Лекція 1.

Тема. Вступ в хімічну експертизу.

Мета. Ознайомлення з предметом, завданнями, об’єктами і методами хімічної експертизи.

Вступ.

Сферою діяльності фахівців в галузі хімічної експертизи є: встановлення виду товару або факту його фальсифікації, в тому числі в ході криміналістичної та митної експертизи; ідентифікація та перевірка якості лікарських препаратів, продуктів харчування, нафтопродуктів, будматеріалів та ін.; оцінка можливості забруднення навколишнього середовища при реалізації технічних проектів і т. п.

Результати, одержані в ході хімічної експертизи різних об'єктів, є потужним джерелом пошукової, діагностичної та доказової інформації для встановлення суті досліджуваної події, сприяють прийняттю обгрунтованих рішень і встановлення об'єктивної істини, особливо при розслідуванні надзвичайних подій і вивченні позаштатних ситуацій. Очевидно, що експерти-хіміки відповідного профілю необхідні правоохоронним органам, митній службі, органам охорони здоров'я, природоохоронним відомствам, різним державним органам управління. Такі експерти повинні володіти комплексними знаннями з аналітичної хімії, фармацевтичної хімії, екології, технічних і юридичних наук.

Завдання цього курсу полягає в надбанні навичок побудови схем дослідження аналізованих об'єктів, що базуються, з одного боку, на знанні основних властивостей цих об'єктів як частини певної групи речовин і матеріалів, а з іншого – на особливості різних методів дослідження і можливості їх спільного використання для отримання відповіді на конкретні питання, поставлені перед експертом.

План лекції.

1. Поняття і види експертизи.

2. Об’єкти і особливості хімічної експертизи.
3. Огляд основних методів хімічної експертизи речовин і матеріалів.

Зміст лекції.

1. Поняття і види експертизи.

Експертиза (від лат. Expertus – досвідчений, знаючий) – дослідження, проведене особою, обізнаною у науці, техніці, мистецтві чи ремеслі, залученою за дорученням зацікавлених осіб, з метою відповіді на питання, які потребують спеціальних знань.

Експертиза проводиться з питань, що виникають у правовідносинах між суб'єктами права, з метою вирішення спірних ситуацій, встановлення фактів, що цікавлять. Експертиза проводиться спеціально залученою для цього особою – експертом, що володіє спеціальними знаннями, якими її ініціатори не володіють.

Експертне дослідження оформляється мотивованим висновком експерта, в якому описується хід дослідження і даються відповіді на поставлені питання. Отриманий висновок є доказом, що свідчить про наявність/відсутність фактичних даних в розв’язанні того чи іншого питання або стає підставою для судового розгляду.

Види експертиз:

I. За правовим статусом: судова і позасудова.

II. За об’ємом досліджень:

1. Основна експертиза – вперше проведена експертиза.

2. Додаткова експертиза – експертиза, яку призначають у випадках виникнення нових питань щодо об'єкта (об'єктів), який досліджувався в основний експертизі. Необхідність в призначенні даної експертизи зазвичай виникає у разі виникнення нових обставин у справі, у разі направлення на експертизу нових порівняльних зразків і т. д.

III. За послідовністю проведення:

1. Первісна експертиза – експертиза, що проводиться відносно певного об'єкта і вирішує коло питань, відповіді на які не було дано раніше в проведених дослідженнях. Причому початковою експертизою може бути як основна, так і додаткова експертизи, так як основним критерієм, що вказує на початковий експертизи є унікальність питань, що вирішуються в рамках даного дослідження по конкретно взятому об'єкту.

2. Повторна експертиза – експертиза, що проведиться за тими ж об'єктами і вирішує ті ж питання, що і первинна експертиза, висновок якої визнано необґрунтованим або сумнівним.

IV. За чисельністю і складом експертів:

1. Одноосібна експертиза.

2. Комісійна експертиза.

3. Комплексна експертиза.

V. За характером використання спеціальних знань:

1. Криміналістичні:

а) традиційні криміналістичні експертизи:

• балістична експертиза;

• трасологічна експертиза;

• техніко-криміналістична експертиза документів;

• дактилоскопічна експертиза;

• портретна експертиза;

• експертиза зброї;

б) нові види криміналістичних експертиз:

• авторська експертиза;

• фоноскопічна експертиза;

• відеотехнічна експертиза;

• вибухотехнічна експертиза;

• експертиза з відновлення знищених маркувальних позначень;

в) криміналістичні експертизи матеріалів, речовин і виробів з них:

• експертиза лакофарбових матеріалів та покриттів;

• експертиза об'єктів волокнистої природи;

• експертиза нафтопродуктів та пально-мастильних матеріалів;

• експертиза скла та виробів з нього;

• експертиза металів і сплавів (металознавча експертиза);

• експертиза полімерних матеріалів і виробів з них;

• експертиза парфумерних та косметичних засобів;

• експертиза наркотичних засобів та психотропних речовин;

2. Медичні та психофізіологічні експертизи.

3. Інші види експертиз:

• військово-лікарська експертиза;

• експертиза проектів;

• метрологічна експертиза;

• експертиза промислової безпеки: (будівель, технічних умов).

В даний час актуальність проведення експертних досліджень є все більш зростаючою. Це пов'язано:

– із загостренням екологічної ситуації, яка прийняла в багатьох районах світу характер кризи, що має тенденцію до розширення і глобалізації;

– інтенсифікацією процесів інтеграції України в світову економічну систему;

– розширенням діяльності людини: виникненням нових виробництв, збільшенням найменувань продукції, що випускається.

2. Об’єкти і особливості хімічної експертизи.

Хімічна експертиза – це комплекс досліджень, метою якого є визначення хімічного складу матеріалів (речовин) і їх взаємодії, а також кількісний аналіз компонентів.

Особливістю хімічної експертизи є поєднання всього різноманіття методів аналізу речовин і матеріалів (мікроскопічних, хроматографічних,

спектроскопічних і т. д.), що застосовуються в хімії, при діагностиці та ідентифікації досліджуваних об'єктів (наприклад, спиртовмісних рідин, нафтопродуктів, лакофарбових матеріалів, паперу, виробів зі скла і т. д.).

Об'єкти хімічної експертизи речовин дуже різноманітні – органічні і неорганічні речовини, біологічні об'єкти. Таким чином, хімічна лабораторія досліджує будь-які об'єкти. Сучасна лабораторія може провести експертизу, в результаті якої буде встановлено склад хімічної речовини, її основні властивості та характеристики, чи може воно застосовуватися в побуті або промисловості, яке його призначення. Складніша хімічна експертиза речовин допоможе з'ясувати, в якому стані речовина була спочатку і як вона набуло свої нинішні властивості, хімічні і фізичні характеристики.

Також в рамках хімічної експертизи речовин вивчаються особливості поведінки речовини в різних умовах – при високих і низьких температурах, вологих або сухих умовах, взаємодії з іншими речовинами. Наприклад, проводяться дослідження здатності речовини до самозаймання, розчинення в агресивних середовищах.

У певних випадках з'ясовують, чи можна віднести досліджувану речовину до наркотичних препаратів, отрут, який вплив справляє вона на організм людини, чи може пошкодити її здоров'я або загрожувати життю.

Складовою частиною хімічної експертизи є криміналістична експертиза і криміналістичне матеріалознавство.

Криміналістичне матеріалознавство як галузь наукового знання базується на вивченні:

– технологічних процесів проектування і виробництва речовин і матеріалів (призначення, асортимент, рецептура, технологія виготовлення);

– процесів руху речовин і матеріалів від виробника до споживача;

– процесів виготовлення виробів з різних речовин і матеріалів;

– процесів зміни властивостей об'єктів під впливом внутрішніх і зовнішніх факторів.

Тобто, криміналістичне матеріалознавство акумулює як дані загальнотехнічних галузей знання (наприклад хімії татехнології лакофарбових матеріалів і покриттів), так і спеціально проведених з метою розробки методик криміналістичного дослідження наукових пошуків.

У становленні і розвитку криміналістичних матеріалознавчих досліджень можна виділити ряд основних відносно самостійних напрямків, кожен з яких характеризується певною специфікою загальнометодичного підходу до постановки і вирішення експертних завдань.

Перший напрямок можна охарактеризувати як пряме запозичення і використання спеціальних знань природничих і технічних галузей знань (фізики, хімії, біології, металургії, нафтопереробки і т. д.).

Другий напрямок пов'язаний зі створенням в криміналістичних експертних установах власної хіміко-аналітичної бази для дослідження певного кола об'єктів, формування на її основі специфічних інформаційних фондів і розробки власних експертних технологій.

Третій напрям безпосередньо пов'язано з токсикологією і характеризується спробою використання переважно хіміко-аналітичних методів, які використовуються в судово-токсикологічних дослідженнях. В даний час існує предметна і методна спеціалізація експертів в установах Міністерства юстиції України (останнє обумовлено, наприклад, виділенням в окрему групу фахівців, які працюють в області застосування методів молекулярної спектроскопії, атомної спектроскопії, рентгенівського аналізу, електронної мікроскопії, хроматографічного аналізу при дослідженні різних об'єктів).

3. Огляд основних методів хімічної експертизи речовин і матеріалів.

Хімічна експертиза використовує вимірювальні методи.

Вимірювальні методи – це методи визначення дійсних значень показників якості за допомогою технічних пристроїв. Вони призначені для визначення фізико-хімічних і мікробіологічних показників якості.

Вимірювальні методи класифікуються за рядом ознак:

1. За хронологічним:

• класичні;

•сучасні.

2. За часом отримання результатів випробувань:

• експрес-методи;

• довгострокові методи.

3. За принципами:

• фізичні;

• хімічні;

• фізико-хімічні;

• біологічні;

• мікробіологічні;

• біохімічні.

Найбільш поширені сучасні методи експертизи.

1. Методи морфологічного аналізу речовин і матеріалів.

Велику частину інформації про світ людина отримує візуально. Давно вже відійшли в минуле органолептичні методи дослідження речовин. Проте нині у зв'язку з бурхливим розвитком технічних можливостей, які ще зовсім нещодавно були не більше, ніж мрією багатьох учених, все більшого значення набувають різні методи візуалізації мікроструктури матеріалів, як на рівні сотих і тисячних частин міліметра (ОМ, РЕМ), так і на нанорівні, тобто на шкалі розмірів всього десятків або сотень атомів (АСМ, ПЕМ). Магнітні і надпровідні матеріали, матеріали для фотоніки, іоніки твердого тіла, біології та медицини, а також наноматеріали формують "ядро" сучасних матеріалів, яке притягує до себе, залучає до своєї орбіти учених, що займаються мікроструктурними дослідженнями і найбільш передовими методами аналізу.

Розвиток техніки і технології промислового виробництва припускає перехід на якісно новий рівень тих областей науки, які використовують

результати цього процесу. В даному випадку йдеться про напрямки науки та техніки, які широко застосовують мікроскопічні дослідження.

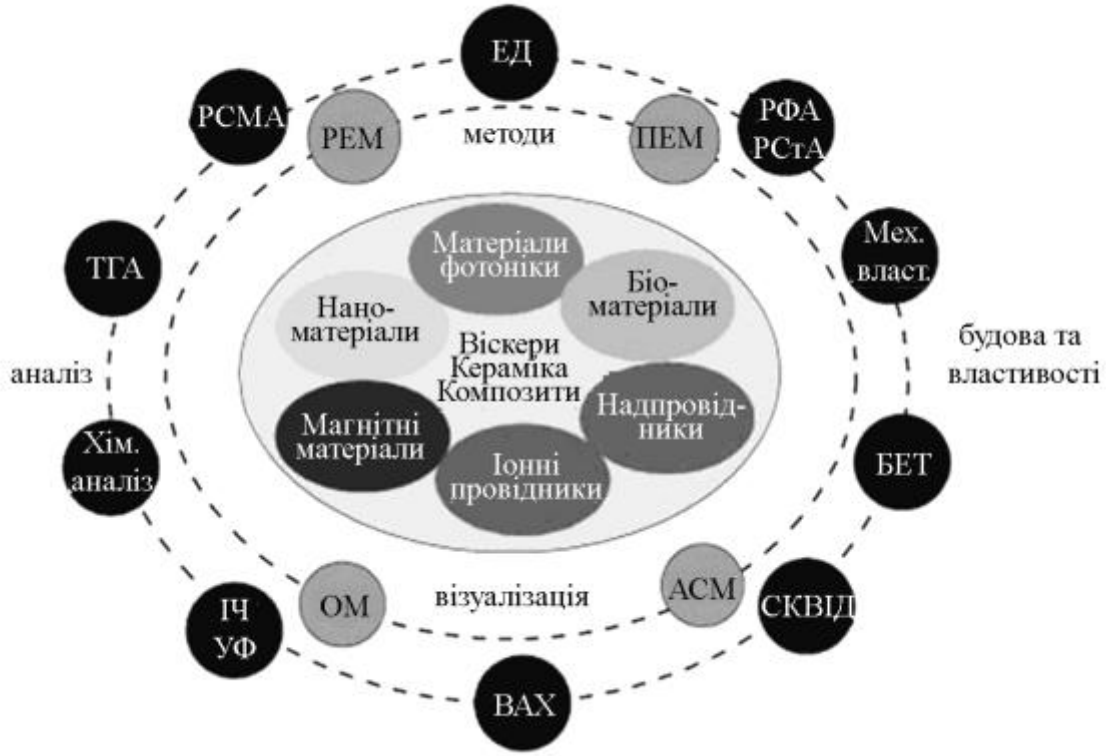

Рис.1. Комплексний підхід до дослідження сучасних матеріалів: ОМ –оптична мікроскопія, РЕМ – растрова електронна мікроскопія, ПЕМ – електронна мікроскопія, що працює на просвіт, АСМ – атомно-силова мікроскопія, РСМА – рентгеноспектральний мікроаналіз, РФА – рентгенофазовий аналіз, РСтА – рентгеноструктурный аналіз, ЕД – дифракція електронів, ІЧ – спектроскопія в інфрачервоній області, УФ – спектроскопія у видимій і ультрафіолетовій областях, ТГА – термічний аналіз, ВАХ – визначення вольт-амперних характеристик, СКВІД –вимірювання магнітних властивостей, БЕТ – визначення площі поверхні.

Оптична мікроскопія. Оптична мікроскопія – один з найбільш поширених методів вивчення структури металів і сплавів, за допомогою якого можна проводити якісний і кількісний фазовий аналіз; визначати один з найбільш важливих параметрів структури, що впливає на механічні властивості, – розмір кристалічних зерен, з яких складаються сплави; виявляти наявність тріщин, пор,

неметалевих включень та інших видів дефектів структури; виявляти зміни структури металу в результаті термічної, хіміко-термічної і термомеханічної обробки, лиття, обробки тиском, зварювання, різання.

Електронна мікроскопія. Швидкі, ефективні і універсальні електронні мікроскопи – растрові або ж скануючі (SEM), просвітлюючі або ж трансмісійні (TEM) – визнані в світі провідними системами для дослідження рельєфу поверхні, складу і структури об'єкта з нанометровим розділенням. В електронному мікроскопі для того, щоб спостерігати збільшене зображення сфокусований електроний пучок спрямовується на об'єкт дослідження. Методи спостереження залежать від місця розташування детекторів і дозволяють отримувати різну інформацію про обєкт: спотереження в пройдених через обєкт променях; аналіз відбитих променів при реєстрації вторинних електронів чи рентгенівського випромінювання. Відповідно до поставленої задачі обирається метод реєстрації та програмне забезпечення з відповідним детектором:

- енергодисперсійної спектроскопії (EDS),
- дифракції зворотно розсіяних електронів (EBSD),
- спектроскопії хвильової дисперсії (WDS).

SEM дозволяє одержувати зображення поверхні зразка шляхом сканування його сфокусованим пучком електронів. Взаємодія електронів з атомами зразка створює сигнали, що несуть інформацію про рельєф поверхні, склад і структуру об'єкта дослідження. Електронна гармата може бути як термоемісійного типу з вольфрамовою ниткою, так і автоемісійним джерелом (наприклад джерело польової емісії Шоттки). В залежності від використання детекторів для реєстрації сигналу виділяють декілька режимів роботи SEM: відбиті електрони, вторинні електрони, катодолюмінесценція і інші.

Растрові мікроскопи використовуються як інструмент для проведення досліджень у фізиці, біології, електроніці, матеріалознавстві, нанотехнологіях, і дозволяють отримати зображення поверхні зразка. Також можуть

використовуватись для контролю якості зразків. При застосування даних SEM досягається роздільна здатність від декількох нанометрів до субнанометрового діапазону (гранична роздільна здатність до 0,6 нм).

Рентгеноскопія. Рентгенівський мікроскоп – пристрій для дослідження дуже малих об'єктів, розміри яких порівнянні з довжиною рентгенівської хвилі. Принцип його дії полягає у використанні електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі від 0,01 до 1 нанометра. Рентгенівські мікроскопи по роздільній здатності знаходяться між електронними та оптичними мікроскопами. Теоретична роздільна здатність рентгенівського мікроскопа досягає 2-20 нанометрів, що на два порядки більше роздільної здатності оптичного мікроскопа (до 20 мікрометрів). Нині існують рентгенівські мікроскопи з роздільною здатністю близько 5 нм. Рентгенівські промені безпосередньо не сприймаються людським оком. По цьому для спостереження і фіксації результатів доводиться застосовувати технічні засоби (фототехніку або електронно-оптичні перетворювачі). Усі сучасні рентгенівські мікроскопи побудовані за схемами та принципами електронних мікроскопів, які доповнюються блоками для проведення рентгеноспектрального мікроаналізу. Рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) з електронним зондом (електронний мікрозондовий аналіз) є методом хімічного аналізу невеликої області твердотілого зразка, в якій сфокусованим пучком електронів збуджується рентгенівське випромінювання. Рентгенівський спектр містить характеристичні лінії елементів, що присутні в зразку, тому якісний аналіз легко проводиться ідентифікацією ліній по довжинах хвиль (чи по енергіях фотонів). Порівняння інтенсивності ліній зразка з інтенсивністю тих же ліній в стандарті (чистий елемент або з'єднання відомого складу) дозволяє кількісно визначити вміст елементів. Точність визначення досягає 1% (відносна доля), а границя визначення досягає десятків ppt (0,00п%, масова доля, 1 ppt = 10^{-4}%).

2. Методи дослідження елементного складу речовин і матеріалів.

Рентгеноспектральний аналіз. Рентгеноспектральний аналіз – сукупність методів визначення елементного складу речовини, заснованих на дослідженні спектрів випромінювання або поглинання рентгенівських променів електронною системою атомів. Рентгеноспектральний аналіз дає змогу з великою точністю визначити довжини хвиль та інтенсивності тонкої структури рентгенівських спектрів випромінювання і поглинання. На основі таких відомостей можна визначити енергію зв'язку електронів у різних стаціонарних станах, стежити за змінами величин енергії зв'язку при зміні взаємодії і характеру взаємодії в конденсованих системах, тобто одержати відомості про енергетичний спектр електронів. Велике практичне значення має рентгеноспектральний хімічний аналіз елементарного складу речовини.

Зазвичай виділяють три галузі використання рентгеноспектрального аналізу:

1) визначення елементного складу (елементний аналіз);

2) вивчення електронної структури (отримання інформації про хімічні зв'язки);

3) вимір дифракції рентгенівського випромінювання для визначення атомної структури (кристалографія).

Особливо широкі можливості має використання рентгеноспектрального аналізу для визначення елементного складу та атомної структури. Розглядаючи засоби і методи спектроскопії рентгенівського випромінювання, можна наступним чином сформулювати переваги використання цієї аналітичної техніки:

1. Елементний аналіз за характерним рентгенівським випромінюванням нескладний завдяки відносній простоті рентгенівських спектрів.

2. Аналіз з рентгенівським випромінюванням є неруйнівним.

3. Аналізована речовина може перебувати в різноманітних агрегатних станах: твердому, рідкому, газоподібному; може бути у вигляді порошку,

пульпи і т.д. У деяких випадках аналізована речовина може бути присутня в зразку в декількох агрегатних станах.

4. Вимоги, що пред'являються до приготування зразка, часто невисокі: можна аналізувати, наприклад, зразки різного розміру, виду і форми можна визначати зміст декількох елементів одночасно і отримувати інформацію в реальному масштабі часу.

5. Висока ефективність системи з твердотілим детектором допускає у багатьох випадках використання компактного радіоактивного джерела.

6. Можна проводити аналіз в широкому діапазоні концентрацій – від 100-відсоткової концентрації до менш ніж 10^{-4} -відсоткової.

Перевагою рентгеноспектрального аналізу є те, що рентгенівські спектри містять порівняно мало ліній і їхня інтерференція відбувається значно рідше, ніж при оптичному спектральному аналізі. Рентгеноспектральний аналіз може бути використаний для кількісного визначення елементів від ^{12}Mg до ^{92}U в матеріалах складного хімічного складу – в металах і сплавах, мінералах, склі, кераміці, цементах, пластмасах, абразивах, пилу і різних продуктах хімічних технологій. Найбільш широко рентгеноспектральний аналіз застосовують у металургії та геології для визначення макро- (1-100%) і мікрокомпонентів (10^{-1} – 10^{-3} %).

Універсальним методом для оцінки елементного складу продуктів на сьогодні є атомна спектроскопія.

- Атомно-абсорбційна спектрометрія (ААС) з електротермічною (ЕТА) і полум'яною (ПА) атомізацією (можливість визначення до 67 стабільних елементів, крім інертних газів, галогенів, H, C, N, O, S);
- Оптико-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою – ІЗП-ОЕС (більше 70 стабільних елементів, крім інертних газів, H, C, N, O, F);
- Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою - ІЗП-МС (більше 70 стабільних елементів, крім інертних газів, H, C, N, O, F, а також аналіз ізотопного складу);

- Полум'яна фотометрія (різновид оптичн ої емісійної спектрометрії з можливістю визначення виключно лужних і лужноземельних елементів)

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз – метод аналізу, який проводиться за селективним поглинанням світла атомами речовини, переведеної в атомарний газоподібний стан. Атомно-абсорбційний аналіз дозволяє визначення мікрокількостей речовин у складних багатокомпонентних системах і об'єктах. Порівняно з іншими інструментальними методами аналізу, поєднує в собі високу селективність, низьку межу виявлення, задовільну відтворюваність результатів тощо. Цей метод використовується в усіх областях науки і промисловості. Найбільш широке використання для аналізу природної води, стічних та промислових вод. Його використовують для дослідження річних, морських вод, атмосферних опадів та інших екологічних досліджень. Цим методом виявляють залишки в біоматеріалах і грунті. Так визначають сліди елементів: кадмію, хрому, танталу, свинцю в крові при вмісті 10-4%, його використовують при кількісному аналізі ліків. Суттєвим недоліком методу атомної абсорбції, порівняно з методом атомно-емісійного спектрального аналізу, є неможливість одночасного виявлення у пробі кількох елементів і необхідність їх послідовного визначення. Методика проведення атомно-абсорбційного аналізу, порівняно з іншими методами атомного спектрального аналізу, значно простіша і дає змогу визначати до 70 елементів з чутливістю ~10^{-4}–10^{-9}% маси не тільки низьких, але й високих концентрацій у пробах. На сьогодні метод вважається одним із найбільш селективних, експресних, продуктивних, точних і водночас відносно дешевих методів.

Емісійний спектральний аналіз. Метод атомно-емісійної спектроскопії ґрунтується на реєстрації спектра емісії атомів, збуджених термічним шляхом. Для зміни енергії електронів зовнішніх рівнів потрібна енергія в декілька еВ, яка відповідає емісії в УФ-, видимій та ІЧ- ділянках. Для атомів того самого елемента набір енергетичних рівнів (станів) однаковий, тому спектр цього

елемента однаковий, специфічний для заданого елемента і відмінний від спектрів інших елементів.

Люмінесцентний спектральний аналіз. Найпоширеніший люмінесцентний аналіз – з використанням люмінесценції, збудженої ультрафіолетовим промінням. Люмінесцентний аналіз дає змогу визначити якісний та кількісний склад речовин. Його застосовують для дослідження понад 3000 органічних сполук, які мають власну люмінесценцію, флуоресціюючих неорганічних сполук: солей уранілу, лантанідів, комплексних галогенідів важких металів. Ряд цих сполук інтенсивно флуоресціюють після реакцій комплексо-утворення, окиснення. В неорганічному синтезі люмінесцентний аналіз використовують в основному для визначення рідкоземельних елементів, а також малих кількостей домішок в напівпровідникових матеріалах. Люмінесцентні методи в 100 разів чутливіші за фотометричні, крім того, сигнал лінійно залежить від концентрації в широкому діапазоні, тому для люмінесцентних методів більший і діапазон визначуваних концентрації. Висока чутливість дозволяє досягнути межі виявлення на рівні пікограмів в 1 мл (10^{-12} г/мл) розчину.

Мас-спектрометричний аналіз. Мас-спектрометрія – фізичний метод вимірювання відношення маси заряджених частинок (іонів) до їх заряду. Її використовують для визначення молекулярної маси сполуки, вивчення її структури, ідентифікації речовин і кількісного аналізу. В даний час мас-спектрометрія є найбільш затребуваним і чутливим методом аналізу сполук різної природи, а самі мас-спектрометри незамінним інструментом сучасної лабораторії, як для рутинних вимірювань, так і для науково-дослідних робіт. Мас-спектрометричні системи стали ідеальним рішенням для:

- лабораторій фармацевтичних підприємств: як для рутинних вимірювань з контролю якості так і для фахівців, що займаються розробкою ліків, дослідженням їх фармокінетікі, метаболізму;

- тестування продуктів харчування, води та напоїв на наявність забруднюючих речовин, залишків ветеринарних препаратів та інших контамінантів;
- судово-медичної експертизи та криміналістиці;
- клінічні дослідження і діагностика;
- аналіз об’єктів навколишнього середовища на наявність забруднюючих речовин.

Нейтронно-активаційний аналіз. Нейтронно-активаційний аналіз – методика визначення концентрацій хімічних елементів у зразку завдяки ядерному процесу з участю нейтронів. НАА дозволяє визначати вміст елементів, оскільки хімічна формула зразка для нього неістотня. Метод ґрунтується на нейтронній активації а, отже, потребує джерела нейтронів. Зразок бомбардують нейтронами, внаслідок чого утворюються елементи з радіоактивними ізотопами, які мають короткий період напіврозпаду. Радіоактивне випромінювання та радіоактивний розпад добре відомі для кожного елемента. Використовуючи цю інформацію, можна вивчати спектри випромінювання радіоактивного зразка та визначати в ньому концентрації елементів. Особливою перевагою цього методу є те, що він не руйнує зразок, а тривалість наведеної радіації зазвичай становить від декількох наносекунд до годин. Метод використовується для аналізу творів мистецтва та історичних артефактів. НАА також може бути використаний для визначення активності радіоактивних зразків та дорогоцінних металів у рудах.

3. Методи дослідження фазового складу і структури речовин і матеріалів.

Термічні методи аналізу. Термічний аналіз є одним із найбільш точних та достатньо швидких методів лабораторного дослідження, який дозволяє простежити хід фізико-хімічних перетворень речовин при зміні їхньої температури. Цей аналіз є ефективним методом вивчення фазових перетворень мінералів в процесі їх нагрівання або охолодження, що є важливим при дослідженні не тільки випалюваних будівельних матеріалів, а й виробів, які твердіють при підвищених температурах, та є методом додаткового аналізу

мінералогічного складу досліджуваної речовини. Сутність методу термічного аналізу полягає у визначенні (за допомогою кривих нагрівання або охолодження матеріалу) температур перетворення та взаємодії речовин, що супроводжується термічними ефектами, тобто поглинанням тепла (ендотермічні процеси) або виділенням тепла (екзотермічні процеси). Ендотермічними ефектами супроводжуються, наприклад, такі процеси: видалення адсорбованої води при сушінні матеріалу і гідратної води кристалогідратів при їх нагріванні; дисоціація з виділенням газу при нагріванні матеріалів, які містять карбонати кальцію та магнію; деякі поліморфні перетворення; плавлення речовин. Екзотермічні ефекти можуть бути викликані, наприклад, процесами, які відбуваються при твердінні в'яжучих речовин, деяких поліморфних перетвореннях, переходах речовини із аморфного стану в кристалічний, при процесах перекристалізації.

Ендотермічні та екзотермічні процеси, що протікають в матеріалі при його нагріванні, реєструються шляхом диференціального автоматичного запису температур. Ці методи дістали назву диференціального термічного аналізу.

Металографічний аналіз. Металографічний аналіз – це дослідження структури металів і сплавів на спеціальних зразках (мікрошліфах) за допомогою металографічних мікроскопів при збільшенні до 2000 разів. Металографічний (мікроструктурний) аналіз застосовують в основному для виявлення вмісту структурних складових та змін внутрішньої будови сплавів під впливом термічної чи хіміко-термічної обробки, а також після зовнішньої механічної дії.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз.

4. Методи дослідження молекулярного і фракційного складу речовин і матеріалів.

Молекулярна спектроскопія. Молекулярна спектроскопія – це група методів, які грунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з молекулами речовини. У молекулярній спектроскопії використовують збудження молекул під дією електромагнітного випромінювання. Збудження

молекул іншими видами енергії, наприклад, в плазмі, не застосовують, так як більшість речовин в цих умовах розкладається.

За походженням аналітичного сигналу виділяють 5 молекулярно-спектроскопічних методів:

1) молекулярна абсорбційна спектроскопія (МАС) – ґрунтується на поглинанні молекулами або складними йонами речовини видимого, УФ- і ІЧ-випромінювання; сигнали проявляються у видимій, УФ- і ІЧ-областях;

2) люмінесцентна спектроскопія – ґрунтується на випусканні випромінювання після збудження молекул світлом (вторинне випромінювання);

3) магнітна резонансна спектроскопія – заснована на отриманні сигналів від молекул, вміщених в магнітне поле;

4) фотоакустична спектроскопія – заснована на вимірюванні теплоти, що виділяється при безвипромінювальних переходах;

5) молекулярна рентгенівська спектроскопія – грунтується на збудженні внутрішніх електронів молекул рентгенівським випромінюванням.

ЯМР-спектроскопія – метод ідентифікації та вивчення речовин, що базується на ядерному магнітному резонансі (ЯМР). Найчастіше застосовується для органічних сполук. На сьогодні ЯМР-спектроскопія дозволяє ідентифікувати сполуку маючи менше 1 мг речовини. Зразок розчиняють в непротонному (часто дейтерованому) розчиннику, ампулу (кювету) вміщують в ЯМР-спектрометр, після нетривалого (для простих сполук порядку 30 сек) накопичення сигналу отримують спектр, де по положенню (частоті поля збудження), інтенсивності та мультиплетності піків окремих ядер характеризують сполуку. ЯМР широко застосовується в структурно-аналітичних дослідженнях, вивченні швидких процесів, визначенні реакційної здатності атомів і молекул, хімічних реакцій тощо. За розповсюдженістю і значимістю ЯМР-спектроскопію можна порівняти, мабуть, із ІЧ-спектроскопією, хоча коло об’єктів, які досліджуються методами ЯМР дещо обмежене, оскільки не всі ядра володіють магнітним моментом, тобто величиною, яка характеризує магнітні властивості.

Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Метод ЕПР є одним із методів, що доволі широко застосовуються, але не так, як ЯМР-метод. Цей метод використовується тільки для дослідження речовин, яким притаманні парамагнітні властивості. До таких речовин відносяться такі, що мають неспарені електрони – вільні радикали, іон-радикали, комплекси перехідних металів, сполуки у збудженому стані тощо, а також зразки, які містять вільні електрони та інші парамагнітні центри. Спектроскопію електронного парамагнітного резонансу застосовують у різних дослідженнях медицини і біології, зокрема в фармації ідентифікують та оцінюють якість і безпеку оригінальних і відтворених лікарських засобів, визначають зміни транспортних властивостей в альбуміновмісній пробі з метою здійснення діагностики і контролю альбуміновмісних препаратів, а також досліджують наноструктури препаратів, виготовлених за допомогою сучасних методик нанотехнології тощо.

Хроматографія. Хроматографія – це велика область фізико-хімічних методів аналізу, яка поєднує в собі як способи концентрування і розділення, так і способи якісного та кількісного визначення різноманітних речовин. Це гібридний аналітичний метод, в якому поєднуються метод розділення і метод визначення.

Хроматографічні методи аналізу сумішей речовин ґрунтуються на хроматографічному розділенні – розділенні речовин за їх характерними фізико-хімічними властивостями (сорбцією, розчинністю, йонним зв’язуванням, полярною взаємодією тощо) в динамічних умовах на нерухомих фазах – з наступним їх якісним і кількісним визначенням. Метою хроматографічного процесу є розділення суміші речовин.

Отже, хроматографічні методи аналізу є процесами фізико-хімічного розділення компонентів, які складають рухому фазу, при її русі вздовж нерухомої, а необхідними умовами хроматографічного розділення є відмінність

фізико-хімічних властивостей компонентів суміші і рух однієї фази вздовж іншої.

Хроматографічні методи посідають особливе місце серед ефективних методів аналітичного аналізу, оскільки дуже широко використовуються завдяки своїй універсальності – дозволяють провести аналіз складних неорганічних та органічних речовин, що перебувають у газуватому, рідкому і навіть твердому агрегатному стані. Новітніми хроматографічними методами можна проаналізувати газоподібні, тверді і рідкі речовини з молекулярною масою від 1 до 10^6. Існує декілька напрямів в хроматографічному методі аналізу, що реалізовуються в різних типах приладів.