

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физико-химические методы получили наиболее широкое распространение при оценке качества потребительских товаров.

Эти методы отличаются тем, что исследование товаров осуществляется с помощью измерительных приборов, а результаты выражаются в объективных величинах, поэтому определение отличается достоверностью и может быть проверенно повторным анализом.

Физико-химические методы
устанавливают **зависимость между
физическими свойствами и
химическим составом товара.**

Принцип определения химического
состава любыми методами один и тот
же: состав вещества определяется по
его свойствам.

Каждое вещество, отличающееся от других веществ своим составом и строением, обладает некоторыми индивидуальными, присущими только ему свойствами.

Определив свойства неизвестного вещества, можно отождествить его с одним из известных веществ, т. е. опознать, определить неизвестное вещество.

Но также необходимо учитывать, что каждое вещество всегда находится в некоторой совокупности с другими веществами.

Когда количество определяемого вещества в анализируемом образце достаточно велико, все другие вещества данной совокупности веществ называются *примесями*.

Если же оно мало, то само данное вещество рассматривается как *примесь*, а при содержании его 10⁻³% говорят о его *следовых количествах*.

При использовании методов нас интересует концентрация анализируемого вещества, т. е. его содержание в единице объема исследуемого раствора.

Концентрацию веществ определяют пользуясь тем, что между ней и значением исходящих от вещества сигналов всегда существует зависимость.

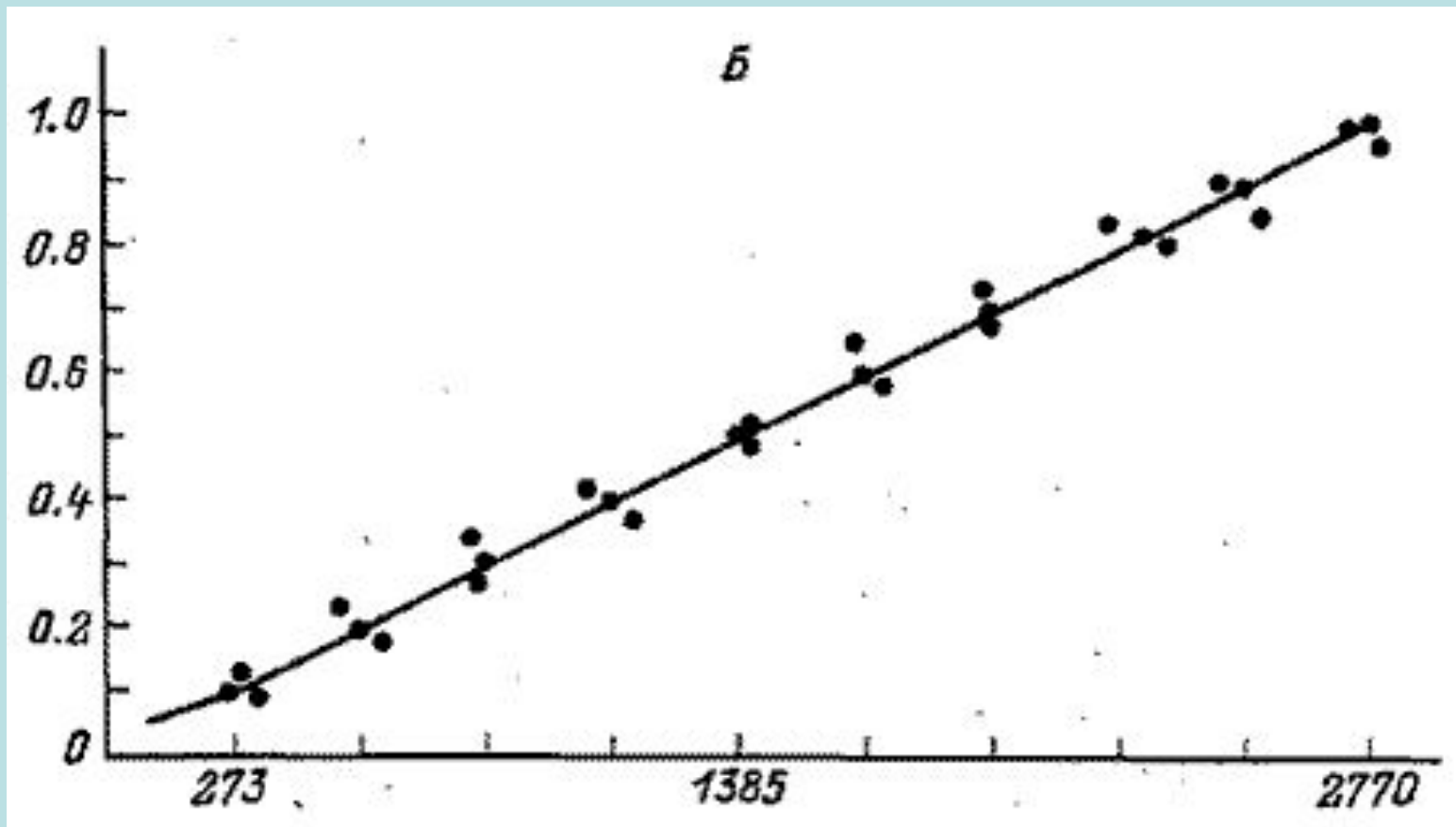
Независимо от метода анализа способы расчета содержания искомого компонента в продукте едины для всех физико-химических методов.

Наиболее широко применяемые:

- метод трех эталонов,
- построения градуировочного графика
- метод добавок.

Метод построения градуировочного графика.

Соотношение между составом и одним из аналитических свойств вещества устанавливают опытным путем и обычно выражают графически в виде градуировочного графика.



Угол наклона градуировочной прямой (α) указывает на чувствительность определения: чем больше α , равный X/C , тем чувствительней метод определения,
где X значение сигнала анализируемого вещества, C – концентрация.

Метод трех эталонов.

Для определения наиболее вероятного положения прямой (градуировочного графика) требуется не менее трех образцов (2 для определения параметров прямой и 1 для проверки гипотезы линейности).

На этом основании простейший способ градуировки получил в атомно-эмиссионном анализе название «метода трех эталонов».

Необходимыми условиями градуировки по методу 3 эталонов являются:

- получение аналитических сигналов от образцов сравнения и анализируемых проб в одних и тех же условиях, т. е. выполнение градуировочной процедуры одновременно с выполнением рабочих измерений;
- идентичность образцов сравнения анализируемым пробам по составу, структуре, размерам и другим характеристикам.

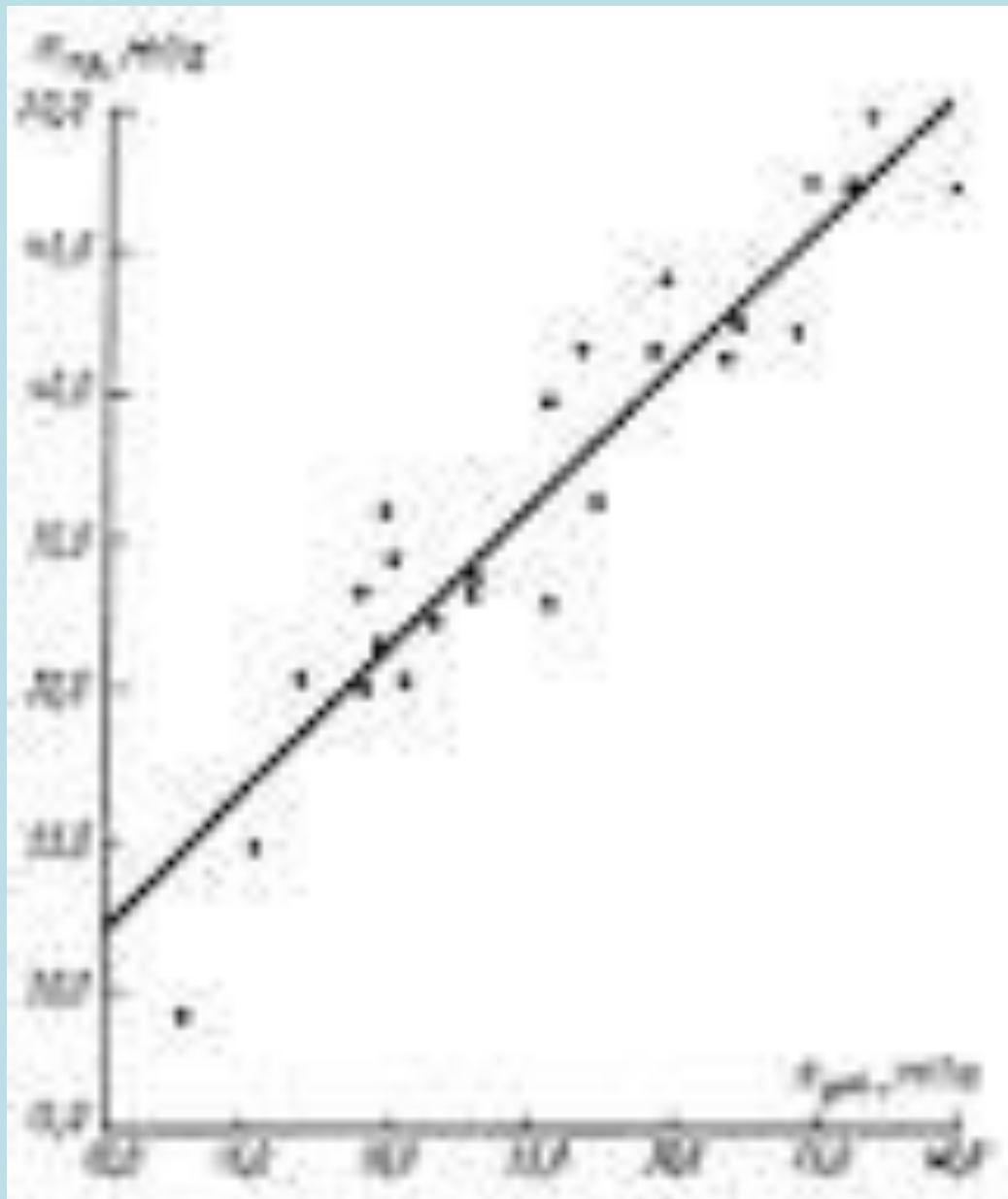
Метод добавок.

При выполнении анализа единичных образцов неизвестного состава значительные трудности представляет изготовление необходимых образцов сравнения и учет возможных межэлементных влияний.

В этом случае целесообразно изготовить образцы сравнения на основе самой анализируемой пробы.

Для этого анализируемую пробу делят на n порций и в порции $(n-1)$ вводят определяемый элемент в последовательно возрастающих количествах.

Построив зависимость интенсивности аналитической линии от добавки, можно экстраполировать эту зависимость к нулю и тем самым найти концентрацию элемента в исходной пробе.



Метод применяют при анализе проб неизвестного состава, при определении малых примесей в чистых веществах, а так же для независимого контроля правильности результатов анализа, полученных с использованием специального приготовления образцов сравнения.

Оптические методы анализа.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Метод основан на изучении спектров излучения, получаемых при возбуждении проб в жестком источнике возбуждения.

Для получения спектра эмиссии частицам анализируемого вещества необходимо придать дополнительную энергию.



С этой целью пробу при спектральном анализе вводят в источник света, где она нагревается и испаряется, а попавшие в газовую фазу молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновениях с электронами переходят в возбужденное состояние.

В возбужденном состоянии атомы могут находиться очень недолго (10^{-7} сек).

Самопроизвольно возвращаясь в нормальное или промежуточное состояние, они испускают избыточную энергию в виде квантов света.

Интенсивность спектральной линии или мощность излучения при переходе атомов из одного энергетического состояния в другое определяется числом излучающих атомов N_i (числом атомов, находящихся в возбужденном состоянии i) и вероятностью A_{ik} перехода атомов из состояния i в состояние k .

Оптимальная температура, при которой достигается максимальная интенсивность линии, зависит от потенциала ионизации атомов и энергии возбуждения данной спектральной линии.

Кроме того, степень ионизации атомов, а следовательно, и интенсивность спектральной линии зависят также от химического состава и концентраций других элементов.

Интенсивность спектральной линии зависит от температуры источника света.

Поэтому в атомно-эмиссионный спектральный анализе принято измерять интенсивность аналитической линии относительно интенсивности некоторой *линии сравнения*.

Чаще всего это линия, принадлежащая основному компоненту пробы.

Иногда компонент, играющий роль внутреннего стандарта, специально вводят в анализируемую пробу.

Если выбранные линии имеют близкие потенциалы возбуждения, а соответствующие им элементы обладают близкими потенциалами ионизации и прочими физико-химическими характеристиками, относительная эффективность линий становится малочувствительной к изменению условий возбуждения.

На практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения спектров применяют электрические дуги постоянного и переменного тока, пламя, низко- и высоковольтную конденсированную искру, низковольтный импульсный разряд, микроволновой разряд и др.

Для регистрации спектра используют визуальные, фотографические и фотоэлектрические устройства.

В простейших приборах – стилометрах и стилоскопах оценка интенсивности спектральных линий производится визуально через окуляр.

В спектрографах в качестве приемника излучения используют фотопластинки.

В квантометрах и фотоэлектрических стилометрах приемником излучения служит фотоэлемент.

Качественный анализ вещества методом атомно-эмиссионной спектроскопии включает следующие операции: получение спектра, определение длин волн спектральных линий.

По этим данным с помощью справочных таблиц устанавливают принадлежность спектральных линий к определенным элементам, т. е. определяют качественный состав пробы.

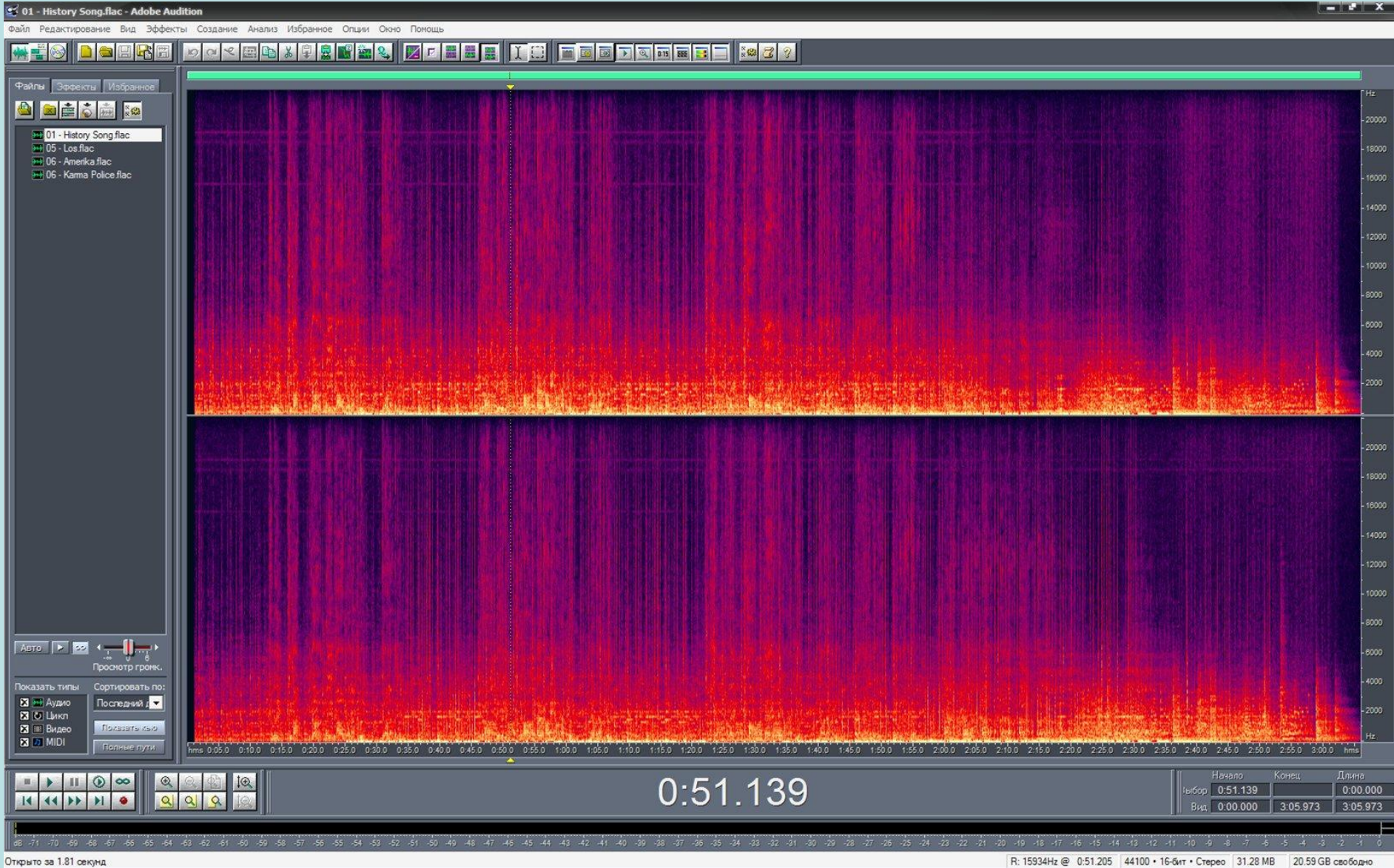
Для количественного анализа необходимо выполнить еще одну операцию: измерить интенсивность спектральных полос, принадлежащих определенным элементам, и по предварительно построенным калибровочным графикам или по эталонам вычислить их концентрацию, т. е. установить количественный состав пробы.

Измерение интенсивности спектральных
линий в эмиссионном спектральном
анализе могут осуществляться

визуальным,

фотографическим и

фотоэлектрическими способами.





Спектр атомарного водорода



Спектр натрия



Спектр меди



Спектр угольной дуги (полосы молекул CN и C_2)



Спектр испускания паров воды



Сплошной спектр



Линии поглощения (фраунгоферовы линии) в спектре Солнца

В первом случае проводят визуальное сравнение интенсивностей спектральных линий определяемого элемента и близлежащих линий из спектра основного компонента пробы.

В силу особенностей глаза как приемника излучения с достаточной точностью можно только установить либо равенство интенсивностей соседних линий, либо выделить наиболее яркую линию из наблюдаемой группы.

Фотографические способы регистрации спектров применяют в атомно-эмиссионном спектральном анализе наиболее широко.

Их преимуществом является документальность анализа, одновременность регистрации, низкие пределы обнаружения многих элементов и возможность многократной статистической обработки спектров.

Сущность этих способов заключается в применении фотоэмульсии, которая представляет собой тонкий слой желатины, в которой взвешены небольшие кристаллики галлогенида серебра.

Толщина эмульсионного слоя 5-20 мкм.

При воздействии излучения в фотоэмульсии возникает так называемое скрытое изображение, т. е. образование мельчайших частиц металлического серебра, локализованных в кристаллах.

В случае фотографической регистрации градуировочные графики претерпевают сдвиг из-за колебаний свойств фотоэмульсии от одной пластинки к другой и недостаточно точного воспроизведения условий проявления.

Для получения данных с высокой скоростью и точностью широкое применение находят **фотоэлектрические** способы регистрации и фотометрии спектров.

Сущность этих способов заключается в том, что световой поток нужной аналитической линии отделяют от остального спектра пробы с помощью монохроматора и преобразуют в электрический сигнал.

Мерой интенсивности линии служит значение этого сигнала (сила тока или напряжение).

Нефелометрический и турбодиметрический методы анализа

Нефелометрический и турбодиметрический методы анализа состоят в том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое находится в виде смеси, и измеряют интенсивность рассеянного света или ослабление светового потока этой суспензии.

Если содержание вещества находят по интенсивности рассеянного света, то такой метод называют **нефелометрическим**.

Метод определения содержания вещества по ослаблению светового потока суспензий называют **турбодиметрическим**.

Т.о. в случае этих методов изменяется интенсивность светового потока, но спектральная характеристика светового потока остается постоянной.

В нефелометрическом и турбодиметрическом методах используют реакции осаждения.

Основные требования к реакциям: продукт реакции должен быть практически не растворимым, продукт реакции должен находиться не в виде осадка, а в виде суспензии.

Большое значение имеет объем частиц, рассеивающих свет. Поэтому, условия приготовления суспензий исследуемой и стандартных должны быть одинаковыми.

Для измерения интенсивности рассеянного света пользуются приборами – нефелометрами.



Рефрактометрический метод

Является одним из самых простых оптических методов анализа, требует очень небольших количеств анализируемого вещества, измерение проводится за очень короткое время.

Этим методом можно идентифицировать жидкие органические вещества по их показателю преломления света, определить содержание вещества в растворе или в смеси.

Рефракция - это преломление или изменение направления луча, которое имеет место при переходе его из одной среды в другую, более или менее плотную. Падающий и преломленный лучи всегда лежат в одной плоскости.

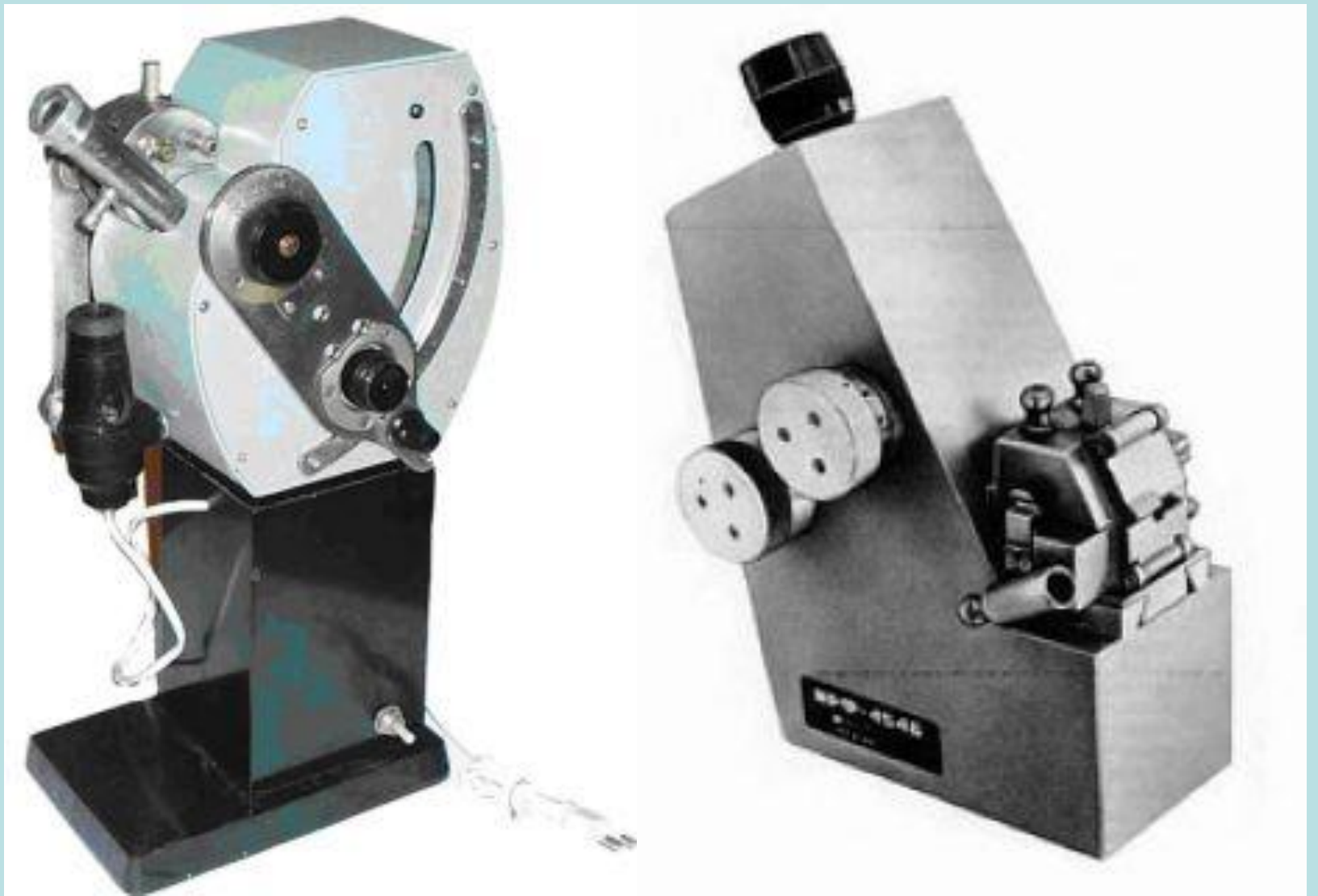
Рефрактометрия основана на измерении относительных показателей преломления веществ, под которыми понимают отношение скорости света в воздухе $CВ$. и в данной среде $СС$, то есть $\acute{n} = CВ / CС$.

Показатель преломления – одно из основных физических свойств вещества: индивидуальное вещество характеризуется определённым показателем преломления.

Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе сред направление его изменяется – луч преломляется. Отношение синуса угла падения луча ($\sin \alpha$) к синусу угла его преломления ($\sin \beta$) называют показателем преломления n .

$$n = \sin \alpha / \sin \beta$$

На этом принципе основано устройство приборов для измерения показателя преломления – рефрактометров. Рефрактометрами называют приборы, служащие для определения коэффициентов рефракции жидких веществ и растворов.





Поляриметрический метод

Применяется для анализа оптически активных веществ и основан на свойстве некоторых веществ изменять направление поляризованных лучей света.

С помощью поляриметрии можно определить концентрацию раствора, если известно, раствором какого оптически активного вещества он является.

И наоборот, определив удельный угол вращения неизвестного оптически активного вещества, можно идентифицировать вещество.

Поляриметрический метод нашел широкое применение в сахарной, крахмалопаточной и кондитерской промышленности для исследования сырья и готовой продукции.

Обычный свет представляет собой электромагнитные колебания, которые совершаются в различных плоскостях, проходящих через направление распространения луча.

Если же колебания совершаются в одной плоскости, то такой свет называется поляризованным. Поляризованный свет производит такое же зрительное впечатление, как и естественный.

В технике для получения поляризованного света применяют специальным образом обработанные кристаллы исландского шпата, называемые призмами.

Ряд органических веществ, в молекулу которых входит один или несколько асимметричных атомов углерода, обладает оптической активностью, заключающееся в том, что растворы этих веществ способны вращать плоскость поляризации.

Если между поляризатором и анализатором поместить раствор оптически активного вещества, то поле зрения окажется затемненным, так как плоскость поляризации повернется на некоторый угол α , с помощью анализатора можно добиться первоначальной освещенности.

Таким образом можно узнать, на какой угол отклоняется плоскость. Угол этот называется углом вращения, зависит от свойства вещества, толщины слоя раствора, концентрации раствора, температуры.

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot c \cdot 100$$

где l – толщина слоя в дм

c – концентрация в г/100 мл

$[\alpha]$ – коэффициент пропорциональности, который характеризует оптически активные вещества, называется удельным вращением.





Люминесцентный анализ

Основан на способности многих веществ после освещения их ультрафиолетовыми лучами, испускать в темноте видимый свет различных оттенков. Этот метод позволяет установить природу и состав исследуемого продукта.

Сущность метода: молекулы вещества поглощают энергию, переходят в возбужденное состояние.

В возбужденном состоянии вещества пребывают различное время.

Поглощенная энергия может расходоваться на фотохимические реакции, выделяется в виде тепла, при этом вещества возвращаются в исходное состояние.

Вещество отдает часть поглощенной энергии в виде излучения с длиной волны больше, чем длина волны поглощенного света.

Люминесценцией называют избыток температурного излучения тела в том случае, если это избыточное излучение обладает длительностью от 10^{-10} и более.

Длительность возбужденного состояния для различных люминесцирующих веществ колеблется от млрд. долей сек.

До нескольких суток. Длительность свечения является основной характеристикой люминесценции, отличающей её от других оптических методов.

Вещества могут люминесцировать в газообразном, жидком и твердом состоянии. Интенсивность преобразования возбужденного света в люминесцентное свечение характеризуется энергетическим и квантовым выходом.

Энергетический выход представляет собой отношение энергии люминесценции к энергии поглощения. Квантовый выход это отношение количества квантов люминесценции к числу квантов поглощенного света.

Энергетический выход в люминесценции возрастает при возбуждении пропорционально длине волны возбуждающего света, затем остается постоянным и после достижения граничной длины волны резко падает.

Постоянство квантового выхода люминесценции в определенном спектральном интервале позволяет использовать для возбуждения люминесценции такие длины волн, при которых энергетический выход будет наибольшим.

Это позволяет проводить надежное количественное определение люминесцентным методом.

Его используют для определения содержания белков и жиров в молоке, некоторых витаминов в пищевых продуктах, выяснения характера заболеваний плодов и овощей, исследования свежести мяса и рыбы и др. такие компоненты ПП, как белки, жиры и углеводы дают люминесцентное свечение определенных оттенков, которое меняется при изменении их состава.

Так, свежая рыба при облучении дает голубой свет; если же она начала портиться, то цвет становится фиолетовым.

Здоровый картофель на разрезе имеет темную люминесценцию, при поражении клубней фитофторой она становится голубоватой, при подмораживании - беловатой, при поражении кольцевой гнилью - зеленоватой.

Люминесцентным методом можно обнаружить примесь маргарина в животных жирах, примесь плодово-ягодных вин в виноградных и др.

