

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 30.10.2023 10:45:09
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d088

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра товароведения, технологии и экспертизы товаров

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе


О.Г. Локтионова
« 14 » 2022 г.



**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ
СЫРЬЯ, БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК И ГОТОВОЙ
ПРОДУКЦИИ**

Методические указания по выполнению практических работ для
студентов направления 19.03.02 «Продукты питания из раститель-
ного сырья»

УДК: 664

Составитель: А.Г. Беляев

Рецензент

Кандидат сельскохозяйственных наук, доцент А.Г. Калужских

Методы исследования качества и безопасности сырья, биологически активных добавок и готовой продукции: методические указания по выполнению практических работ / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.Г. Беляев. Курск, 2022. 90 с.

Приводится перечень практических работ, цель их выполнения, задания, вопросы для подготовки, краткие теоретические сведения, рекомендуемая литература представлена в каждом разделе практических работ.

Предназначены для студентов направления подготовки 19.03.02 «продукты питания из растительного сырья» очной, заочной и сокращенной форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 5,28 Уч.-изд. л. 4,78 Тираж 50 экз. Заказ. Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Практическая работа №1 Нормативная документация, используемая при физико- химических методах анализа пищевого сырья и продуктов питания.	8
Практическая работа №2 Правила отбора проб и пробоподготовки	13
Практическая работа №3 УФ вид спектрометр, принцип работы, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания. Спектрофотометрия в УФ и видимых областях	23
Практическая работа №4 ИК Фурье спектрометрией принцип работы, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.	33
Практическая работа №5 Принципы ВЭЖХ, масспектрометрии. Использование метода для контроля качества и безопасности продуктов питания. Выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.	37
Практическая работа №6. Ознакомление с методом инверсионной вольтамперметрии, прибором СТА-1, различными типами электродов. Ознакомление с методиками и ГОСТами, для исследования качества и безопасности продуктов питания	48
Практическая работа №7 Принцип работы сахариметра, поляриметра, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.	61
Практическая работа №8 Обработка результатов анализов статистическими методами. Математическая обработка результатов измерений	71

Наименование работ	Объем, часов		
	очная	заочная	Сокращенная (по индивидуальному плану)
Практическая работа №1 Нормативная документация, используемая при физико-химических методах анализа пищевого сырья и продуктов питания.	2		
Практическая работа №2 Правила отбора проб и пробоподготовки	2		
Практическая работа №3 УФ вид спектрометр, принцип работы, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания. Спектрофотометрия в УФ и видимых областях	2		
Практическая работа №4 ИК Фурье спектрометрией принцип работы, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.	2	2	2
Практическая работа №5 Принципы ВЭЖХ, масспектрометрии. Использование метода для контроля качества и безопасности продуктов питания. Выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.	2	2	2
Практическая работа №6. Ознакомление с методом инверсионной вольтамперметрии, прибором СТА-1, различными типами электродов. Ознакомление с методиками и ГОСТами, для исследования качества и безопасности	4		

продуктов питания			
Практическая работа №7 Принцип работы сахариметра, поляриметра, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.	2		
Практическая работа №8 Обработка результатов анализов статистическими методами. Математическая обработка результатов измерений	2		
Итого, час.	18	4	4

Примечание: * - практические работы, проводиться с использованием интерактивных форм ведения занятий.

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания к выполнению практических работ предназначены для студентов направления для студентов направления подготовки 19.03.02 «продукты питания из растительного сырья» с целью закрепления и углубления ими знаний, полученных на лекциях и при самостоятельном изучении учебной литературы,

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта. Перечень практических работ, их объем соответствуют учебному плану и рабочей программе дисциплины. При подготовке к занятиям студенты должны изучить соответствующий теоретический материал по учебной литературе, конспекту лекций, выполнить задания для самостоятельной работы. Студенты должны ознакомиться с содержанием и порядком выполнения практической работы.

Каждое занятие содержит цель его выполнения, рекомендуемые для изучения литературные источники, вопросы для подготовки, краткие теоретические сведения, задания для выполнения. При выполнении работ основным методом обучения является самостоятельная работа студентов с высоким уровнем индивидуализации заданий под руководством преподавателя. Результаты выполненных каждым студентом заданий обсуждаются в конце занятий. Оценка преподавателем практической работы студента осуществляется комплексно: по результатам выполненного задания, устному сообщению и качеству оформления работы, что может быть учтено в рейтинговой оценке знаний студента.

Правила оформления работ

1. Отчеты по каждой теме практического занятия оформляются в отдельной тетради.
2. Перед оформлением каждой работы студент должен четко написать ее название, цель выполнения, краткие ответы на вопросы для подготовки, объекты и результаты исследования. Если предусмотрено оформление работ в виде таблиц, то необходимо все резуль-

таты занести в таблицу в тетради. После каждого задания должно быть сделано заключение с обобщением, систематизацией или обоснованием результатов исследований.

3. Каждую выполненную работу студент защищает в течение учебного семестра.

Выполнение и успешная защита практических работ являются допуском к сдаче теоретического курса на экзамене.

Практическая работа №1 Нормативная документация, используемая при физико- химических методах анализа пищевого сырья и продуктов питания.

Цель работы: получить навыки работы с нормативными документами, регламентирующими безопасность продукции.

Краткие теоретические положения

1. Нормативно-правовая база Российской Федерации.

Мониторинг качества и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов проводится органами, осуществляющими государственный контроль и надзор в области обеспечения безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов.

Нормативно-правовой базой, обеспечивающей безопасность продуктов питания в Российской Федерации, являются:

- Закон РСФСР «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 19.04.91 г,
- «Основы законодательства РФ об охране здоровья граждан» от 22.07.93 г,
- Федерального закона «О внесении изменений и дополнений в Закон Российской Федерации «О защите прав потребителей».

В Российской Федерации качество и безопасность контролируются органами Роспотребнадзора. Безопасность пищевых продуктов должна соответствовать гигиеническим требованиям безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов, отраженных в санитарно-эпидемиологических правилах и нормативах СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов», а также в единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю).

Утверждены Решением Комиссии таможенного союза 28.05.2010.

Безопасность пищевых продуктов оценивается по гигиеническим нормативам, которые включают биологические объекты, потенциально опасные химические соединения, радионуклиды и вредные растительные примеси. Присутствие их в пищевых продуктах не должно превышать допустимых уровней содержания в

заданной массе (объеме) исследуемой продукции. Указанные показатели безопасности установлены для 11 групп продуктов:

1. Мясо и мясопродукты; птицы, яйца и продукты их переработки.
2. Молоко и молочные продукты.
3. Рыба, нерыбные продукты промысла и продукты, вырабатываемые из них.
4. Зерно (семена), мукомольно-крупяные и хлебобулочные изделия.
5. Сахар и кондитерские изделия.
6. Плодоовощная продукция.
7. Масличное сырье и жировые продукты.
8. Напитки.
9. Другие продукты.
10. Биологически активные добавки к пище.
11. Продукты детского питания.

Международная нормативно-правовая база

Кодекс Алиментариус – это свод международных пищевых стандартов, принятых Международной комиссией ФАО/ВОЗ по внедрению кодекса стандартов и правил по пищевым продуктам (Комиссией «Кодекс Алиментариус»).

Стандарты Кодекса охватывают основные продукты питания – как обработанные и полуфабрикаты, так и необработанные: Свежие плоды, овощи и фруктовые соки

Гигиена пищевых продуктов

Руководство по процедуре

Системы контроля и сертификации импорта и экспорта пищевых продуктов

Жиры, масла и производные продукты

Маркировка пищевых продуктов

Мед, сахар, какао-продукты и шоколад

Мясо и бульоны

Молоко и молочные продукты

Рыба и рыбопродукты

Методы анализа и отбора проб

Облученные продукты питания

Органические пищевые продукты
Переработанные фрукты и овощи
Питьевые воды
Производство продуктов животноводства
Нормы и правила относительно рыбы и рыбопродуктов
Зерновые, стручковые и бобовые

Положения Кодекса касаются: гигиенических требований и пищевой ценности продуктов питания, включая микробиологические критерии, требования по пищевым добавкам, следам пестицидов и ветеринарных лекарственных препаратов, загрязняющим веществам, маркировке и внешнему виду, а также к методам отбора проб и оценки риска.

Кодекс Алиментариус с полным основанием может рассматриваться как важнейший международный справочник в области качества пищевых продуктов. В нем учтены новейшие достижения научных исследований в области питания. Кодекс значительно повысил информированность мирового сообщества по таким жизненно важным вопросам, как качество продуктов питания, продовольственная безопасность и деятельность общественного здравоохранения.

Стандарты Кодекс Алиментариус обычно относятся к характеристикам продукта и могут охватывать все присущие данному продукту характеристики, регламентируемые государством или только одну характеристику. Примерами стандартов, охватывающих только одну характеристику, являются предельно допустимые содержания (ПДС) в пищевых продуктах остатков пестицидов или ветеринарных лекарственных препаратов. Существуют Общие стандарты

Кодекс Алиментариус на пищевые добавки и загрязняющие примеси и токсины в пищевых продуктах, которые содержат как общие, так и конкретные для отдельных продуктов положения. «Общий стандарт Кодекс Алиментариус на маркировку расфасованных пищевых продуктов» охватывает все пищевые продукты, входящие в эту категорию. Поскольку стандарты касаются характеристик продуктов, они могут применяться повсюду, где ведется торговля этими продуктами. Методы анализа и отбора проб Кодекс

Алиментариус, в том числе методы анализа на содержание загрязняющих примесей и остатков пестицидов и ветеринарных лекарственных препаратов в пищевых продуктах, также считаются стандартами Кодекс Алиментариус.

Технические нормы и правила Кодекс Алиментариус – включая гигиенические нормы и правила – определяют методы и способы производства, переработки, изготовления, транспортировки и хранения отдельных пищевых продуктов или групп пищевых продуктов, считающиеся необходимыми для обеспечения безопасности пищевых продуктов и их пригодности для употребления.

В международных стандартах, принятых Кодекс Алиментариус, целями обеспечения безопасности сырья определено: производство продовольственного сырья необходимо организовать и вести таким образом, чтобы пищевые продукты были безопасны и пригодны для употребления в соответствии с их назначением.

Это включает: неиспользование территорий, на которых окружающая среда создает угрозу для безопасности пищевых продуктов; борьбу с загрязнителями, вредителями и болезнями животных и растений таким образом, чтобы не создавалась угроза для безопасности пищевых продуктов; принятие методов организации производства и мер, обеспечивающих производство пищевых продуктов в надлежащих гигиенических условиях.

Задание 1 Изучить и провести сравнительный анализ нормативной документации

Организация работы

Изучаемые объекты:

- СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»;
- Кодекс Алиментариус Производство продуктов животноводства.

Порядок выполнения работы: работа заключается в изучении структуры нормативных документов и в сравнительном анализе требований и способов исследования и контроля, предъявляемых к пищевой продукции.

Оформление результатов: Результаты сравнительного анализа документов представляются в виде таблицы 1.

Таблица 1 Результаты сравнительного анализа документов

Позиции сравнения	<i>СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»</i>	<i>Кодекс Алиментариус «Производство продуктов растениеводства».</i>
Структура документа		
Определение понятия «безопасности»		
Требования к качеству растительного сырья		

Задание 2 Ответить на вопросы

1. Значение биологической безопасности сырья и продуктов животного происхождения.
2. Основные виды контаминации сырья и продуктов животного происхождения.
3. Правовое регулирование биологической безопасности сырья и продуктов животного происхождения.
4. Основные нормативные акты правового регулирования биологической безопасности сырья и продуктов животного происхождения.
5. Основные федеральные законы, обеспечивающие правовое регулирование биологической безопасности сырья и продуктов животного происхождения.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 22000-2007 Системы менеджмента безопасности пищевой продукции. Требования к организациям, участвующим в

цепи создания пищевой продукции
(<http://www.gosthelp.ru/gost/gost529.html>)

2. ВСТП-6.02.92 Санитарные и ветеринарные требования к проектированию предприятий мясной промышленности (База нормативной документации -www.complexdoc.ru)

3. ГОСТ Р 51705.1-2001 «Управление качеством пищевых продуктов на основе принципов ХАССП»

4. Донченко, Л. В. Безопасность пищевой продукции [Текст]: учебник / Л. В. Донченко, В. Д. Надыкта. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: ДеЛи Принт, 2007. - 539 с.

5. Кодекс Аллиметариус Производство продуктов животноводства (<http://www.icc-iso.ru/toclients/learning/588/>)

6. Позняковский, В. М. Гигиенические основы питания, качество и безопасность пищевых продуктов [Текст]: учебник для студ. вузов/
7. В.М. Позняковский. - 4-е изд., испр. и доп. - Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2007. - 522 с.

8. Регламент ЕС № 852/2004 Европейского Парламента и Совета от 29 апреля 2004 года «По гигиене пищевых продуктов» (<http://www.icqс.eu/ru/ce-852-2004.php> -Международный Центр Сертификации и Качества, Certified CE)

9. СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»(http://www.mpunkt.ru/docs/sanpin_cont.php?id=102)

Практическая работа №2 Правила отбора проб и пробоподготовки

Цель работы: Изучить правила отбора проб и пробоподготовки для проведения анализов

Контроль продуктов питания осуществляется на трех этапах. Анализ на любом из указанных этапов включает, как правило, следующие стадии:

- отбор пробы;
- приготовление гомогенной смеси для анализа;

- выделение целевого компонента;
- непосредственно анализ.

Одной из самых важных стадий является отбор проб. Основное требование к отбору пробы для анализа: проба должна отражать свойства всей партии пищевых продуктов или части такой партии.

Партией называется продукция одного наименования, одного изготовителя, одного способа обработки и сорта, оформленного одним документом.

Применение результатов анализа основано на внутреннем убеждении, что результаты, полученные для данной пробы, применимы ко всей массе продукта, из которого она взята. Это предположение справедливо только при условии, что химический состав пробы правильно отражает состав массы продукта.

Выражение «отбор пробы» относят к операциям, состоящим в отборе достаточного количества продукта, представляющего целое.

Масса пробы на конечной стадии отбора составляет несколько граммов или, самое большое, несколько сотен граммов. И хотя она может представлять всего одну миллионную часть общей массы партии, состав пробы должен максимально приближаться к среднему составу общей массы.

Если исследуемый материал представляет собой неоднородное вещество, задача получения представительной пробы трудна. Надежность анализа не может превышать надежности отбора пробы. Различают несколько видов проб:

- а) первичную, или генеральную пробу отбирают на первом этапе от большой массы материала;
- б) лабораторную, или паспортную (0,2–0,3 кг) пробу получают после уменьшения генеральной пробы до массы необходимой для проведения полностью всего анализа;
- в) аналитическую пробу – отбирают от лабораторной для единичного определения.

Перед отбором генеральной пробы необходимо определить ее представительность, а при получении лабораторной, кроме того, рассчитать массу пробы, позволяющую провести весь анализ. Под представительностью понимают соответствие состава пробы сред-

нему составу анализируемого материала. Если материал неоднороден, получению представительной пробы необходимо уделить самое серьезное внимание, чтобы результаты отвечали действительному составу материала.

Методы отбора представительной пробы зависят от характера материала. Если анализу подвергается жидкий продукт, находящийся в большой емкости, то перед взятием пробы ее достаточно перемешать.

При отборе пробы из нескольких емкостей жидкость в каждой из них перемешивают, отбирают из каждой емкости одинаковые объемы жидкости и смешивают их друг с другом.

Если жидкие материалы расфасованы (например, напитки в бутылках и банках), из определенного числа упаковок каждой серии отбирают по несколько бутылок или банок, содержимое которых достаточно для проведения всех необходимых анализов (3 раза). Емкости вскрывают и жидкость смешивают. Для отбора проб жидкостей применяют специальные пробоотборники, которые погружают на определенную глубину и захватывают ими порции жидкости.

Пробы вязких материалов отбирают после тщательного перемешивания из верхней, средней и нижней частей массы. Пробы твердых и сыпучих материалов отбирают из разных мест упаковки, стремясь, чтобы были захвачены наружные и внутренние слои продукта, которые могут отличаться составом вследствие увлажнения, выветривания.

Отобрав представительную первичную пробу сухих продуктов, ее измельчают, перемешивают и сокращают до размеров лабораторной пробы. Сокращение обычно проводят квартованием.

При квартовании измельченную пробу высыпают на ровную поверхность, перемешивают, разравнивают в форме квадрата и делят квадрат по диагонали на четыре части.

Две противоположные части отбрасывают, затем с остатком повторяют квартование до получения необходимой лабораторной пробы. Масса лабораторной пробы зависит от содержания определяемого вещества и чувствительности применяемой методики анализа.

Чем чувствительнее методика, тем меньше масса лабораторной пробы. Подготовив лабораторную пробу, для проведения анализов из нее отбирают аналитические пробы, которые взвешивают на аналитических или технических весах и подвергают дальнейшей аналитической обработке.

Анализ проводят несколько раз и полученные данные усредняют. Обязательным условием получения средних величин определяемых показателей является повторность исследования продукта. Обязательным минимумом считают трехкратность исследований. Ошибки, обусловленные хранением проб, содержащих следовые количества загрязняющих веществ, обычно связаны с адсорбцией определяемых компонентов на стенках сосудов или с их трансформацией в процессе хранения.

Методы извлечения целевых компонентов

Анализируя продукты питания, исследователь определяют содержание в них различных химических элементов, неорганических и органических соединений. Анализ продукта на конкретный его компонент предшествует, как правило, выделению этого компонента.

Если определяют неорганические соединения и элементы, предварительно необходимо минерализовать пробу, т.е. разложить органическую матрицу, и выделить определяемое соединение.

Минерализацию проб проводят, как правило, методами сухого или мокрого озоления. При определении органических соединений для выделения целевого компонента часто используют экстракцию. Подготовку пробы образца к исследованию производят непосредственно перед анализом.

Сухое озоление

Простейший и наиболее доступный метод минерализации заключается в нагревании пробы в муфельной печи в открытой чашке или тигле до тех пор, пока весь углеродсодержащий материал не окислится до углекислого газа. Обычно озоление проводят при температуре 400–500°C. Твердый остаток, затем растворяется в разбавленных минеральных кислотах и анализируется.

Иногда после разложения золу обрабатывают азотной или соляной кислотой и выпаривают досуха. Наряду с достоинствами метод сухого озоления обладает рядом недостатков. Во-первых, метод этот достаточно длительный (14–16 часов). Во-вторых, метод неприменим для определения летучих компонентов, например, ртути, сурьмы, мышьяка, висмута, селена. Возможны также потери кадмия и свинца.

Потери происходят за счет улетучивания элементов в виде хлоридов, металлоорганических соединений, за счет сорбции на стенках тигля, а также при растворении (часть может оставаться в твердом не растворяющемся осадке).

Если исследуемый продукт содержит поваренную соль, то во избежание потерь летучих хлоридов, озоление ведут при невысокой температуре – не выше 500°C. Иногда для создания окислительной среды и ускорения минерализации пробу смачивают раствором смеси нитрата магния и соли молибдена или ванадия.

При этом исключается потеря элементов за счет образования летучих хлоридов, т.к. хлорид-ионы окисляются до свободного хлора. Для снижения потерь при данном процессе используют низкотемпературное озоление в атмосфере кислорода под действием высокочастотного поля (10–15 часов).

Использовать ускоренные методы сухого озоления (добавление нитратов, спирта, повышение температуры до 600°C) можно только для конкретных продуктов после тщательной проверки и сравнения с обычным методом сухой или мокрой минерализации.

Мокрое озоление

Мокрое озоление представляет собой окисление с использованием жидких окислителей, таких, как серная, азотная и хлорная кислоты. Основная проблема, возникающая при использовании этих реагентов, заключается в предотвращении потерь элементов вследствие улетучивания.

Наиболее часто для проведения мокрого озоления используется концентрированная серная кислота. Для увеличения скорости окисления к раствору добавляют азотную кислоту. Еще более эф-

эффективным реагентом, чем смеси серной и азотной кислот, является смесь хлорной и азотной кислот.

По мере нагревания продукта со смесью азотной и хлорной кислот азотная кислота реагирует с наиболее легко окисляющимися веществами. При продолжении нагревания вода и азотная кислота удаляются за счет разложения и упаривания, и раствор постепенно становится сильным окислителем. Потери ионов металлов при этом незначительны. В методе мокрого озоления применяются следующие смеси кислот: $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 3:2:1$ (окисление начинают с азотной кислоты, далее температуру повышают и добавляют остальные кислоты до полного разложения (200°C) и осветления раствора), $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4 = 2:1$ а также смесь H_2SO_4 с H_2O_2 . Эффективным способом разложения пробы является нагревание пробы в закрытом тefлоновом автоклаве с использованием окисляющей смеси из соляной, серной и плавиковой кислот.

При температуре 160°C и давлении 50 атм. за 10–60 мин разлагаются самые трудноокисляемые продукты.

Экстракция

Для извлечения из проб пищевых продуктов органических веществ, используется экстракция. Экстракция – процесс распределения вещества между двумя или более несмешивающимися фазами. Экстрагент – вещество, вводимое в одну из фаз экстракционной системы с целью усиления экстракции.

При анализе продуктов питания в качестве экстрагентов применяют воду, диэтилацетат, спирты, дихлорметан, бензол, ацетон и др. Выбор экстрагента зависит от природы экстрагируемого соединения (его гидрофобности), от природы пищевых продуктов. Экстракционный способ, однако, имеет недостаток: необходимость отгонки значительных объемов растворителя, что может привести к потерям веществ, особенно летучих или образующих с растворителем азеотропы.

Подготовка к анализу биологических образцов и пищевых продуктов также включает в себя гомогенизацию. Обычно ее проводят в миксерах с вращающимися ножами. Однако они являются главными источниками загрязнения биопроб, поскольку сильно

истираются в процессе нагрева при работе. Поэтому рекомендуется применять высокоскоростные миксеры с охлаждением.

Существует метод подготовки проб биологических тканей путем их охлаждения жидким азотом до хрупкого состояния с резким встряхиванием или размалыванием в порошок.

Гомогенизация

Помимо гомогенизации анализ биообъектов практически всегда предусматривает также их деструкцию, осаждение белков и удаление липидов. Простейшей и наименее загрязняющей процедурой является обработка проб разбавленными кислотами (хлорной, вольфрамовой, три - хлоруксусной, сульфосалициловой). При $pH < 0,5$ многие загрязняющие вещества (например, ионы тяжелых металлов) освобождаются от своих связей в биологическом материале. Эта методика применима как к жидким, так и к твердым образцам. Она имеет то преимущество, что большинство мешающих компонентов при этом выпадает в осадок и их можно отделить центрифугированием.

Депротенизация достигается также добавлением сульфата аммония и некоторых органических растворителей. Основная опасность здесь заключается в возможности адсорбции или окклюзии следовых компонентов осадком.

Эффективность операции нужно контролировать в отношении биоматериала и определяемых веществ. Обычно влияние окклюзии сводят к минимуму не добавлением осаждающих агентов к пробе, а наоборот.

В последнее время для осаждения белков все чаще применяют ацетонитрил, особенно удобный в тех случаях, когда раствор далее анализируют методом ВЭЖХ. Для предотвращения разложения белков следует избегать нагревания, либо использовать мягкие условия их разрушения с помощью коллагеназы и гиалуронидазы, которые применяют для расщепления жиров. Связанные с белками соединения можно выделять и без гидролиза, с помощью специфических ферментов, например субтилизина. Известен и такой прием, как постепенное высвобождение определяемого вещества из белка за счет центрифугирования или изменения pH . В ряде случаев используется мембранное фильтрование суспензий и обра-

ботка ультразвуком. Последний метод применялся при извлечении ПАУ в концентрациях 0,5-5 мкг/г.

Концентрирование

Концентрирование чаще всего осуществляют сублимацией твердых, дистилляцией (упариванием) жидких проб или экстрагированием из них анализируемого вещества. Пробу отобранного воздуха, как правило, пропускают через минимальный объем поглотителя или сорбируют на минимальном количестве твердого адсорбента, добиваясь тем самым максимального ее концентрирования. При выборе метода концентрирования для целей экоаналитического контроля можно руководствоваться устоявшейся практикой анализа объектов окружающей среды.

Исходя из нее, можно считать, что наиболее универсальными и часто применяемыми методами концентрирования являются сорбция (абсолютный лидер) и экстракция (в особенности «мокрая» и сверхкритическая флюидная). В то же время наиболее сложной средой, с точки зрения концентрирования отобранных из нее проб, является воздух.

Удаление примесей, как и концентрирование, возможно за счет разделения, селективной экстракции, а также другими методами (хроматографированием, «маскированием» и т.д.).

Иногда в качестве методов пробоподготовки используют специальную дополнительную обработку проб для модифицирования (получения производных) анализируемого вещества в другое соединение, более легко определяемое выбранным методом анализа.

Для изменения поведения отдельных компонентов проб в процессах разделения рекомендуются различные способы. Можно, например, изменить растворимость вещества, что сказывается на его поведении при извлечении из жидких и твердых проб. В большинстве случаев физическое, физико-химическое и химическое преобразование (модификация) определяемых соединений базируется на изменении их полярности, молекулярной массы, размеров молекул или их формы.

Так, полярность молекул изменяют путем превращения их в менее полярные производные, что повышает летучесть соединения. В других случаях вводят хромофорные группы (ответствен-

ные за окраску) или электрофильные группировки для последующего определения методами спектрофотометрии или вольтамперометрии. В принципе химическую модификацию определяемых соединений можно осуществлять на различных стадиях:

- до выделения компонентов из смеси;
- в процессе выделения (например, непосредственно в хроматографической колонке);
- после выделения вещества из матрицы.

Каждый из перечисленных вариантов имеет свои преимущества и недостатки. Успех модификации во многом зависит от конструкции реакторов: трубчатых, капиллярных, слоевых и др. Обычно применяют трубчатые реакторы из кварцевого стекла и реакторы с неподвижным слоем реагента.

Подготовка пробы к анализу является необходимой не только для того, чтобы сконцентрировать исследуемые компоненты и отделить их от мешающих примесей, но и во многом для «подстройки» пробы к анализатору - прибору, на котором осуществляется количественное измерение содержания анализируемого в пробе загрязняющего вещества. Целью такой подстройки является достижение достоверности и воспроизводимости анализа.

Если речь идет о функциональном анализе (определении вещества по наличию в его структуре специфических функциональных групп) либо об определении различных состояний и форм элементов, то операции пробоподготовки не должны изменять исходные искомые компоненты.

Последнее обстоятельство особенно важно при идентификации многих компонентов пищевых продуктов.

Минерализация в закрытых печах.

Одним из эффективных методов подготовки проб является также метод минерализации в закрытой системе в микроволновых печах (Кингстон, Джесси, 1991), требующий, однако, довольно дорогого оборудования (СВЧ-печей), в том числе герметичных сосудов.

Сочетание высокой нагревательной способности микроволновой энергии с преимуществами разложения в запаянных сосудах позволяет значительно ускорить и автоматизировать процедуры пробоподготовки, обычно весьма трудоемкие.

Задание 1 Дать характеристику оборудованию и способам пробоподготовки

Задание 2 Ответить на вопросы

1. Какие стадии включает в себя анализ продуктов питания?
2. Каково основное требование при отборе пробы?
3. Перечислите основные виды проб?
4. От чего зависят методы отбора представительной пробы?
5. Сущность процесса сухого озоления?
6. Сущность процесса мокрого озоления?
7. Сущность процесса экстракции?
8. На каких стадиях можно осуществить химическую модификацию определяемых соединений?
9. Сущность метода подготовки проб путем минерализации в закрытой системе в микроволновых печах?

Список литературы

1. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. - Спектроскопия органических веществ / Пер. с англ. - М.: Мир, 1992. - 305 с.
2. Марченко З, Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Пер. с польск. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - 711 с.
3. Смирнов В.А., Климочкин Ю.Н.. Аминокислоты и полипептиды: учеб. пособ. Ч. I./ Самара. Самар. гос. техн. ун-т., 2007. – 110 с.
4. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. - Книга 2. Оптические методы анализа. - М.: КолосС, 2005. - 288 с.
5. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье -ИК спектры полимеров. - М: Техносфера, 2013. - 69 с.
6. Тарасевич Б.Н. Основы ИК- спектроскопии с преобразованием Фурье, подготовка проб в ИК – спектроскопии. - Москва, 2012 - 22 с.
7. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. - Горно-Алтайск, 2009. - 118 с.

Практическая работа №3 УФ вид спектрометр, принцип работы, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания. Спектрофотометрия в УФ и видимых областях

Цель работы: Изучить принцип работы УФ вид спектрометров, ознакомиться с выполняемыми ГОСТ с использованием спектрометрии для исследования качества и безопасности продуктов питания

Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях чаще проводят для растворов, хотя такие измерения могут быть проведены и для веществ, находящихся в парообразном, жидком и твердом состоянии.

Образец анализируемого вещества при спектрофотометрировании обычно растворяют в соответствующем растворителе. Для этих целей пригодны многие растворители: вода, спирты, хлороформ, низшие углеводороды, эфиры, разведенные растворы аммиака, едкого натра, хлористоводородной или серной кислоты. Следует использовать растворители, не содержащие примесей, поглощающих в данной спектральной области; для спектрофотометрии выпускаются специальные растворители, гарантирующие отсутствие примесей.

Спектрофотометрический анализ по непосредственному измерению оптической плотности может быть проведен для веществ, обладающих лишь определенными особенностями строения (ароматические соединения, соединения с сопряженными кратными связями, соединения ряда металлов и др.). Измерения оптической плотности D в УФ и видимой области проводятся на фотоэлектрических спектрофотометрах. Основными частями этих приборов являются: источник излучения (лампа накаливания для видимой области, газоразрядная водородная или дейтериевая лампа ультрафиолетовой области); монохроматор, диспергирующая система которого основана на использовании кварцевой призмы или дифракционной решетки; кюветное отделение, в котором располагаются кюветы с исследуемыми веществами; приемное и фотометрическое устройство для сравнительной оценки интенсивности световых ионов I_0 и I , основанное на использовании фотоэлементов.

Измерительная шкала спектрофотометра проградуирована в процентах пропускания T (т.е. $\frac{I}{I_0} \cdot 100$) и в величинах оптической плотности D (т. е. $\lg \frac{I_0}{I}$), а шкала длин волн, или волновых чисел — в нанометрах, или в см^{-1} соответственно.

В процессе измерения на пути выходящего из монохроматора пучка излучения определенной длины волны поочередно устанавливается нулевой раствор (растворитель или раствор, содержащий те же вещества, что и исследуемый, за исключением анализируемого компонента), для которого $T=100\%$, $D=0$ и исследуемый раствор.

Для снижения величины ошибки при определении D концентрация раствора и толщина слоя его подбираются такими, чтобы D в исследуемой спектральной области находилось в пределах от 0,2 до 0,7. В зависимости от способности вещества к поглощению это обычно достигается при использовании концентраций от 0,01 до 0,00001% (кюветы с толщиной слоя 10 мм).

Показатель поглощения ν вычисляют на основании измеренной оптической плотности D для растворов с известной концентрацией по формуле:

$$\nu = \frac{1}{cb} D; \quad (1)$$

Концентрация может быть выражена в молях на 1 л или в граммах на 100 мл раствора. В зависимости от этого по формуле вычисляют молярный показатель поглощения или удельный показатель поглощения. Молярный показатель поглощения (ϵ) представляет собой оптическую плотность одномолярного раствора вещества при толщине слоя 10 мм; удельный показатель поглощения ($E_{1\text{см}}^{1\%}$) — оптическую плотность раствора, содержащего 1г вещества в 100 мл раствора при той же толщине слоя. Переход от удельного показателя поглощения к молярному осуществляется по формуле:

$$\epsilon = E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10}, \quad (2)$$

где M — молекулярная масса.

Если известно значение ν (в форме ϵ или $E_{1\text{см}}^{1\%}$), определяют концентрацию исследуемых растворов по величине оптической плотности D (2), пользуясь формулой (при условии подчинения закону Бера).

Для идентификации веществ в ультрафиолетовой области спектра рекомендуется применять регистрирующие спектрофотометры. При измерениях на разных спектрофотометрах значения характерных длин волн могут отличаться на ± 2 нм. Если отличие превышает указанный предел, то необходимо провести калибровку шкалы длин волн. При количественных определениях целесообразно использовать такие полосы поглощения, которые отвечают следующим условиям:

- 1) данная полоса должна быть по возможности свободна от наложения полос поглощения других компонентов анализируемой системы;
- 2) выбранная полоса должна обладать достаточно высоким показателем поглощения (ν) для индивидуального соединения.

Такие полосы называются аналитическими. При анализе используют максимум или минимум полосы поглощения и не следует производить измерения на участках крутого спада или подъема кривой.

Для многокомпонентных систем выделение аналитических полос по каждому отдельному компоненту становится затруднительным. В этом случае количественные определения могут быть произведены путем измерения оптической плотности при нескольких значениях длин волн и решения системы линейных уравнений, связывающих суммарную величину оптической плотности смеси при данной длине волны с величиной оптической плотности для каждого индивидуального компонента. Погрешность метода не превышает 2%.

Некоторые анализируемые вещества необходимо предварительно перевести в соединения, поглощающие излучения. Для определения концентрации растворов спектрофотометрическим путем используется закон Бугера – Ламберта – Бера в форме:

$$C = \frac{1}{\nu \epsilon} D \quad (3)$$

где C – концентрация раствора:

ν – показатель поглощения раствора, концентрация которого равна 1:

v – толщина слоя вещества, см.

В ряде случаев даже при использовании монохроматического излучения могут наблюдаться отклонения от закона Б – Л – Б, обусловленные процессами диссоциации, ассоциации и комплекс образования.

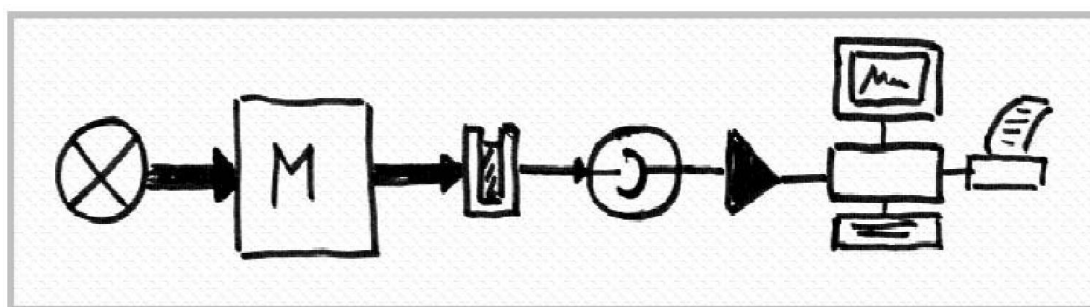
При наличии таких отклонений следует пользоваться не этой формулой, а экспериментально найденной зависимостью оптической плотности от концентрации.

Устройство УФ Вид спектрофотометра

Устройство спектрофотометров и их характеристики могут значительно отличаться в зависимости от производителя и задач, для решения которых рассчитан прибор. Однако основные элементы конструкции у всех приборов сходны. Это источник света, монохроматор, кюветное отделение с образцом и регистрирующего детектора. В качестве источника света чаще всего используются ртутные или галогеновые лампы.

Монохроматор - устройство для выделения из всего излучаемого спектра какой-то узкой его части (1-2 нм). Монохроматоры могут быть построены на основе разделяющих свет призм либо на основе дифракционной решетки. Также в некоторых приборах могут дополнительно применяться наборы светофильтров. Кюветное отделение может быть оборудовано механизмами для термостатирования, перемешивания, добавления веществ непосредственно в ходе процесса измерения.

Для исследований малых объемов веществ может использоваться без кюветная технология, когда образец удерживается за счет сил поверхностного натяжения жидкости.



Light-
source

Light dispersing
system

Sample
compartment

Detector

AD-
converter

PC or other
data output systems

Рисунок 1. Блок-схема фотометра.

- источник излучения, - система световой дисперсии, - отделение для пробы, - детектор, - АЦП (аналого-цифровой преобразователь), - компьютер с экраном, и система вывода данных.

Источники света

В основном в спектрофотометрах используются такие непрерывные излучатели, как ксеноновые лампы или комбинации дейтериевых ламп (для УФ спектра) и галоген-вольфрамовых ламп (для спектра, видимого в спектральном диапазоне).

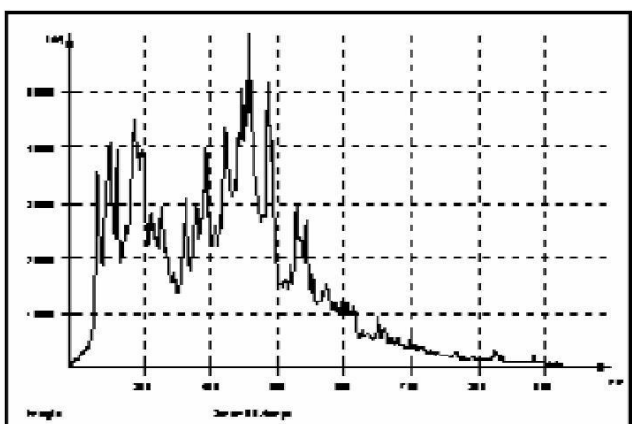


Рисунок 2 Распределение интенсивности излучения ксеноновой лампы

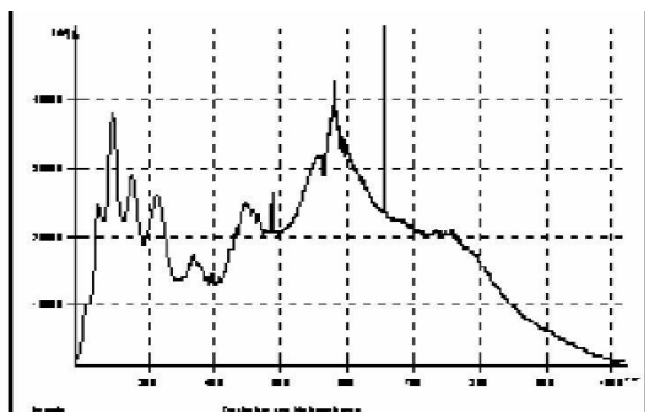


Рисунок 3 Распределение интенсивности излучения Дейтериевой + Галогеновой ламп

У ксеноновых ламп есть ряд недостатков. А комбинация дейтериевых и галоген-вольфрамовых ламп применяется в некоторых спектрофотометрах.

Недостатки ксеноновых ламп:

- в сравнении с другими системами, ксеноновые лампы не так стабильны в распределении спектральной энергии (псевдо-шум). Следовательно, невозможно использование ксеноновых ламп в однолучевых фотометрах.

- Ксеноновые лампы – газоразрядные. Это означает, что эти лампы показывают определенную линию спектра. Спектр показывает характерный псевдо-шум.

Детально рассмотрим основную линию фотометра, при использовании ксеноновой лампы.

- Распределение энергии по спектральному диапазону ксеноновой лампы уступает по качеству комбинации дейтериево-вольфрамовых ламп. Там более, чем на 600 нм меньше энергии (сравните рис. 11 и 12).

Диспергирующая система

Элементами световой дисперсии в фотометре могут быть фильтр, призма или голографические решетки. Далее существует разделение на монохроматичную и полихроматичную системы.

УФ Вид спектрофотометр может быть одно- или двулучевой.

Однолучевая система имеет более высокую светосилу, так как энергия не разделена между двумя лучами.

Двулучевая система имеет лучшую долговременную стабильность, так как колебание интенсивности ламп корректируются вто-

рым лучом. Более того, возможна прямая компенсация "холостой пробы".

Влияние ширины спектральной щели на спектральный анализ
Хорошо известный пример влияния спектральной ширины щели на спектральный анализ при измерении бензола. Бензол, имеет максимальные характеристики в УФ спектре. Спектр бензоловых паров измеренный при различных щелях представлен на рисунке 4.

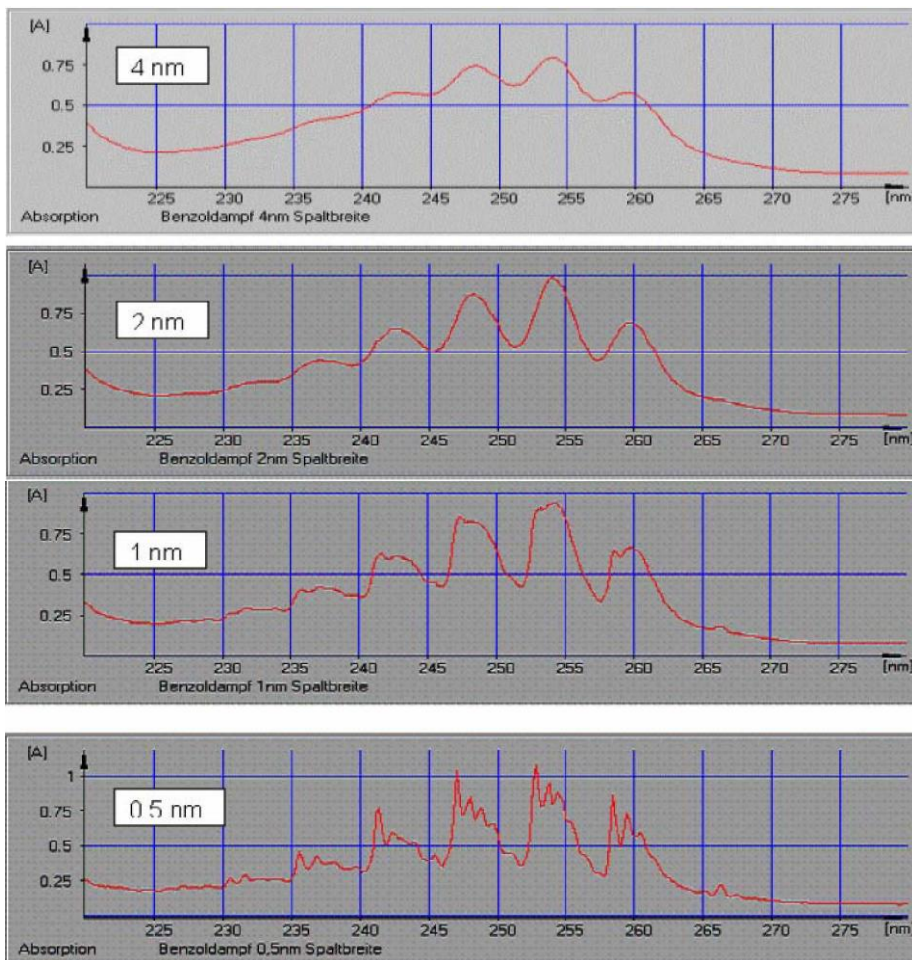


Рисунок 4 Спектры бензола, измеренные с использованием различных щелей

Характерная бензолу структура может быть точно установлена с помощью щели 0.5 нм. Однако, сигнал коэффициента шума, измеряемого с меньшей щелью сильнее, в силу того, что меньшее количество энергии достигает детектора. Для измерений, находящихся на пределе возможного определения, рекомендуется использовать щель большего размера (например, 4 нм). В этом случае

больше энергии достигает детектора и сигнал коэффициента шума намного ниже, и при этом измерения проб с низким коэффициентом поглощения могут быть обработаны более точно.

Типы образцов и детекторы.

УФ Вид – спектроскопия в основном используется для анализа жидкостей и растворов. Жидкости и растворы помещают в ячейки и затем вставляют в отделение для образцов в спектрофотометре. Используя специальное приспособление можно измерять твердые и газообразные субстанции. В УФ Вид спектрофотометрах фотодиоды или фото умножители (ФЭУ) используются в качестве детекторов.

Преимущество отдается фотодиодам, так как ФЭУ имеют ряд критических недостатков. Действие фотоэлементов и фотоумножителей основано на явлении внешнего фотоэффекта. Фотоны, падающие на поверхность fotocувствительного катода, выбивают из него электроны. Эти электроны ускоряются в электрическом поле между катодом и анодом, в результате чего во внешней цепи возникает электрический ток. Спектральная чувствительность фотоэлемента определяется материалом фотокатода. Как правило, фотокатод состоит из трех слоев - проводящего (например, из серебра), полупроводящего (биметаллический или оксидный слой) и тонкого поглощающего слоя (щелочной металл, обычно Cs). Фотокатод с составом слоев Ag/сплав Cs-Sb/Cs («синий» фотокатод) чувствителен к излучению с длиной волны до 650 нм. Для более длинноволновой области используют фотоэлементы с «красным» фотокатодом состава Ag/Cs-0-Cs/Cs.

Постоянная времени фотоэлемента (время отклика) имеет порядок 10^{-8} с. Фотоумножители состоят из нескольких дополнительных диодов на которые последовательно попадают электроны, выбиваемые из фотокатода. Из каждого диода при падении на него электрона выбивается несколько вторичных электронов, падающих далее на следующий диод. В результате достигается многократное увеличение силы тока.

Действие фоторезисторов и фотодиодов основано на внутреннем фотоэффекте и некоторых специфических свойствах полупроводниковых материалов. Фотоны, падающие на светочувствительный слой фотодиода, генерируют электрический ток, который уси-

ливается под действием небольшой разности потенциалов. Величина тока прямо пропорциональна интенсивности потока фотонов, падающих на светочувствительный элемент.

Исследование биологических материалов в УФ Вид спектроскопии.

Для некоторых моделей спектрофотометров существует модуль, оснащенный всеми стандартными параметрами используемыми в биоанализах, таких как анализ и определение количества биологических молекул. Этот модуль включает в себя все необходимое дополнительное оборудование для биоанализов, таких как регулируемый держатель ячейки, программное обеспечение с заранее запрограммированными методами анализа ДНК, протеина, оптической плотности и ферментативной кинетики. Также исследователь имеет возможность запрограммировать свои вычисления. Примеры использования спектрофотометрии для анализа биообъектов представлены на рисунке 4

Задание 1 Изучить принцип работы и устройство спектрофотометра, изучить закон Бугера-Ламберта Берра результаты записать в тетрадь

Задание 2 Ответить на вопросы, результаты записать в тетрадь

1. В чем заключается суть метода спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра?
2. Какие области спектра вы знаете, какие длины волн соответствуют различным областям спектра?
3. Какие методы спектроскопии Вы знаете, чем обусловлено выделение этих методов в спектроскопии?
4. Назовите принцип поглощения энергии в УФ и видимом спектральном диапазоне?
5. Назовите виды информации, полученные с помощью современных УФ, Вид спектрофотометров, и дайте им краткую характеристику.
6. В чем заключается количественная информация, полученная с помощью спектрофотометра?

7. В чем заключается качественная информация, полученная с помощью спектрофотометра?
8. В чем заключается Закон Бугера-Ламберта-Бера?
9. Что такое калибровочные графики в спектрофотометрии?
10. Принципы построения калибровочных графиков при спектрофотометрическом анализе.
11. Правила проведения аналитических определений концентрации вещества с использованием калибровочного графика.
12. Проведение кинетических исследований с использованием спектрофотометрии.
13. Области применения УФ Вид спектрофотометров.
14. Пробоподготовка для спектрофотометрии.
15. Устройство УФ Вид спектрофотометра.
16. Источники света в спектрофотометрах.
17. Что такое диспергирующая система спектрофотометра.
18. Какое влияние оказывает ширина спектральной щели на спектральный анализ?
19. Типы образцов и детекторы в УФ Вид – спектроскопии
20. Исследование биологических материалов в УФ Вид спектроскопии.
21. Кюветы используемые в спектрофотометрии.

Задание 3 Найти с использованием сети интернет и перечислить ГОСТы для исследования пищевых продуктов с помощью спектрофотометрии.

Список рекомендуемой литературы

1. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М, Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ. М.: Мир, 1992. - 300 с.
2. Марченко З, Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак; Пер. с польск.- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.-711 с.
3. Смирнов В.А. Аминокислоты и полипептиды: учеб. пособ. Ч. I./ В.А. Смирнов, Ю.Н. Климочкин. – Самара. Самар. гос. техн. ун-т., 2007. – 110 с.
4. Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х книгах. 2-е изд., перераб. и доп. - Книга 2. Оптические методы анализа. - М.: КолосС, 2005. - 288 с.

Практическая работа №4 ИК Фурье спектрометрией принцип работы, выполняемые ГОСТ для исследования качества и безопасности продуктов питания.

Цель работы: Ознакомиться с ИК Фурье спектрометрией принципом работы, выполняемыми ГОСТ для исследования качества и безопасности продуктов питания.

Спектры в УФ и видимой областях применяются для идентификации соединений как в чистом виде, так и в составе пищевых продуктов. Эта методика используется для определения химической структуры соединения и его превращения, однако при более точном анализе необходимы исследования поглощения в инфракрасной области.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия представляет собой один из новейших физических методов количественного и качественного анализа пищевых продуктов. Этот метод позволяет получить достаточно полную информацию о строении и составе органических веществ.

ИК– излучение применяется для исследования жирнокислотного состава молочных продуктов, широко используется для определения пестицидов в различных пищевых продуктах и т.д.

Инфракрасный спектр органического соединения является одним из однозначных физических свойств вещества. Для идентификации вещества необходимо знать, к какому классу органических соединений относится определяемое вещество.

Инфракрасная спектроскопия также основана на поглощении излучения. Поглощением в инфракрасной области обладают молекулы, дипольные моменты которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер. Инфракрасные спектры могут быть получены в различных агрегатных состояниях веществ и используются для идентификации, количественного анализа, а также для исследования строения молекул.

Измерения проводят на однолучевых и двухлучевых инфракрасных спектрофотометрах, снабженных диспергирующими системами в виде призм и диффракционных решеток. Наиболее часто используется спектральная область от 2,5 до 20 мкм (4000—500 см⁻¹

¹). Каждый инфракрасный спектр характеризуется серией полос поглощения, максимумы которых определяются волновым числом ν или длиной волны λ и интенсивностью максимумов поглощения (см^{-1});

Волновое число ν , измеряемое в обратных сантиметрах

определяется из соотношения $\nu = \frac{10^4}{\lambda}$, где λ —длина волны в микрометрах (мкм). Обычно при записи спектра на оси абсцисс откладывается в линейной шкале значение волнового числа ν (в см^{-1}) на оси ординат — величина пропускания T (%). Подготовку образцов к снятию инфракрасных спектров проводят по следующим методам.

1. Твердых вещества. а) пасты тщательно смешивают 10—20 мг твердого вещества с 1—2 каплями иммерсионной жидкости (вазелиновое масло, полифторуглеводород, гексахлорбутадиен и др.), приготовленную пасту сдавливают между двумя пластинками из NaCl (или KBr) и помещают в спектрофотометр для измерения. Во второй канал прибора помещают слой иммерсионной жидкости между пластинками NaCl (или KBr); б) диски с KBr: навеску твердого вещества (1—3 мг) тщательно смешивают в вибрмельнице или в ступке со спектроскопически чистым бромидом калия (150—200 мг) и смесь прессуют при давлении 7,5—10 т/см² в течение 2—5 мин под вакуумом 2—3 мм рт. ст.

Спектр полученного образца снимают относительно воздуха или относительно диска, приготовленного из чистого KBr, помещенного во второй канал прибора.

2. Жидкие вещества: тонкую пленку жидкости зажимают между пластинками из NaCl (или KBr) или используют кюветы с малой толщиной слоя (0,01—0,05 мм). Во второй канал прибора помещают чистую пластинку NaCl (или KBr) удвоенной толщины или соответствующие пустые кюветы.

3. Растворы: раствор исследуемого образца (жидкого или твердого) в подходящем органическом растворителе (обычно используемые концентрации приблизительно 0,5—1,5%) вводят в кювету с толщиной слоя 0,1—1 мм. Спектр раствора снимают относительно чистого растворителя.

Спектр поглощения тесно связан со строением исследуемого вещества. Применение инфракрасных спектров для исследования строения веществ основано главным образом на использовании характеристических полос поглощения (полосы, связанные с колебаниями функциональных групп или связей в молекулах). Такими характеристическими полосами поглощения обладают группы —ОН, —NH₂, —CO₂, C=O, C=N и др.

Молекулу вещества можно рассматривать как систему соответствующих атомов, которые находятся в строго определенном энергетическом состоянии. Из всего спектра, попадающего на молекулу излучения, она поглощает волны той длины, которые могут изменить ее энергетическое состояние.

Энергия, полученная молекулой, может быть потрачена на изменение электронного состояния атомов (при этом спектр будет относиться к ультрафиолетовой и видимой областям) или на изменение колебательной и вращательной энергии.

Таким образом, поглощение инфракрасного излучения веществом связано с колебаниями атомов в молекулах, а значит, с изменением длин химических связей, соединяющих атомы.

Все колебания связанных атомов подразделяют на два основных типа: валентные и деформационные. При валентных колебаниях изменяются в основном длины связей, а углы между ними остаются почти неизменными. В случае деформационных колебаний, наоборот, изменяются главным образом углы между связями.

Сопоставление ИК-спектров рекомендуется начинать с анализа характеристических полос, которые обычно хорошо проявляются на спектрах и лишь при их совпадении сопоставляют низкочастотную область.

Для низкочастотного интервала 1350—400 см⁻¹ характерен специфический набор полос, который называют областью «отпечатков пальцев».

Полное совпадение полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует об идентичности вещества. Полиморфные модификации одного и того же вещества могут давать различные спектры. В этом случае для проверки идентичности сопоставляют спектры их растворов или, растворив каждое вещество в одном и том

же растворителе, упаривают растворитель досуха и сравнивают спектры твердых остатков.

Инфракрасный спектр веществ в значительной степени зависит от физического состояния исследуемого образца, от концентрации соединений.

Метод ИК – спектроскопии используется для определения содержания в пищевых продуктах витаминов: А, К, К₁, К₂, В₁, В₂, В₆, С, никотиновой кислоты, токоферолов, каротина и т.д.

Задание 1 Ознакомиться с принципом работы ИК- спектрофотометра и его использованием для анализа пищевых продуктов, найти с использованием сети интернет и перечислить ГОСТы для исследования пищевых продуктов с помощью ИК- спектрофотометра, результаты записать в тетрадь

Задание 2 Ответить на вопросы

1. В чем заключается сущность инфракрасной спектроскопии?
2. Для чего используется ИК Фурье-спектроскопия?
3. Назовите этапы и приемы идентификации соединений с использованием ИК Фурье-спектроскопии.
4. Принцип определения структуры молекулы.
5. Назовите сущность определения чистоты вещества, количественного анализа и производственного контроля с использованием ИК Фурье-спектроскопии.
6. Назовите принципы изучения кинетики реакций с использованием ИК Фурье-спектроскопии.
7. Назовите принципы исследования молекул с использованием ИК Фурье-спектроскопии.
8. Что такое ИК спектр поглощения?
9. Перечислите возможности метода ИК – спектроскопии.
10. Охарактеризуйте основной закон светопоглощения.
11. Опишите природу ИК спектра.

Список рекомендуемой литературы

1. А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин Фурье-КР и Фурье – ИК спектры полимеров. М: Техносфера, 2013-69 с.

2. Б.Н. Тарасевич Основы ИК- спектроскопии с преобразованием Фурье, подготовка проб в ИК – спектроскопии. Москва, 2012-22
3. Н.А. Анисимова Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск, 2009-118
- 4.Л.Беллами Инфракрасные спектры сложных молекул М.: 1963-295 с.
5. А.С. Егоров Инфракрасная Фурье-спектроскопия. Нижний Новгород, 2012- 40 с.
6. А. Смит Прикладная ИК-спектроскопия. М: Мир,1982-328 с.
7. К. Наканиси Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М: Мир,1965-220 с.
8. Б. Браун, А. Флойд, М. Сейнебери спектроскопия органических веществ. М: Мир,1992-305 с.

Практическая работа №5 Принципы ВЭЖХ, масспектрометрии. Использование метода для контроля качества и безопасности продуктов питания. Выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.

Цель работы: Изучить принципы ВЭЖХ, масспектрометрии. Использование метода для контроля качества и безопасности продуктов питания. Выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.

Сущность хроматографии

Хроматография — метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз — подвижной и неподвижной. Хроматография в настоящее время является наиболее широко используемым методом исследования объектов окружающей среды. В том числе, хроматографические методы анализа с успехом используют и при анализе пищевых продуктов.

Напомним, что сигналы от разных веществ бывают так сходны, что не всегда их можно отличить с помощью современных приборов. Поэтому прежде чем измерять аналитический сигнал, требуется провести одну или несколько операций разделения. Существует два приема разделения смесей веществ, находящихся в

одной фазе. Один из них — маскирование заключается в добавлении к системе реагентов, связывающих мешающие компоненты, другой — в превращении системы из однофазной в многофазную (обычно двухфазную). Вторая фаза может образоваться из компонентов смеси (например, методы осаждения, дистилляции), а может быть привнесена в систему (например, методы экстракции и хроматографии).

Поскольку хроматографические процессы зависят от природы и концентрации веществ, хроматография является важным методом идентификации и определения веществ.

Метод хроматографии создан в 1903 г. русским ученым-ботаником М.С. Цветом. Таким способом ему удалось разделить хлорофилл на ряд составляющих окрашенных веществ. Однако бурное развитие хроматографии началось после 1941 г., когда А. Мартей и Р. Синдж для разделения веществ предложили распределение между несмешивающимися жидкостями. С тех пор создано много методов хроматографии, разработана теория процесса.

Хроматографию наиболее широко используют при разделении сложных смесей веществ (вещества растительного происхождения, лекарственные препараты, кровь, нефть и т. д.). В ряде случаев хроматография является лучшим или единственным методом анализа.

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной. *Подвижной фазой* может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ), *неподвижной фазой* — твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которое называют *носителем*. При движении подвижной фазы вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на неподвижной фазе. Каждый компонент сорбируется в соответствии со сродством к материалу неподвижной фазы (вследствие адсорбции или других механизмов).

Поэтому неподвижную фазу называют также сорбентом. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в подвижную фазу и продвигаться вместе с ней дальше, затем снова сорбироваться.

Таким образом происходит распределение молекул каждого компонента между двумя фазами. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше задерживается на сорбенте, тем медленнее его продвижение вместе с подвижной фазой.

Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвигнутся дальше и т. д. Итак, в хроматографическом процессе сочетаются термодинамический (установление равновесия между фазами) и кинетический (движение компонентов с разной скоростью) аспекты.

По способу хроматографирования различают колоночную и плоскостную хроматографию. В колоночном варианте разделение проводят в колонке, в плоскостном варианте — на бумаге или в тонком слое сорбента. Наиболее широко распространена колоночная хроматография.

Существует несколько приемов разделения веществ на колонках. В одном из них пробу в виде раствора или газа пропускают через колонку, при этом компоненты смеси (например, А, В, С и D) распределяются вдоль сорбента, образуя зоны. Сорбент с зонами называют *внутренней хроматограммой*. Если вещества окрашены, то внутренняя хроматограмма позволяет судить о качественном составе смеси. (Первая хроматограмма, полученная Цветом при разделении хлорофилла на пигменты, являлась внутренней.)

Если компоненты смеси не окрашены, или необходимо количественно определить содержание компонента в каждой зоне, то прибегают к другим способам хроматографирования. Один из них — *фронтальная хроматография*, которая заключается в том, что сначала колонку промывают растворителем, а затем непрерывно пропускают раствор смеси веществ (например, А, В и С). На выходе из колонки собирают раствор, называемый *элюатом*. Первым выйдет наименее сорбируемый компонент, затем смесь этого компонента и вещества с несколько большей сорбируемостью и т. д.

Таким способом удастся выделить в чистом виде лишь один компонент смеси — наименее сорбируемый. Метод фронтальной хроматографии имеет ограниченное, применение и используется

для концентрирования примесей по числу ступенек на хроматограмме, а также для выделения только одного компонента смеси.

Другой вариант — *элюентная хроматография*. При таком способе хроматографирования в колонку вводят небольшую порцию смеси и промывают колонку растворителем, называемым *элюентом*. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются вместе с ним с разной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. В результате на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемое вещество, затем другие вещества в порядке возрастания сорбируемости. Фиксируя аналитический сигнал, на выходе получают элюентную хроматограмму, состоящую из ряда пиков, каждый из которых соответствует отдельным компонентам смеси.

По оси абсцисс откладывают время, а по оси ординат концентрацию веществ либо величину, связанную с ней (например, электропроводимость или оптическую плотность).

Полнота и скорость разделения веществ зависят от природы подвижной и неподвижной фаз, в частности от их агрегатного состояния. Подвижная фаза может быть газом или жидкостью, в зависимости от этого различают методы *газовой* и *жидкостной хроматографии*. Неподвижной фазой могут служить твердые вещества и жидкости, соответственно различают методы газотвердофазные и газожидкостные, а также жидкость-твердофазные и жидкость-жидкостные.

Разделение веществ протекает по разным механизмам в зависимости от природы сорбента и веществ анализируемой смеси. По механизму взаимодействия вещества и сорбента различают *сорбционные методы*, основанные на законах распределения, и *гель-фильтрационные* (проникающая хроматография), основанные на различии в размерах молекул разделяемых веществ. Наиболее многочисленная группа сорбционных методов включает: адсорбционные, распределительные, ионно-обменные и осадочные.

Хроматографические характеристики

Из всех видов хроматографии наибольшее значение имеет элюентная колоночная хроматография. Рассмотрим основные характеристики метода.

Коэффициент емкости. Эта характеристика показывает, насколько сильно вещество А удерживается сорбентом:

$$k = \frac{n_{\text{подв}}}{n_{\text{неподв}}}$$

где k — коэффициент емкости; $n_{\text{подв}}$ и $n_{\text{неподв}}$ - число молей вещества А соответственно в подвижной и неподвижной фазах.

Коэффициент распределения. Равновесие, устанавливающееся при распределении вещества А между подвижной и неподвижной фазами, описывают коэффициентом распределения D :

$$D = \frac{c_{\text{подв}}}{c_{\text{неподв}}}$$

где $c_{\text{неподв}}$ и $c_{\text{подв}}$ - концентрации вещества А в неподвижной и подвижной фазах.

Для каждого вида хроматографии коэффициент распределения имеет свое название: в распределительной и ионообменной — коэффициент распределения, в адсорбционной — коэффициент адсорбции, в гель-фильтрационной - коэффициент проницаемости.

Коэффициент разделения. Пусть разделяются два вещества А и В, степень разделения выражается коэффициентом разделения α , равным

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \text{ или } \alpha = \frac{D_B}{D_A}$$

где k_A и k_B — коэффициенты емкости; D_A и D_B — коэффициенты распределения веществ А и В.

Характеристики пиков. Каждый пик на хроматограмме характеризуют *временем удерживания, шириной и формой*. Время удерживания t_R отсчитывают от момента ввода смеси в колонку до появления на выходе из колонки максимума пика (рис. 1). С параметром t_R связан параметр, называемый *индексом удерживания* R :

$$R = t_m$$

$$t_R$$

где t_m - время прохождения (мертвое время) растворителя или не удерживаемого вещества через ту же колонку. Для каждого вещества характерно свое значение R , поэтому время и индекс удерживания могут служить для идентификации веществ.

Для характеристики пика используют также параметр, называемый удерживаемым объемом V :

$$V = t_R F,$$

где F - скорость, с которой продвигается определенный объем потока.

Обычно на практике используют исправленное время удерживания t'_R и исправленный объем удерживания V'_R . Эти параметры учитывают время прохождения через колонку не удерживаемого компонента, в частности растворителя:

$$t'_R = t_R - t_m, \quad V'_R = V_R - V_m.$$

Каждый пик характеризуется своей шириной w , равной основанию треугольника, образованного касательными к левой и правой ветвям пика

Хроматографический анализ

В процессе хроматографирования происходит разделение веществ. Далее разделенные вещества можно идентифицировать и количественно

определить. При этом используют два приема: 1) собирают фракции после хроматографирования и анализируют их каким-либо методом количественного анализа; 2) вводят непрерывное автоматическое детектирование, используя подходящие детекторы для измерения аналитического сигнала от выходящих из колонки компонентов и самописцы для регистрации этого сигнала.

В результате получают хроматограмму, расшифровка которой и составляет основу хроматографического анализа. Положение пи-

ка на хроматограмме используют для целей качественного анализа, высоту или площадь пика - для целей количественного анализа.

Качественный анализ. Важнейшие характеристики хроматографии - время удерживания t_R и связанный с ней удерживаемый объем отражают природу веществ, их способность к сорбции на материале неподвижной фазы и, следовательно, при постоянстве условий хроматографирования являются средством идентификации веществ. Для данной колонки с определенной скоростью потока и температурой время удерживания каждого соединения постоянно.

Для идентификации вещества по хроматограмме обычно используют стандартные образцы или чистые вещества. Сравнивают время удерживания неизвестного компонента t_x с временем удерживания $t_{СТ}$ известных веществ. Более надежна идентификация по относительному времени удерживания:

$$t_{отн} = \frac{t_x}{t_{СТ}}$$

При этом в колонку сначала вводят известное вещество (например, пентан) и измеряют его t_R , а затем t_x относительно t_R этого стандарта.

Хроматограммы позволяют оценить степень чистоты многих соединений, в частности растворителей: появление дополнительных пиков (помимо основного) указывает на загрязнение.

Количественный анализ. В основе этого анализа лежит зависимость высоты пика h и его площади s от количества вещества. Для узких пиков предпочтительнее измерение h , для широких размытых - s . Площадь пика измеряют разными способами, например графически

В современных хроматографах имеется специальное устройство (электрический или электронный интегратор), измеряющее площадь пиков.

Для определения концентрации обычно используют метод градуировочного графика: строят графики зависимости $h(s)$ от s для каждого компонента смеси.

Виды хроматографии

Остановимся на особенностях отдельных наиболее широко применяемых видов хроматографии: жидкостной (ионообменная, распределительная, высокоэффективная жидкостная) и газовой.

ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионы некоторых веществ способны к обмену с ионами того же заряда и знака, находящимися в растворе электролитов. Ионообменными свойствами обладают многие природные объекты. Вещества, способные к обмену ионами, называют ионообменниками, или *ионитами*; в зависимости от знака заряда обмениваемых ионов различают *катиониты* и *аниониты*. В качестве ионитов в хроматографии обычно используют синтетические полимерные вещества, называемые ионообменными смолами. Они состоят из матрицы (R) и активных групп, содержащих подвижные ионы. Катиониты содержат кислотные, например сульфо- или карбоксил-группы (RSO_3H , RCOOH), аниониты - основные, например аминогруппы (RNH_2 , RNH).

При введении в смолу группы, селективно обменивающейся с ионами раствора, получают модифицированные иониты. Например, смола, содержащая глиоксимные группы $=\text{N}-\text{OH}$, селективна по отношению к ионам Ni^{2+} .

Каждый ионит характеризуется *обменной емкостью*, т. е. количеством эквивалентов ионов, обмениваемых 1 г ионита.

Ионообменное равновесие описывают так называемой константой обмена. Например, для равновесия $\text{RKt} + \text{M}^+ = \text{RM} + \text{Kt}^+$

При замене активностей концентрациями получают концентрационную константу, называемую *коэффициентом селективности*. Если концентрация одного из ионов в фазе ионита и в растворе велика по сравнению с другим, используют *коэффициент распределения* - отношение концентрации вещества в ионите и в растворе:

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Подвижной фазой в распределительной хроматографии служит органический растворитель (или смесь растворителей), не смешивающийся с подвижной фазой. Неподвижной фазой обычно служит вода, адсорбированная на твердом носителе. В качестве но-

сителей чаще используют силикагель (кремневая кислота), целлюлозу, крахмал и другие вещества, хорошо удерживающие молекулы воды на своей поверхности.

Можно воду включить в подвижную фазу, а тонкий слой органического растворителя нанести на гидрофобный носитель (например, фторопласт). Этот вариант называют экстракционной хроматографией или хроматографией с обращенной фазой.

Для распределительной хроматографии справедливы все общие положения, изложенные в предыдущих разделах. Равновесие описывают константой распределения и коэффициентом распределения. Высота H , эквивалентная теоретической тарелке, достигает $2 \cdot 10^{-3}$ см, что обеспечивает высокую эффективность колонок. Также как и в ионообменной хроматографии, хорошие результаты дает градиентное элюирование.

Один из вариантов распределительной хроматографии - *бумажная хроматография*, в которой подвижной фазой служит органический растворитель или смесь растворителей, неподвижной - вода, адсорбированная на носителе, роль которого выполняет бумага. Для более эффективного разделения используют специальную фильтровальную бумагу. Каплю анализируемого раствора наносят капилляром на конец полоски бумаги и высушивают, затем бумагу опускают в растворитель так, чтобы он не касался нанесенного пятна. Возможны разные варианты получения бумажных хроматограмм.

Полоску бумаги можно повесить так, чтобы поток растворителя двигался сверху вниз (нисходящая хроматограмма) и снизу вверх (восходящая хроматограмма). Можно нанести пятно в центр бумажного фильтра - при этом получают радиальную хроматограмму. Под действием капиллярных сил растворитель передвигается по бумаге, при этом компоненты смеси распределяются между подвижной и неподвижной фазами согласно своим коэффициентам распределения, образуя зоны, содержащие разделенные компоненты.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографирование на колонке - длительный процесс, поскольку продвижение через пористый носитель под действием си-

лы тяжести очень мало. Для ускорения процесса хроматографирования проводят под давлением. Такой метод называют *высокоэффективной жидкостной хроматографией* (ВЖХ), он позволил значительно сократить время анализа.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Подвижной фазой в газовой хроматографии является инертный газ (азот, гелий, водород). Пробу подают в виде паров, неподвижной фазой служит либо твердое вещество (газотвердофазная и газоадсорбционная хроматографии), либо жидкость, нанесенная на твердый носитель (газожидкостная и газораспределительная хроматографии). В аналитической химии чаще используют газораспределительную хроматографию.

В качестве носителей используют кизельгур (диатомит) — разновидность гидратированного силикагеля. Часто его обрабатывают реагентами, которые переводят группы Si—ОН в группы Si—O—Si(CH₃)₃, что повышает инертность носителя по отношению к растворителям (способ силанизации). Таковыми являются, например, носители «хромосорб W» и «газохром Q».

Носитель помещают в спиральные и капиллярные колонки. Спиральные колонки имеют диаметр 2 - 6 мм и длину до 20 м (поэтому их сгибают в спирали). Капиллярные колонки имеют диаметр 0,2 - 0,5 мм и длину до 10 см; число теоретических тарелок в колонках достигает 500000.

На кизельгур наносят неподвижную фазу, которую подбирают эмпирически для каждого разделения. Можно выделить три типа неподвижных фаз: неполярные (например, сквалан), умеренно полярные (например, динонилфталан), полярные (например, диметилформамид). Полярность неподвижной фазы должна быть близка к полярности анализируемой пробы. Например, неполярные пентан, бутан и пропан хорошо разделяются на сквалане. Иногда в качестве подвижной фазы используют органическое соединение, ковалентно связанное с носителем (химически связанные фазы).

Такие фазы менее чувствительны к повышению температуры. Пробу (жидкую пробу) вводят шприцем, а газы с помощью крана. Объем пробы мал: 0,01-50 мкл. Жидкие и твердые пробы перед введением в колонку должны быть переведены в парообразное со-

стояние. Затем продувают инертный газ-носитель (часто под давлением, метод высокоэффективной газовой хроматографии). Выходящие из колонки компоненты можно детектировать различными способами и получать хроматограммы в виде пиков. Для проведения газовой хроматографии используют газовые хроматографы различных моделей. Особое внимание следует обращать на термостатирование и проводить хроматографирование при температуре, близкой к средней температуре кипения пробы.

Задание 1 Изучить принцип и виды хроматографии, историю возникновения хроматографии, результаты записать в тетрадь

Задание 2 Найти ГОСТы с использованием ресурсов сети интернет выполняемые с применением хроматографии и масспектрометрического детектора для исследования продуктов питания, результаты записать в тетрадь.

Задание 3 Ответить на вопросы, результаты записать в тетрадь

1. Пользуясь кинетической теорией, объясните асимметричность пиков при нелинейности изотермы адсорбции.
2. Почему в количественном хроматографическом анализе предпочитают измерять высоту узких пиков и площадь широких пиков?
3. Почему асимметричные пики мало пригодны для количественных измерений?
4. В чем преимущества элюентной хроматографии перед фронтальной?
5. Почему колонки в газовых хроматограммах имеют вид спирали?
6. Напишите ионообменные уравнения для процессов, имеющих место при очистке воды.
7. Почему избегают наносить большое количество пробы при хроматографировании?
8. Почему пятно пробы на стартовой линии в бумажной хроматографии должно иметь минимальные размеры?
9. Почему скорость подвижной фазы в жидкостной хроматографии должна быть меньше, чем в газожидкостной?

10. Назовите приемы повышения избирательности хроматографических методов анализа.

Список рекомендуемой литературы

1. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. М.: МГУ, 2007. – 109 с.
2. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. В 4 кн. Книга 3 - Хроматографические методы анализа. М.: Колосс, 2005. - 232 с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высш. шк. 1991. - 296 с.

Практическая работа №6 Ознакомление с методом инверсионной вольтамперметрии, прибором СТА-1, различными типами электродов. Ознакомление с методиками и ГОСТами, для исследования качества и безопасности продуктов питания

Цель работы: Ознакомиться с методом инверсионной вольтамперметрии, прибором СТА-1, различными типами электродов. Ознакомиться с методиками и ГОСТами, для исследования качества и безопасности продуктов питания

Вольтамперометрия

Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капаящий электрод, то полученная зависимость силы тока от напряжения называется полярограммой, а метод анализа - классической полярографией. При работе с другим индикаторным электродом – вольтамперометрией.

Основу составляют процессы восстановления, окисления и адсорбции. Для проведения анализа пробу твердофазную, жидкую и газообразную переводят в специальный электролит, в котором определяемое вещество проявляет электрохимическую активность.

В общем случае вольтамперометрическая установка содержит ячейку, задающее устройство, измеритель и регистратор аналитического сигнала. Ячейка включает сосуд из стекла, кварца или пла-

стмассы (электролизер) куда заливают анализируемый раствор и вводят два или три электрода.

Электродная система включает индикаторный электрод (ИЭ), на котором при определенных потенциалах происходят указанные процессы; электрод сравнения (ЭС), относительно которого устанавливают поляризующее напряжение на ИЭ, вызывающее эти процессы; вспомогательный электрод (ВЭ), служащий для создания токовой цепи ячейки. ВЭ может отсутствовать, тогда его функции выполняет ЭС.

Потенциал, требуемый для прохождения соответствующей реакции, зависит от природы определяемого вещества электролита, в котором ведется анализ, и материалов ИЭ и ЭС.

В общем случае он обеспечивается задающим устройством. При прохождении процесса восстановления, окисления или адсорбции ток ячейки изменяется, он коррелирует с концентрацией реагирующего вещества. Ток ячейки измеряют измерителем в виде фиксированного значения или графика зависимости тока от поляризующего напряжения. Эту зависимость называют вольтамперограммой.

По ее высоте судят о концентрации вещества; находящееся в растворе вещество устанавливают по потенциалу, соответствующему половине ступени, если вольтамперограмма ступенчатой формы, или потенциалу пика тока, если она имеет пиковую форму.

Полученное значение тока сравнивают с током, получаемым при вольтамперометрическом анализе в тех же условиях стандартного раствора этого вещества с известной концентрацией. Для расчетов применяют также методы добавок стандартного раствора в анализируемый раствор и градуировочных графиков. Первые два метода используют, когда градуировочный график ток-концентрация $I(c_0)$ имеет пропорциональную зависимость. В случае линейной или нелинейной зависимости пользуются методом градуировочных графиков.

Направления вольтамперометрии чаще определяются конструкцией ИЭ, способом поляризации и приемом выделения аналитического сигнала. В настоящее время метод классической полярографии заменяют другими методами, в т.ч. вольтамперометрией, в первую очередь, из-за токсичности паров ртути и, во-вторых, из-за

недостаточной чувствительности метода для определения, например, микропримесей тяжелых металлов и других токсичных элементов.

Вольтамперометрия – разновидность полярографии, в которой изучается зависимость «ток-потенциал», полученных в электролитической ячейке с любым электродом, кроме ртутного каплюющего.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование). Индикаторным электродом служит вращающийся платиновый или графитовый электрод. В инверсионной вольтамперометрии применяют стандартный ртутный электрод, со стационарной ртутной каплей

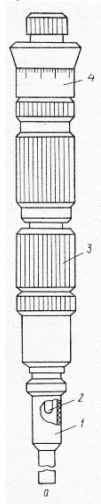


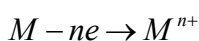
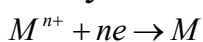
Рисунок 1 Электрод стационарной ртутной капли: 1 – полиэтиленовый капилляр; 2 – шток, выталкивающий ртуть; 3 – корпус; 4 – микрометрическая головка

Инверсионная вольтамперометрия

Сущность метода заключается в следующем. Определяемое вещество из очень разбавленного анализируемого раствора концентрируют электролизом на поверхности индикаторного электрода. Таким электродом может быть ртутно-пленочный электрод, представляющий собой орторопластовый стержень с запрессованной серебряной проволокой. Перед работой на поверхности серебра наносят пленку ртути толщиной 10-20 мкм путем опускания части рабочей поверхности электрода в металлическую ртуть.

Ртутные электроды (рабочая область потенциалов от + 0,4 до –1,6 В) пригодны для определения металлов электроотрицательнее ртути. Используют также графитовые и различные модифицированные металлом электроды. Графитовые электроды имеют наиболее широкую область рабочих потенциалов (от +1,2 +1,4 В).

Способ концентрирования вещества (иона, молекулы, комплекса) в методе инверсионной вольтамперометрии зависит от типа элемента, электрода и фонового электролита. Так ионы металлов восстанавливаются на ртутном или графитовом электродах с последующим электрорастворением:



Таким образом, на ртутных электродах можно определить: Sb, Bi, Cu, Pb, Sn, Cd, Zn и другие (около 25) элементы. На графитовых и модифицированных металлом электродах определяют в основном Hg, As, Ag, Au.

Ионы металла могут быть сконцентрированы на поверхности электрода в виде осадка малорастворимого соединения (Fe, Mn, Pb, ...) или в виде комплекса (Ni, Co, Fe, Cu, Al, ...). Методом инверсионной вольтамперометрии определяют анионы и некоторые органические вещества, образующие малорастворимые соединения с ионами: Hg_2^{2+} , Cl^- , Br^- , NCS^- , I^- , SO_4^{2-} , S^{2-} . В настоящее время методом инверсионной вольтамперометрии определяют более 100 органических и неорганических соединений.

Метод инверсионной вольтамперометрии пригоден для определения нескольких веществ при совместном присутствии. В этом случае электролиз ведут при потенциале предельного тока наиболее трудно восстанавливающегося вещества. При правильно выбранном фоновом электролите на инверсионной вольтамперограмме можно наблюдать отдельные пики компонентов смеси. Инверсионная вольтамперометрия конкурирует с широко распространенным методом атомно-абсорбционной спектроскопии по таким характеристикам, как предел обнаружения, селективность и точность. Методом инверсионной вольтамперометрии определяют пестициды в почве и сельскохозяйственной продукции. Разработаны методы определения токсичных элементов (Cd, Zn, Pb, Cu и

т.д.) в пищевых продуктах (в зерне, какао, чае, мясе, рыбе, крупах, в соках, овощах и т.д.).

Анализ пищевых продуктов методом ИВ

Для решения задач мониторинга окружающей среды на первый план выходят электроаналитические методы, а среди них - наиболее чувствительный - метод ИВ. Метод все шире применяется при анализе пищевых продуктов, различных вод, почв, растений и др. объектов. При всем разнообразии объектов и задач при анализе необходимо решить такие проблемы, как пробоотбор, пробоподготовка, получение и оценка аналитического сигнала определяемого элемента. В зависимости от объекта и цели анализа эти стадии и их удельный вес в анализе могут существенно различаться.

Но можно сформулировать общие принципы:

1. Точность (правильность и воспроизводимость результатов анализа) зависит от точности (погрешностей) всех стадий. В большинстве случаев стадии пробоотбора и пробоподготовки (чаще общие для большинства методов анализа) оказывают решающее влияние на правильность и надежность всего анализа.
2. Пробоотбор имеет целью дать наиболее представительную (среднюю) пробу анализируемого вещества и сохранить ее от влияния внешней среды и внутренних изменений в неизменном состоянии до анализа.
3. Аналитику необходимо иметь как можно больше информации о качественном и полуколичественном составе анализируемого объекта и о возможной форме существования определяемого элемента, чтобы правильно построить стратегию и тактику операций пробоподготовки и анализа.
4. Определению искомого элемента методом ИВ предшествует анализ «синтетической смеси» или стандартного вещества и выявление мешающих влияний со стороны других компонентов матрицы исходного объекта.
5. Пробоподготовка имеет целью выделить определяемый элемент и устранить мешающие влияния со стороны других компонентов матрицы или окружающей среды. Существует много способов пробоподготовки к ИВ анализу

6. Получение и оценка аналитического сигнала - анодного или катодного концентрата - представляет собой метрологическую процедуру, проводимую по определенным правилам - прописи методик, отклонение в которых может привести к серьезным погрешностям и искажениям результата.

Содержание микроэлементов в готовых к употреблению пищевых продуктах зависит и от количества их в исходном сырье, и от последующей его обработки, что должно учитываться при гигиенической оценке технологических схем. Поэтому разработка экспрессных методик анализа пищевых продуктов является важной задачей.

При этом стадия пробоподготовки является одной из основных стадий в процессе всего анализа. ГОСТ 26929-94 дает способы подготовки проб пищевых продуктов и минерализации продуктов путем озоления.

Все пищевые продукты в зависимости от структуры матрицы условно делятся на ряд групп;

1. Белковые объекты (молоко, мясо, рыба, белок яйца). В этих объектах токсичные металлы адсорбированы на белке, поэтому матрицу разрушают путем обработки пробы азотной кислотой и озоления.
2. Объекты, основой которых является клетчатка (зерно, бобы, горох, мука, крупа, мучные изделия, шоколад, кофе, кондитерские изделия). Эти пробы измельчают и разрушение матрицы проводят сухим озолением до обугливания без кислоты, затем с добавлением азотной кислоты; возможен обратный порядок: мокрое озоление смеси кислот с последующим прокаливанием при $T = 450...500\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Объекты на основе углеводов, сахаров (сахар, карамель). Пробу измельчают в пудру и растворяют в соляной кислоте. При необходимости проводят фильтрование растворенной пробы;
4. Овощи, фрукты и продукты их переработки. Пробу пропускают через соковыжималку, отфильтровывают и после удаления ПАВ проводят ИВ-анализ.

5. Вина, водки, коньяки, соки, безалкогольные напитки, пиво. Проводят ИВ анализ без пробоподготовки или после концентрирования путем упаривания (водка).
6. Пищевые добавки: уксусная эссенция, лимонная кислота, поваренная соль. Аликвоту продукта растворяют в бидистиллированной воде и проводят ИВ-определение токсичных элементов.

В настоящее время ведутся исследования по таким способам пробоподготовки, как СВЧ-обработка, УФ-облучение, электрическая обработка и др. В табл. 2 приведены данные по некоторым методикам анализов пищевых объектов методом ИВ.

Таблица 2. Анализ пищевых продуктов на содержание токсичных металлов методом ИВ

Объект анализа	Определяемый элемент	Электрод	Электролит	Е, В	Пробоподготовка	С _м , мг/дм ³
Пищевые продукты	Zn, Cd, Pb, Cu, As	РПЭ	KCl, HCl	-1,6	Озоление	0,1
Пищевые продукты	As	Аи-ГЭ	HCl+ гидразин	-0,3	Озоление с Mg(NO ₃) ₂ +MgO	1,0
Пищевые продукты	Sn	РПЭ	HCl	-1,5	Мокрое озоление с HNO ₃ + H ₂ O ₂	1,0
Молоко, мясо	Zn, Pb, Cu	РПЭ	NaF, NaOH	-1,6	Озоление	10-100
Молоко	Pb, Cu	РГЭ	KCl	-1,1	Озоление	5,2
Печень бычья	Cd, Pb		HCl	-0,9	Озоление	0,2
Печень бычья	Co, Ni	СУЭ	Диметилглиоксим	-0,7	Без отделения	10
Печень бычья	Zn, Cu	СРКЭ	HCl	-1,2	Озоление	100
Продукты питания	Sn	СРКЭ	HCl		Озоление	0,2
Продукты питания	Se	СРКЭ, РГЭ	HCl	-0,35	Озоление	0,2

Раститель- ные про- дукты	Se	СРКЭ	НСІ	-0,4	Без отделения	10
---------------------------------	----	------	-----	------	---------------	----

В настоящее время введен в действие ГОСТ Р 51301-99 «Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)». Он объединяет ряд аттестованных методик анализа и позволяет использовать при анализе компьютеризированные вольтамперометрические анализаторы.

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА **Назначение и область применения**

Комплекс СТА предназначен для определения количественного содержания электрохимически активных элементов и веществ при анализе свойств сырья и готовой продукции пищевых производств, а также других объектов. Следует отметить, что комплекс можно применять в аналитических, экологических, инспекционных, сертификационных, научно-исследовательских и других лабораториях и центрах для анализа объектов в соответствии с аттестованными методиками выполнения измерений. При этом с помощью комплекса могут определяться электрохимически активные элементы и вещества:

- Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Fe, Bi, Sb, Ni, Sn, Hg, As, Sc, Co, Pt, Pd, Ru, Au, Ag, Cr, Os, Ir, J, Mo.;
- фенол и его производные;
- серосодержащие;
- поверхностно-активные вещества (общее содержание);
- лекарства;
- витамины (С, В₁, В₂, В₆, В₁₂, Е, РР);

Основные метрологические характеристики контролируются с применением государственных стандартных образцов (ГСО) и гарантируются в диапазоне измерения концентраций и погрешно-

стями, установленными для четырех элементов (цинк, кадмий, свинец, медь). Объектами анализа могут быть:

- продукты питания (алкогольные и безалкогольные напитки, молоко и молочные продукты, жировые продукты, мясо, рыба, крупа, мука, сахар, фрукты, овощи и продукты их переработки);
- парфюмерия, косметика;
- воздух, аэрозоли;
- биологические объекты (моча, кровь и др.);
- воды (очищенные, питьевые, сточные и др.);
- высокочистые материалы;
- руды, минералы.
- а так же другие материалы, которые могут быть переведены в раствор путем соответствующей пробоподготовки

В комплексе предусмотрены:

- обработка анализируемой пробы с помощью ультрафиолетового облучения с целью устранения влияния ПАОВ и растворённого кислорода;
- перемешивание раствора в электрохимической ячейке качающимся электродом;
- удаление кислорода инертным газом (продувка);
- электрохимическая очистка (регенерация) индикаторного электрода;
- охлаждение раствора при работе лампы ультрафиолетового облучения;
- анализ проб объектов - в 3-х ячейках одновременно, объем анализируемой жидкости (пробы) в ячейке не более 20 см³;
- различные виды развертки поляризующего потенциала.

Комплекс обеспечивает автоматическое выполнение всего измерения (анализа), в том числе:

- устранение нелинейного остаточного тока электрохимической ячейки по холостому опыту;
- селективное выделение аналитического сигнала определяемого элемента путем установки зоны поиска на вольтамперной характеристике;
- обработку вольтамперограмм с идентификацией определяемых элементов, измерение высот пиков измеряемых элементов;

- расчет концентраций по методу добавки аттестованной смеси элемента и градуировочному графику;
- учет холостого опыта;
- хранение данных;
- построение градуировочных графиков;
- проверку приемлемости результатов при параллельных измерениях.

Продолжительность однократного измерения (анализа) в пределах:

- без пробоподготовки - (2...10) мин.;
- с УФ- облучением пробы - (10...30) мин.

В целом продолжительность измерения определяется методикой анализа.

Устройство и принцип работы

Комплекс аналитический вольтамперометрический СТА состоит из электронного блока, измерительного блока и IBM- совместимого персонального компьютера с установленным пакетом программ.

В данном комплексе использована автоматическая система подавления фоновых токов электрохимической ячейки, которая в совокупности с оригинальными техническими и программными решениями позволяет:

- снизить требования к рабочим электродам;
- повысить селективность обнаружения химических элементов;
- устранить остаточное влияние мешающих факторов матрицы пробы путем компенсации её фонового тока и обработкой ультрафиолетовым облучением;
- упростить управление и обработку информации.

Комплекс конструктивно представляет собой прибор настольного исполнения, состоящий из персонального компьютера, электронного и измерительного блоков с тремя электрохимическими ячейками. На передней панели электронного блока расположен выключатель питания "СЕТЬ" и индикаторный светодиод, светящийся при включенном состоянии. На задней панели электронного блока

расположены; кабели соединения - сетевой шнур, кабель подключения к ПК, кабель подключения к измерительному блоку.

Измерительный блок состоит из основания и подвижно закрепленного на нем держателя электродов и газовых трубок. На основании измерительного блока расположены отверстия для установки стаканчиков с анализируемым раствором и клавиатура управления ультрафиолетовым излучателем ("УФО"), подачей газа ("ГАЗ"), перемешиванием ("МЕШ").

Держатель электродов имеет возможность поворота для облегчения установки электродов и стаканчиков. На верхней поверхности держателя электродов расположены три ручки регулировки подачи газа. Держатель электродов снабжен двумя боковыми ручками для удобства поворота и для крепления защитного экрана от ультрафиолетового излучения.

Электронный блок комплекса оснащен встроенным микрокомпьютером, который управляет его работой. Последовательность работы комплекса следующая: комплекс получает задание на эксперимент от персонального компьютера (в последствии задание на эксперимент будем называть "Трассой"), затем проводит эксперимент под управлением встроенного микрокомпьютера в соответствии с полученной трассой и, далее, передаст полученные данные для дальнейшей обработки и хранения в персональный компьютер. В свою очередь электронный блок управляет работой измерительного блока.

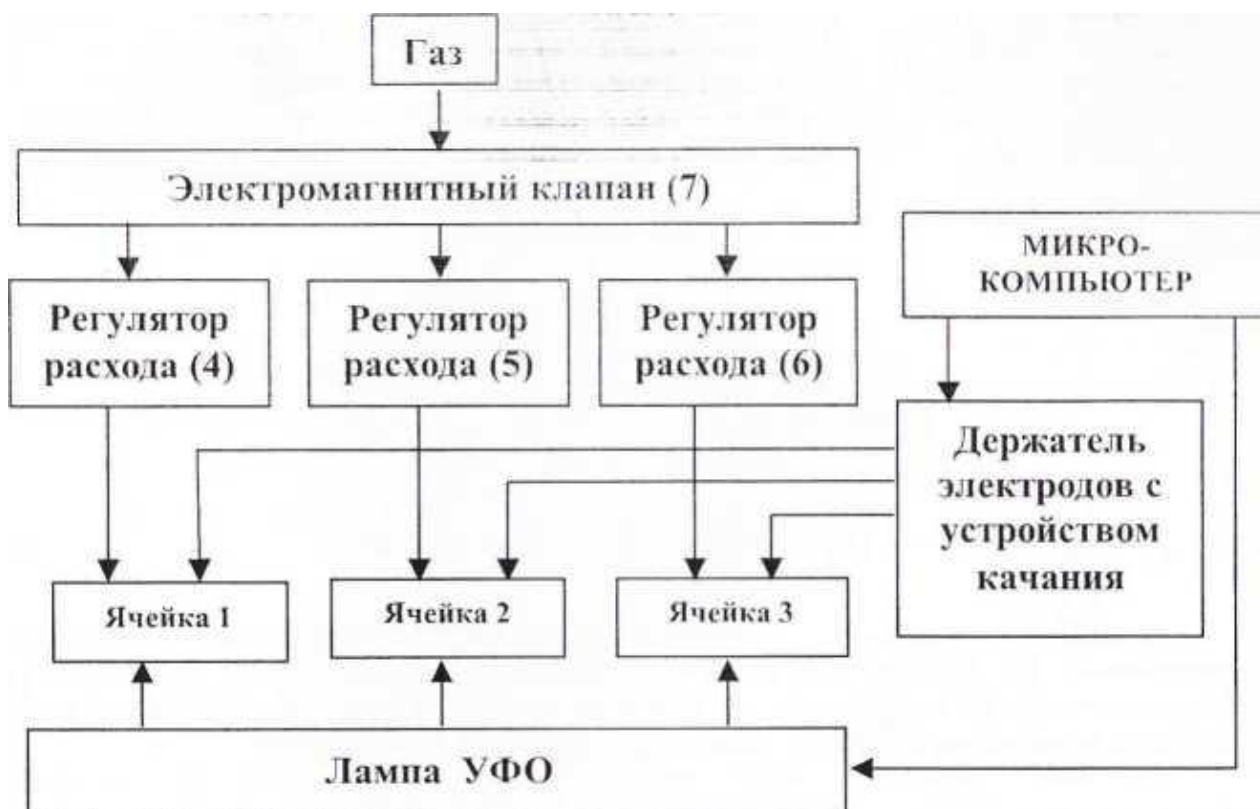


Рисунок 9 - Структурная схема измерительного блока

Структурная схема измерительного блока приведена на рис.9. Она содержит: лампу УФО, ячейки 1-3, блок электродов с держателями электродов и устройством качания, блок подачи газа состоящий из регуляторов расхода газа 4-6 и электромагнитного клапана 7, микрокомпьютер управления с клавиатурой, разъём подключения к электронному блоку и штуцер для ввода газа. Лампа УФО предназначена для облучения анализируемых растворов (ячейки 1-3) во время анализа. Ячейки 1-3 предназначены для установки в них стаканчиков с анализируемыми растворами.

Блок электродов предназначен для установки электродов и съема с них электрохимических потенциалов. В блоке электродов расположены держатель электродов с посеребренными контактами и устройство качания электродов, создающее периодические колебания электродов. При этом нижняя часть электродов, находящаяся в растворе, совершает колебательное движение в горизонтальной плоскости, вызывая перемешивание раствора и, соответственно, увеличивает скорость электрохимической реакции. Блок пода-

чи газа содержит регуляторы расхода газа пережимного типа и электромагнитный клапан, перекрывающий подачу газа в ячейки.

Микрокомпьютер обеспечивает работу всех узлов измерительного блока и связь с электронным блоком. Микрокомпьютер анализирует команды управления, поступающие с электронного блока или от встроенной клавиатуры, и управляет режимом качания электродов, яркостью источника УФО, периодами включения вентилятора. Измерительный блок может использоваться как автономное устройство для пробоподготовки, для этого его необходимо подключить к источнику питания постоянного напряжения (12...15) В и силой тока не менее 1,5А.

Задание 1 Ознакомиться с устройством, и принципом работы инверсионной вольтамперометрии и приборов, найти ГОСТы с использованием ресурсов сети интернет для исследования пищевых продуктов, результаты записать в тетрадь

Задание 2 Ознакомиться с устройством, и принципом работы электродов инверсионной вольтамперометрии, результаты записать в тетрадь

Задание 3 Ответить на вопросы ответы записать в тетрадь

1. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии?
2. Из каких двух стадий состоит метод инверсионной вольтамперометрии?
3. Какие параметры фиксирует метод инверсионной вольтамперометрии?
4. Чем обусловлена высокая чувствительность метода инверсионной вольтамперометрии?
5. Для чего в методе инверсионной вольтамперометрии иногда используют третий электрод?
6. Почему остаточный ток является мешающим фактором и как его уменьшить?
7. Перечислите факторы, влияющие на положение, форму и величину аналитического сигнала.
8. В чем суть метода стандартных добавок?
9. Перечислите основные способы подготовки пищевых продуктов для анализа методом инверсионной вольтамперометрии?

10. Из каких основных блоков состоит вольтамперометрический комплекс СТА?

Список рекомендуемой литературы

1. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. В 4 кн. Книга 3 - Электрохимические методы анализа. М.: Колосс, 2005. - 232 с.
2. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высш. шк., 1991. - 256 с.
3. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. - 278 с.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. - М.: Химия, 1988. - 240 с.
5. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. - М.: Мир, 2003. - 592 с.
6. Захарова Э.А. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. - Томск, 1997. - 40 с.

Практическая работа №7 Принцип работы сахариметра, поляриметра, выполняемые гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.

Цель работы: Ознакомиться с принципом работы сахариметра, поляриметра, и выполняемыми гост для исследования качества и безопасности продуктов питания.

Поляриметрия в контроле крахмало-паточного производства занимает ведущее место. Определение крахмала в кукурузе, картофеле и различных полупродуктах, также определение редуцирующих веществ в патоке, сиропах и отходах базируется на поляриметрическом методе. Электромагнитные колебания распространяются от источника света во все стороны по прямым линиям.

Направления колебаний перпендикулярно направлению луча. Эти колебания происходят во всех плоскостях, проходящих через луч. Если смотреть навстречу лучу, то он представится нам в виде

точки, а направления колебаний примут форму пучка прямых, проходящих через точку

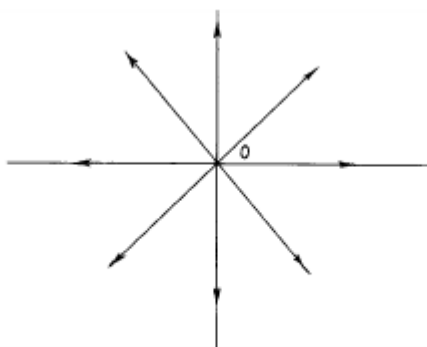


Рис.13 Схематическое изображение электромагнитных колебаний если смотреть навстречу лучу света

Изобразив амплитуду и направления колебаний с помощью векторов, исходящих из этой точки получим схему, в которой каждое колебание можно разложить представив его себе состоящим из двух колебаний, происходящих в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис.14). Где колебание M можно считать сложением из двух колебаний M_1 и M_2 , находящихся в плоскостях A и B .

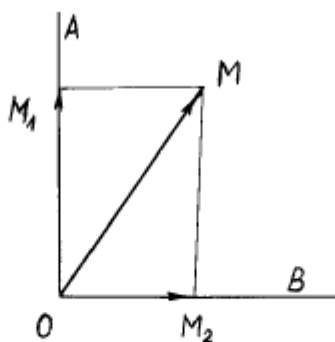


Рис.14 Разложение одного электромагнитного колебания на два вектора, расположенные в двух взаимно перпендикулярных направлениях

Если, следовательно, все расположенные во всевозможных плоскостях колебания естественного света заменить колебаниями лишь в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, то можно получить два так называемых поляризованных луча.

Поляризованным светом называется такой свет, у которого все колебания расположены в одной и той же плоскости. Плоскость перпендикулярная плоскости колебаний поляризованного луча называется плоскостью поляризации.

Поляризация света происходит при явлениях его отражения и преломления.

При падении световой волны на границу анизотропной среды, оптические свойства которой в различных направлениях не одинаковы, в этой среде в общем случае распространяются две волны, идущие в разных направлениях и с разными скоростями. Это явление называется двойным лучепреломлением.

Оно было открыто в 1670 году Э. Бартолином в кристаллах исландского шпата (CaCO_3), встречающегося в природе в виде кристаллов гексагональной системы – ромбоэдров.

Кристалл исландского шпата обладает способностью двойного лучепреломления. Входящий в него луч света поляризуется в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, при чём каждый из этих поляризованных лучей обладает своим особым коэффициентом преломления ($n=1,658$ и $n=1,486$). Поэтому при рассмотрении какой-то точки через кристалл исландского шпата мы видим не одну точку, а две точки.

Первый луч (o) был назван обыкновенным, а второй (e) необыкновенным.

Пользуясь свойством двойного лучепреломления можно освободиться от одного из поляризованных лучей (с $n=1,658$) и оставить лишь другой (с $n=1,486$).

Это делают с помощью так называемой призмы Николя (рис. 15).

Она выпиливается из исландского шпата и состоит из двух частей ABC и ADC, склеенных по плоскости AC при помощи загустевшего льняного масла.



Рис. 15. Ход линейно поляризованных лучей в призме Николя
Луч света, входя в кристалл делится на два поляризованных луча e и o. Луч o, обладающий большим коэффициентом преломления,

претерпевает полное внутреннее отражение от слоя склеивающего вещества F и уходит в сторону ВС. проходит через призму лишь один луч (е) с меньшим коэффициентом преломления.

Призма Николя даёт возможность получить поляризованный свет. Она пропускает через себя лишь световые колебания, находящиеся в одной определённой плоскости. Колебания, лежащие в перпендикулярной плоскости, эта призма совершенно не пропускает.

Поэтому, если на пути луча света поместить две призмы Николя, расположенные друг за другом, то можно наблюдать различные явления в зависимости от того, как повёрнута вторая призма: если она поставлена так, что плоскость колебаний пропускаемых ею лучей совпадает с плоскостью колебаний поляризованных лучей, выходящих из первой призмы Николя (N1), то лучи пройдут беспрепятственно и через вторую призму (N2) (рис.16).

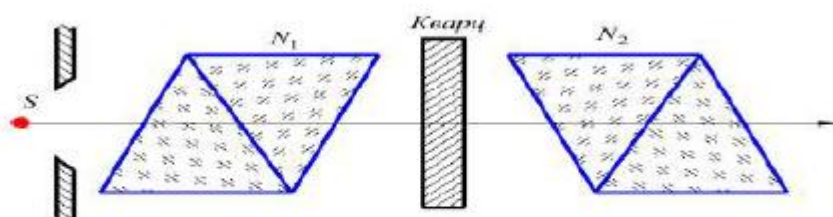


Рис.16. Прохождение пучка света последовательно через две призмы Николя и кристаллическую пластинку кварца, помещённую между ними.

Если же вторая призма повёрнута на 90°, то она не пропустит лучей, посылаемых первой призмой, и свет потухнет. В этом случае, как говорят, призмы Николя выставлены накрест.

Таким образом вторая призма позволяет выяснить, в каком направлении поляризован падающий на неё свет. Вторую призму Николя называют анализатором, а первую (ближайшую к источнику света) – поляризатором. Если эти призмы поставить не параллельно, а накрест, то будет проходить ослабленный луч света, так как пройдёт лишь та часть составляющая его амплитуды, которая соответствует направлению колебаний пропускаемых анализатором. Амплитуда a разлагается на a_1 и a_2 , причём через анализатор с плоскостью поляризации АВ проходит лишь a_1 . Очевидно, что a_1 как катет всегда меньше гипотенузы a (рис.17).

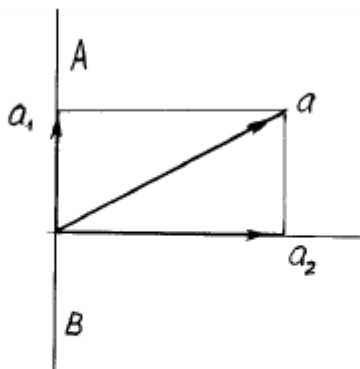


Рис. 17 Схематическое изображение изменения амплитуды колебаний при прохождении света через призму-анализатор с плоскостью поляризации АВ

Способность твёрдых, жидких и растворённых веществ поворачивать плоскость поляризации проходящего через них поляризованного света называется оптической активностью.

Среди органических веществ оптическая активность связана, как известно, с наличием ассиметричных атомов углерода. Оптически активны растворы сахаристых веществ, большинство аминокислот и оксикислот. Из твёрдых веществ оптически активен горный хрусталь. Если плоскость поляризации вращается вправо от наблюдателя (по движению часовой стрелки).

То вещество называют правовращающим и перед названием ставят знак «+» (плюс) или D, если же вращение плоскости поляризации происходит влево, то вещество называют левовращающим и перед его названием ставят знак «-» (минус) или L. Например при обработке сахарозы соляной кислотой происходит гидролиз и образуются два новых вещества – глюкоза и фруктоза. Этот процесс называется инверсией сахара, а полученная смесь инвертным сахаром.

Сахароза вращает плоскость поляризации вправо, а глюкоза и фруктоза – продукты её гидролиза - влево. Отсюда и слово «инверсия» (лат. «переворачивание»). Инвертный сахар менее склонен к кристаллизации и из него на 3/4 состоит мёд. Варенье, которое изготавливается на заводе, засахаривается гораздо реже, чем сваренное дома, так как на заводах, кроме свекловичного сахара вводят другие сахаристые вещества, например инвертный сахар.

Антикристаллизационные свойства инвертного сахара используются и в кондитерском производстве, где его вводят в состав карамельной массы, для снижения вероятности кристаллизации карамельного сиропа при уваривании.

Оптическую активность можно наблюдать следующим образом (рис.16). Возьмём поляризатор N1 и анализатор N2 – призмы Николя, поставленные накрест. Как уже сказано, свет через такую систему не пройдёт. Он будет задержан анализатором. Поместим между этими призмами вместо пластинки кварца какое-нибудь вещество, вращающее плоскость поляризации, (например жидкость налитую в трубку и закрытую стёклами с обоих концов). При прохождении поляризованного света через вещество плоскость поляризации повернётся на некоторый угол, и для такого луча анализатор а уже не будет тушить колебаний, а только ослабит их. Мы увидим в анализаторе свет. Чтобы вновь погасить этот свет придётся повернуть анализатор на некоторый угол, равный углу поворота плоскости поляризации луча при прохождении через оптически активное вещество.

Таким образом этот луч может быть измерен. В таком поляриметре необходимо пользоваться монохроматическим светом. Так как лучи разной длины волны поворачиваются на разные углы, то получается, так называемая вращательная дисперсия. У лучей с короткой длиной волны вращательная дисперсия выше, то есть плоскость поляризации поворачивается на больший угол.

Поэтому при пользовании сложным светом невозможно добиться темноты. Будет лишь изменяться яркость при повороте на разные углы. Угол поворота плоскости поляризации пропорционален длине проходимого в активной среде пути и концентрации активного вещества, если вещество находится в растворённом состоянии. Удельной вращательной способностью или удельным вращением, называют угол поворота плоскости поляризации (α), производимый раствором оптически активного вещества, содержащим в 1 см³ раствора 1 г вещества при длине поляризационной трубки 100 мм. Удельное вращение плоскости поляризации зависит от природы вещества, длины волны поляризуемого света и температуры, Обычно удельное вращение измеряют при температуре 200С и длине волны λ_D жёлтой линии натриевого пламени,

имеющей длину волны 589,3 нм. Удельное вращение обозначают $[\alpha_D^{20}]$

Если длина трубки ℓ (дм), а концентрация раствора C (г/100 см³), то угол поворота плоскости поляризации:

$$\alpha = [\alpha_D^{20}] \frac{\ell C}{100}$$

Зная удельное вращение исследуемого вещества, длину поляризационной трубки и определив угол вращения плоскости поляризации поляриметром, можно вычислить концентрацию вещества в исследуемом растворе (г/см³):

$$C = \frac{100\alpha}{\ell \alpha_D^{20}}$$

Удельное вращение сахарозы численно равно 66,530. Измерение угла поворота может осуществляться двумя способами:

- 1) путём определения разности двух положений анализатора, который в одном положении даёт полное погашение при отсутствии раствора, а в другом при установке трубки с исследуемым раствором;
- 2) путём введения между трубкой и анализатором специального компенсатора (анализатор в этом случае и закрепляется неподвижно); последний способ более удобен. Компенсатор обычно состоит из двух пластинок правовращающего кварца, плоскости которого перпендикулярны оптической оси и двух клиньев из левовращающего кварца, образующих пластинку переменной толщины.

Перемещая клинья относительно друг друга (то есть изменяя толщину пластинки), можно скомпенсировать поворот плоскости поляризации, вызванный раствором, и определить величину этого поворота, так как передвижение кварцевого клина измеряется по шкале прибора с высокой точностью.

В сахарной и крахмалопаточной промышленности наибольшее распространение получили специальные поляриметры шкала которых проградуирована по сахарозе и называются они са-

хариметрами. Благодаря применению клиновой кварцевой компенсации сахариметр имеет не круговую шкалу, а линейную, так называемую международную сахарную шкалу.

Кроме того в сахариметрах с кварцевым компенсатором можно пользоваться обычным светом, так как кварц и сахароза обладают почти одинаковой вращательной дисперсией (то есть одинаковой зависимостью угла поворота от длины волны). Если в трубку сахариметра длиной 200 мм залить раствор химически чистой сахарозы концентрацией 26 г в 100 мл раствора при температуре 20^oC, то на шкале сахариметра будет отсчёт, равный 100 делениям.

Следовательно, одно деление линейной шкалы (условно 10) соответствует раствору, содержащему 0,26 г сахарозы в 100 см³ раствора. Навеска 26,00 г называется нормальной навеской, а поляриметрическая трубка раствора длиной 200 мм называется нормальной трубкой. Градусы линейной шкалы сахариметра можно перевести в градусы круговой шкалы поляриметра при помощи следующих соотношений: 10 круговой шкалы поляриметра соответствует 2,8830 линейной шкалы сахариметра или 10 линейной шкалы сахариметра равен 0,34680 круговой шкалы поляриметра.

Сахариметр универсальный СУ-5

Сахариметр универсальный СУ-5 предназначен для определения концентрации сахарозы в растворах по углу вращения плоскости поляризации.

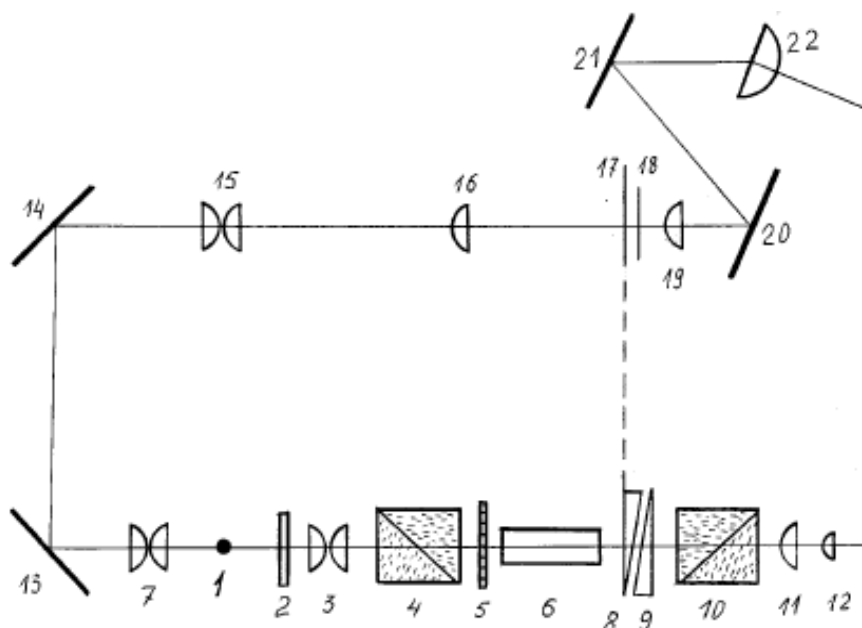


Рис. 19 Схема сахариметра СУ-5

1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – конденсор; 4 – поляризатор; 5 – полутеневая пластина; 6 – поляриметрическая трубка с исследуемым раствором; 7 – конденсор; 8 – подвижный кварцевый клин; 9 – неподвижный кварцевый клин; 10 – анализатор; 11 – объектив; 12 – окуляр; 13, 14, 20 – зеркала; 15 – конденсор; 16, 19 – объектив; 17 – подвижная шкала; 18 – неподвижный нониус; 21 – экран; 22 – лупа.

Световой поток, идущий от источника света 1 через светофильтр 2, конденсор 3, проходит через поляризатор 4, который преобразует его в поляризованный поток света. Затем поток света проходит через полутеневую пластину 5, разделяющую его на две половины линией раздела.

Анализатор 10 пропускает равные по яркости обе половины светового потока и в поле зрения зрительной трубы, состоящей из объектива 11 и окуляра 12, установленных после анализатора наблюдаются две одинаковой яркости половины поля, разделённые тонкой линией и называемые полями сравнения.

При установке кюветы с раствором между поляризатором и анализатором нарушается равенство яркостей полей сравнения, так как исследуемый раствор поворачивает плоскость поляризации на угол, пропорциональный концентрации раствора. Для уравнивания яркостей полей сравнения в сахариметре применён клиновый компенсатор, состоящий из подвижного квар-

цевого клина 8 левого вращения и неподвижного контрклина 9 правого вращения.

Перемещением подвижного клина относительно контрклина устанавливают такую суммарную толщину клиньев по оптической оси, при которой компенсируется угол поворота плоскости поляризации раствора. При этом происходит уравнивание яркостей полей сравнения. Одновременно с подвижным клином перемещается шкала 17 относительно неподвижного нониуса 18. (Нониусом называется приспособление для точного отсчёта показаний по шкале, основанное на способности человеческого глаза уверенно распознавать совпадения двух штрихов, когда один из них является продолжением другого.)

На нониусе нанесено вправо и влево от нулевого значения по двадцать делений. Цена деления нониуса $0,050S$. Установка нуля-пункта шкального устройства производится совмещением нулевого деления нониуса с нулевым значением шкалы с помощью механизма установки нуля-пункта.

Принцип устройства механизма заключается в возможности перемещения нониуса вдоль шкалы с помощью юстировочного ключа на несколько делений вправо или влево относительно нулевого положения нониуса. Ноль – пункт устанавливают при отсутствии кюветы в кюветном отделении при уравненной яркости полей сравнения. Измерения производят после установки кюветы с раствором в кюветное отделение по нулевому делению нониуса, фиксируя значение шкалы, соответствующее состоянию уравненной яркости полей сравнения. Шкала и нониус освещаются лампой через проекционную систему, состоящую из конденсора 15 и объектива 16. Изображение шкалы и нониуса проектируются на экран 21 объективом 20 и на экране наблюдаются через лупу 22.

Задание 1 Ответить на вопросы, ответы записать в тетрадь

1. Что такое поляризация света?
2. Что следует понимать под оптической активностью твёрдых и жидких веществ?
3. Что называется удельным оптическим вращением оптически активных веществ?

4. Приведите примеры оптически активных веществ применяемых в пищевой промышленности или содержащихся в продуктах питания.
5. Объясните устройство и принцип работы поляриметра.
6. В чём состоит основное конструктивное отличие сахариметра от поляриметра?
7. В каких единицах проградуирована шкала сахариметра?
8. Какому количеству сахарозы соответствует $100^{\circ}S$?
9. Как произвести перерасчёт из единиц международной сахарной шкалы в процентное содержание сахарозы в исследуемом веществе (и наоборот)?

Задание 2 Какие ГОСТы выполняются для исследования качества и безопасности продуктов питания с использованием сахариметра и поляриметра, найти ГОСТы с использованием ресурсов сети интернет, результаты записать в тетрадь.

Рекомендуемая литература

1. Скуратовская О.Д. Контроль качества продукции физико-химическими методами. 3. Сахар и сахарные кондитерские изделия. / О.Д. Скуратовская. – М.: ДеЛи, 2001. – 121 с.
2. Ауэрман Л.Я. Технология хлебопекарного производства / Л.Я. Ауэрман. – СПб, 2005. – 419с.
3. Кичигин В.П. Технология и технохимический контроль производства растительных масел / В.П. Кичигин. – М.: Пищевая промышленность, 2005. – 213 с.

Практическая работа №8 Обработка результатов анализов статистическими методами. Математическая обработка результатов измерений

Цель работы: научиться обрабатывать результаты анализов статистическими методами, провести математическую обработку результатов измерений из опытов выполненных в лабораторных работах

При проведении измерений приходится иметь дело с тремя последовательными операциями: установкой приборов, наблюдением и отсчетом.

Установка приборов требует их правильного размещения, при котором принимаются во внимание те или иные внутренние и внешние обстоятельства и условия измерения.

Например, очень часто требуется установить прибор так, чтобы определенное направление было в нем вертикально, или определенная плоскость горизонтальна, или требуется правильное расположение (последовательность) нескольких приборов, осуществляющих измерение и т. д.

При установке приборов необходимо определить влияние различных внешних факторов на действие приборов, например, температуры, давления, освещенности, электрического или магнитного поля и т. п.

Если влияние этих величин оказывается заметным, то оно должно быть либо устранено, либо принято во внимание. В последнем случае наблюдаемые величины приводят к нормальным внешним условиям, например, к температуре 0°C , нормальному атмосферному давлению и т. д.

Чтобы подобное приведение можно было сделать, нужно, прежде всего, определить реальные условия, при которых производятся измерения, иначе последние теряют свое значение; например, очень часто приходится определять температуру и барометрическое давление в момент производства измерений.

Второй операцией является наблюдение, которое по своему характеру может быть весьма разнообразным. Например, требуется определить момент исчезновения какого-либо явления: электрического тока в цепи, звукового сигнала, границы раздела и тому подобное; или требуется определить момент достижения максимальной температуры в системе; или довести до возможно полного совпадения две точки или черты; или подыскать такое положение регулятора оптического устройства, при котором наблюдается одинаковая яркость освещения двух половин поля зрения и т. д.

При достижении этого, следует отсчет, чаще всего длины или угла по некоторым масштабам - линейным или дуговым; из результатов отсчетов определяется измеряемая величина.

При вычислении физических величин с использованием нескольких промежуточных расчетных формул все величины, входящие в конечную формулу, необходимо выражать в единицах одной системы. Невыполнение этого правила приводит к ошибке. Так как измеряемые величины могут быть выражены в единицах разных систем или во внесистемных единицах, то первой операцией обработки результата должна быть операция по переводу всех числовых значений в единую систему. Чтобы выразить производную единицу одной системы (А) в единицах другой системы (В), необходимо выполнить следующие действия:

- 1) написать размер выражаемой производной единицы;
- 2) выразить основные единицы системы А в соответствующих единицах системы В (предполагается, что соотношение основных единиц системы А с однородными единицами системы В нам известно);
- 3) в полученном выражении произвести алгебраические действия как с числами, так и с наименованиями основных единиц системы В.

Если переводимая производная единица системы А выражается через другие производные единицы той же системы, соотношение которых с соответствующими единицами системы В известно, то в этих случаях достаточно выразить переводимую единицу через производные единицы этой же системы, а затем выразить последние через соответствующие единицы системы В и выполнить алгебраические действия.

Известно, что каждый результат измерения имеет свою ошибку (погрешность) определения. Причины появления ошибки могут быть самыми различными, но в основном связаны, как правило, с неправильными или недостаточно точными показаниями приборов, с не учитываемым влиянием внешних условий, потерей веществ и т.д. И в этих случаях вместо истинного значения искомой величины μ мы всегда получаем лишь ее приблизительное значение \bar{x} .

Задача исследователя, анализирующего экспериментальный материал, состоит в том, чтобы оценить степень и характер этого приближения, т.е. точность, которая характеризует два вида оши-

бок: рассеивание результатов вследствие случайных ошибок (воспроизводимость) и систематические ошибки (правильность).

Воспроизводимость анализа определяется отклонением повторных результатов испытаний или анализов относительно их среднего значения и обуславливается наличием случайных ошибок. Правильность измерения или анализа характеризуется величиной систематической ошибки.

Результаты испытания правильны лишь в том случае, если они не искажены систематической ошибкой и тем правильней, чем меньше эта ошибка. Правильность результатов оценивается при помощи стандартных образцов или эталонов. Поэтому для того чтобы судить о точности метода исследования, необходимо обязательно сопоставить правильность и воспроизводимость определения.

Ниже будут приведены некоторые математические приемы, позволяющие:

- оценить воспроизводимость и надежность данных, отбросив результаты, содержащие промахи;
- охарактеризовать правильность полученных результатов путем выявления наличия или отсутствия систематических ошибок;
- объективно сравнить два средних результата с целью выявления являются ли расхождения между ними случайными или нет.

Все вышеуказанные приемы, по возможности, будут проиллюстрированы примерами из практики проведения экспериментальных работ.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОШИБОК

По характеру ошибки делятся на систематические, случайные и промахи.

Систематические ошибки вызываются причинами, действующими, как правило, по определенным законам. К числу этих ошибок можно отнести инструментальные, ошибки метода, индивидуальные ошибки исследователя и т.д.

Систематические ошибки можно в ряде случаев исключить, либо ввести в расчет соответствующие поправки, получаемые опытным путем.

Случайные ошибки измерений — это ошибки, принимающие при повторных измерениях одной и той же величины в одних и тех

же условиях различные положительные и отрицательные значения, не зависящие друг от друга. Исключить случайные ошибки при измерениях нельзя, однако применение метода теории ошибок позволяет более точно оценить возможную ошибку окончательного результата измерений.

Различают абсолютную и относительную ошибки. **Абсолютная ошибка** Δx — это выраженная в единицах измеряемой величины разница в абсолютных единицах между истинным или, точнее, наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом.

Относительная ошибка — выраженное в процентах отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению измеряемой величины. Относительная ошибка дает более наглядное представление о точности измерений.

$$\Delta x_{\text{отн}} = \frac{\Delta x_{\text{абс}}}{x} \cdot 100\% \quad (1)$$

Промахи (грубые ошибки), как правило, связаны с неверными отсчетами или с недостаточной тщательностью в работе. При обработке результатов испытаний эти данные отбрасывают, применяя при этом определенные правила.

Проверка годности параллельных определений

Проверку годности результатов нижеприведенным способом можно провести при наличии данных о величине коэффициента вариации метода.

Рассчитав x_n - и квадратичное отклонение σ по формуле

$$\sigma = \frac{v \cdot x_n}{100}, \quad (2)$$

где v — коэффициент вариации метода, находят абсолютную величину разностей $\alpha_i = |x_n - x_i|$, т.е. разностей между средним арифметическим параллельных определений x_n и каждым из x_i .

$$\alpha_1 = |x_n - x_1|, \quad \alpha_2 = |x_n - x_2|, \quad \dots \dots \dots \alpha_n = |x_n - x_n| \quad (3)$$

Величина α_i сопоставляется с величиной 3σ . Если для каждого значения α_i , соблюдается условие $\alpha_i \leq 3\sigma$, то все значения x_i считают годными и принимают в качестве результата анализа значение x_n . Если для одного из значений α_i будет иметь место неравенство $\alpha_i > 3\sigma$, то соответствующее значение x_i считают негодным и отбрасы-

вают. Если неравенство $\alpha_i > 3\sigma$ имеет место для нескольких значений α_i , то отбрасывают только то значение x_i , для которого α_i оказалось наибольшим. Из оставшихся значений x_i вычисляют новые значения x_n , σ и α_i и повторяют проверку годности, как было указано выше. Результат анализа вычисляют как среднее арифметическое из всех годных измерений.

В результате отбраковки может быть исключено не более 1/3 всех определений. Если исключению подлежит большее число определений, то все полученные данные считаются неудовлетворительными и эксперимент следует повторить. В том случае, когда при анализе было выполнено два параллельных определения, вычисляют их среднее - арифметическое и квадратичное отклонение по формулам

$$x_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{v \cdot x_n}{100} \quad (5)$$

Затем находят абсолютную величину разности $|x_1 - x_2|$ и сопоставляют ее с величиной 4σ . Если $|x_1 - x_2| \leq 4\sigma$, то оба результата параллельных определений считают годными и принимают в качестве результата анализа значение x_2 . Если $|x_1 - x_2| > 4\sigma$, то выполняют еще два определения, вычисляют новое среднее арифметическое \bar{x}_4 из четырех определений, находят соответствующие ему значения σ и проверку годности результатов проводят по вышеуказанной методике для проверки годности параллельных определений при $n > 2$

Пример отбраковки результатов

Коэффициент вариации метода $v = 8\%$. По результатам анализа получены следующие данные: $x_1=320$; $x_2=480$; $x_3=330$; $x_4=350$.

$$\alpha_1 = 370 - 320 = 50,$$

$$\alpha_2 = 480 - 370 = 110,$$

$$\alpha_3 = 370 - 330 = 40,$$

$$\alpha_4 = 370 - 350 = 20,$$

$$\bar{x} = 370$$

$$\sigma = \frac{8 \cdot 370}{100} \approx 30$$

Сопоставляя величины с величиной $3\sigma = 3 \cdot 30 = 90$, находим

$$\alpha_1 = 50 < 90$$

$$\alpha_2 = 110 > 90$$

$$\alpha_3 = 40 < 90 \quad \alpha_4 = 20 < 90$$

Следовательно, результат $x_2 = 480$ отбрасывается как негодный. Проверяем годность оставшихся значений:

$$\bar{x}_3 = \frac{320 + 330 + 350}{3} = 330$$

$$a_1 = 330 - 320 = 10$$

$$a_2 = 330 - 330 = 0$$

$$a_3 = 350 - 330 = 20$$

$$\sigma = \frac{8 \cdot 330}{100} \approx 26$$

Все значения $\alpha_1 < 3\sigma = 78$. Следовательно, средний результат измерения равен $\bar{x}_3 = 330$.

Погрешность измерения $\varepsilon = \pm (2 \cdot 30) / \sqrt{3} = \pm 30$.

Истинное значение искомой величины с вероятностью 95% лежит в интервале от $(330 - 30)$ до $(330 + 30)$, т.е. интервале $(300 - 360)$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ПРИ МАЛОМ ЧИСЛЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ($n < 20$)

В большинстве экспериментов в лабораториях и при проведении экспертизы средний результат измерения, экспертизы или анализа устанавливаются, как правило, по небольшому числу определений ($n \geq 2$).

Для расчета точности определений в этом случае пользуются методами математической статистики, разработанной для малого числа определений. Оценку точности и правильности измерений проводят по следующим формулам.

Результат анализа \bar{x}_n в этом случае вычисляют как среднее арифметическое n – годных результатов параллельных определений

$$\bar{x}_n = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^{i=n} x_i$$

Погрешность ε результата определения x_n с определенной надежностью (например 0,95) составляет

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{\alpha} S_n}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

где значение t_{α} находят по таблице Стьюдента (приложение 1) для соответствующего значения α (например $\alpha = 0,95$).

Квадратичное отклонение S_n называемое также выборочным стандартным отклонением или средней квадратичной ошибкой отдельного измерения, вычисляется по результатам n - годных определений по формуле

$$S_n = \sqrt{\frac{(x_n - x_1)^2 + \dots + (x_n - x_2)^2 + \dots + (x_n - x_n)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (x_n - x_n)^2}{n-1}} \quad (7)$$

Вместо этой формулы (7) можно пользоваться более простым алгебраически равноценным выражением

$$S_n = \sqrt{\frac{(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2) - 1/n(x_1 + \dots + x_n)^2}{n-1}} \quad (8)$$

Если число измерений велико, то величина S_n стремится к значению σ , которое является статистическим пределом S_n т.е.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n = \sigma. \quad (9)$$

Относительная квадратичная ошибка, выраженная в процентах от среднего значения случайной величины, называется коэффициентом вариации и рассчитывается по формуле

$$v = (S_n / \bar{x}_n) \cdot 100\%. \quad (10)$$

В тех случаях, когда нет возможности выполнить 20 и более параллельных определений, можно вычислять коэффициент вариации метода по меньшему числу n параллельных определений, но не менее чем по пяти.

При $n < 20$ коэффициент вариации v_n равен:

$$v_n = \frac{100}{\bar{x}_n} \cdot \sqrt{\frac{(\bar{x}_n - x_1)^2 + (\bar{x}_n - x_2)^2 + \dots + (\bar{x}_n - x_n)^2}{n-1}} \cdot \frac{100}{\bar{x}_n} \cdot \sqrt{\frac{\sum (\bar{x}_n - x_i)^2}{n-1}} \% \quad (11)$$

Вместо этой формулы можно использовать более простое выражение

$$v_n = \frac{100}{\bar{x}_n} \cdot \sqrt{\frac{(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2) - 1/n(x_1 + x_2 + \dots + x_n)^2}{n-1}} \quad (12)$$

Однако следует иметь в виду, что чем меньше число определений n , тем больше интервал, в котором с заданной вероятностью (в ча-

стности 95%) лежит истинное значение определяемой этим методом величины.

Для оценки точности результатов вычисляют также среднюю квадратичную ошибку среднеарифметического или стандартное отклонение среднего результата

$$S_x = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x}_n)^2}{n(n-1)}} \quad (13)$$

В ряде случаев вместо средней квадратичной ошибки можно пользоваться средней арифметической ошибкой, вычисляемой по формуле

$$r = \frac{(\bar{x}_n - x_1) + (\bar{x}_n - x_2) + \dots + (\bar{x}_n - x_n)}{n} = \frac{\sum |\bar{x}_n - x_i|}{n}, \quad (14)$$

где $|\bar{x}_n - x_i|$ означает, что суммируются абсолютные значения величин \bar{x}_n и x_i

При малом числе испытаний среднюю арифметическую ошибку правильнее рассчитать из уравнения

$$r = \frac{\sum (\bar{x}_n - x_i)}{\sqrt{n(n-1)}} \quad (15)$$

Однако в большинстве случаев целесообразнее пользоваться средней квадратичной, а не средней арифметической ошибкой, так как первая позволяет легче определить надежность результатов.

Величина доверительного интервала при заданной доверительной вероятности зависит от количества проведенных измерений. В общем случае граница доверительного интервала при выбранном коэффициенте надежности α выражается уравнением

$$x - t_\alpha \frac{S_x}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

или

$$P\left(\bar{x}_n - t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x}_n + t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}\right) = \alpha, \quad (17)$$

$$\text{где } t_\alpha - \text{коэффициент Стьюдента, а } t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}} = \varepsilon_\alpha \quad (18)$$

Последнее выражение (18) характеризует точность измерения, т.е. точность приблизительного равенства $X_n \approx \mu$.

Из уравнений (17) и (18) следует, что с уменьшением числа измерений n увеличивается доверительный интервал (при той же надежности) или при заданном доверительном интервале уменьшается надежность измерений.

По мере увеличения числа измерений величина ε_α стремится к значению 2σ при $\alpha = 0,95$ и к значению 3σ при $\alpha = 0,97$. Следовательно, величина коэффициента Стьюдента $t_{0,95}$ при большом числе измерений будет стремиться к 2, а $t_{0,97}$ к 3, т.е. коэффициент t_α с надежностью α показывает во сколько раз разность между истинным и средним результатами больше стандартного отклонения среднего результата

$$t_\alpha = \frac{|\mu - \bar{x}|/\sqrt{n}}{S_n} \quad (19)$$

Значение t_α для избранной надежности находят по таблице Стьюдента (прил.1), в которой величина n - число испытанных образцов. Пользуясь уравнением (16) и прил. 1, можно легко определить доверительные интервалы при выбранной надежности или наоборот, задавшись определенной точностью, можно рассчитать t_α и по тем же таблицам оценить надежность выбранных доверительных интервалов. Кроме того, на основании формулы (19) можно установить число параллельных определений, необходимых для того, чтобы средний результат имел точность не ниже заданной.

О значимости систематической ошибки судят в зависимости от того, попадает ли истинное значение определяемой величины в установленный доверительный интервал или находится вне его. Если $|\bar{x} - \mu| \geq \varepsilon_\alpha$, то можно говорить о значимой систематической ошибке E , интервальное значение которой заключено в пределах:

$$X - \mu - \varepsilon_\alpha < E < X - \mu + \varepsilon_\alpha.$$

В этом случае следует выяснить причину появления систематической ошибки.

Относительную погрешность среднего результата (в %) вычисляют с надежностью α по формуле $(\varepsilon_\alpha/\mu) \cdot 100$ или $(\varepsilon_\alpha/\bar{x}) \cdot 100$. Таким образом, значения x_n , $x_n \pm \varepsilon_\alpha$ и S_x - полностью характеризуют воспроизводимость и точность анализа.

Пример расчета результата испытаний и его погрешности

Имеем 5 параллельных определений 211, 219, 225, 232 и 238. Вычислить результат анализа.

$$\bar{x}_5 = \frac{211 + 219 + 225 + 232 + 238}{5} = 225$$

$$S_5 = \sqrt{\frac{(211^2 + 219^2 + 225^2 + 232^2 + 238^2) - 1/5(211 + 219 + 225 + 232 + 238)^2}{4}} \approx 11$$

По прил. 1 для $\alpha=0,95$ и $n=5$ находим $t_\alpha = 2,776 \approx 2,78$.

Погрешность результата анализа $\varepsilon = \pm \frac{2,78 \cdot 11}{\sqrt{5}} = \pm 14$

Истинное значение искомой величины с вероятностью 95% лежит в интервале $(225 - 14 = 211; 225 + 14 = 239)$. $(211 < \mu < 239)$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ИСПЫТАНИЯ С ПОГРЕШНОСТЬЮ, НЕ ВЫШЕ ЗАДАННОЙ

Для вычисления количества параллельных измерений (размера выборки) необходимо провести предварительный эксперимент на сравнительно малом количестве образцов и оценить точность метода. Обычно таким предварительным экспериментом является проведенное испытание, результаты которого по степени разброса измеряемого показателя не удовлетворяют исследователя.

После этого следует выбрать показатель точности, с которым требуется определить заданную величину ($\pm \varepsilon$).

Число измерений, обеспечивающих заданную величину отклонения средней арифметической от истинного значения величины с достаточной степенью точности, может быть рассчитано по формуле

$$n = \frac{t_\alpha^2 \cdot S_x^2}{\varepsilon^2}, \quad (20)$$

где t_α - значение коэффициента Стьюдента для вероятности α , найденное по таблице Стьюдента (прил. 1) для количества образцов n , испытанных при предварительных исследованиях для оценки точности метода;

$S_{\bar{x}}$ - среднее квадратичное отклонение среднего результата при предварительных испытаниях;

ε - задаваемое с вероятностью α максимально допустимое отклонение среднего результата от истинного, т.е. выбранная степень точности, для получения которой необходимо испытать n образцов. Результат полученных расчетов округляется до целой величины в большую сторону.

При больших выборках ($n > 20$) для наиболее часто требуемой в товароведных исследованиях точности задаются вероятностью $\alpha = 0,95$ и в этих случаях можно использовать упрощенное уравнение

$$n = \frac{4\sigma^2}{\varepsilon^2} . \quad (21)$$

В том случае, если известна точность метода, например, величины коэффициента вариации метода (v , %), для расчета количества измерений n необходимых для получения результата с определенной погрешностью, можно не проводить предварительных испытаний, а зная приблизительное (ориентировочное) значение средней величины \bar{x}_n , провести расчет среднего квадратичного отклонения по формуле

$$\sigma = \frac{v \cdot \bar{x}_n}{100}$$

и подставить его значение в вышеприведенное уравнение.

Пример.

Выполнено пять предварительных операций: 211, 219, 225, 232, 238. Установить число измерений, чтобы погрешность результата ε не превышала ± 10 .

$$\bar{x}_s = \frac{211 + 219 + 225 + 232 + 238}{5} = 225$$

$$S_s = \sqrt{\frac{14^2 + 6^2 + 0^2 + 7^2 + 13^2}{4}} \approx 11$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \frac{11}{\sqrt{5}} = \frac{11}{2,23} = 4,9$$

$$n = \frac{t_{0,95}^2 \cdot S_s^2}{\varepsilon^2}$$

$$n = \frac{(2,87)^2 \cdot 4,9^2}{10^2} = 1,85 \approx 2$$

Достаточно сделать два определения.

Для получения конечного результата с погрешностью ± 5 число определений составит

$$n = \frac{(2,87)^2 \cdot 4,9^2}{25} = 7,4 \approx 8$$

СРАВНЕНИЕ ДВУХ СРЕДНИХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДОСТОВЕРНОСТЬ РАЗНИЦЫ

Очень часто в работе при нахождении зависимости между полученными результатами возникает необходимость провести сравнение двух или более результатов между собой для решения вопроса о достоверности разницы между ними. В случае, если имеющаяся разница между результатами измерений является достоверной, правомерным служит предположение об изменяемости изучаемого параметра. Если полученная разница между двумя результатами - недостоверная расхождение между результатами носит случайный характер.

Предположим, что в одной серии измерений проведено n_1 определений и получено среднее значение x_1 , в другой серии n_2 определений и среднее x_2 . Критерием достоверности разности является величина t .

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S\bar{x}} \quad (22)$$

где

$$Sx = S \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 - n_2}} \quad (23)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (24)$$

здесь $\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2$ - сумма квадратов отклонений, значений x_i соответственно в первой и второй сериях измерения от их среднего значения.

По прил. 1 находят для выбранной надежности α и $k = n_1 + n_2 - 2$ числовое значение t_α .

Если после подстановки в формулу (22) значений $\bar{x}_1, \bar{x}_2, uS_x$ окажется, что рассчитанная величина t больше или равна табличному значению t_α для заданных α и K , то следовательно, расхождение между сравниваемыми величинами не случайно и сами величины следует рассматривать как существенно различные.

Пример

Рассмотрим результаты, полученные в трех сериях опытов (табл. 9).

Таблица 9 Серия результатов анализов

Серия 1	Серия 2	Серия 3
350	435	360
320	475	300
315	530	400
365		340
420		
350		
400		
$n_1=7$	$n_2=3$	$n_3=4$

$$\bar{x}_1 = \frac{2520}{7} = 360 \quad \bar{x}_2 = \frac{440}{3} = 480 \quad \bar{x}_3 = 350$$

Требуется оценить являются ли расхождения между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 , а также x_1 и x_3 случайными или нет. Сравним сначала \bar{x}_2 и \bar{x}_1

$$\Sigma(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 = (350-360)^2 + (320-360)^2 + \dots + (400-360)^2 = 10^2 + 40^2 + 35^2 + 5^2 + 60^2 + 10^2 + 40^2 = 6350$$

$$\Sigma(x_{i2} - \bar{x}_2)^2 = (435-480)^2 + (475-480)^2 + (530-480)^2 = 55^2 + 5^2 + 50^2 + \dots = 5650$$

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \Sigma(x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{12000}{8}} = \sqrt{1500} \approx 38,7$$

$$S_x = S \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}} = 38,7 \sqrt{\frac{7+3}{21}} = 38,7 \cdot 0,7 \approx 27$$

$$t = \frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{S_x} \quad t = \frac{480 - 360}{27} = \frac{120}{27} = 4,4$$

Оценить значение t можно по прил. 1. Задавшись, например, значением $\alpha = 0,95$ при $K = n_1 + n_2 - 2 = 10 - 2 = 8$, находим в таблице значение $t_\alpha = 2,31$. В нашем случае $t > t_\alpha$ и значит разница между x_1 и x_2 не случайна и их следует рассматривать как существенно различные величины.

Сравним \bar{x}_1 и \bar{x}_3

$$\Sigma (x_i - x_1)^2 = 6350$$

$$\Sigma (x_i - x_3)^2 = 5200$$

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma (x_{i1} - x_1)^2 + \Sigma (x_{i3} - x_3)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{11550}{9}} = \sqrt{1283} = 35,8$$

$$S_{\bar{x}} = S \sqrt{\frac{n_1 - n_3}{n_1 - n_3}} = 11,8 \sqrt{\frac{7+4}{7-4}} = 35,8 \sqrt{\frac{11}{28}} = 35,8 \cdot 0,63 = 22,5$$

$$t = \frac{\bar{x}_3 - \bar{x}_1}{S_{\bar{x}}} = \frac{360 - 350}{22,5} = \frac{10}{22,5} = 0,53$$

По прил.1 при $\alpha = 0,95$ и $K = 11-2 = 9$ находим $t_{\alpha} = 22,6$, т.е. $t < t_{\alpha}$ и следовательно расхождение между x_1 и x_3 носит случайный характер и разница между ними недостоверна.

Критерий необходимости дополнительного (арбитражного) анализа (испытания).

Сопоставление двух результатов испытания одного материала или продукта, выполненных в различное время различными исполнителями или в двух лабораториях (например, лаборатория поставщика и потребителя продукции) с целью выяснения их совместимости или необходимости проведения арбитражного анализа, является частным случаем вышеприведенной задачи о достоверности разницы.

Как правило, в такого рода задачах сравниваются результаты двух испытаний (анализов), выполненных одним и тем же (чаще всего стандартным) методом, коэффициент вариации V которого известен из инструкции или может быть рассчитан. Формулы для вычисления имеют следующий вид.

Если число измерений в каждом из двух испытаний различно и составляет n_1 и n_2 а среднеарифметические значения величины x_1 и x_2 , то

$$t \frac{3v}{100} \sqrt{\frac{x_1^2}{n_1} + \frac{x_2^2}{n}} \quad (25)$$

В случае если $n_1 = n_2 = n$, то

$$t = \frac{3v}{100\sqrt{n}} \sqrt{\overline{x_1^2} + \overline{x_2^2}} \quad (26)$$

Если $|\overline{x_1} - \overline{x_2}| \leq t$, то считают, что различие в результатах x_1 и x_2 , носит случайный характер и нет оснований обращаться к арбитражному анализу, так как оба результата с учетом их погрешности характеризуют одно и то же значение определяемой величины.

Если $|\overline{x_1} - \overline{x_2}| > \epsilon$, то расхождение x_1 и x_2 не случайно и необходим третий (арбитражный) анализ.

Пример

Требуется установить, следует ли проводить арбитражный анализ, если при испытаниях свойств материала одним и тем же методом при коэффициенте вариации $v=5\%$ заводом-изготовителем и потребителем продукции получены следующие результаты: $x_1 = 360$; $x_2 = 330$. Число измерений, по которому приведен расчет среднеарифметического значения, составляет 3, т.е. $n_1 = n_2 = n = 3$.

$$t = \frac{3 \cdot 5}{100\sqrt{3}} \sqrt{360^2 + 330^2} = \frac{15 \cdot 488}{100 \cdot 1,7} = 43$$

$$|\overline{x_1} - \overline{x_2}| = 36 - 330 = 30,$$

$$|\overline{x_1} - \overline{x_2}| = 30 < t = 43,$$

т.е. оба результата с учетом их погрешности характеризуют одно и то же значение определяемой величины и арбитражный анализ проводить не следует

Задание 1 Изучить методики и примеры математической обработки результатов экспериментов

Задание 2 Провести математическую обработку результатов экспериментов используя данные полученные при выполнении лабораторных работ и теоретический материал.

Список литературы

1. Методические указания к математической обработке результатов товароведных исследований по дисциплине «Теоретические основы товароведения»/Сост. А.Н Неверов.- М.: Изд – во экон. акад., 2000.-36с.
2. Руководство по методам анализа и безопасности пищевых продуктов //Под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна.- М.: Брандес, Медицина, 1998.- 342с.

Приложение1 Таблица значений критерия Стьюдента (t-критерия)
 p - доверительной вероятности и числа степеней свободы - f .

f	p							
	0.80	0.90	0.95	0.98	0.99	0.995	0.998	0.999
1	3.0770	6.3130	12.7060	31.820	63.656	127.656	318.306	636.619
2	1.8850	2.9200	4.3020	6.964	9.924	14.089	22.327	31.599
3	1.6377	2.35340	3.182	4.540	5.840	7.458	10.214	12.924
4	1.5332	2.13180	2.776	3.746	4.604	5.597	7.173	8.610
5	1.4759	2.01500	2.570	3.649	4.0321	4.773	5.893	6.863
6	1.4390	1.943	2.4460	3.1420	3.7070	4.316	5.2070	5.958
7	1.4149	1.8946	2.3646	2.998	3.4995	4.2293	4.785	5.4079
8	1.3968	1.8596	2.3060	2.8965	3.3554	3.832	4.5008	5.0413
9	1.3830	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498	3.6897	4.2968	4.780
10	1.3720	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693	3.5814	4.1437	4.5869
11	1.363	1.795	2.201	2.718	3.105	3.496	4.024	4.437
12	1.3562	1.7823	2.1788	2.6810	3.0845	3.4284	3.929	4.178
13	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.1123	3.3725	3.852	4.220
14	1.3450	1.7613	2.1448	2.6245	2.976	3.3257	3.787	4.140
15	1.3406	1.7530	2.1314	2.6025	2.9467	3.2860	3.732	4.072
16	1.3360	1.7450	2.1190	2.5830	2.9200	3.2520	3.6860	4.0150

17	1.3334	1.7396	2.1098	2.5668	2.8982	3.2224	3.6458	3.965
18	1.3304	1.7341	2.1009	2.5514	2.8784	3.1966	3.6105	3.9216
19	1.3277	1.7291	2.0930	2.5395	2.8609	3.1737	3.5794	3.8834
20	1.3253	1.7247	2.08600	2.5280	2.8453	3.1534	3.5518	3.8495
21	1.3230	1.7200	2.2.0790	2.5170	2.8310	3.1350	3.5270	3.8190
22	1.3212	1.7117	2.0739	2.5083	2.8188	3.1188	3.5050	3.7921
23	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073	3.1040	3.4850	3.7676
24	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.7969	3.0905	3.4668	3.7454
25	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874	3.0782	3.4502	3.7251
26	1.315	1.705	2.059	2.478	2.778	3.0660	3.4360	3.7060
27	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707	3.0565	3.4210	3.6896
28	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633	3.0469	3.4082	3.6739
29	1.3114	1.6991	2.0452	2.4620	2.7564	3.0360	3.3962	3.8494
30	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.7500	3.0298	3.3852	3.6460
32	1.3080	1.6930	2.0360	2.4480	2.7380	3.0140	3.3650	3.6210
34	1.3070	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284	3.9520	3.3479	3.6007
36	1.3050	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195	9.490	3.3326	3.5821
38	1.3042	1.6860	2.0244	2.4286	2.7116	3.9808	3.3190	3.5657
40	1.303	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045	3.9712	3.3069	3.5510
42	1.320	1.682	2.018	2.418	2.6980	2.6930	3.2960	3.5370
44	1.301	1.6802	2.0154	2.4141	2.6923	3.9555	3.2861	3.5258
46	1.300	1.6767	2.0129	2.4102	2.6870	3.9488	3.2771	3.5150
48	1.299	1.6772	2.0106	2.4056	2.6822	3.9426	3.2689	3.5051
50	1.298	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778	3.9370	3.2614	3.4060
55	1.2997	1.673	2.0040	2.3960	2.6680	2.9240	3.2560	3.4760
60	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603	3.9146	3.2317	3.4602
65	1.2947	1.6686	1.997	2.3851	2.6536	3.9060	3.2204	3.4466
70	1.2938	1.6689	1.9944	2.3808	2.6479	3.8987	3.2108	3.4350
80	1.2820	1.6640	1.9900	2.3730	2.6380	2.8870	3.1950	3.4160
90	1.2910	1.6620	1.9867	2.3885	2.6316	2.8779	3.1833	3.4019
100	1.2901	1.6602	1.9840	2.3642	2.6259	2.8707	3.1737	3.3905
120	1.2888	1.6577	1.9719	2.3578	2.6174	2.8598	3.1595	3.3735
150	1.2872	1.6551	1.9759	2.3515	2.6090	2.8482	3.1455	3.3566
200	1.2858	1.6525	1.9719	2.3451	2.6006	2.8385	3.1315	3.3398
250	1.2849	1.6510	1.9695	2.3414	2.5966	2.8222	3.1232	3.3299

300	1.2844	1.6499	1.9679	2.3388	2.5923	2.8279	3.1176	3.3233
400	1.2837	1.6487	1.9659	2.3357	2.5882	2.8227	3.1107	3.3150
500	1.2830	1.6470	1.9640	2.3330	2.7850	2.8190	3.1060	3.3100

