

УДК 543.241.5+637.074

Ю. П. Холмовой, А. П. Авдєєнко

Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії і ОП,
вул. Академічна, 72, м. Краматорськ, 84313, Україна;
e-mail: mychim_156@ukr.net

ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОСТІ МОЛОКА МЕТОДОМ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ У ХРОНОМЕТРИЧНОМУ ВАРІАНТІ

Для документалізації результатів визначення кислотності молока запропоновано метод кольориметричного титрування у хронометричному варіанті. Розроблено методику визначення титрованої кислотності молока з реєстрацією процесу титрування на смартфоні. Результати аналізу зразків молока двох різних марок збігаються із результатами аналізу за методом Тернера. Знайдено відповідність між кількісними характеристиками метода кольориметричного титрування та метода Тернера, виведено аналітичне співвідношення у вигляді математичної формули. Показано, що при кольориметричному титруванні практично відсутня індикаторна помилка та суб'єктивна компонента людського ока.

Ключові слова: молоко, титрована кислотність, кольориметричне титрування, хронометричне титрування, титрування зі смартфоном.

Молоко – це один із найпоширеніших продуктів тваринництва, та одночасно – сировина для переробки та отримання численних похідних продуктів. Воно значною мірою впливає на здоров'я людини. Його висока харчова цінність обумовлена присутністю в ньому необхідних людині поживних речовин, які добре збалансовані і засвоюються легко та повністю. Тому традиційно спостерігається високий споживчий попит на молоко завдяки його біологічній цінності і високим поживним властивостям і тому ринок молока в Україні неухильно зростає [1]. І саме тому визначення якості молока є актуальним.

При переробці молока, починаючи від приймання сировини від постачальників і до випуску готової продукції на всіх технологічних стадіях дуже важливим стає його хіміко-технологічний контроль. Свіже натуральне молоко, одержане від здорових тварин, характеризується певними фізико-хімічними властивостями, за якими можна робити висновок про натуральність і якість молока та придатність його до промислової переробки [2].

Серед численних параметрів, що характеризують якість молока, одним із основних поряд із жирністю є кислотність [3]. Цей показник характеризує свіжість та чистоту молока і є одним з головних при визначенні його сортності [4], встановленні можливості пастеризації та виборі технології подальшої переробки.

У свіжому молоці не міститься будь-яких кислот у вільному стані. Кисла реакція молока зумовлена присутністю у ньому сполук з протолітичними властивостями (білки, органічні кислоти, їхні солі) [1]. Сукупність таких сполук характеризується показником, який отримав назву титрованої (загальної) кислотності. Вона характеризує вміст всіх кислотних сполук у молоці чи молочних продуктах. Підвищення титрованої кислотності свідчить про небажані процеси у молоці, наприклад, мо-

лочнокисле бродиння, під час якого лактоза перетворюється на молочну кислоту, що призводить до збільшення кислотності молока та призводить до його псування. Або знижена кислотність молока може свідчити про фальсифікацію молока (розведення водою, додавання соди) чи про захворювання корів маститом.

Визначення титрованої кислотності базується на нейтралізації протолітичних сполук у пробі молока розчином лугу. В якості індикатора у титруванні використовують фенолфталеїн з переходом безбарвної форми у забарвлену (вже навіть при слабкій появі рожевого кольору), що відбувається при рН 8,9 [3]. Момент закінчення титрування визначається за появою слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом однієї хвилини [5]. Виражається титрована кислотність в умовних одиницях – у градусах Тернера ($^{\circ}\text{T}$) – це кількість 0,1 н. розчину NaOH або KOH у мілілітрах в якості титранту, необхідного для нейтралізації 100 мл молока [6]. Її можна подати у вигляді формули:

$$K_{\text{°T}} [\text{°T}] \equiv V_{\text{T}(100)} [\text{мл}], \quad (1)$$

де: $V_{\text{T}(100)}$ [мл] – об'єм титранта, який пішов на титрування 100 мл молока.

Але з метою скорочення обсягу роботи та витрат реактивів замість 100 мл проби титрують лише 10 мл ($V_{\text{T}(10)}$). Тому розрахунок кислотності молока у градусах Тернера проводять за формулою

$$K_{\text{°T}} [\text{°T}] \equiv 10V_{\text{T}(10)} [\text{мл}] \quad (2)$$

де: $V_{\text{T}(10)}$ [мл] – об'єм розчину лугу з концентрацією 0,1 моль/дм³, витраченого на нейтралізацію 10 мл молока [3].

Вказаний вище метод визначення титрованої кислотності дає надійні результати. Але його недолік – неможливість реєстрації процесу титрування та документалізації результатів аналізу. Цю проблему можна вирішити за допомогою одного з інструментальних методів аналізу. Потенціометричне титрування зі скляним рН-селективним електродом навряд чи призведе до позитивного результату, оскільки близькі значення констант протонування деяких протолітів, що зумовлюють кислотність молока, не дозволять отримати криву титрування, придатну для визначення точки еквівалентності. Тому ми для вирішення цього завдання використали метод цифрового кольориметричного титрування молока розчином NaOH у хронометричному варіанті з фенолфталеїном в якості індикатора [7].

Для кількісного вираження кольору об'єктів різної природи у різних галузях промисловості застосовуються декілька різних кольірних систем. В хімії – це кількісне вираження кольору хімічних систем як функції їх природи і складу. Одна з таких кольірних систем відповідає сітківці ока людини, в якій існують три різні види фоторецепторів, які чутливі до червоного (Red), зеленого (Green) та синього (Blue) кольору. І тому ця система отримала назву як аббревіатура назв базових кольорів – RGB. На цій системі також заснована робота більшості приладів побутової відеотехніки: смартфонів, відеокамер, моніторів, телевізорів та ін. Крім того, за допомогою системи RGB здійснюється обробка оцифрованих зображень засобами сучасних широко поширених програм, таких як Excel, LabVIEW, Adobe Photoshop, Matlab та ін. Все це дозволило нам використати у цій роботі звичайний смартфон.

Кожна з цих трьох базових компонент приймає значення від 0 до 255. Їх сукупність зі значенням кожної компоненти 255 дає білий колір, зі значенням 0 – чорний (відсутність світла) [8]. Методом хімічної кольорометрії можна проводити аналіз розчинів з вимірювання ними поглинання сукупності базових компонент як функції концентрації аналіту. Саме сукупність значень трьох базових компонент є однозначною функціональною залежністю від концентрації будь-якої забарвленої сполуки. Але слід зазначити, що для виконання кількісного аналізу на фотоколориметрі – цілком доступному і широко розповсюдженому приладі – все-таки простіше, ніж використовувати кольорометрію. Метод кольорометрії доцільно використовувати при вивченні процесів, що протікають у часі, таких як кінетичні дослідження або титрування. Так, наприклад, RGB-система була використана нами раніше для вивчення за допомогою смартфона ряду нових кислотно-основних індикаторів на основі сполук ряду хінонімінів [9]. Метод цифрового кольорометричного контролю з успіхом замінює суб'єктивний візуальний контроль.

Титриметрія у хронометричному варіанті відноситься до безбюреткових методів титрування і представляє собою титрування за часом. Для реалізації цього методу до певного об'єму аналізованого розчину з постійною швидкістю подається титрант [10]. Його кількісною характеристикою є не концентрація реагенту, а час, що пішов на титрування певного об'єму стандартного розчину з відомою концентрацією. Ця характеристика отримала назву «титр-секунда» – T_c :

$$T_c = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{\tau_{ст}} \left[\frac{\text{моль}}{\text{с}} \right], \quad (3)$$

де: $C_{ст}$ – концентрація стандартної речовини у стандартному розчині, моль/дм³;

$V_{ст}$ – об'єм стандартної проби, дм³;

$\tau_{ст}$ – час титрування стандартної проби, с.

Фізичний зміст цієї характеристики – кількість речовини в титранті, яка витрачається за 1 секунду процесу титрування.

Тоді концентрацію аналіту в пробі можна розрахувати за формулою:

$$C_{пр} = \frac{T_c \cdot \tau_{пр}}{V_{пр}} \left[\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right], \quad (4)$$

де: $C_{пр}$ – концентрація речовини в пробі, моль/дм³;

$V_{пр}$ – об'єм проби аналізованого розчину, дм³;

$\tau_{пр}$ – час титрування аналізованої проби, с.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі було використано реактиви кваліфікації «хч» або «чда». Всі водні розчини готували на дистильованій воді.

В якості зразків для дослідження були використані:

– зразок 1 – молоко питне ультрапастеризоване, 2,5% жирн., ТМ «Добриня», ДСТУ 2661:2010, виробник тов. «Наш продукт плюс», м. Житомир;

– зразок 2 – молоко коров'яче питне стерилізоване, 2,5% жирн., ТМ «Злагода», ДСТУ 2661:2010, виробник ПРАТ комбінат «Придніпровський», м. Дніпро.

В якості стандартного розчину використовували 0,1 М розчин HCl, приготований з фіксаналу.

Схему установки для хронометричного титрування показано на рис. 1.

Конструкція комірки для кольориметрії зі смартфоном Samsung Galaxy J6+ як частиною установки для хронометричного титрування детально описана в [9].

До початку титрування необхідно встановити швидкість подачі титранту. Для цього посудину Маріотта (4) треба заповнити титрантом – 0,1 н розчином NaOH, потім при відкритому запірному крані (6) слід регулювальним краном (5) встановити потік титранту так, щоб краплі піддавалися рахунку. Після цього запірний кран необхідно закрити, а положення регулювального крана не змінювати в ході титрування і стандартного розчину, і всієї серії аналізованих проб.

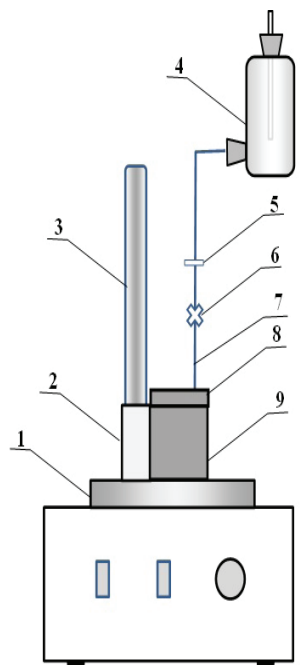
Для проведення титрування у фотометричну кювету з довжиною шару поглинання 20 мм у кюветній камері (9) піпетковим дозатором DragonLab 100-1000 мкл треба помістити 1 мл стандартного розчину (0,1 М HCl – для визначення величини T_c), або 1 мл проби молока (для визначення кислотності молока), додати приблизно 5 мл дистильованої води та 1 краплю 1%-вого спиртового розчину фенолфталеїну. Далі треба включити магнітну мішалку, а потім одночасно включити запис відеофайлу на смартфоні (3) та відкрити запірний кран. Титрант з посудини Маріотта по капіляру (7) поступає з попередньо встановленою швидкістю у фотометричну кювету. Смартфон, на екрані якого можна стежити за ходом титрування за зміною кольору, фіксує весь процес титрування у вигляді відеофайлу формату *.mp4. Після зміни кольору екрана смартфона відеозапис можна припинити та закрити запірний кран.

Далі відеофайли формату *.mp4 зі смартфона перенесли на комп'ютер та проводили їхню обробку програмами Free Video to JPG Converter та Excel 2010, як описано в [9].

Розрахунок значень T_c проводили за формулою (3), а кислотність молока (в моль/дм³) – за формулою (4).

В якості альтернативної порівняльної методики визначення титрованої кислотності була використана методика [3].

Статистичну обробку результатів вимірювання проводили засобами програми Excel з пакету Microsoft Office.



1 — магнітна мішалка;
2 — відділення для смартфона; 3 — смартфон;
4 — посудина Маріотта з титрантом; 5 — регулюючий кран; 6 — запірний кран;
7 — капіляр; 8 — кришка кюветної камери; 9 — кюветна камера

Рис. 1. Установка для хронометричного титрування

Fig. 1. Chronometric titration setup

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

На рис. 2 показано перший результат з п'яти паралельних вимірювань:

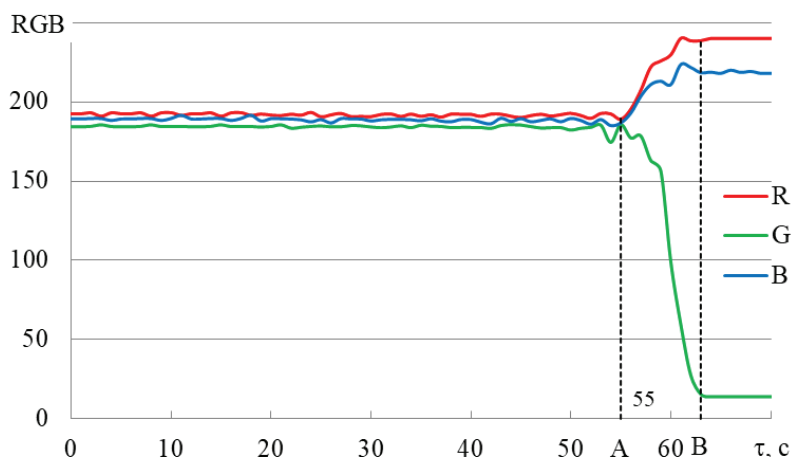


Рис. 2. Криві кольориметричного титрування стандартного розчину 0,1 М НСl лугом для визначення T_c

Fig. 2. Colorimetric titration curves of a standard solution of 0.1 M HCl with alkali for determining T_c

Від початкового моменту до т. «А» протікає реакція нейтралізації кислоти лугом (розчин безбарвний). Коли всі три базові компоненти (або хоча б одна з них) різко змінюють свої числові значення, то це вказує на початок взаємодії лугу з індикатором. Саме в т. «А» починається реакція лугу з фенолфталеїном (з'являється забарвлення), і ця реакція протікає до т. «В». Після т. «В» процес титрування завершується і зміни забарвлення вже не відбувається. Тобто процес титрування кислоти лугом протікає від т. «0» до т. «А». Теорія індикаторів стверджує, що людське око здатне розрізнити 10%-ву зміну забарвлення індикатора. Проте рис. 2 показує, що при кольориметричному титруванні зміна забарвлення протікає різко в межах 1 с. А це означає, що у такому випадку практично відсутня індикаторна помилка, а також відсутня суб'єктивна компонента людського ока.

В табл. 1 наведено результати вимірювання значень τ , за якими розраховано значення T_c за формулою (3) та статистичні характеристики цієї величини:

Результат, який можна буде отримати з таких кривих титрування, відобразатиме загальну концентрацію кислоти в молоці у моль/дм³. Однак цей результат необхідно буде привести до загальноприйнятого виразу у градусах Тернера. Відповідність між кислотністю у градусах Тернера (°Т) та кислотністю, визначеною хронометричним титруванням, можна знайти, виходячи з наступних міркувань.

Таблиця 1
 Результати визначення титр-секунди ($t_{0,95;4} = 2,78$ [11])

Table 1

Results of titer-second determination ($t_{0,95;4} = 2,78$ [11])

№ вимірювання	Час титрування τ, c	Титр-секунда $T_c, \text{моль/с}$
1	55	$1,82 \cdot 10^{-6}$
2	56	$1,79 \cdot 10^{-6}$
3	55	$1,82 \cdot 10^{-6}$
4	54	$1,85 \cdot 10^{-6}$
5	56	$1,79 \cdot 10^{-6}$
Середнє $T_{c, \text{ср}}$, моль/с		$1,81 \cdot 10^{-6}$
Стандартне відхилення S , моль/с		$2,76 \cdot 10^{-8}$
Відносне стандартне відхилення S_r , %		1,52
Довірчий інтервал $\pm \Delta T_c$, моль/с		$2,42 \cdot 10^{-8}$

На рис. 3 показано перші результати титрувань з п'яти для кожної марки молока:

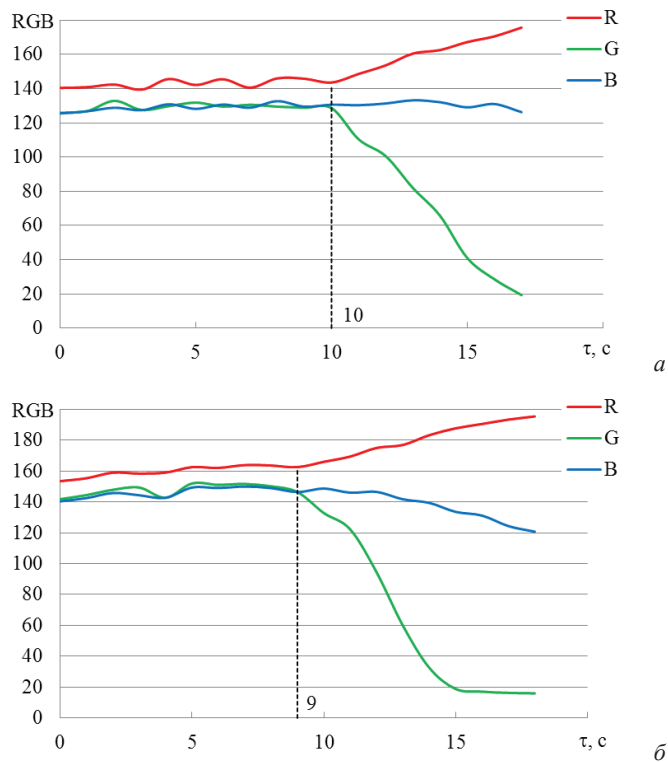


Рис. 3. Криві кольориметричного титрування проб молока: *a* – зразок 1; *b* – зразок 2

Fig. 3. Colorimetric titration curves of milk samples: *a* – sample 1; *b* – sample 2

Як уже вказувалося вище, кислотність молока у градусах Тернера $K_{\circ T}$ [°T] відповідно до формули (1) визначається кількістю мілілітрів титранту ($V_{T(100)}$ [мл], або $V_{T(100)}/1000$ [дм³]) 0,1 н розчину лугу (C_T [моль/дм³]), необхідного для нейтралізації проби молока об'ємом 100 мл ($V_{\text{пр}(\circ T)}$ [мл], або $V_{\text{пр}(\circ T)}/1000$ [дм³]), яка необхідна для нейтралізації кислот в 100 мл (або в 0,1 дм³) молока, тобто саме така кількість 0,1 н розчину лугу нейтралізує еквівалентну кількість кислоти ($V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot C_K$ [моль]) у пробі молока. З основного рівняння титриметрії

$$V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot C_K = \frac{V_{T(100)}}{1000} \cdot C_T \quad (5)$$

визначимо концентрацію кислоти:

$$C_K = \frac{V_{T(100)}}{1000} \cdot \frac{C_T}{V_{\text{пр}(\circ T)}} \left[\frac{\text{дм}^3 \cdot \text{моль/дм}^3}{\text{дм}^3} = \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right]. \quad (6)$$

Концентрацію кислоти, яка визначається хронометричним титруванням, знаходимо з формули (4):

$$C_K = \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}(T_C)}} \left[\frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{с} \cdot \text{дм}^3} = \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right]. \quad (7)$$

Концентрація будь-якої речовини не залежить від методу її визначення, тому:

$$\frac{V_{T(100)}}{1000} \cdot \frac{C_T}{V_{\text{пр}(\circ T)}} = \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}(T_C)}}. \quad (8)$$

Звідси:

$$K_{\circ T} [\circ T] \equiv V_{T(100)} [\text{мл}] = \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}(T_C)}} \cdot \frac{V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot 1000}{C_T} \left[\frac{\text{моль} \cdot \text{с}}{\text{с} \cdot \text{дм}^3} \cdot \frac{\text{мл}}{\text{моль/дм}^3} = \text{мл} \right]. \quad (9)$$

Підставимо відомі значення:

- концентрація титранту по Тернеру: $C_T = 0,1$ [моль/дм³];
- об'єм проби для титрування по Тернеру: $V_{\text{пр}(\circ T)} \cdot 1000 = 100$ [мл];
- об'єм проби для хронометричного титрування: $V_{\text{пр}(T_C)} = 1 \cdot 10^{-3}$ [дм³].

$$K_{\circ T} [\circ T] \equiv \frac{T_C \cdot \tau_{\text{пр}} \cdot 100}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} \left[\frac{\text{моль}}{\text{с}} \cdot \frac{\text{с} \cdot \text{мл}}{\text{дм}^3 \cdot \text{моль/дм}^3} = \text{мл} \right] = T_C \cdot \tau_{\text{пр}} \cdot 10^6 [\text{мл}]. \quad (10)$$

Правильність виведеної формули підтверджується арифметичними операціями з розмірностями (наведеними у квадратних дужках).

В табл. 2 наведено по 5 паралельних вимірних значень $\tau_{\text{пр}}$ (час титрування проби) для обох марок молока, за якими розраховано кислотність молока у градусах Тернера $K_{\circ T}$ за формулою (10), середнє значення $K_{\circ T, \text{сєр}}$, його стандартне відхилення S та довірчий інтервал $\pm K_{\circ T}$. Там же наведено результати визначення кислотності тих самих зразків молока за альтернативною методикою [3] у градусах Тернера з аналогічними метрологічними характеристиками.

Результати паралельного хронометричного титрування як при визначенні T_C (табл. 1), так і при титруванні кислотності обох зразків молока (табл. 2) відрізняються один від одного на ± 1 с, так само як і об'єми титранта в альтернативних паралельних титруваннях відрізняються один від одного на $\pm 0,1$ см³. Тому перевіряти ці значення на наявність грубих помилок за допомогою Q-критерія немає сенсу.

Таблиця 2

Результати визначення титрованої кислотності зразків молока
($t_{0,95;4} = 2,78$ [11])

Table 2

Results of determining the titrated acidity of milk samples
($t_{0,95;4} = 2,78$ [11])

№ вимірювання	Зразок 1 Хронометричне титрування		Альтернативна методика		Зразок 2 Хронометричне титрування		Альтернативна методика	
	Час титрування $\tau_{\text{тп}}, \text{с}$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]	Об'єм титранту $V, \text{см}^3$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]	Час титрування $\tau_{\text{тп}}, \text{с}$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]	Об'єм титранту $V, \text{см}^3$	Кислотність $K_{\text{сТ}}$ [°Т]
1	10	18,12	1,9	19	9	16,31	1,8	18
2	11	19,93	1,8	18	10	18,12	1,8	18
3	10	18,12	1,8	18	11	19,93	1,9	19
4	10	18,12	1,7	17	11	19,93	1,7	17
5	11	19,93	1,9	19	10	18,12	1,8	18
Середня кислотність $K_{\text{сТ,ср}}$ [°Т]		18,84		18,20		18,48		18,0
Стандартне відхилення S [°Т]		0,99		0,84		1,52		0,71
Відносне стандартне відхилення $S_r, \%$		5,27		4,60		8,20		3,93
Довірчий інтервал $\pm K_{\text{сТ}}$ [°Т]		0,87		0,73		1,33		0,62

Усі значення відносного стандартного відхилення менші за 10%, що вважається хорошою точністю. Порівняння розрахункового значення F-критерію $F_{0,95;4;1}$ для зразка 1 за стандартними відхиленнями у двох незалежних методах аналізу – хронометричного $S_{\text{хр1}}$ і альтернативного $S_{\text{альт1}}$ ($S_{\text{хр1}} > S_{\text{альт1}}$):

$$F_1 = \frac{S_{\text{хр1}}^2}{S_{\text{альт1}}^2} = \frac{0,99^2}{0,84^2} = \frac{0,98}{0,71} = 1,38 \quad (11)$$

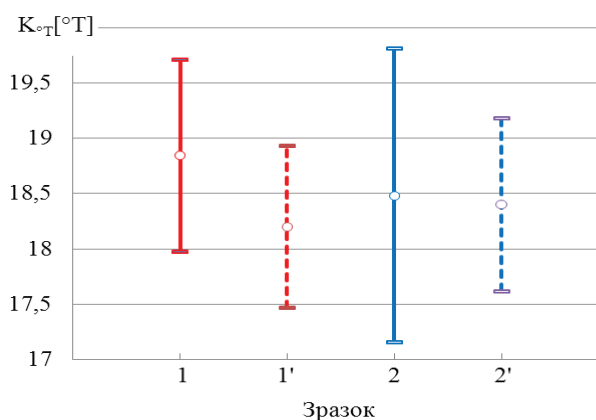
з табличним значенням $F_{0,95;4} = 6,39$ [11] показує, що $F_1 < F_{0,95;4}$.

Аналогічне порівняння для зразка 2 ($S_{\text{хр2}} > S_{\text{альт2}}$) дає наступний результат:

$$F_2 = \frac{S_{\text{хр2}}^2}{S_{\text{альт2}}^2} = \frac{1,52^2}{0,71^2} = \frac{2,31}{0,5} = 4,62, \quad (12)$$

який також показує, що $F_2 < F_{0,95;4}$. Це означає, що результати аналізу, одержані за допомогою обох методик і для одного зразка молока, і для іншого є рівноточними, а різниця між стандартними відхиленнями результатів, отриманих за двома різними методиками, є статистично незначущою і лежать у межах можливих випадкових коливань.

Цей висновок наочно ілюструється графічно (рис. 4): отримані значення кислотності мають високу відтворюваність та збіг з результатами, отриманими за альтернативною методикою за Тернером. Середні значення K_{-T} обох зразків навидь незалежно від методу визначення знаходяться у вузькому інтервалі $\pm 0,64$ °Т.



Зразки молока: 1 і 1' – Молоко ТМ «Добриня»;
2 і 2' – Молоко ТМ «Злагода»
Титрування: 1 і 2 – хронометричне; 1' і 2' – за Тернером

Рис. 4. Порівняння кислотності зразків молока та їх довірчих інтервалів

Fig. 4. Comparison of acidity of milk samples and their confidence intervals

Крім того, отримані результати (табл. 2) показують, що значення титрованої кислотності молока, які отримані двома методами для обох зразків, знаходяться у допустимих для свіжого молока межах (не більш 21°Т [12]).

Все це вказує, що методика кольориметричного титрування у хронометричному варіанті дозволяє отримувати відтворювані достовірні результати, а виведена формула перерахунку результатів хронометричного титрування у °Т (10) є коректною і може бути використана при визначенні кислотності молока.

Крім того, показано, що метод кольориметричного титрування у хронометричному варіанті здатен реалізувати не тільки візуалізацію аналітичного процесу, а ще і документалізацію результатів аналізу. Також показано, що зміна забарвлення в кінцевій точці титрування відбувається в межах 1 секунди, що значно перевищує візуальну 10%-ову зміну кольору індикатора, тобто при кольориметричному титруванні практично відсутня індикаторна помилка та суб'єктивна компонента людського ока.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Скоропадська С. В., Скиба Г. В. Аналіз методів визначення кислотності пастеризованого молока. *Тези Всеукраїнської науково-практичної online-конференції аспірантів, молодих учених та студентів, присвячений Дню науки*. Житомир: Житомир. політехніка, 2014. Т. 1. С. 123–124. <https://eztuir.ztu.edu.ua/handle/123456789/573?show=full>
2. Палій А. П. Обґрунтування, розробка та ефективність застосування інноваційних технологій і технічних рішень у молочному скотарстві: дис. ... докт. с.-г. наук: 06.02.04. Харків, 2018. 382 с.
3. Юкало В. Г. Лабораторний практикум з хімії і фізики молока і молочних продуктів. Тернопіль: Тернопіль. нац. техн. ун-т ім. Івана Пулюя, 2018. 182 с.
4. ДСТУ 3662-97. Молоко коров'яче. Вимоги при закупівлі (чинний 01.01.1998; скасований 01.01.2020). Київ: Держстандарт, 1997. 11 с.
5. Рибак О. М. Загальні харчові технології, розділ «Технології молока і молочних продуктів»: метод. вказівки до виконання лаб. робіт для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» ден. і заоч. форм навчання. Тернопіль: В-во ТНТУ, 2014. 41 с.
6. Савченко О. А., Грек О. В., Красуля О. О. Сучасні технології молочних продуктів: підручник. Київ: Компринт, 2018. 218 с.
7. Холмовой Ю. П., Лобанов Г. Г. Фотометрія на смартфоні: визначення кислотності яблучного соку. *Аграрна освіта: минуле, сучасне, майбутнє*: зб. матеріалів III Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2023. С. 312–316.
8. Capítan-Vallvey L. F., López-Ruiz N., Martínez-Olmos A., Erenas M. M., Palma A. J. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: a tutorial review. *Anal. Chim. Acta*. 2015, 899(29), 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
9. Авдєєнко А. П., Холмовой Ю. П., Коновалова С. О., Якименко І. Ю. Нові кислотно-основні індикатори: дослідження на смартфоні. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021, 26(1(77)), 97–106. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226144](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226144)
10. Lynch J. A., Narramore J. D. The Mariotte bottle and automation of a potentiometric titration. *J. Chem. Educ.* 1990, 67(6), 533–535. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed067p533Abstract>
11. Іщенко О. В., Михальчук В. М., Біла Н. І., Гайдай С. В., Білий О. В. Статистичні методи у хімії: підруч. для студентів хім. спец. вищ. навч. закл. Донецьк: В-во ДонНУ, 2012. 504 с.
12. ДСТУ 2661:2010. Молоко коров'яче питне. Загальні технічні умови [На заміну ДСТУ 2661-94; чинний від 11.10.2010]. Київ: Держспоживстандарт України, 2011. 13 с.

Стаття надійшла до редакції 26.09.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 12.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

Yu. P. Kholmovoi, A. P. Avdeenko

Donbas State Engineering Academy, Department of Chemistry and Occupational Safety
72 Akademichna St, Kramatorsk, 84313, Ukraine;
e-mail: mychim_156@ukr.net

DETERMINATION OF MILK ACIDITY BY THE METHOD OF COLORIMETRIC TITRATION IN THE CHRONOMETRIC VERSION

Milk acidity is one of the characteristics of its quality. It is determined by the Turner method — titration of a milk sample with an alkali solution. The method gives reliable results. Its disadvantage is the impossibility of registering the titration process and documenting the results. To solve this problem, we used the colorimetric titration method in a chronometric version with recording of the titration process on a Samsung Galaxy J6+ smartphone in the form of .mp3 video files. Video files were processed using Free Video to JPG Converter and Excel 2010. As a result, a graphical dependence of the three basic components of the RGB (Red-Green-Blue) color system on the titration time was obtained. Using this dependence, we determined the time of the end point of titration.

The chronometric version of titrimetry is titration by time: the titrant is added to the analyte solution at a constant speed. Its quantitative characteristic is titration time. This characteristic is called the “titer-second” — T_c . Its physical meaning is the amount of substance in the titrant that is consumed in 1 second of the titration process. Then, if the sample titration time τ_{pr} and the T_c value are known, the concentration of the analyte in the sample can be determined.

Two different brands of milk were used as samples for the study. To present the results of acidity determination in Turner degrees K_{-T} (the number of milliliters of 0.1 N alkali solution to neutralize 100 ml of milk), a correspondence was established between the K_{-T} and T_c values in the form of a formula. Its correctness was confirmed by the coincidence of the results of determining the acidity of milk samples by the colorimetric titration method and the alternative comparative Turner method. Comparison of the results of parallel measurements using Fisher’s exact test showed that the results are equally accurate, and the difference between standard deviations lies within the limits of possible random fluctuations. This confirms that the colorimetric titration method in the chronometric version allows for obtaining reproducible, reliable results, and the formula for converting the results of chronometric titration into K_{-T} units is correct and can be used to determine the acidity of milk.

The color change at the end point of titration occurs sharply within ± 1 s. This means that the indicator error and subjective component of the human eye are practically absent, and the colorimetric control method successfully replaces subjective visual control.

Keywords: milk, titratable acidity, chronometric titration, colorimetric titration, Turner method.

REFERENCES

1. Skoropadska S. V., Skyba G. V. Analiz metodiv vyznachennia kyslotnosti pasteryzovanoho moloka [Analysis of methods for determining the acidity of pasteurized milk]. *Tezy Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi onlain-konferentsii aspirantiv, molodyh uchenykh ta studentiv, prysviachennyi Dniu nauky* [Abstracts of the All-Ukrainian scientific and practical online-conference of postgraduate students, young scientists and students]. Zhytomyr: Zhytomyrska politekhnika, 2014. Vol. 1. P. 123–124. <https://eztuir.ztu.edu.ua/handle/123456789/573?show=full> [in Ukrainian].
2. Paliy A. P. Obgruntuvannia, rozrobka ta efektyvnist zastosuvannia innovatsiinykh tekhnolohii i tekhnichnykh rishen u molochnomu skotarstvi [The justification, development and effectiveness of the application of innovative technologies and technical solutions in dairy farming]: a doctoral dissertation in agricultural sciences: 06.02.04. Kharkiv, 2018. 382 p. [in Ukrainian].
3. Yukalo V. G. Laboratornyi praktykum z himii i fizyky moloka i molochnykh produktiv [Laboratory practice on chemistry and physics of milk and dairy products on chemistry and physics of milk and dairy products]. Ternopil: Ternopilskyi natsionalnyi tekhnichnyi universytet im. Ivana Puliuia, 2018. 182 p. [in Ukrainian].
4. DSTU 3662-97. Moloko koroviache. Vymohy pry zakupivli [State Standard of Ukraine 3662-97. Cow’s milk. The purchasing requirements] [effective as of 01.01.1998; expired on 01.01.2020]. Kyiv: Derzhstandart, 1997. 11 p. [in Ukrainian].
5. Rybak O. M. Zahalni kharchovi tekhnolohii, rozdil “Tekhnolohii moloka i molochnykh produktiv”: metodychni vkazivky do vykonannia laboratornykh robot dlia studentiv napriamu pidhotovky 6.051701 “Kharchovi tekhnolohii ta inzheneriia” dennoi i zaочноi form navchannia [General food technologies, section “Dairy technology”: methodological instructions for performing laboratory work for full-time and part-time students in the field of study 6.051701 “Food Technology and Engineering”]. Ternopil: Vydavnytstvo TNTU, 2014. 41 p. [in Ukrainian].
6. Savchenko O. A., Grek O. V., Krasulia O. O. Suchasni tekhnolohii molochnykh produktiv: pidruchnyk [Modern dairy technology: a textbook]. Kyiv: Kompynt, 2018. 218 p. [in Ukrainian].
7. Kholmovoi Yu. P., Lobanov G. G. Fotometriia na smartfoni: vyznachennia kyslotnosti yabluchnogo soku [Photometry on a smartphone: determining the acidity of apple juice]. *Ahrarna osvita: mynule, suchasne, maibutnie*: zbirnyk materialiv III Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii [Agrarian education: past, present, future: collected proceedings of the III International scientific and practical conference]. Kyiv, 2023. P. 312–316. [in Ukrainian].

8. Capitán-Vallvey L. F., López-Ruiz N., Martínez-Olmos A., Erenas M. M., Palma A. J. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: a tutorial review. *Anal. Chim. Acta.* 2015, 899(29), 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.009>
9. Avdeenko A. P., Holmovoï Yu. P., Konovalova S. O., Yakymenko I. Yu. Novi kyslotno-osnovni indykatory: doslidzhennia na smartfoni [New acid-basic indicators: research using a smartphone]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2021, 26(1(77)), 97–106. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226144](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226144) [in Ukrainian].
10. Lynch J. A., Narramore J. D. The Mariotte bottle and automation of a potentiometric titration. *J. Chem. Educ.* 1990, 67(6), 533–535. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed067p533Abstract>
11. Ishhenko O. V., Myhalchuk V. M., Bila N. I., Haidai S. V., Bilyi O. V. Statystychni metody u khimii: pidruchnyk dlia studentiv khimichnykh spetsialnostei vyshchych navchalnykh zakladiv [Statistical methods in chemistry: a handbook for students of chemical specialties with advanced basic knowledge]. Donetsk: Vydavnytstvo DonNU, 2012. 504 p. [in Ukrainian].
12. DSTU 2661:2010. Moloko koroviache pytne. Zahalni tekhnichni umovy [State Standard of Ukraine 2661:2010. Cow's drinking milk. General technical conditions] [to replace DSTU 2661-94; effective as of 11.10.2010]. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2011. 13 p. [in Ukrainian].

ORCID iDsЮ. П. Холмовой: <https://orcid.org/0000-0003-2889-5603>А. П. Авдєєнко: <https://orcid.org/0000-0003-0549-2131>