляційні отвори, які зменшують надмірний тиск та небезпеку спалаху й вибуху, та проводять антикорозійні заходи.

Норми внесення рідкого гною під сільськогосподарські культури визначають за вмістом у ньому азоту (табл. 5.3).

Норми внесення рідкого гною

Культура	Норма азоту, кг/га	Норма гною, т/га	
		ВРХ	свиней
Озимі	100	40	25
Кукурудза, коренеплоди, картопля	200	80	50
Однорічні трави	120	45	30
Сінокоси і пасовища	200	80	50

Максимальні норми органічного азоту залежать від гранулометричного складу ґрунтів: важко- і середньосуглинкових – 250 кг/га, легкосуглинкових – 230, супіщаних і піщаних – 200 кг/га [8, 46].

У Німеччині поширене приготування міксів (рідкого гною з добавлянням у нього певних елементів живлення відповідно до розроблених рецептур). Доза їх внесення – 40 м<sup>3</sup>/га.

Безпідстилковий гній придатний як для основного удобрення, так і для підживлення. На ґрунтах важкого гранулометричного складу його можна вносити впродовж року, а легкого з метою запобігання втратам азоту – лише влітку під озимі та навесні під ярі культури. За поверхневого застосування його потрібно відразу ж заробляти в ґрунт.

На луках і пасовищах рідкий гній вносять улітку із дощувальних установок відразу після випасання худоби або скошування трави, з тим, щоб до чергового використання минуло не менш як 3 міс. Для поліпшення якості корму отаву можна полити чистою водою.

Екологічно найбезпечнішим і найефективнішим є внесення рідкого гною в ґрунт під час міжрядного обробітку посівів[16].

У рік внесення безпідстилковий гній ефективніший за підстилковий. Це пояснюється вдвічі вищою доступністю азоту та на 10% і більше – фосфору і калію. Тому його ефективність значно підвищується за сумісного застосування з фосфорними і калійними добривами. У наступні роки дія безпідстилкового гною нижча, ніж підстилкового, а загалом він не поступається останньому.

Слід зазначити, що в разі порушення технології внесення безпідстилкового гною існує небезпека забруднення ґрунту, повітря, поверхневих і ґрунтових вод. В останніх може збільшуватися вміст нітратів. При внесенні у великих кількостях або впродовж тривалого часу можливі погіршення санітарного стану ґрунту, накопичення

важких металів, що негативно позначається на фізико-хімічних і агрохімічних показниках родючості ґрунту.

Для запобігання забрудненню поверхневих і ґрунтових вод слід поєднувати внесення гною з подрібненою соломою, сівбою проміжних культур (редьки, ріпаку, гірчиці та ін.), які перехоплюватимуть рухомі форми елементів живлення з гною і ґрунту.

Під час зберігання гною в гноєсховищах у гноївкозбірниках збирається гноївка, а сеча тварин у сечозбірники безпосередньо потрапляє з тваринницьких приміщень. Гноївка містить 98% води, 0,6 – органічних речовин, 0,2-0,3 – азоту, 0,01 –  $P_2O_5$ , 0,46 % –  $K_2O$ . За доступу повітря гноївка і сеча легко розкладаються мікроорганізмами і азот втрачається. Для запобігання цьому гноївко- і сечозбірники слід щільно закривати кришками, а поверхню стоків вкривати тонкою плівкою відпрацьованих мастильних матеріалів.

Від однієї голови худоби за рік збирається 1,5-2 м<sup>3</sup> сечі. Сечозбірники потрібно споруджувати з розрахунку на час зберігання до 1,5-2 міс, що становить 0,25-0,35 м<sup>3</sup> на кожну дорослу голову великої рогатої худоби.

Сечу і гноївку використовують для основного удобрення й підживлення. З метою запобігання втратам аміаку їх заробляють у ґрунт відразу після внесення. Затримка із заробкою на 2-3 доби знижує ефективність добрива на 30-50%.

Дозу гноївки зазвичай розраховують за вмістом у ній азоту. Середня доза її внесення становить 10-20 м<sup>3</sup>/га, що відповідає близько 25-50 кг/га азоту і 50-100 кг/га калію. Ефективно також застосовувати гноївку на луках і для підживлення озимих зернових, просапних та овочевих культур. Вегетуючі рослини краще підживлювати розбавленими у 3-4 рази гноївкою та сечову. Оскільки гноївка містить мало фосфору, доцільно одночасно застосовувати фосфорні добрива. Кожна тонна гноївки підвищує врожайність сільськогосподарських культур у перерахунку на зернові одиниці в середньому на 0,1 т [8, 18, 46].

### 2.3. Пташиний послід

*Пташиний послід* – цінне, найбільш концентроване і швидкодійне органічне добриво. Вміст елементів живлення в пташиному посліді залежить від складу кормів і менш істотно – від

способу утримання птахів. Азоту і фосфору в безпідстилковому курячому посліді значно більше, ніж у підстилковому гною сільськогосподарських тварин.

Половина азоту, що є в пташиному посліді, 40% фосфору і 60% калію знаходяться у водорозчинній формі. До складу посліду також входить значна кількість мікроелементів, мг/кг сухої речовини: мангану – 150-400, цинку – 120-400, кобальту – 10-13, міді – 5-10, заліза – 3500-8000.

Залежно від особливостей технології вирощування птахів послід буває підстилковий і безпідстилковий.

*Підстилковий курячий послід* виробляють за підлогового утримання птиці. Він має добру сипкість і невисоку вологість. Як підстилку застосовують торф, подрібнену соломку, тирсу листяних порід дерев та інші матеріали, які вкладають шаром завтовшки 25-30 см та у міру забруднення перемішують з нижнім шаром. Підстилку замінюють 2-3 рази за рік. Підстилку можна укласти шаром 5-10 см і в міру забруднення добавляти її з розрахунку 15-20 г на одну голову птиці. При зміні поголів'я послід видаляють, а приміщення дезінфікують.

За вологості близько 55% пташиний послід у середньому містить N – 1,6%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 1,5%, K<sub>2</sub>O – 0,9%. Його застосовують так само, як і підстилковий гній у нормах, розрахованих за вмістом азоту. Технологія внесення підстилкового посліду така сама, як і підстилкового гною.

*Безпідстилковий курячий послід.* Щільний пташиний послід отримують на птахофабриках з утриманням птиці у клітках та механічним видаленням посліду, а також отримують у пташниках яйцевого напрямку, обладнаних коробками для збирання посліду. Безпідстилковий курячий послід – це липка маса з різким неприємним запахом вологістю до 70%. Містить насіння бур'янів, яєць і личинок гельмінтів, мух та різні мікроорганізми, більшість з яких – збудники хвороб. У такому посліді порівняно з підстилковим більша кількість елементів живлення, які знаходяться в засвоюваних рослинами формах.

Азот у пташиному посліді міститься у формі сечової кислоти (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), що легко розкладається з утворенням аміаку і вугільної кислоти, тому за 3 місяці гарячого зберігання може втрачатися майже половина азоту. Для зменшення його втрат пташиний послід потрібно

зберігати холодним (щільним) способом з додаванням 50% сухого торфу, тирси, ґрунту або інших компонентів, тобто компостувати.

*Сухий послід.* Для знезараження, дезодорації, збереження елементів живлення, поліпшення фізико-механічних властивостей посліду на птахофабриках застосовують його швидке термічне сушіння за температури 600-800°C. Такий послід має вологість 20 %, втрати азоту не перевищують 5%, маса зменшується, а концентрація елементів живлення порівняно з вихідним рівнем зростає майже втричі і становить 4,5-5% N, 3,5-4 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,5-2% – K<sub>2</sub>O.

Сухий послід можна гранулювати з добавлянням мінеральних добрив і фасувати в мішки. Послід, внесений в еквівалентних кількостях порівняно з мінеральними добривами за вмістом основних елементів живлення, дає аналогічні результати.

Пташиний послід застосовують до початку сівби культур та під час їх вегетації – для підживлення. Вносять його перед сівбою під просапні культури та овочі в нормі 4-5 т/га, під зернові культури – 2,5 т/га. Норми сухого посліду в 2-3 рази менші. Для підживлення культур застосовують 0,5-1 т/га безпідстилкового посліду, а при внесенні в борозни і ямки – 0,4-0,5 т/га. Норми підстилкового посліду на 20-30% вищі, а сухого – втричі нижчі. Для позакореневого підживлення послід розбавляють водою у 7 разів. Пташиний послід можна застосовувати для весняного підживлення озимих культур (2т/га), а також для удобрення сіножатей і пасовищ (10-15 т/га) [8].

Сухий пташиний послід широко застосовують у тепличному овочівництві. Наприклад, під огірки його вносять із розрахунку 1-5кг/м<sup>2</sup>. З нього можна приготувати "штучний" гній, змішавши із соломою у співвідношенні 1:10. Для цього подрібнену солому укладають шарами завтовшки 15-20 см, пересипають їх послідом і поливають водою. За 5-10 діб температура всередині бурта підвищується до 60°C. Через місяць бурт перекопують і поливають водою.

У рік внесення пташиного посліду в середньому засвоюється 50% N, 20% – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 70% – K<sub>2</sub>O. За впливом на врожай і якість продукції пташиний послід у перший рік наближається до мінеральних добрив, у наступні – до гною [18].

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

### *Відбір проб твердих органічних добрив*

Відбір проб проводять у 10-15 місцях. З довгої сторони гноєсховища чи штабеля відокремлюють шар гною або компосту товщиною 30-50 см на усю висоту. Відібрані проби рівномірно розстеляють на поліетиленовій плівці і відбирають середній зразок масою приблизно 2 кг, який поміщають у поліетиленовий мішок, додають 3-5 мл толуолу, зав'язують і етикетують.

### *Рідкі органічні добрива*

Рідкий гній, гноївку, стоки перемішують фекальним насосом або іншим способом, після чого відбирають пробу у літрову посудину, приливають 1 мл толуолу, закривають та етикетують.

### *Напіврідкі органічні добрива*

Відбирають конусним зерновим щупом з різних боків сховища на відстані 20 см від поверхні, на 1 м від боків сховища. У ємкості проби добре перемішують, відбирають середню пробу 1 кг, переносять у іншу ємкість, додають 1 мл толуолу, закривають кришкою і етикетують.

### *Визначення виходу гною за поголів'ям тварин*

Залежно від способу утримання тварин одержують підстилковий або безпідстилковий гній. Підстилковий гній складається із твердих і рідких виділень тварин та підстилки, яка запобігає втратам рідкої частини гною та аміаку, що виділяється при зберіганні гною.

Підрахувати виробництво (вихід) гною поголів'ям по кожному виду худоби ( $B_x$ ), враховуючи поголів'я ( $N$ ), тривалість стійлового періоду ( $T$ ), вихід гною ( $\alpha$ ) та втрати при зберіганні ( $\beta$ ) можна за формулою:

$$B_x = (N \cdot T \cdot \alpha) \cdot \frac{100 - \beta}{100}, \quad (5.10)$$

Загальна кількість гною в господарстві визначається як сума виходу гною від кожного виду худоби.

Таблиця 5.4

Орієнтовні добові норми підстилкового матеріалу на одну тварину, кг

№ пп	Вид тварин	Солома злакових культур	Торф		тирса	Листя дерев
			верховий	низинний		
1	Велика рогата худоба	4-6	3-4	10-20	3-6	3-4
2	Коні	3-5	2-4	8-10	2-4	2-3
3	Свині	2-4	2-3	-	-	-
4	Вівці	0,5-1,0	-	-	-	-

Таблиця 5.5

Середній вихід свіжого гною від однієї голови різних видів тварин

№ пп	Вид тварин	Норма підстилкового матеріалу, кг					
		1	2	3	4	5	6
1	Велика рогата худоба	-	32	37	39	42	44
2	Коні	23	24	25	26	27	28
3	Свині	5	8	9	-	-	-
4	Вівці	4	5	-	-	-	-

Все поголів'я різних видів і груп тварин в господарстві можна при розрахунках перевести в умовні голови. При цьому до однієї умовної голови прирівнюють відповідно 1 голову великої рогатої худоби, 1,5 - коней, 2 - молодняку великої рогатої худоби до двох років, 3-5 - телят, 4-5 - дорослих свиней, 10 голів овець [8, 18].

Для розрахунку виходу гною в господарстві можна використати готові дані виходу гною від однієї голови тварин при нормативній витраті підстилки і різній тривалості стійлового періоду

Таблиця 5.6

Орієнтовний вихід свіжого підстилкового гною від однієї голови тварин за рік, т

№ пп	Вид тварин	Тривалість стійлового періоду, днів				
		<180	180-200	200-220	220-240	365
1	Велика рогата худоба	4-5	6-7	7-8	8-9	13
2	Коні	3-1	4-5	5-6	6-7	11
3	Свині	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,5	1,5-2,0	3
4	Вівці	0,4-0,5	0,6-0,7	0,7-0,8	0,8-0,9	1,2

Вихід безпідстилкового (рідкого) гною залежить від кількості виділень екскрементів (калу і сечі) тваринами та води, що потрапляє при очищенні приміщень, підмиванні вимені, митті годівниць та підтіканні автонапувалок [18].

Таблиця 5.7

Середній вихід безпідстилкового гною від однієї голови різних видів тварин

№ пп	Вид тварин	Кількість		Вихід рідкого гною			
		калу та сечі від голови за добу, кг	води за добу, л	за добу, кг	за місяць, кг	за 220 днів, т	за рік, т
1	Велика рогата	45	10	55	1650	12,0	20,0
2	Молодняк ВРХ	20	5	25	750	5,5	9,1
3	Свині на відгодівлі	5	4	9	270	2,0	3,3

## РОЗДІЛ VI. АНАЛІЗ ПЕСТИЦИДІВ

### 1. КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕСТИЦИДІВ ЗА ОБ'ЄКТОМ ЗАСТОСУВАННЯ ТА ХАРАКТЕРОМ ДІЇ НА ШКІДЛИВІ ОРГАНІЗМИ

За об'єктом застосування або за цільовим призначенням пестициди поділяються на:

- інсектициди (insectum – комаха) - для боротьби зі шкідливими комахами;
- акарициди (acarus – кліщ) - для боротьби з рослиноїдними кліщами;
- інсектоакарициди – для захисту рослин одночасно від шкідливих комах і кліщів;
- овіциди (ovum – яйце) – для знищення яєць шкідливих комах;
- лярвициди (larva – личинка) – для знищення личинок комах і кліщів;
- хемостериліанти – для статевої стерилізації комах;
- нематоциди (nematodes – круглі черви) – для боротьби з рослиноїдними нематодами;
- молюскоциди – для боротьби з молюсками;
- родентициди (зооциди) – для боротьби з гризунами;
- фунгіциди (fungus – гриб) – для боротьби з грибковими хворобами рослин;
- бактерициди (bacteria) – для боротьби з бактеріальними хворобами рослин;
- гербіциди (herbum, herbi – трава) – для боротьби з бур'янами;
- арборициди – для знищення небажаної чагарникової та дерев'янистої рослинності;
- дефоліанти – для передзбирального видалення листя з метою полегшення механічного збирання;
- десиканти – для передзбирального підсушування рослин;
- атрактанти – для приваблювання комах;
- репеленти – для відлякування комах;
- ретарданти – регулятори росту комах [14, 23].

За характером дії на шкідливі організми всі пестициди поділяються на дві групи: *контактної дії* – препарати, що спричиняють загибель або пригнічення розвитку шкідливих організмів за безпосереднього контакту з ними, та *системної дії* – препарати, здатні проникати в рослини, переміщуватися в їх тканинах і спричиняти загибель шкідливих організмів.

*Інсектициди та акарициди залежно від способу їх надходження в тіло комах і кліщів поділяються на:*

*кишкові* – спричиняють отруєння шкідників при надходженні в організм разом з їжею;

*контактні* – спричиняють загибель комах і кліщів при контакті з будь-якою частиною тіла;

*системні* – проникають у рослину і разом із соком рослин у шлунок комах і кліщів;

*фуміганти* – проникають в організм комах і кліщів через дихальні шляхи;

*препарати комплексної дії* – здатні діяти одночасно через шлунок, шкірні покриви, дихальні органи.

*Фунгіциди за характером дії на збудників хвороб поділяються на: контактні* – не проникають у рослини, залишаючись на їх поверхні і діють на збудника хвороби при безпосередньому контакті; *системні* – проникають у тканини рослини, переміщуються в них, знищуючи збудника хвороби чи запобігаючи ураженню; *захисні* (профілактичні) – діють на репродуктивні органи збудника хвороб до його проникнення в тканини рослини, таким чином запобігаючи ураженню рослин; *лікувальні* (терапевтичні, викорінюючої дії) – діють на вегетативні та репродуктивні органи збудника хвороби, а також на його зимуючу стадію, знищуючи або обмежуючи розвиток патогена в тканинах рослин.

*Гербициди за характером дії на бур'яни поділяються на: контактні* – знищують лише ті ділянки тканини бур'янів, на які безпосередньо потрапили; *системні* – проникають у рослини через листя або через корені і можуть поширюватися в них по судинній системі; *суцільної дії* – знищують усі види бур'янів; *селективні* (вибіркової дії) – знищують лише певні види бур'янів.

Зміст типової етикетки пестициду:

- торгівельна назва препарату; загальноприйнята міжнародна назва діючої речовини, її концентрація; препаративна форма пестициду; клас небезпеки;

- група пестициду; об'єкт застосування;
- спосіб і регламенти застосування даного пестициду;
- заходи техніки безпеки і першої медичної допомоги при отруєнні даним пестицидом;
- змішуваність з іншими пестицидами або розчинниками;
- фірма-виробник, адреса, реєстраційний номер, дата виробництва і (або) виготовлення препаративної форми[12, 14].

## 2. КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕСТИЦИДІВ ЗА ХІМІЧНИМ СКЛАДОМ

Пестициди за хімічною природою поділяються на неорганічні та органічні сполуки, а також препарати біологічного походження. Умовно їх можна об'єднати в такі класи: 1) *хлорорганічні*; 2) *фосфорорганічні*; 3) *похідні карбамінової, тіо- і дитіокарбамінової кислот*; 4) *карбонові кислоти та їх похідні*(хлорфеноксіоцтові кислоти, арилалкілкарбонові кислоти); 5) *галоїдзаміщені аніліди карбонових кислот*; 6) *похідні сечовини*; 7) *гетероциклічні сполуки* (похідні симтриазинів, бензimidазолу, триазолу, морфоліну, фенілпіразолу та ін.); 8) *нітро- і галоїднохідні фенолу*; 9) *вуглеводні, кетони, альдегіди та їх похідні*; 10) *сірка та її препарати*; 11) *фторовмісні сполуки*; 12) *купрумвмісні сполуки*; 13) *органічні металовмісні сполуки*; 14) *фенілпіразоли*.

*Інсектициди та акарициди різних хімічних груп:*

- фосфорорганічні сполуки;
- синтетичні піретроїди;
- ацетаміди;
- неонікотиноїди;
- похідні нерейстоксинів;
- похідні амінокислот;
- похідні триазолів;
- похідні фенілпіразолів;
- регулятори росту, розвитку і розмноження комах;
- комбіновані інсектициди;
- специфічні акарициди.

*Родентициди різних хімічних груп:*

- антикоагулянти крові;
- препарати на основі фосфіду цинку.

*Фунгіциди різних хімічних груп:*

## 1. Неорганічні:

- препарати на основі міді;
- препарати на основі сірки.

## 2. Органічні:

- похідні ациланінів;
- похідні нітрофенолів;
- похідні фталімідів;
- похідні карбамінової та дитіокарбамінової кислот;
- похідні феніламідів;
- похідні фосфористої кислоти;
- похідні сульфуронової кислоти;
- похідні бензimidазолу;
- похідні морфолінів;
- похідні триазолів;
- похідні імідазолів;
- похідні тіуредобензолів;
- похідні піримідинів;
- похідні піразинів;
- комбіновані препарати.

### *Гербициди різних хімічних груп:*

- похідні аліфатичних карбонових кислот (хлоровані, хлорацетаніліди, квіноліни);
- похідні ароматичних карбонових кислот (бензойної кислоти, гідроксибензойних кислот);
- похідні ароматичних амінів;
- діариллові ефіри;
- похідні циклогександіону (кетони);
- похідні арилоксіалканкарбонових кислот (феноксіоцтової, феноксімасляної, феноксіпропіонової);
- похідні карбамінової і тіокарбамінової кислот (карбамати, тіокарбамати);
- похідні сечовини;
- похідні триазину;
- фосфорорганічні сполуки;
- імідазолінони;
- гетероциклічні сполуки (похідні піридину, фурану, урацилу, піридазину, тіадіазину, піридинілу);
- комбіновані препарати [14].

### Питання для самоконтролю

1. Основні критерії класифікації пестицидів.
2. На які класи поділяються пестициди за хімічною природою.
3. Класифікація інсектицидів і акарицидів за хімічною будовою.
4. Класифікація фунгіцидів за хімічною будовою.
5. Класифікація гербіцидів за хімічною будовою.

## 3. ГІГІЄНІЧНА КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕСТИЦИДІВ

*Токсичність пестицидів* – властивість у малих кількостях спричиняти порушення нормальної життєдіяльності організму, зумовлюючи його отруєння чи загибель. Мірою токсичності пестицидів для всіх організмів є доза. Доза – це кількість пестициду, що спричиняє певний ефект. Її виражають в одиницях маси пестициду відносно одиниці маси, об'єму, площі об'єкта (мг/кг, мг/л, мг/м<sup>3</sup>). Розрізняють дозу порогову, летальну і сублетальну. *Порогова доза* – найменша кількість речовини, яка спричиняє зміни в організмі за відсутності зовнішніх ознак отруєння. *Летальна доза* – найменша кількість речовини, яка за певних умов спричиняє загибель піддослідного об'єкта. *Сублетальна доза* – кількість речовини, яка спричиняє порушення життєдіяльності організму без смертельних наслідків.

*Показники токсичності пестицидів* позначаються символами: **СД** - смертельна доза або **ЛД** – летальна доза; **СК** – смертельна концентрація або **ЛК** - летальна концентрація із зазначенням ступеня ефекту. Наприклад, ЛД<sub>90</sub> – доза пестициду, яка спричиняє загибель 90% особин піддослідних об'єктів, ЛД<sub>50</sub> та ЛД<sub>20</sub> – відповідно 50% та 20%. Кількісні показники токсичності визначають шляхом дослідження їх дії на групи піддослідних тварин – щурі, миші, кролики.

Гігієнічна класифікація пестицидів ґрунтується на ступені їх безпечності для теплокровних тварин і людини:

1. За токсичністю при надходженні в шлунок пестициди поділяються на:

- сильнодіючі токсичні речовини – ЛД<sub>50</sub> до 50 мг/кг;
- високотоксичні – ЛД<sub>50</sub> 50-200 мг/кг;
- середньотоксичні – ЛД<sub>50</sub> 200-1000 мг/кг;
- малотоксичні – ЛД<sub>50</sub> понад 1000 мг/кг.

2. За токсичністю при надходженні в організм через шкіру – шкіряно-резорбтивна токсичність:

- різковиражена –  $LD_{50}$  до 300 мг/кг, Кш-о < 1;
- виражена -  $LD_{50}$  300-1000 мг/кг, Кш-о 1-3;
- слабовиражена -  $LD_{50}$  понад 1000 мг/кг, Кш-о > 3.

Шкіряно-оральний коефіцієнт (Кш-о) – відношення величини  $LD_{50}$  при нанесенні пестициду на шкіру до  $LD_{50}$  при надходженні пестициду в шлунок.

3. За рівнем леткості пестициди поділяються на:

- дуже небезпечні речовини – концентрація, що насичує повітря більша чи рівна токсичній;
- небезпечні – насичуюча концентрація більша від порогової;
- малонебезпечні – насичуюча концентрація не проявляє порогової дії.

4. За накопиченням в організмі або за кумуляцією в організмі:

- надкумулятивні –  $K_k < 1$ ;
- виражена кумуляція –  $K_k$  1-3;
- помірна –  $K_k$  3-5;
- слабовиражена –  $K_k > 5$ .

Коефіцієнт кумуляції – відношення сумарної дози при багаторазовому введенні, що спричиняє загибель 50% піддослідних тварин, до дози, що спричиняє загибель 50% піддослідних тварин при одноразовому введенні.

5. За стійкістю в ґрунті – персистентністю:

- дуже стійкі – період розкладу до нетоксичних речовин понад 2 роки;
- стійкі – від 0,5 до 2 років;
- помірно стійкі – 1-6 місяців;
- малостійкі - у межах 1 місяця [12, 14].

#### Питання для самоконтролю

1. Визначення токсичності пестицидів?
2. Визначення порогової, летальної та сублетальної доз дії пестицидів на організми?
3. Основні критерії гігієнічної класифікації пестицидів?
4. Що розуміють під такими термінами: бластомогенність, канцерогенність, мутагенність, тератогенність, ембріотропність?
5. Основна міра токсичності пестицидів та її визначення.

## 4. ПРЕПАРАТИВНІ ФОРМИ ПЕСТИЦИДІВ

Препаративна форма – це суміш активних інгредієнтів (діючої речовини) з інертними (пасивними) інгредієнтами. Сучасні препаративні форми є досить складною, добре збалансованою за багатьма показниками системою, що забезпечує простоту в користуванні, максимальну ефективність і максимальну безпеку для довкілля і людини.

До складу препаративної форми пестицидів входить:

- діюча речовина (д.р.) – хімічна сполука, яка спричиняє токсичну дію на організм;
- наповнювач або розчинник;
- допоміжні речовини (боніфікатори) – для поліпшення фізико-хімічних властивостей пестициду.

Наповнювачі використовують з метою рівномірного розподілу діючої речовини на поверхні, що обробляється. Як наповнювачі можуть використовуватися тальк, каолін, лелакс.

Розчинники – речовини, за допомогою яких діюча речовина краще змішується з іншими компонентами. Як розчинники можуть використовуватись суміші моно- і диалкілфенілових ефірів поліетиленгліколю та мінеральні масла.

До допоміжних речовин належать: *а) поверхнево-активні речовини (ПАР)*, тобто речовини-емульгатори, які поліпшують змочування поверхні, що обробляється, сприяють кращому утриманню розчинів на поверхні, завдяки зменшенню поверхневого натягу (прикладами ПАР є суміші моно - і диалкілфенілових ефірів поліетиленгліколю, концентрати сульфїтно-спиртової барди, рідкі і тверді мила, казеїн); *б) речовини-активатори* (синергісти) у вигляді спиртів для підвищення активності діючої речовини; *в) речовини-нейтралізатори* – для зниження фітонцидності пестицидів (наприклад вапно, мило, крохмаль, барвники).

Для застосування у сільському господарстві на сьогодні виготовляють такі препаративні форми пестицидів:

- порошки, що змочуються (з.п.) – механічна суміш діючої речовини та нейтрального наповнювача з додаванням ПАР;
- концентрати суспензії (к.с.) – препаративна форма, в якій хімічна сполука діючої речовини, що не розчиняється у воді, подрібнена до аморфного стану і розбавлена у спеціальних наповнювачах до стабільної концентрації;

- концентрати емульсії (к.е.) – суміш розчину діючої речовини пестициду в органічному розчиннику з емульгатором;
- водні розчини (в.р.) – розчинена у воді хімічна сполука пестициду;
- гранули (г.) – зерниста сипуча форма у вигляді гранул розміром 0,15 – 2 мм, до складу якої входить діюча речовина і наповнювач;
- пасти (п.) – густа тістоподібна маса з вмістом діючої речовини, наповнювача і зволожена водою.

Нові сучасні препаративні форми пестицидів – текучі суспензії (т.с.), текучі пасти (т.п.), водяні суспензії (в.с.), водорозчинні концентрати (в.р.к.), водосуспензійні концентрати (в.с.к.), масляно-водні емульсії (е.м.в.), масляні суспензії (м.с.)[14].

#### Питання для самоконтролю

1. Діюча речовина пестициду?
2. Які наповнювачі можуть входити до складу препаративної форми пестициду і яка їх роль?
3. Які розчинники можуть входити до складу препаративної форми пестициду і яка їх роль?
4. Що таке речовини - боніфікатори і які речовини до них належать?
5. Нові препаративні форми пестицидів?

## 5. ПРИГОТУВАННЯ РОБОЧИХ РІДИН ПЕСТИЦИДІВ

Робочі рідини для застосування пестицидів – це складні дисперсні системи, основними компонентами яких є:

- 1) розчинник – основне середовище, переважно вода;
- 2) дрібно подрібнені часточки пестициду в зваженому стані в основному середовищі – дисперсійна фаза;
- 3) допоміжні речовини – інгредієнти, які підвищують якість робочих рідин.

Залежно від агрегатного (фізичного) стану середовища і розподіленої в ній речовини розрізняють такі типи дисперсійних систем, що застосовуються для обприскування сільськогосподарських культур:

а) *справжні розчини* – у воді розподілені тверді чи рідкі часточки розміром  $< 1$  ммк у стані молекулярного подрібнення;

б) *колоїдні розчини* – у воді розподілені часточки від 1 ммк до 0,1 мк;

в) *суспензії* – у воді розподілені часточки розміром від 1 до 65 мк;

г) *емульсії* – у воді розподілені краплі.

*Якість робочої рідини* визначається її стабільністю, здатністю добре змочувати поверхню, що обробляється, прилипати й утримуватися на ній.

У практиці захисту рослин найчастіше використовують *суспензії пестицидів*, тобто дисперсійні системи, що складаються з дрібно подрібнених частинок, які розподілені у воді в зваженому стані. Чим довше ці часточки перебувають у зваженому стані та повільніше осідають на дно обприскувача, тим рівномірніше відбувається розподіл пестициду по поверхні, що обробляється. Стабільність суспензії залежить від низки чинників: розміру часточок дисперсійної фази, їх форми, питомої ваги та ін. Зі зменшенням розміру та питомої ваги часточки повільніше опускаються на дно обприскувача і суспензія стає стабільнішою. До складу сучасних препаративних форм пестицидів – концентратів суспензії з метою підвищення стабільності робочих рідин додають спеціальні речовини – стабілізатори [12].

*Емульсія* – дисперсійна система, яка складається з двох рідин, що не змішуються між собою, одна з яких (переважно мінеральні масла) подрібнена до аморфного стану і рівномірно розподілена в іншій (переважно у воді). Емульсія не є стійкою системою. У стані спокою дуже швидко відбувається її розшаровування. З метою підвищення стійкості емульсії до неї додають речовини – емульгатори. Препаративні форми – концентрати емульсії можуть довго зберігатися без розшаровування і за розведення водою дають стійкі емульсії.

#### Питання для самоконтролю

1. Які робочі рідини використовують у сільському господарстві для обприскування рослин з метою їх захисту від бур'янів, шкідників і хвороб?

2. Якими показниками визначається якість робочих рідин пестицидів?

3. Фізико-механічні властивості суспензії?

#### 4. Фізико-механічні властивості емульсії?

## 6. СПОСОБИ ЗАСТОСУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСОБІВ ХІМІЧНОГО ЗАХИСТУ РОСЛИН

Способи застосування хімічних засобів захисту рослин:

1. Протруювання насіння – нанесення пестицидів на насіннєвий чи садивний матеріал з метою захисту насіння і рослин від ураження хворобами і пошкодження шкідниками. Розрізняють мокре, сухе, напівсухе протруювання та протруювання зі зволоженням.

Мокре протруювання передбачає занурення насіннєвого чи садивного матеріалу в розчин пестициду з наступною його витримкою і сушкою. Такий спосіб на даний час майже не застосовують.

Сухе протруювання – нанесення на насіннєвий чи садивний матеріал порошкоподібних пестицидів. Такий спосіб потребує заходів підвищеної безпеки для працівників, тому на даний час також майже не застосовується.

Напівсухий спосіб є найбільш поширеним і передбачає протруювання насіннєвого чи садивного матеріалу робочою рідиною препарату з розрахунку 20-30 л/т, а для переважної більшості сучасних пестицидів – з розрахунку 8-10 л робочої рідини на 1 тонну.

Протруювання зі змочуванням – нанесення на насіннєвий матеріал порошкоподібних пестицидів з водою 5–15 л/т. Протруєння може бути завчасним (за 2-3 тижні до посіву), передпосівним (за 5-10 днів до посіву), припосівним (у день посіву).

Основними вимогами до якості протруювання насіннєвого матеріалу є: суворе дотримання норм витрати пестициду та робочої рідини; рівномірний розподіл препарату по поверхні насіннєвого матеріалу; вологість насіннєвого матеріалу після протруювання не повинна більше ніж на 1% перевищувати базисну.

Прогресивні методи обробки насіннєвого матеріалу:

дражування насіння – передбачає нанесення на нього одно- або багатошарової оболонки, що складається з макро- і мікроелементів, регуляторів росту та пестицидів;

– інкрустація насіння – передбачає нанесення полімерної плівки, до складу якої входять необхідні для активізації проростання насіння речовини та пестициди;

– гідрофобізація насіння - передбачає обробку насіння гідрофобним плівкоутворювальним розчином, до складу якого входять відповідні пестициди;

– капсулювання насіння - передбачає створення навколо насіння штучної оболонки (вода, пестициди, репеленти та інші біологічно активні речовини), яка на певний час захищає насіння від несприятливих погодних умов, що дає можливість регулювати строки його проростання.

2. Обприскування – найпоширеніший та універсальний спосіб застосування пестицидів, який передбачає нанесення на поверхню, що обробляється пестицидів у краплинно-рідинному стані. Переваги обприскування: малі витрати діючої речовини пестициду на одиницю площі; рівномірний розподіл діючої речовини на поверхні, що обробляється; добре прилипання та утримання препарату на поверхні, що обробляється.

Залежно від норм витрати робочої рідини на одиницю площі розрізняють види обприскування (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Види обприскування та норми витрати робочої рідини

Вид обприскування	Норма витрати робочої рідини, л/га			
	культури суцільної сівби	просапні культури	ягідники і виноградники	сади
Багатолітражне	200-300	300-500	1000-1500	1500-2000
Малолітражне або малооб'ємне	100-200	100-200	200	250-500
Ультрамалооб'ємне	1-5	1-5	5-10	5-10

Технології обприскування розвиваються в напрямі зниження норм витрати робочої рідини та зменшення розміру крапель. Розміри крапель для багатолітражного обприскування – 120-300 мкм, малооб'ємного – 200-100 мкм, ультрамалооб'ємного (УМО) – 60-100 мкм.

3. Обпилювання – нанесення пестицидів у пилоподібному стані на поверхню, що обробляється. Недоліки обпилювання: значне забруднення повітря робочої зони; великий розхід препаратів; знесення препаратів вітром на сусідні території; швидке змивання препаратів дощем. На сьогодні такий спосіб майже не використовується.

4. Фумігація – введення пестициду в паро – чи газоподібному стані в середовище перебування шкідливого організму. Такий спосіб широко використовується для боротьби зі шкідниками запасів. Фумігацію проводять спеціальні загоны з дотриманням усіх заходів безпеки.

Види фумігаційних робіт:

➤ *фумігація приміщень (складів, елеваторів, зернохосовищ) і зерна.* Фумігація приміщень може здійснюватися вологим способом, введенням пестицидів у вигляді диму, туману, аерозолів, пари чи газу, розкладанням пестицидів у вигляді плит, стрічок, таблеток з експозицією до 10 днів. Перед фумігацією проводять підготовчі роботи – встановлення об'єму приміщення, його герметизацію, видалення всіх сторонніх предметів. Після фумігації приміщення провітрюють. Допуск людей - через 5-10 днів;

➤ *фумігація ґрунту* – з метою знищення ґрунтових шкідників. Застосовують поверхневе розсіювання гранульованих препаратів або суцільне чи рядкове внесення гранульованих препаратів у ґрунт.

5. *Отруйні принади* – застосовують для захисту від гризунів. Для виготовлення принад використовують зерно або зелену масу рослин, на яку наносять або яку змішують з родентицидами. Принади розкладають у місцях виявлення шкідників або у норі. Сучасна промисловість випускає родентициди і у вигляді готових зернових принад.

6. *Хімічна імунізація* – обробка рослин хімічними речовинами, що регулюють процеси захисних реакцій. Захисний ефект зумовлений впливом хімічних сполук на метаболізм рослини чи паразита.

Прогресивні та раціональні способи застосування робочих рідин пестицидів - стрічкове внесення гербіцидів на просапних культурах; дискретне обприскування садових насаджень; крайове обприскування посівів польових культур з метою захисту від шкідників; токсикація сходів; гербігація.

*Визначення ефективності застосування пестицидів.*

Оцінку ефективності застосування засобів захисту рослин проводять через визначення їх біологічної, господарської та економічної ефективності.

Біологічна ефективність (або ефективність дії пестициду) виражається показниками загибелі шкідливих організмів або обмеження інтенсивності їх розвитку та зниження ступеня

шкідливості. Біологічну ефективність визначають за чисельністю шкідливих організмів до і після обробки пестицидом за формулою:

$$Ed = [(A-B) / A] \times 100, \quad (6.1)$$

де,  $Ed$  – біологічна ефективність застосування пестициду;

$A$  – середня чисельність шкідливого організму до обробки або на контролі;

$B$  – середня чисельність шкідливого організму після обробки.

Господарська ефективність виражається обсягом збереженого за рахунок застосування пестициду врожаю (+ до контролю).

Економічна ефективність виражається відношенням обсягу збереженого врожаю і затрат на застосування пестициду. Економічна ефективність характеризується собівартістю продукції, грн./т; чистим прибутком, грн./т; рентабельністю, %.

## ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Задача 1. Визначити в польовому досліді біологічну ефективність застосування пестициду Бі-58 новий, 40%-й к.е. для захисту цукрових буряків від бурякової попелиці, якщо на 14 день середній показник заселеності шкідником обробленої ділянки становив 7%, а на контролі – 83%.

Задача 2. Визначити в польовому досліді біологічну ефективність застосування пестициду Актара, 25% в.г. з метою захисту посадок картоплі від колорадського жука, якщо чисельність шкідника на  $1\text{ м}^2$  на ділянці після обробки становила: I повторення – 1 екз.; II повторення – 3 екз.; III повторення – 2 екз.; IV повторення – 1 екз.; а на контролі – 19, 18, 17 і 21 екз. відповідно.

### Питання для самоконтролю

1. Вимоги до якості протруювання?
2. Які витрати робочої рідини на 1 т насіння при напівсухому способі протруювання?
3. Що таке інкрустація насіння?
4. Норми витрати робочої рідини за різних видів обприскування рослин?
5. Що таке біологічна, господарська та економічна ефективність застосування пестицидів? Як вони визначаються?

6. В чому суть хімічної імунізації?

7. Якими способами може здійснюватися фумігація приміщень ?

## 7. РОЗРАХУНКИ НЕОБХІДНОЇ КІЛЬКОСТІ ПЕСТИЦИДІВ ТА ВИТРАТИ РОБОЧОЇ РІДИНИ

Розрахунки необхідної кількості пестициду та витрати робочої рідини для обприскування заданої площі, зайнятої певною сільськогосподарською культурою можна проводити:

- 1) за нормою витрати препарату;
- 2) за концентрацією робочої рідини за препаратом;
- 3) за концентрацією робочої рідини за діючою речовиною;
- 4) за нормою витрати діючої речовини.

Розрахунок необхідної кількості пестициду за нормою витрати препарату.

Норма витрати – це кількість пестициду чи робочої рідини, яка витрачається на одиницю площі (га, м<sup>2</sup>, т) або на окремих об'єкт (дерево, кущ)(табл. 6.2).

Таблиця 6.2

Норми витрати робочої рідини для обприскування рослин:

Культура	Норма витрати робочої рідини, л/га	Середній показник для розрахунків, л/га
Зернові	200-300	300
Зернобобові	200-300	300
Картопля	300-400	400
Цукровий буряк	300-500	400
Овочеві	400-500	500
Сади	1500-2000	2000
Ягідники, виноградники	1000-1500	1500

Норма витрати препарату вказується в рекомендаціях щодо його застосування або в „Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні”. Норма витрати робочої рідини залежить від виду обприскування і культури, що обробляється і є табличною величиною, якщо вона спеціально не вказана у рекомендаціях щодо застосування конкретного пестициду.

Якщо відома норма витрати пестициду, то необхідну його кількість розраховують за формулою:

$$Q_n = H_{вп} \times S, \quad (6.2)$$

де,  $Q_n$  - необхідна кількість пестициду, кг, л;

$H_{вп}$  – норма витрати пестициду, кг/га, л/га;

$S$  – площа, на якій будуть проводити обприскування даним пестицидом, га.

Необхідну кількість робочої рідини розраховують за формулою:

$$Q_{рр} = H_{врр} \times S, \quad (6.3)$$

де,  $Q_{рр}$  – необхідна кількість робочої рідини, л;

$H_{врр}$  – норма витрати робочої рідини, л/га;

$S$  – площа, на якій будуть проводити обприскування даним пестицидом, га.

Для прикладу наводимо розрахунок необхідної кількості пестициду Конфідор Максї, 70% в.г. та необхідної кількості робочої рідини для обприскування 150 га картоплї від колорадського жука, якщо норма витрати препарату 0,045 кг/га:

$$Q_n = 0,045 \text{ кг/га} \cdot 150 \text{ га} = 6,75 \text{ кг};$$

$$Q_{рр} = 400 \text{ л/га} \cdot 150 \text{ га} = 60000 \text{ л}.$$

Розрахунок необхідної кількості пестициду за концентрацією робочої рідини за препаратом.

Концентрація – це відсотковий вміст пестициду в робочій рідині (суспензії, емульсії, розчині).

Якщо концентрація робочої рідини вказується за препаратом, то необхідну кількість пестициду визначають за формулою:

$$Q_n = ( H_{врр} \cdot K_{рр} / 100 ) \cdot S, \quad (6.4)$$

де,  $Q_n$  - необхідна кількість пестициду, кг, л;

$H_{врр}$  – норма витрати робочої рідини, л/га;

$K_{рр}$  – концентрація робочої рідини, %;

$S$  – площа, на якій будуть проводити обприскування даним пестицидом, га.

Для прикладу наводимо розрахунок потреби в пестициді Превікур, 72,2% в.р. та в робочій рідині для обприскування 10 га

огірків проти пероноспорозу 0,2%-м робочим розчином за препаратом:

$$Q_{п} = ( 500 \text{ л/га} \cdot 0,2 \% / 100 ) \cdot 10 \text{ га} = 1 \text{ л/га} \cdot 10 \text{ га} = 10 \text{ л};$$

$$Q_{рр} = 500 \text{ л/га} \cdot 10 \text{ га} = 5000 \text{ л}.$$

Розрахунок необхідної кількості пестициду за концентрацією робочої рідини за діючою речовиною.

Якщо концентрація робочої рідини вказується за діючою речовиною, то необхідну кількість пестициду визначають за формулою:

$$Q_{п} = ( N_{врр} \cdot K_{рр \text{ за д.р.}} / K_{п} ) \cdot S, \quad (6.5)$$

де,  $Q_{п}$  - необхідна кількість пестициду, кг, л;

$N_{врр}$  – норма витрати робочої рідини, л/га;

$K_{рр \text{ за д.р.}}$  – концентрація робочої рідини за діючою речовиною, %;

$K_{п}$  – вміст діючої речовини в препараті, %;

$S$  – площа, на якій будуть проводити обприскування даним пестицидом, га.

Для прикладу наводимо розрахунок необхідної кількості пестициду Превікур, 72,2% в.р. та необхідної кількості робочої рідини для обприскування 10 га огірків проти пероноспорозу, якщо пестицид використовується у вигляді 0,15%-го розчину за діючою речовиною:

$$Q_{п} = ( 500 \text{ л/га} \cdot 0,15\% / 72,2\% ) \cdot 10 \text{ га} \approx 1 \text{ л/га} \cdot 10 \text{ га} = 10 \text{ л};$$

$$Q_{рр} = 500 \text{ л/га} \cdot 10 \text{ га} = 5000 \text{ л}.$$

Розрахунок необхідної кількості пестициду за нормою витрати діючої речовини.

Якщо норма витрати пестициду вказується за діючою речовиною, то необхідно зробити перерахунок на норму витрати препарату за формулою:

$$N_{вп} = ( N_{в \text{ за д.р.}} / K_{п} ) \cdot 100, \quad (6.6)$$

де,  $N_{вп}$  – норма витрати пестициду, кг/га, л/га;

$N_{в \text{ за д.р.}}$  - норма витрати діючої речовини, кг/га, л/га;

$K_{п}$  – вміст діючої речовини в препараті, %.

Для прикладу наводимо розрахунок необхідної кількості фунгіциду Байлетон, 25% з.п. та необхідної кількості робочої рідини

для обприскування 250 га пшениці, якщо норма витрати препарату за діючою речовиною - 0,125 кг/га:

$$Нвп = ( 0,125 \text{ кг/га} / 25\% ) \cdot 100 = 0,5 \text{ кг/га};$$

$$Qп = 0,5 \text{ кг/га} \cdot 250 \text{ га} = 125 \text{ кг};$$

$$Qрр = 300 \text{ л/га} \cdot 250 \text{ га} = 75000 \text{ л}.$$

Визначення концентрації робочої рідини.

Якщо відомі норма витрати пестициду і норма витрати робочої рідини, то завжди можна визначити концентрацію робочої рідини за формулою:

$$Kрр = ( Нвп / Нврр ) \cdot 100, \quad (6.7)$$

де,  $Kрр$  – концентрація робочої рідини, %;

$Нвп$  – норма витрати пестициду, кг/га, л/га;

$Нврр$  – норма витрати робочої рідини, л/га.

Для прикладу наводимо розрахунок концентрації робочої рідини пестициду Байлетон, 25% з.п. для обприскування посівів пшениці від борошнистої роси, якщо його норма витрати становить 0,5 кг/га, а норма витрати робочої рідини – 300 л/га:

$$Kрр = ( 0,5 \text{ кг/га} / 300 \text{ л/га} ) \cdot 100 \% = 0,17 \%$$

Концентрацію робочої рідини за діючою речовиною можна розрахувати за формулою:

$$Kрр \text{ за д.р.} = ( Нвп \cdot Kп ) / Нврр, \quad (6.8)$$

де,  $Kрр \text{ за д.р.}$  – концентрація робочої рідини за діючою речовиною, %;

$Нвп$  – норма витрати препарату, кг/га, л/га;

$Kп$  – вміст діючої речовини у препараті, %;

$Нврр$  – норма витрати робочої рідини, л/га.

Для прикладу наводимо розрахунок концентрації робочої рідини за діючою речовиною того ж пестициду Байлетон, 25% з.п. для обприскування посівів пшениці від борошнистої роси, якщо його норма витрати становить 0,5 кг/га, а норма витрати робочої рідини – 300 л/га:

$$Kрр \text{ за д.р.} = ( 0,5 \text{ кг/га} \cdot 25 \% ) / 300 \text{ л/га} = 0,04 \%$$

Задача 1. Яку кількість пестициду Актара, 25% в.г. з метою захисту 300 га картоплі від колорадського жука необхідно придбати, якщо він використовується у вигляді 0,005%-го водного розчину за діючою речовиною?

Задача 2. Чи достатньо вказаної кількості пестициду і впродовж скількох робочих днів можна протруїти 54 т насіння пшениці проти твердої і летючої сажки 162 л Вітаваксу 200ФФ, 40% в.с.к., якщо норма витрати пестициду 3 л/т, а продуктивність машини для протруювання ПС-10А – 22 т/год ?

Задача 3. Яку кількість пестициду Дерозал, 50% к.с. необхідно придбати і яку кількість робочої суспензії необхідно приготувати для протруювання 15 т насіння ярого ячменю проти кореневих гнилей, якщо норма витрати препарату за діючою речовиною – 0,75 л/т, а робочу суспензію слід готувати з розрахунку 10 л води на 1 т насіння?

Задача 4. Яку кількість пестициду Фундазол, 50% з.п. необхідно придбати і яку кількість робочої рідини слід приготувати для поливу ґрунту 0,1%-вою суспензією препарату при висаджуванні розсади капусти на площі 2 га з метою її захисту від кили? Норма витрати робочої рідини для поливу – 10000 л/га.

Задача 5. Для обприскування яблуні проти кліщів рекомендовано використовувати акарицид Демітан, 20% к.с. в нормі 0,6л/га. Розрахуйте необхідну кількість препарату та необхідну кількість робочої суспензії для обприскування 300 га саду.

Задача 6. Розрахуйте концентрацію робочої суспензії для обприскування 15 га огірків проти пероноспорозу пестицидом Альет, 80% з.п., якщо норма витрати препарату 1,6 кг/га за діючою речовиною?

Задача 7. Розрахуйте необхідну кількість та концентрацію робочої рідини за діючою речовиною для обприскування 1га томатів проти фітофторозу пестицидом Дітан М-45, 80% з.п., якщо норма витрати препарату 1,6 кг/га.

Задача 8. Яку кількість фунгіциду Імпакт, 25% к.с. необхідно придбати та яку кількість робочої суспензії слід приготувати для обприскування 400 га цукрових буряків проти церкоспорозу і борошнистої роси, якщо норма витрати становить 0,06 л/га за діючою речовиною препарату?

Задача 9. Яку кількість інсектициду Ф'юрі, 10% в.е. необхідно придбати та яку кількість робочої рідини необхідно приготувати для

обприскування 350 га ріпаку проти ріпакового квіткоїда, якщо норма витрати препарату складає 0,1 л/га? Яку площу можна обробити 50 л препарату?

Задача 10. Скільки необхідно придбати фунгіциду Топаз, 10% к.е. та скільки необхідно приготувати робочої рідини з метою захисту 5 га суниці від борошнистої роси, якщо він використовується у вигляді 0,05%-вої емульсії?

#### Питання для самоконтролю

1. Як розрахувати необхідну кількість пестициду і робочої рідини за відомою нормою витрати препарату?

2. Як розрахувати необхідну кількість пестициду за концентрацією робочої рідини за препаратом?

3. Як розрахувати необхідну кількість пестициду за концентрацією робочої рідини за діючою речовиною?

4. Як розрахувати необхідну кількість пестициду за відомою нормою витрати діючої речовини?

5. Як визначити концентрацію робочої рідини за препаратом та за діючою речовиною?

## СЛОВНИК ТЕРМІНІВ

**Адсорбція**(від лат.ad – на, при і sorbeo – поглинаю) – це поглинання речовини з газового або рідкого середовища поверхневим шаром твердої речовини або рідини.

**Амінокислоти** – амфотерні біфункціональні органічні сполуки, в молекулах яких міститься–COOH та аміногрупа –NH<sub>2</sub>.

**Білки** – високомолекулярні органічні сполуки, побудовані із залишків  $\alpha$ -амінокислот, які з'єднані між собою пептидними зв'язками в довгі поліпептидні ланцюги, прямі і закручені.

**Буферні розчини** – це розчини, які здатні підтримувати постійне рН при додаванні до них невеликої кількості сильної кислоти або лугу, або при розведенні.

**Буферні системи організму** – системи, що забезпечують підтримання кислотно-лужної рівноваги, сталості рН рідин організму.

**Водневий показник (рН)** – від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів Гідрогену.

**Вуглеводи (глюциди, гліциди, цукри)**– органічні речовини, молекули яких найчастіше складаються з трьох хімічних елементів – Карбону, Оксигену і Гідрогену.

**Гідроліз** – реакція обмінної взаємодії йонів солі з водою, яка призводить до утворення слабкого електроліту та зміни рН розчину.

**Гравіметричний аналіз** – метод, який ґрунтується на переведенні речовини, що визначається у важкорозчинну сполуку, яку відділяють, зважують та за її масою обчислюють вміст досліджуваного інгредієнта (елемента, речовини).

**Декантація** – відокремлення рідини від осаду шляхом її зливання, повільно осідаючих дрібних частинок полідисперсної суспензії від швидко осідаючих, – більш великих і важких часток, – шляхом зливу рідини, яка містить ще не осілі частинки, з осаду, що відстоявся.

**Денатурація** – це коагуляція, при якій білок втрачає всі свої фізичні, хімічні і біологічні властивості.

**Дисахариди**–вуглеводи, молекула яких під час гідролізу розщеплюється на дві молекули моносахаридів.

**Дисперсна система** – це така система, в якій одна речовина подрібнена і розподілена більш-менш дрібними частинками в другій речовині.

**Електроліти** – речовини, розчини та розплави яких проводять електричний струм.

**Індикатори** – речовини, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН середовища.

**Йонні реакції** – це реакції, що перебігають між іонами в розчинах або розплавах електролітів.

**Каталізатор** – це речовина, в присутності якої різко зростає швидкість реакції, але до складу продуктів реакції він не входить.

**Кількісний аналіз** – точне визначення вмісту окремих елементів у сполуках або окремих речовин у сумішах.

**Коагуляція** – (лат.coagulatio – звертання, злипання) – це злипання частинок колоїдної системи в результаті зіткнень, перемішування або направленого руху в електричному полі.

**Колориметричний метод визначення рН** – це метод з використанням індикаторів (слово «color» - колір, лат. indico – вказую).

**Комплексонометрія** – розділ титриметрії, в якому в якості титрантів використовують комплексонометри (органічні речовини, які утворюють з йонами металів стійкі водорозчинні комплекси).

**Концентрація розчину** – величина, яка показує, яка маса чи яка кількість розчиненої речовини міститься в одиниці маси або одиниці об'єму розчинника.

**Молекула** – найменша частинка речовини, здатна існувати самостійно, яка є носієм хімічних властивостей речовини.

**Окисно-відновні реакції** – реакції, що перебігають зі зміною ступеня окиснення елементів.

**Окиснення** – відщеплення електронів атомом, молекулою або іоном, внаслідок чого ступінь окиснення елемента зростає.

**Окисник** – речовина, до складу якої входить елемент, який приєднує електрони.

**Осмоз** – це проникнення молекул розчинника через напівпроникливу перегородку із середовища із меншою концентрацією в середовище із більшою концентрацією.

**Перманганатометрія** – метод аналізу, в якому титрантом є розчин Калій перманганату.

**Редоксиметрія** – методи титриметричного аналізу, які ґрунтуються на використанні окисно-відновних реакцій.

**Розчин** – це однорідна система, що складається з молекул розчинених речовин, молекул розчинника та продуктів їх взаємодії.

**Розчинення** – фізико-хімічний процес, який складається з фізичних явищ (руйнування кристалічної ґратки або міжмолекулярних зв'язків, взаємна дифузія частинок) та хімічних явищ (хімічна взаємодія молекул чи іонів розчиненої речовини з молекулами розчинника, внаслідок чого утворюються гідрати).

**Розчинність** – характеризує здатність речовини розчинятися в даному розчиннику за даних умов з утворенням насиченого розчину.

**Сорбція** (від лат. sorbeo – поглинаю) -поглинання газів, парів і розчинних речовин твердими тілами і рідинами.

**Титриметричний (об'ємний) аналіз** – метод, який ґрунтується на точному вимірюванні кількості реагента, який витрачено на реакцію з досліджуваною речовиною.

**Хімічний елемент** – вид атомів, що мають однаковий заряд ядра та характеризуються певною сукупністю властивостей.

**Швидкість реакції** – це число елементарних актів взаємодії, які здійснюються в одиниці об'єму (гомогенні реакції) або на одиниці поверхні розділу фаз (гетерогенні реакції) за одиницю часу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
2. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 578 с.
3. Алемасова А.С. Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів /А.С.Алемасова, В.М.Зайцева, Л.Я.Єнальєва, Н.Д.Щепіна, С.М.Гождзінський/ За ред. В.М.Зайцева. – Донецьк: Ноулідж, 2010. – 417 с.
4. Бегей С.В. Екологічне землеробство: Підручник / С.В. Бегей, І. А. Шувар. – Львів: „Новий Світ – 2000”, 2007. – 429с.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическом и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1968. – 382 с.
6. Величко В.В., Масленко С.М., Великонська Н.М. Аналітична хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ.: НМетАУ, 2008. – 91 с.
7. Годовская К.И., Живова Е.И. Сборник задач по техническому анализу. – М.: Высш. школа, 1970. – 216 с.
8. Господаренко Г.М. Агрохімія: Підручник / Г.М. Господаренко – К.: ТОВ «СІК ГРУП УКРАЇНА», 2015. – 376 с.
9. Гудзь В.П. Екологічні проблеми землеробства: Підручник; За ред. В.П. Гудзя / В.П. Гудзь, П.І. Бойко, І.А. Шувар та ін. – Житомир: Вид-во „Житомирський національний агроекологічний університет”, 2010. – 708 с.
10. Гудзь В. П. Наукові аспекти систем землеробства / В. П. Гудзь, І. А. Шувар. – Навчальний посібник. – В. ФОП Корзун Д. Ю., 2014. – 330с.
11. Дымов А.М. Технический анализ. – М.: Металлургия, 1964. – 335 с.
12. Довгань В.П. Хіміко-бактеріологічний аналіз: Підручник/ В.П. Довгань. – К.: А.С.К., 2005. – 320 с.
13. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико – химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
14. Євтушенко М. Д. Фітофармакологія: підручник / [М. Д. Євтушенко, Ф.М. Марютін, В.П. Туренко, В.М. Жеребко, М.П.

Секун]. – К.: Вища освіта, 2004. – 432 с.

15. Зінченко О.І. Рослинництво: Практикум / О.І. Зінченко, А.В. Коротеєв, С.М. Каленська – Вінниця: Нова Книга, 2008. – 536 с.

16. Іванишин В. В. Біологізація землеробства в Україні: реалії та перспективи /науково-виробниче видання; за заг. ред. В. В. Іванишина та І. А. Шувара / В. В. Іванишин, М. В. Роїк, І. А. Шувар, Л. В. Центилю, В. М. Сендецький, О. М. Бунчак, Н. М. Колісник та ін. – Івано-Франківськ: Симфонія форте, 2016. – 284с.

17. Каленська С.М. Рослинництво: Підручник / С.М. Каленська, О.Я. Шевчук, М.Я. Дмитришак, О.М. Козяр, Г.І. Демидась – К.: НАУУ, 2005. – 502 с.

18. Карасюк І.М. Агрохімія: Підручник / І.М. Карасюк, О.М. Геркіял, Г.М. Господаренко. – К.: Вища школа, 1995. – 471 с.

19. Коваль Т.В. Загальна біологія: навчальний посібник / Т.В.Коваль, О.В.Овчарук. – м. Кам'янець-Подільський, ПП Мошак М.І., 2017. – 192 с.

20. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія. – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2001. – 297 с.

21. Кустанович И.М. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1972. – 352 с.

22. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 479 с.

23. Овчарук О.В. Хімічний аналіз в сільському господарстві: навчальний посібник / О.В. Овчарук, О.В. Овчарук, Л.Й. Роговик, Т.В. Коваль. – Кам'янець-Подільський, 2018. – 505 с.

24. Овчарук О.В. Екологічні тенденції та перспективи використання біомаси рослин для виробництва альтернативного палива в Україні / О.В.Овчарук, Т.Д Гуцол, О.В Овчарук – Аграрна наука та освіта в умовах Євроінтеграції, 2018. – С. 29-31.

25. Овчарук О.В. Екологічні характеристики вирощування кукурудзи та перспектива переробки пожнивних решток на тверде біопаливо / О.В Овчарук, О.В Овчарук, С.М. Каленська – Інноваційні технології в рослинництві, 2018. – С. 125-127.

26. Овчарук О.В. Екологічні аспекти вирощування та поширення квасолі звичайної в Україні / О.В. Овчарук, О.В. Овчарук, В.Д. Рудський, І.А. Шувар – Інноваційні технології в рослинництві, 2018. – С. 128-130.

27. Орешенкова Є.Г. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.

28. Основы аналитической химии. /Под ред. Ю.А. Золотова/. – М.: Высшая школа, 1999. – Т.1. – 351с.; Т.2. – 494 с.
29. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. – М.: Химия, 1978. – Т.1. – 477 с.;
30. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы адсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1973. – 327 с.
31. Поляк Н.А., Булацкая Г.Н., Бабаевская Т.Т. Сборник задач по количественному анализу. – Минск: Изд-во БГУ, 1973. – 168 с.
32. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. – К.: Вища школа, 1978. – 272 с.
33. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Наука. Главная редакция физико – математической литературы, 1971. – 192 с.
34. Сидерація в технологіях сучасного землеробства: науково-виробниче видання (монографія) / [Шувар І.А., Роїк М.В., Іванишин В.В., Сендецький В.М., Центило Л.В. та ін.]; за заг. ред. І.А. Шуvara, М.В. Роїка. – Івано-Франківськ: Симфонія форте, 2016. – 182с.
35. Скуг Д., Уест Д. Основы аналитической химии: В 2т. – М.: Мир, 1979. – Т.1, 480с.; Т.2 – 438 с.
36. Смоляр В.І. Харчова експертиза.: Підручник / В.І. Смоляр – К.:Здоров'я, 2005. – 448с.
37. Степин В.В., Курбатов В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1980. – 266 с.
38. Степин В.В. Анализ цветных металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1974. – 115 с.
39. Толстоусов В.Н. Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
40. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 657 с.
41. Фурсова Г.К. Рослинництво, лабораторно-практичні заняття. Ч. І. Технічні та кормові культури / Г.К. Фурсова, Д.І. Фурсов, В.В. Сергєєв – Харків, 2004. – 380 с.
42. Фурсова Г.К. Рослинництво, лабораторно-практичні заняття. Ч. ІІ. Технічні та кормові культури / Г.К. Фурсова, Д.І. Фурсов, В.В. Сергєєв – Харків, 2006. – 420 с.
43. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Издательство ЛГУ, 1977. – 120 с.
44. Чміленко А.Ф., Коробова І.В., Сидорова Л.П. Сучасна

аналітична хімія. – Дніпропетровськ: ДНУ, 2004. – 358 с.

45. Шувар І.А. Екологічні основи збалансованого природокористування: навч. посібник / І. А. Шувар, В.В. Снітинський, В.В. Бальковський. – Львів-Чернівці: Книги – XXI, 2011. – 760с.

46. Шувар І.А. Еколого-герботологічний моніторинг і прогноз в агроценозах: Навч. посібник; За ред. І. А. Шувара / І.А. Шувар, В. П. Гудзь, А. М. Шувар, та ін. – Львів: НВФ „Українські технології”, 2011. – 208с.

47. Шувар І. А. Виробництво і використання органічних добрив: монографія / І.А. Шувар, О.М. Бунчак, В.М. Сендецький, О.Б. Тимофійчук, В.С. Гнидюк, Л.В. Центилю, О.М. Бахмат., Н.М. Колісник, Б.В. Тимофійчук, О.В. Лозова; За заг. ред. І. А. Шувара. – Івано-Франківськ: Симфонія форте, 2015. – 596с.

48. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.

# ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	3
<b>РОЗДІЛ I. МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ</b>	5
1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ	5
2. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ	7
2.1. Правила поводження зі значущими цифрами	8
2.2. Класифікація похибок аналізу	10
2.3. Статистична обробка результатів аналізу	11
3. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	18
3.1. Гравіметричний метод аналізу	18
3.2. Титриметричний метод аналізу	25
3.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі	26
3.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу	27
3.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі	28
4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	36
4.1. Потенціометричний метод аналізу	37
4.2. Електрогравіметричний метод аналізу	38
4.3. Кулонометричний метод аналізу	40
4.4. Полярографічний метод аналізу	41
5. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	55
5.1. Фотометричний метод аналізу	56
5.2. Атомно-абсорбційний метод аналізу	58
5.3. Атомно-емісійний спектральний аналіз	59
5.4. Рентгеноспектральний метод аналізу	61
6. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ. КЛАСИФІКАЦІЯ, СУТНІСТЬ МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ	72
6.1. Кількісний аналіз: предмет, мета, завдання, питання теорії	72
6.2. Класифікація методів кількісного аналізу	74
6.3. Хімічні методи кількісного аналізу	75
6.4. Фізико-хімічні методи кількісного аналізу	91

6.5.Емісійні методи аналізу	97
<b>РОЗДІЛ 2. АГРОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ҐРУНТУ</b>	104
1. ВІДБІР ЗРАЗКІВ ҐРУНТУ І ПІДГОТОВКА ЇХ ДО АНАЛІЗУ	104
2. ВОЛОГІСТЬ ҐРУНТУ	107
3. ЯВИЩА ВБИРАННЯ У ҐРУНТІ	109
4. ВИЗНАЧЕННЯ ПОТРЕБИ У ВАПНУВАННІ КИСЛИХ ҐРУНТІВ	113
5. ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ ҐРУНТУ	115
6. МЕТОДИ МЕЛІОРАЦІЇ СОЛОНЦІВ І СОЛОНЦЮВАТИХ ҐРУНТІВ	122
7. ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ СОЛОНЦЮВАТОСТІ ҐРУНТІВ І ДОЗ ГПСУ	124
8. ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК АЗОТУ В ҐРУНТІ	128
9. ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК ФОСФОРУ В ҐРУНТІ	131
10. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАЛІЮ В ҐРУНТІ	133
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	135
<b>РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ РОСЛИН</b>	163
1. ВІДБІР ЗРАЗКІВ РОСЛИН ДЛЯ АНАЛІЗУ	163
2. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ РОСЛИН ДЛЯ АНАЛІЗУ	167
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	168
<b>РОЗДІЛ 4. КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА</b>	186
1. ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА	186
1.1. Якість і безпека продукції сільського господарства в Україні	186
1.2. Основні показники споживчої якості харчових продуктів	198
1.3. Основні показники безпеки харчових продуктів	201
1.4. Поняття про харчові добавки. Перелік харчових добавок, які дозволені та заборонені для використання у харчових продуктах в Україні	205
1.6. Фізико-хімічні методи аналізу для контролю якості продукції сільського господарства	211
2. АНАЛІЗ ЗЕРНА ТА БОРОШНА	218

2.1. Оцінка якості зерна	218
2.2. Класифікація показників якості зерна, які нормовані державними стандартами	223
2.3. Порядок сертифікації зерна і насіння олійних культур	224
<b>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</b>	225
<b>3. АНАЛІЗ ПЛОДООВОЧЕВОЇ СИРОВИНИ</b>	234
3.1. Оцінка якості плодовоовочевої сировини	234
3.2. Хімічний склад овочів і плодів	235
<b>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</b>	243
<b>4. АНАЛІЗ КОРМІВ</b>	258
4.1. Класифікація та структура кормів	259
4.2. Показники якості рослинних кормів	262
4.3. Корми тваринного походження	268
4.4. Характеристика поживності кормів	268
4.5. Співвідношення поживних речовин у раціоні	273
4.6. Оцінка поживності кормів	274
<b>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</b>	281
<b>РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ МІНЕРАЛЬНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБРІВ</b>	297
<b>1. АНАЛІЗ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ</b>	297
1.1. Якісні показники добрив	297
1.2. Класифікація добрив	298
1.2.1. Азотні добрива	298
1.2.2. Фосфорні добрива	298
1.2.3. Калійні добрива	300
<b>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</b>	301
<b>2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНІЧНИХ ДОБРІВ</b>	307
2.1. Підстилковий гній	311
2.2. Безпідстилковий гній	320
2.3. Пташиний послід	326
<b>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</b>	329
<b>РОЗДІЛ 6. АНАЛІЗ ПЕСТИЦИДІВ</b>	332
<b>1. КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕСТИЦИДІВ ЗА ОБ'ЄКТОМ ЗАСТОСУВАННЯ ТА ХАРАКТЕРОМ ДІЇ НА ШКІДЛИВІ ОРГАНІЗМИ</b>	332
<b>2. КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕСТИЦИДІВ ЗА ХІМІЧНИМ СКЛАДОМ</b>	334

3. ГІГІЄНІЧНА КЛАСИФІКАЦІЯ ПЕСТИЦИДІВ	336
4. ПРЕПАРАТИВНІ ФОРМИ ПЕСТИЦИДІВ	338
5. ПРИГОТУВАННЯ РОБОЧИХ РІДИН ПЕСТИЦИДІВ	339
6. СПОСОБИ ЗАСТОСУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСОБІВ ХІМІЧНОГО ЗАХИСТУ РОСЛИН	341
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	344
7. РОЗРАХУНКИ НЕОБХІДНОЇ КІЛЬКОСТІ ПЕСТИЦИДІВ ТА ВИТРАТИ РОБОЧОЇ РІДИНИ	345
<b>СЛОВНИК ТЕРМІНІВ</b>	351
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b>	354