

УДК 620.2
ББК 37-9
С 95

Рецензенты: С. В. Зотов, и. о. зав. лабораторией «Функциональные материалы» Института механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси;
Т. И. Цыбранкова, канд. техн. наук, доцент кафедры товароведения непродовольственных товаров Белорусского торгово-экономического университета потребительской кооперации

Рекомендован научно-методическим советом учреждения образования «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации». Протокол № 2 от 11 декабря 2012 г.

Сыцко, В. Е.

С 95 Теоретические основы методов и средств исследований : текст лекции для студентов специальности 1-25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров» специализации 1-25 01 09 02 «Товароведение и экспертиза непродовольственных товаров» / В. Е. Сыцко, Е. П. Багрянцева. – Гомель : учреждение образования «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», 2013. – 24 с.
ISBN 978-985-540-026-5

В лекции рассматриваются вопросы погрешностей физико-химических методов анализа, обработки результатов измерений, методы оценки точности методик проведения физико-химического анализа, а также вопросы отбора и подготовки пробы к анализу. Лекция сможет быть использована при подготовке к тестам, сдаче зачета и экзамена по дисциплине «Методы и средства исследований».

**УДК 620.2
ББК 37-9**

ISBN 978-985-540-026-5

© Сыцко В. Е., Багрянцева Е. П., 2013
© Учреждение образования «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», 2013

ВВЕДЕНИЕ

Изучение в рамках специальности «Товароведение и экспертиза товаров» дисциплины «Методы и средства исследований» представляется необходимым в целях подготовки специалистов высокой квалификации, обученных применению традиционных и новых высокотехнологичных способов контроля качества продукции в практической деятельности товароведа-эксперта. В тексте лекции отражена специфика подготовки товароведа-эксперта. Наряду с ознакомлением с теоретической базой наиболее известных методов физико-химического анализа различных видов материалов, продукции и областей их применения студенты также изучают устройство и принципы функционирования оборудования для проведения физико-химических исследований, способы отбора и подготовки проб к анализу. Теоретическая и практическая проработка вышеуказанных вопросов – необходимая часть подготовки товароведа-эксперта.

1. ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ «МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЙ»

1.1. Предмет, цели и задачи изучения дисциплины «Методы и средства исследований»

Контроль показателей качества материалов и продукции предполагает применение большого спектра различных физико-химических методов анализа. Современные физико-химические методы исследования товаров и продукции постоянно совершенствуются, что приводит к появлению новых методик исследований свойств объектов, базирующихся на хорошо изученных физико-химических законах и явлениях. Многие современные методы исследований и контроля качества продукции предполагают использование сложного оборудования, сопряженного с ПЭВМ.

Объектом изучения дисциплины являются физико-химические методы анализа различных групп непродовольственных товаров.

Предметом изучения является устройство оборудования для проведения физико-химических исследований, методика проведения исследований, область применения современных методов физико-химического анализа.

Целью изучения дисциплины «Методы и средства исследований» является:

- формирование у студентов знаний в области методов измерений и контроля физико-химических показателей различных видов материалов, товаров и продукции;
- ознакомление с теоретическими основами методов проведения физико-химического анализа и факторами, влияющими на точность и возможность применения современных методик проведения анализа;
- ознакомление с устройством типового аппаратного оснащения, используемого для проведения физико-химических исследований.

Основными задачами изучения дисциплины являются:

- ознакомление студентов с основными методами физико-химического анализа различных видов материалов и продукции;
- ознакомление с теоретическими основами различных физико-химических методов исследований;
- ознакомление студентов с областями применения и аналитическими возможностями современных методов физико-химического анализа;
- ознакомление с устройством и принципами функционирования оборудования для проведения физико-химических исследований;

- ознакомление студентов с методами оценки показателей точности, правильности, прецизионности, повторяемости, воспроизводимости методик анализа;
- изучение способов отбора и подготовки проб к анализу;
- развитие и закрепление практических навыков по применению методов физико-химического анализа.

1.2. Роль дисциплины в подготовке специалиста квалификации «товаровед-эксперт»

Уровень научных исследований и ценность получаемых результатов непосредственно связаны с правильностью выбора и применением современных физико-химических методов. Изучение дисциплины «Методы и средства исследований» необходимо для подготовки специалистов высокой квалификации, способных применять современные методы исследований, а также достижения науки и техники в практической деятельности товаровед-эксперта. Изучение дисциплины дает студентам общетехническую и общеинженерную подготовку по специальности.

В результате изучения дисциплины студенты приобретают следующие *знания*:

- основных методов физико-химического анализа, применяемых при контроле качества сырья и продукции и проведении ее экспертизы;
- теоретических основ физико-химических методов исследования;
- применения и аналитических возможностей физико-химических методов исследования;
- методов оценки показателей точности, правильности, прецизионности, повторяемости и воспроизводимости методик анализа.

В результате изучения дисциплины студенты приобретают следующие *умения*:

- осуществлять выбор метода анализа для конкретных аналитических целей;
- обрабатывать аналитическую информацию;
- сопоставлять результаты измерений, полученных различными методами.

По итогам изучения дисциплины студенты приобретают *навыки* практического применения физико-химических методов анализа для проведения исследований.

1.3. Связь дисциплины с физикой, химией, товароведением и экспертизой продукции и другими дисциплинами

Изучение дисциплины «Методы и средства исследований» предполагает знание основных разделов общенаучных дисциплин – физики, химии, математики.

Физика и химия снабжает дисциплину инструментами исследования.

Практическая физика, базирующаяся на опытах, проводимых для обнаружения физических законов, является основой при проведении научных исследований. Теоретическая физика, дающая представление о законах и закономерностях развития и функционирования явлений природы, позволяет интерпретировать полученные опытным путем данные и получить необходимые знания о свойствах и строении материалов.

Химические и физико-химические методы анализа дают представление о химическом составе и структуре материалов, а также об изменениях физических свойств, происходящих в материалах в результате химических реакций.

Математический аппарат широко используется для того, чтобы иметь возможность устанавливать количественные связи между различными физическими и химическими величинами и применять их для решения разнообразных практических задач.

Дисциплина также тесно взаимосвязана с товароведением и экспертизой товаров. Экспертиза товаров требует знаний в области методов измерений и контроля физико-химических показателей различных видов материалов, товаров и продукции, что является целью изучения дисциплины «Методы и средства исследований». Актуальные для товароведения вопросы изучения показателей качества и конкурентоспособности продукции базируются на методах, рассматриваемых в данной дисциплине.

Таким образом, благодаря тесным связям с достижениями физики, химии и других смежных областей дисциплина «Методы и средства исследований» находится на стыке наук.

1.4. Общая характеристика современных физико-химических методов исследований

Методы исследований *по способу получения информации* подразделяются на следующие группы:

- инструментальные (проведение анализа с привлечением измерительной аппаратуры);

- органолептические (на основе анализа восприятий органов чувств).

Методы анализа *по способу выполнения* делят на химические, физические и физико-химические.

По цели проведения физико-химические методы анализа делятся следующим образом:

- Качественный анализ – обнаружение наличия определенных веществ в анализируемом объекте, для чего предварительно исследуют эталонные вещества, в которых наличие определяемых веществ заведомо известно.

- Количественный анализ – определение количественного содержания отдельных компонентов анализируемого вещества или общего содержания определяемого вещества в исследуемом объекте. Количественный анализ базируется на двух законах: закон сохранения массы веществ (масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся после реакции) и закон эквивалентов (массы или объемы реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам или объемам).

Химические (классические) методы исследований основаны на использовании химических реакций, при этом проводят реакцию, а затем наблюдают аналитический эффект или измеряют аналитический сигнал. К химическим методам исследований относят:

- **гравиметрический** (весовой) – количественный метод, при котором определяют количество исследуемого вещества по массе путем взвешивания; этот метод считают самым надежным и используют для оценки надежности других методов;

- **титриметрический** (объемный) – количественный метод, при котором количество исследуемого вещества определяют измерением объема раствора реактива, израсходованного в реакции с данным соединением.

К достоинствам химических методов можно отнести простоту их выполнения и достаточно высокую точность (погрешность 0,1–0,5%), к недостаткам – большую продолжительность и высокий предел обнаружения (10^{-1} – $10^{-2}\%$).

При выполнении физических и физико-химических методов анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерительную аппаратуру, в связи с чем эти методы часто называют инструментальными.

Физические методы анализа основаны на измерении физических свойств веществ, зависящих от химического состава. При этом наблюдение аналитического эффекта или измерение аналитического сигнала (любого свойства вещества, которое можно использовать

для установления качественного или количественного состава объекта) выполняют непосредственно с анализируемым веществом. К этой группе относятся: термический анализ, теплофизический анализ и электрофизические методы исследований.

Физико-химические методы анализа основаны на измерении физических свойств веществ, которые появляются или изменяются в результате химических реакций. При этом сначала проводят реакцию, а затем измеряют физическое свойство продукта реакции или используют измерение физического свойства. К этой группе относятся:

- *электрохимические методы* (основаны на измерении электрических параметров и процессов, которые протекают на поверхности электродов или в межэлектродном пространстве);

- *хроматографические методы* (основаны на использовании сорбции – поглощении веществом газов, паров или растворенных веществ, применяются для разделения и анализа однородных многокомпонентных смесей);

- *оптические и спектроскопические методы* (основаны на измерении оптических свойств и различных эффектов, наблюдаемых при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением);

- *радиометрический анализ и радиационный контроль* (служат для обнаружения и измерения числа распадов атомных ядер в радиоактивных источниках или некоторой их доли по испускаемому ядрами излучению);

- *микроскопические методы.*

К достоинствам физических и физико-химических методов относят возможность автоматизации, низкий предел обнаружения ($1-10^{-9}$ мкг) и малую предельную концентрацию (до 10^{-12} г/мл), высокую чувствительность и селективность, малую продолжительность, к недостаткам – низкую воспроизводимость, высокие погрешности ($\pm 5\%$) и сложность аппаратуры, ее высокую стоимость.

2. ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИЗА, ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТОЧНОСТИ МЕТОДИК

2.1. Классификация погрешностей

Результат всякого измерения всегда содержит некоторую *погрешность* – отклонение результата от истинного значения измеряемой величины. Поэтому в задачу измерений входит не только нахождение самой величины, но и оценка допущенной при измерении погрешности. Если оценка погрешности результата физического измерения не рассчитана, то можно считать, что измеряемая величина вообще неизвестна, поскольку погрешность может быть того же порядка, что и сама измеряемая величина, или даже больше.

Погрешности по форме представления делят на две группы:

- *абсолютные* (представляют собой разность между полученным числом и его точным значением, измеряются в тех же единицах измерения, что и сами величины);
- *относительные* (представляют собой отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины, являются безразмерными величинами либо измеряются в процентах).

По характеру проявления погрешности могут быть следующих видов:

- *Систематические* – вызываются факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений. Причинами систематических погрешностей могут быть неточности самого инструмента (обычно величина систематической погрешности прибора указывается в его техническом паспорте) и неучтенные факторы при разработке метода измерений; систематическая погрешность во всех измерениях, проводимых в рамках данного эксперимента, будет приводить всегда либо к увеличению, либо к уменьшению правильного результата.

- *Случайные* – возникают по ряду причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено. Они имеют различные значения даже для измерений, выполненных одинаковым образом, т. е. носят случайный характер.

- *Грубые* (промахи) – существенно превышают ожидаемые погрешности при заданных условиях. Они могут быть сделаны вследствие неправильного применения прибора, неверной записи показаний прибора, ошибочно прочитанного отсчета, неучета множителя шкалы и т. п.

Систематических погрешностей можно избежать или уменьшить их путем совершенствования методики измерения, применяя более точные приборы, следя за их исправностью и т. д.

Исключить случайные погрешности в отдельных измерениях невозможно. Но хотя эти ошибки случайны, они подчиняются, при достаточно большом их числе, статистическим закономерностям. Это дает возможность при многократном повторении измерений установить их величину и окончательный результат.

По причине возникновения различают следующие погрешности:

- *инструментальные* (обусловленные несовершенством применяемых средств измерений) – причинами их возникновения являются неточности, допущенные при изготовлении и регулировке приборов, несовершенство принципа действия, неточность градуировки шкалы прибора;

- *методические* (обусловленные несовершенством метода измерений, а также упрощениями, допущенными при измерениях) – они возникают из-за использования приближенных формул при расчете результата или неправильной методики измерений.

2.2. Обработка результатов измерений методами математической статистики. Отсев грубых погрешностей

Обработка результатов испытаний методами математической статистики проводится в следующем порядке:

1. Вычисление *среднего арифметического значения* измерений (\bar{O}) по формуле

$$\bar{O} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i,$$

где X_i – отдельное значение определяемого показателя X ;

n – количество отдельных значений определяемых показателей, входящих в расчет.

2. Расчет *среднего квадратического (стандартного) отклонения* (S), характеризующего абсолютную изменчивость исследуемого показателя, по формуле

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

3. Расчет *коэффициента вариации* (V , %), характеризующего относительную изменчивость (степень разброса) показателя свойств, по формуле

$$V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100.$$

Чем больше значение коэффициента вариации, тем относительно больший разброс и меньшая выравненность исследуемых значений. Если коэффициент вариации меньше 10%, то разброс полученных значений физической величины принято считать незначительным, при 10–20% разброс считается средним, при 20–33% разброс значений значительный, и если коэффициент вариации больше 33%, то это говорит о неоднородности информации и необходимости исключения самых больших и самых маленьких значений.

4. Определение *нормируемого отклонения* (t) определяют по таблице интеграла вероятности (при выборках большого объема) или по таблице распределения Стьюдента (при выборках малого объема).

При выборках большого объема ($n > 30$) нормируемое отклонение зависит от значения доверительной вероятности (q). При испытаниях, не требующих большой точности (испытания на учебных занятиях, разведывательные опыты и др.), доверительную вероятность задают на уровне 0,7. В исследовательских испытаниях, требующих большой точности, вероятность задают на уровне 0,99. В товароведных исследованиях наиболее часто задают вероятность на уровне 0,95. В этом случае нормируемое отклонение определяют в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – **Определение нормируемого отклонения по таблице интеграла вероятности**

Доверительная вероятность (q)	Нормируемое отклонение (t)
0,70	1
0,95	2
0,99	3

В товароведной практике приходится по ряду причин ограничиваться малой выборкой, т. е. выборкой, объем которой не превышает 30 ед. и часто состоит из 3–4 ед. В этом случае нормируемое отклонение следует определять по таблице распределения Стьюдента (таблица 2), которое зависит от так называемого числа степеней свободы (k).

Таблица 2 – Определение нормируемого отклонения по таблице распределения Стьюдента

Степень свободы (k) ($n - 1$)	Доверительная вероятность (q)		
	0,70	0,95	0,99
1	1,96	12,7	63,60
2	1,25	3,18	12,90
3	1,16	2,57	6,87
4	1,12	2,36	5,41
...			

5. Определение *границ доверительного интервала* (ΔX), т. е. величины возможного отклонения выборочной средней (\bar{O}) от генеральной средней, по формуле

$$\Delta \bar{O} = \frac{tS}{\sqrt{n-1}}.$$

6. Находят *истинное значение* генеральной средней (X) по формуле

$$X = \bar{O} \pm \Delta X.$$

7. Оценка *относительной погрешности* (σ) по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta \bar{O}}{\bar{O}} \cdot 100.$$

Отсев грубых погрешностей. При обработке экспериментальных данных рекомендуется убедиться в том, что выборка не содержит результаты, резко отличающиеся от остальных, т. е. не имеет грубых ошибок (промахов). Если нет сомнений в наличии грубых ошибок, то эти результаты исключают без предварительного статистического анализа. Если не ясно, что один или несколько результатов получены ошибочно, необходимо произвести проверку. Сущность проверки состоит в расчете *критерия оценки аномальности* (V_n) по формуле

$$V_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S},$$

где X_n – наибольшее или наименьшее значение измеряемой величины;
 \bar{X} – среднее арифметическое значение;
 S – среднее квадратическое отклонение.

Полученное значение V_n сравнивают с величиной β , зависимой от объема выборки и доверительной вероятности и определяемой по таблице ГОСТ 11.02-73 «Прикладная статистика. Правила оценки анормальности результатов наблюдений». Если $V_n \geq \beta$, то результат наблюдения анормален и может быть исключен, если $V_n < \beta$, то результат считают нормальным.

2.3. Показатели, характеризующие методику проведения анализа

К основным показателям, характеризующим методику проведения физико-химического анализа, относят следующие:

- *Правильность* – параметр, характеризующий близость экспериментальных и истинных значений измеряемой величины. Она характеризуется систематической погрешностью, которая зависит от работы прибора, индивидуальных особенностей аналитика, ошибок при расчете, методических погрешностей.

- *Воспроизводимость* – параметр, отражающий случайные ошибки измерения и показывающий степень разброса повторных (параллельных) определений. Это мера того, как повторяются результаты при многократном проведении анализа. Для оценки правильности метода необходимо располагать стандартными образцами. *Стандартные образцы* – это образцы веществ, состав которых типичен для определенного класса анализируемых материалов, определен с высокой точностью и не изменяется при хранении. Непременным условием применения стандартного образца в химическом анализе является максимальная близость состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы.

- *Точность анализа* – параметр, определяемый суммой правильности и воспроизводимости.

- *Предел обнаружения* – это минимальная концентрация вещества (% , моль/дм³ , мкг/см³), которая может быть определена данным методом с какой-то допустимой погрешностью.

- *Чувствительность* – параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала, например оптической плотности или напряжения, на приборе с изменением концентрации определяемого компонента. Чем чувствительнее метод, тем требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества для получения одинакового изменения физического свойства.

- *Избирательность*, или *селективность*, – возможность определения какого-то вещества в присутствии других.

- *Экспрессность* – минимальное время проведения анализа.
- *Экономичность* – учитывает стоимость аппаратуры, расход энергии, трудовые затраты, продолжительность анализа.
- *Локальность* – минимально возможный размер изучаемого объекта.
- *Автоматизация* – создание кибернетических машин, выполняющих по определенной программе ряд операций.
- *Дистанционность* – возможность проведения анализа на значительном расстоянии от исследуемого вещества.

3. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

3.1. Понятие пробы, требования к ней, значение пробы в проведении физико-химического анализа

Любой физико-химический анализ включает следующие этапы: пробоотбор, пробоподготовку, химический анализ пробы, статистическую обработку результатов анализа.

На практике работа при любом аналитическом (всестороннем) исследовании обязательно начинается с отбора проб. Необходимость пробоотбора объясняется тем, что в производственных процессах, при исследованиях объектов окружающей среды обычно участвуют большие партии материалов, нередко в десятки или сотни тонн (например, продукция горнодобывающих организаций, обогатительных фабрик, металлургических и химических комбинатов), в то время как в лабораторию для последующих анализов направляют сравнительно небольшие количества этих материалов массой не более 1–2 кг. Анализ же подвергается еще гораздо меньшее количество материала, как правило, не более нескольких граммов. Поэтому возникает необходимость во взятии из огромной массы исследуемого объекта небольшого его количества для проведения химического анализа.

Проба – представительная часть исследуемого объекта. Основное требование, предъявляемое к пробе, это ее представительность, т. е. химический состав пробы и всего исследуемого объекта должны быть идентичными. Представительная проба должна адекватно отражать общий состав анализируемого объекта с учетом особенностей распределения всех компонентов. Это требование выполнимо, лишь когда анализу подвергают весь исследуемый материал или когда объект однороден по химическому составу. В случае однородного материала

достаточно взять в любом месте объекта любое количество этого материала и провести анализ, чтобы получить правильные данные о составе всего объекта. На практике этому условию удовлетворяют лишь хорошо перемешанные газы или жидкости (однородные смеси). Во всех остальных случаях исследуются весьма разнообразные объекты, которые сильно различаются по своей однородности (горные породы, полезные ископаемые, продукты металлургических и химических производств, вторсырье, воздух, природные и сточные воды, почвы и др.), поэтому пробы лишь в большей или меньшей степени приближаются к представительным.

При выполнении анализа стремятся к получению результата с минимальной погрешностью. Общая погрешность результатов аналитического исследования равна сумме погрешностей на каждом из его этапов. Следовательно, достоверность результатов физико-химического анализа в значительной мере зависит от правильного отбора пробы и ее подготовки для анализа, поскольку погрешности, допущенные на этих этапах, приводят к искажению конечных результатов анализа даже при самом тщательном выполнении этого этапа исследования.

3.2. Виды и характеристика проб

При пробоотборе получают следующие виды проб:

- точечную;
- генеральную (первичную);
- промежуточную;
- среднюю (представительную);
- лабораторную;
- контрольную;
- аналитическую (анализируемую).

Точечная проба – это часть объекта, которую отбирают за один прием (за одну операцию) из разных точек и из различных по глубине слоев в определенный момент времени. Она характеризует качество исследуемого материала в одном месте или на определенном уровне. Это наиболее трудоемкая и сложная часть процесса пробоотбора.

Далее получают *генеральную (первичную) пробу* путем объединения необходимого числа точечных проб. Масса отобранной генеральной пробы почти всегда бывает значительной (1–50 кг или 2–3% общего количества материала), поэтому ее подвергают разделке по определенным правилам.

После одного или нескольких циклов разделки получают *промежуточные пробы*, которые также подвергаются разделке, в результате чего масса их последовательно уменьшается до тех пор, пока не будет получена *средняя (готовая, представительная) проба*.

Далее получают *лабораторную пробу* путем сокращения средней пробы, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний. Одновременно отделяют *контрольную пробу*, которую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или других контрольных испытаний.

Лабораторная проба – это конечная проба, поступающая в лабораторию для анализа. Состав ее должен быть тождественным среднему составу как всех промежуточных и генеральной проб, так и всей партии исследуемого материала. В зависимости от назначения масса лабораторной пробы различна. В среднем она может колебаться от 25–30 г до 2 кг. Готовую пробу помещают в два чистых и сухих герметично закрывающихся сосуда (обычно металлические, стеклянные или пластмассовые банки), один из которых направляют в лабораторию для анализа, а второй хранят в течение 1,5–6 мес. на случай проверки (контрольная проба). Пробы хранят по видам материала в спецшкафах, устанавливаемых в отопливаемых помещениях, в условиях, исключающих воздействие света, влаги, кислорода и диоксида углерода, которые могут вызвать в пробах изменения. Если в пробе при хранении происходят изменения, то устанавливают срок годности пробы, анализируя ее периодически в течение определенного времени и наблюдая за изменением состава. Каждый сосуд с пробой маркируют, т. е. снабжают этикеткой (бланком), где указывают наименование продукта, его сорт или марку, наименование предприятия-изготовителя, с которого отпущен продукт, номер партии с указанием места взятия пробы, дату отбора пробы, фамилию и подпись пробоотборщика (лица, отобравшего пробу). Сосуды с пробами пломбируют.

Далее лабораторную пробу направляют в лабораторию, где из нее готовят *аналитическую (анализируемую) пробу* в количестве, достаточном для выполнения определений всех контролируемых параметров. Для этого лабораторную пробу подсушивают, после чего подвергают дальнейшей обработке – измельчению, перемешиванию и сокращению для достижения необходимой массы (10–20 г). Полученную аналитическую пробу помещают в герметичную упаковку и передают в лабораторию.

3.3. Отбор проб воздуха (газов)

Постоянно увеличивающееся загрязнение атмосферы газами и аэрозолями антропогенного происхождения и связанное с этим ухудшение здоровья населения обусловили необходимость разработки точных методов анализа воздуха на содержание в нем токсичных примесей. Точное определение загрязняющих веществ необходимо с целью установления предельно допустимых концентраций, т. е. концентраций, не оказывающих прямого или косвенного вредного воздействия на человека.

В ходе анализа могут проводить:

- *анализ атмосферного воздуха* – стремятся отобрать как можно больший объем пробы для накопления микропримесей в количестве, достаточном для последующего точного анализа;

- *анализ производственной воздушной среды* – производят отбор малых объемов воздуха на рабочих местах и по периферии производственного помещения с учетом технологических операций, при которых возможно наибольшее выделение в воздух рабочей зоны вредных веществ (в зависимости от класса опасности вредного вещества отбор проводят не реже одного раза в десять дней, в месяц или в квартал).

Основная погрешность, возникающая при пробоотборе атмосферного воздуха, связана с несоответствием состава пробы и состава анализируемой воздушной среды. Это вызвано тем, что атмосферная среда является крайне подвижной системой, а поступление вредных веществ может происходить как прерывисто, так и монотонно в зависимости от метеорологических факторов (направление и скорость ветра, атмосферное давление, влажность воздуха) и топографических (рельеф местности, расстояние до источника загрязнения). Поэтому при отборе проб воздуха для предотвращения многочисленных погрешностей важно обеспечивать неизменность давления и температуры.

Отбор проб воздуха осуществляют ручным или автоматическим способом в двух режимах:

- *непрерывном* – отбор проводят без перерывов в ходе всей операции или в течение определенного времени, результаты усредняются во времени, а так называемые «пики» сглаживаются;

- *разовом* – отбор проводят в течение очень короткого промежутка времени – 20–30 мин при скорости пробоотбора $125 \text{ дм}^3/\text{мин}$, получают наиболее достоверные данные, так как в этом случае фиксируются максимальные концентрации вредных веществ в воздухе.

Для отбора проб воздуха в основном используют следующие методы:

1. *Аспирационный метод*. Это длительный метод (15–60 мин), основанный на принудительном протягивании анализируемого воздуха через поглотительную среду (жидкая поглотительная среда, твердые сорбенты, фильтрующие материалы), которая задерживает определяемое вещество. Для этого метода используют *аспираторы* (электрический, водяной, эжекторный, металлический) и устройства для задержки анализируемого вещества – *аналитические фильтры аэрозольные* (типа АФА) и *поглотительные приборы* (поглотитель Петри, поглотитель Полежаева, поглотитель Зайцева, поглотитель с пористой пластинкой). Недостатками метода являются большая трудоемкость отбора пробы и большое усреднение концентрации определяемого вещества в воздухе за продолжительный период времени.

2. *Одномоментные методы*. Недостатком этих методов является то, что они могут применяться лишь тогда, когда имеется высокочувствительный метод анализа и нет необходимости в больших объемах пробы. К одномоментным методам относят:

- *способ выливания* – выливание жидкости из сосуда, что приводит к заполнению его исследуемым воздухом; сосуд после этого герметично закрывается резиновой пробкой и доставляется в лабораторию для анализа;

- *способ обмена* – обмен воздуха, когда чистый воздух в сосуде замещается анализируемым воздухом для последующего рассмотрения его в лаборатории;

- *вакуумный* – заполнение сосуда, в котором заранее был создан вакуум; при открывании сосуда анализируемый воздух заполняет его, после чего сосуд закрывают и доставляют в лабораторию.

3.4. Отбор проб жидкостей

В жидкостях и воде содержится большое количество разнообразных органических и неорганических веществ природного и техногенного происхождения. Жидкости могут содержать эти вещества как в растворенном состоянии, так и в виде *коллоидов* (частицы размером от 1 до 100 нм в жидкости), *суспензий* (твердые частицы распределены в жидкой среде, например песок в воде) и *эмульсий* (капли одной жидкости распределены в другой жидкости). Способы взятия проб жидкости должны обеспечить максимально полное сохранение первоначального состава, т. е. представительность пробы, а также предохранить пробу от возможных загрязнений.

Различают отбор проб для анализа следующих жидкостей:

1. *Гомогенные (однородные) жидкости.* Жидкость предварительно перемешивают, а затем отбирают пробу при помощи соответствующих пипеток или мерных колб. В случае анализа большого объема жидкости, которую невозможно хорошо перемешать, готовят среднюю пробу путем отбора нескольких точечных проб, взятых из разных мест и на разной глубине. Это связано с возможностью некоторой гетерогенности (наличием мути, мелких частиц осадка) в большом слое жидкости.

2. *Гетерогенные (неоднородные) жидкости.* Пробы жидкостей отбирают не только по объему, но и по массе. Существует два подхода к отбору таких проб:

- жидкость предварительно гомогенизируют путем перемешивания, нагревания, вибрации и т. д.;
- жидкость предварительно полностью расслаивают и отбирают пробу каждой фазы, используя специальные пробоотборники с большим числом забирающих камер.

Величина пробы зависит от метода анализа и числа определяемых компонентов и может составлять:

- около 1 л – в случае проведения неполного анализа, при котором определяют только несколько компонентов;
- 2 л жидкости – при более подробном анализе;
- не менее 10 л жидкости – в случае проведения полного анализа, при котором определяются примеси, находящиеся в жидкости в микроколичествах.

Приборы и средства для отбора проб жидкости и воды подразделяются на автоматические, полуавтоматические и ручные. Используют специальные пробоотборные устройства – *батометры* различной конструкции, основной частью которых являются химически стойкие к исследуемой жидкости стеклянные, фарфоровые и пластмассовые цилиндрические сосуды вместимостью 1–4 л, закрывающиеся сверху и снизу притертыми или завинчивающимися герметичными пробками. После погружения в жидкость крышки цилиндра закрывают и сосуд с пробой поднимают на поверхность. Главное требование к пробоотборным устройствам сводится к обеспечению сохранения химического состава воды и исключению загрязнения пробы за счет попадания чужеродных примесей или коррозии на стенках устройства.

Жидкость и вода должны быть подвергнуты анализу в день отбора. Время между отбором пробы и анализом должно быть минимальным (не более 12 ч после отбора пробы). В случае необходимости продления срока сохранности жидкости (до 3 сут. с момента отбора

пробы) пробу *консервируют* путем добавления консервирующих веществ. В качестве *методов консервации* используют:

- глубокое охлаждение или замораживание пробы жидкости сразу после ее отбора;
- изменение водородного показателя рН жидкости (характеризует концентрацию ионов водорода в жидкости);
- добавление комплексообразователей (концентрированной соляной, азотной кислоты и др.) в соотношении 3 мл на 1 л пробы.

3.5. Отбор проб твердых веществ

Способ отбора проб твердых образцов имеет свою специфику и сложность, поскольку твердые вещества, находясь в виде целого или сыпучего продукта, редко бывают однородными. Поэтому возникает необходимость в определении оптимальной массы пробы, которая может обеспечить ее представительность. Оптимальная масса пробы зависит от степени неоднородности анализируемого объекта, размера частиц и требований к точности анализа. Для расчета оптимальной массы представительной пробы (Q , кг) обычно используют приближенную формулу Ричердса–Чеччота:

$$Q = K d^2,$$

где K – эмпирический коэффициент пропорциональности, характеризующий степень неоднородности распределения определяемого компонента в материале (обычно лежит в пределах от 0,02 до 1);
 d – наибольший диаметр неоднородных частиц, мм.

Способы отбора пробы твердых веществ для целого объекта и сыпучих продуктов различны.

Целые объекты часто оказываются неоднородными, поэтому возможны следующие способы отбора пробы:

- гомогенизация (перемешивание) механическим путем;
- высверливание фрагментов в разных местах и на разной глубине;
- распиливание через равные промежутки, которое может быть двух видов:
 - продольный отбор проб (поток материала рассекается на ряд непрерывных полос вдоль потока, а в накопительную емкость отводится одна или несколько чередующихся полос);
 - поперечный (периодически отсекают в накопитель примерно равные порции от всей массы потока, находящейся напротив отсекаателя).

Отбор проб *сыпучих продуктов* зависит от степени их неоднородности. При ручном пробоотборе используют совковые лопаты (для сыпучих веществ), вилы (для стружки, сена), трубчатые шупы (для мелкозернистых материалов, например муки, зерна).

Общее требование при отборе пробы твердых материалов заключается в равномерности отбора проб по всему объему исследуемой партии. При этом необходимо сохранить в ней соотношение между крупными и мелкими кусками такое же, как и в исходном материале. Чем крупнее куски, тем большее число точечных проб следует отбирать и тем больше по массе должна быть генеральная проба. На практике для определения числа необходимых точечных проб (N), отбираемых от большой партии материала, используется ряд эмпирических формул, например:

$$N = C\sqrt{Q},$$

где C – коэффициент однородности материала, который зависит от разброса по содержанию основного компонента в точечных пробах (может принимать значения от 1,5 до 3);

Q – масса партии, кг.

Из отобранных точечных проб путем усреднения составляют генеральную пробу, характеризующую данную партию. Ее масса тем больше, чем крупнее куски исследуемого вещества и чем неоднороднее его состав.

3.6. Гомогенизация и усреднение пробы

Усреднение – объединение нескольких простых проб с целью получения смешанных проб. *Простая проба* характеризует состав вещества в данный момент времени в данном месте, ее получают однократным отбором требуемого количества вещества. *Смешанная проба* может характеризовать средний состав исследуемого объекта на определенном пространстве, средний состав за определенный промежуток времени или средний состав с учетом места и времени. Поэтому возможны следующие способы усреднения:

- *по времени* – смешение простых проб, взятых в одном и том же месте через определенные промежутки времени;
- *по объему* – смешение простых проб, взятых одновременно в различных местах.

Из отобранных лабораторных проб твердых и жидких материалов готовят аналитические пробы, для чего необходимо провести их *гомогенизацию* – усреднение, создание однородной структуры во всем объеме материала. Целью гомогенизации является получение материала такой степени однородности, чтобы любая небольшая порция, взятая для анализа, была идентична по составу любым другим порциям. Для этого лабораторную пробу измельчают до необходимого размера частиц, перемешивают и сокращают до тех пор, пока не достигнут минимально необходимого размера, который определяют по специальным таблицам или рассчитывают по приближенным формулам. Обычно масса аналитической пробы составляет 10–20 г. Могут применять такие способы гомогенизации, как размол, дробление, измельчение, диспергирование, перемешивание.

Измельчение проводят в стальной или фарфоровой ступке с последующим *просеиванием* порошка через набор сит с постепенно уменьшающимися размерами отверстий. Остаток на сите подвергают дополнительному истиранию и вторичному просеиванию через сито. Измельчение считается законченным, когда полученный порошок втирается в поры пальцев как пудра, не давая ощущения, что в нем содержатся крупные частицы. Чем мельче проба, тем быстрее и полнее ее можно перевести в раствор обработкой кислотами или плавлением. Однако измельчать пробу до более тонкого состояния (пыли), что необходимо для применяемого метода анализа, нежелательно, так как это может привести к изменению состава пробы. Обычно конечная крупность частиц аналитической пробы составляет 0,05–0,08 мм. Далее полученный материал *перемешивают*, используя специальные смесители различных конструкций.

После этого лабораторную пробу *сокращают* методом квадратов. Для этого пробу высыпают на лист плотной бумаги и после тщательного перемешивания раздавливают на бумаге. Вещество делят взаимно перпендикулярными линиями на 15–20 равных квадратов, после чего из середины квадратов отбирают плоским шпателем в шахматном порядке порции по всей глубине слоя. Отобранные порции объединяют, перемешивают и вновь сокращают тем же методом, пока не достигнут необходимой массы пробы.

Влажные материалы нельзя измельчать, поскольку они размазываются в ступках или забивают поры сит. Такие материалы следует предварительно просушить, а затем уже измельчить.

Обработка проб жидкостей состоит только в хорошем перемешивании лабораторной пробы взбалтыванием и отборе необходимого количества пробы для анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лебедева, М. И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / М. И. Лебедева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 216 с.

Основы аналитической химии : учеб. : в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1999. – Кн. 1 : Общие вопросы. Методы разделения. – 351 с.

Основы аналитической химии : учеб. : в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1999. – Кн. 2 : Методы химического анализа. – 493 с.

Гинзбург, А. И. Статистика : учеб. пособие / А. И. Гинзбург. – СПб. : Питер, 2005. – 128 с.

Ефимова, М. Р. Общая теория статистики : учеб. / М. Р. Ефимова, Е. В. Петрова, В. Н. Румянцев. – М. : Инфра-М, 2005. – 416 с.

Карпов, Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки : учеб. / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М. : БИНОМ : Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.

Якунина, И. В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг : учеб. пособие / И. В. Якунина, Н. С. Попов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 188 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Введение в дисциплину «Методы и средства исследований»	4
1.1. Предмет, цели и задачи изучения дисциплины «Методы и средства исследований»	4
1.2. Роль дисциплины в подготовке специалиста квалификации «товаровед-эксперт»	5
1.3. Связь дисциплины с физикой, химией, товароведением и экспертизой продукции и другими дисциплинами	6
1.4. Общая характеристика современных физико-химических методов исследований	6
2. Погрешности анализа, обработка результатов измерений, методы оценки точности методик	9
2.1. Классификация погрешностей	9
2.2. Обработка результатов измерений методами математической статистики. Отсев грубых погрешностей	10
2.3. Показатели, характеризующие методику проведения анализа	13
3. Отбор и подготовка пробы к анализу	14
3.1. Понятие пробы, требования к ней, значение пробы в проведении физико-химического анализа	14
3.2. Виды и характеристика проб	15
3.3. Отбор проб воздуха (газов)	17
3.4. Отбор проб жидкостей	18
3.5. Отбор проб твердых веществ	20
3.6. Гомогенизация и усреднение пробы	21
Список литературы	23

Учебное издание

Сыцко Валентина Ефимовна
Багрянцева Екатерина Петровна

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Текст лекции
для студентов специальности 1-25 01 09
«Товароведение и экспертиза товаров»
специализации 1-25 01 09 02 «Товароведение
и экспертиза непродовольственных товаров»

Редактор М. П. Герасенко
Технический редактор И. А. Козлова
Компьютерная верстка Л. Г. Макарова

Подписано в печать 06.03.13. Бумага типографская № 1.
Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Гарнитура Таймс. Ризография.
Усл. печ. л. 1,39. Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 65 экз.
Заказ №

Учреждение образования
«Белорусский торгово-экономический
университет потребительской кооперации».
246029, г. Гомель, просп. Октября, 50.
ЛИ № 02330/0494302 от 04.03.2009 г.

Отпечатано в учреждении образования
«Белорусский торгово-экономический
университет потребительской кооперации».
246029, г. Гомель, просп. Октября, 50.

**БЕЛКООПСОЮЗ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ТОРГОВО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ»**

**В. Е. СЫЦКО
Е. П. БАГРЯНЦЕВА**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Текст лекции
для студентов специальности 1-25 01 09
«Товароведение и экспертиза товаров»
специализации 1-25 01 09 02 «Товароведение
и экспертиза непродовольственных товаров»**

Гомель 2013