Основы аналитической химии и физико- -химических методов анализа. 3 такхс -21

Записать лекцию, выполнить письменно расчёты.

Лекция 1 тема: **Особенности и область применения фхма.**

Особенности физико-химических методов анализа

Выполнение количественных определений весовым и объемным (титриметрическим) методами химического анализа иногда связано с большими трудностями , главными из них являются:

1) необходимость предварительного отделения определяемой части от примесей;

2) сравнительно небольшая чувствительность, ограничивающая применение классических методов для анализа малых количеств определяемых элементов;

3) большие затраты времени (особенно в весовом методе) на проведение полного анализа.

Физико-химические методы отличаются повышенной по сравнению с классическими методами чувствительностью и избирательностью, поэтому для анализа физико-химическими методами, как правило, требуется незначительное количество анализируемого вещества, а содержание определяемого элемента в образце может быть чрезвычайно мало.

При выполнении анализа физико-химическими методами во многих случаях отпадает необходимость отделения определяемых компонентов от других составных частей анализируемого вещества, а также необходимость применения индикаторов. Для проведения анализа физико-химическими методами иногда требуется несколько минут.

Таким образом, физико-химические методы анализа отличаются экснрессностью, избирательностью, высокой чувствительностью.

# Предел обнаружения

Каждый инструментальный метод характеризуется определенным уровнем шумов, связанным со спецификой измерительного процесса. Поэтому всегда существует предел содержаний, ниже которого вещество вообще не может быть надежно обнаружено.

Минимальная концентрация вещества, при которой сигнал аналита статистически значимо отличается от фонового, называется *пределом обнаружения*. Существует множество способов оценки предела обнаружения. Например, пределом обнаружения можно считать концентрацию, при которой сигнал вдвое превышает размах колебаний фона (рис).



 Один из способов оценки предела обнаружения. При непрерывной регистрации сигнала видны как флуктуации фона, так и пик, обусловленный наличием аналита. Пик аналита можно считать надежно детектируемым, если его высота вдвое превосходит размах колебаний фона (в данном случае составляет 12 делений шкалы, считая от среднего уровня фона).

Общепринято считать пределом обнаружения такую концентрацию, при которой сигнал превышает фоновый на величину, равному утроенному стандартному отклонению фонового сигнала.

Пример. В ходе определения чистоты реактива спектрофотометрическим методом получили ряд значений оптической плотности фона (раствора сравнения). Эти величины составили 0,002; 0,000; 0,008; 0,006; 0,003. Стандартный раствор реактива с концентрацией 1 мкг/см3 имеет оптическую плотность 0,051. Чему равен предел обнаружения реактива.

Решение. Вычисляем стандартное отклонение фонового сигнала, что составляет 0,0032 единиц оптической плотности, а среднее значение фонового сигала 0,004 единицы. Предел обнаружения соответствует концентрации аналита, для которой сигнал превышает уровень фона на величину 3 · 0,0032 = 0,0096 единиц оптической плотности. Значение сигнала стандартного раствора за вычетом фона составляет 0,051 – 0,004 = 0,047.

Из пропорции 1 мкг/ см3 --------- 0,047

Х мкг/см3 -------- 0,0096

предел обнаружения равен 1 мкг/мл · (0,0096 / 0,047) = 0,2 мкг/ см3, а соответствующее ему значение аналитического сигнала - составляет

0,0096 + 0,004 = 0,014.

Погрешность определения концентрации на пределе обнаружения, в соответствии с определением этой величины, составляет

0,0032 · 100 / 0,0096 = 33 %.

Для надежных количественных измерений концентрация должна быть как минимум в 10 раз выше (2 мкг/мл) в приведенном примере.

*Международный союз по теоретической и прикладной химии (IUPAC) рекомендует* использовать для расчета предела обнаружения формулу

ПРобнар = 3 (Sпр / Sгр )

причем за величину Sпрпринимать стандартное отклонение фонового сигнала;

Sгр. – стандартное отклонение углового коэффициента (*m*) градуировочного графика, вычисляют по формуле (Sm).



где Sy– стандартное отклонение величин *y,*вычисленное по формуле



m - угловой коэффициент (тангенс угла наклона)

b – свободный член (из уравнения *y=mx +b)*

Контрольное задание № 6

Определить предел обнаружения железа в воде в соответствии с рекомендацией IUPAC.

*Исходные данные*: значения оптической плотности фона (раствора сравнения) составили 0,003; 0,001; 0,007; 0,005; 0,006. Значение Sгррассчитать по данным, полученным при выполнении контрольного задания № 3 «Установление градуировочной характеристики для определения железа, с использованием метода наименьших квадратов».

5 П р и л о ж е н и я

Таблица 5.1 -Критические значения Q – критерия для различной доверительной вероятности Р числа измерений n:

|  |  |
| --- | --- |
| n | P |
| 0.90 | 0.95 | 0.99 |
| 3 | 0.89 | 0.94 | 0.99 |
| 4 | 0.68 | 0.77 | 0.89 |
| 5 | 0.56 | 0.64 | 0.76 |
| 6 | 0.48 | 0.56 | 0.70 |
| 7 | 0.43 | 0.51 | 0.64 |
| 8 | 0.48 | 0.55 | 0.68 |
| 9 | 0.44 | 0.51 | 0.64 |
| 10 | 0.41 | 0.48 | 0.60 |

Таблица 5.2 -Значения критерия Фишера (F – критерия) для уровня значимости α=0,05 (или доверительной вероятности Р=0,95)

f1 – число степеней свободы большей дисперсии, f2 – число степеней свободы меньшей дисперсии

|  |  |
| --- | --- |
| f2 | f1 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | 161 | 200 | 216 | 225 | 230 | 234 | 238 | 239 | 241 | 242 | 246 |
| 2 | 18.51 | 19.00 | 19.16 | 19.25 | 19.30 | 19.33 | 19.35 | 19.37 | 19.38 | 19.40 | 19.43 |
| 3 | 10.13 | 9.55 | 9.28 | 9.12 | 9.01 | 8.94 | 8.89 | 8.85 | 8.81 | 8.79 | 8.70 |
| 4 | 7.71 | 6.94 | 6.59 | 6.39 | 6.26 | 6.16 | 6.09 | 6.04 | 6.00 | 5.96 | 5.86 |
| 5 | 6.61 | 5.79 | 5.41 | 5.19 | 5.05 | 4.95 | 4.88 | 4.82 | 4.77 | 4.74 | 4.62 |
| 6 | 5.99 | 5.14 | 4.76 | 4.53 | 4.39 | 4.28 | 4.21 | 4.15 | 4.10 | 4.06 | 3.94 |
| 7 | 5.59 | 4.74 | 4.35 | 4.12 | 3.97 | 3.87 | 3.79 | 3.73 | 3.68 | 3.64 | 3.51 |
| 8 | 5.32 | 4.46 | 4.07 | 3.84 | 3.69 | 3.58 | 3.50 | 3.44 | 3.39 | 3.35 | 3.22 |
| 9 | 5.12 | 4.26 | 3.86 | 3.66 | 3.48 | 3.37 | 3.29 | 3.23 | 3.18 | 3.14 | 3.01 |
| 10 | 4.96 | 4.10 | 3.71 | 3.48 | 3.33 | 3.22 | 3.14 | 3.07 | 3.02 | 2.98 | 2.85 |
| 11 | 4.84 | 3.98 | 3.59 | 3.36 | 3.20 | 3.09 | 3.01 | 2.95 | 2.90 | 2.85 | 2.72 |
| 12 | 4.75 | 3.89 | 3.49 | 3.26 | 3.11 | 3.00 | 2.91 | 2.85 | 2.80 | 2.75 | 2.62 |
| 13 | 4.67 | 3.81 | 3.41 | 3.18 | 3.03 | 2.92 | 2.83 | 2.77 | 2.71 | 2.67 | 2.53 |
| 14 | 4.60 | 3.74 | 3.34 | 3.11 | 2.96 | 2.85 | 2.76 | 2.70 | 2.65 | 2.60 | 2.46 |
| 15 | 4.54 | 3.68 | 3.29 | 3.06 | 2.90 | 2.79 | 2.71 | 2.64 | 2.59 | 2.54 | 2.40 |
| 16 | 4.49 | 3.63 | 3.24 | 3.01 | 2.85 | 2.74 | 2.66 | 2.59 | 2.54 | 2.49 | 2.35 |
| 17 | 4.45 | 3.59 | 3.20 | 2.96 | 2.81 | 2.70 | 2.61 | 2.55 | 2.49 | 2.45 | 2.31 |
| 18 | 4.41 | 3.55 | 3.16 | 2.93 | 2.77 | 2.66 | 2.58 | 2.51 | 2.46 | 2.41 | 2.27 |
| 19 | 4.38 | 3.52 | 3.13 | 2.90 | 2.74 | 2.63 | 2.54 | 2.48 | 2.42 | 2.38 | 2.23 |
| 20 | 4.35 | 3.49 | 3.10 | 2.87 | 2.71 | 2.60 | 2.51 | 2.45 | 2.39 | 2.35 | 2.20 |

Таблица 5.3 - Критические значения коэффициента Стьюдента (t – критерия) для различной доверительной вероятности Р 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 | 9.840 | 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 | 3.2998 | 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 | 1.3235 | 1.7247 | 2.08600 | 2.5280 | 2.8453 | 3.1534 | 3.5518 | 3.8495 |
| 21 | 1.3230 | 1.7200 | 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 |

Лекция 2

Тема Дистанционный анализ, надеструктивный анализ, локальный анализ.

МЕТОДЫ БЕЗ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВА (НЕДЕСТРУКТИВНЫЕ МЕТОДЫ)

Все применяющиеся в настоящее время недеструктивные методы – это физические методы.

Важную роль играют методы анализа без разложения образца: локальный, экспрессный, дистанционный.

Локальный анализ. Рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд), лазерный микроспектральный анализ, ионный зонд. Геологам, геохимикам, минералогам, петрографам необходимы сведения о составе мельчайших вкраплений в породы, надо разобраться в тонко “ проросших “ друг в друга минералах. Не всегда можно выделить мономинеральную фракцию.

Рентгеноспектральный анализ: поток электронов фокусируют в пучок и бомбардируют им нужную точку образца. При этом возникшее в образце рентгеновское излучение элементов регистрируют приемником. Рентгеновские лучи характеристичны для каждого элемента, а интенсивность потока лучей пропорциональна концентрации элемента.

Лазерный микроспектральный анализ: луч лазера испаряет вещество и в ряде случаев возбуждает спектр исследуемого микроучастка.

Ионный микрозонд: ионами аргона или другого элемента бомбардируют участок анализируемого образца и с помощью масс - спектрометра регистрируют вторичные ионы, выбиваемые из бомбардируемого участка. Этот метод позволяет определять практически все

элементы начала периодической системы, которые нельзя определить с помощью электронного зонда. Метод обеспечивает очень низкий предел обнаружения. Ионный микрозонд позволяет видеть отдельные атомы элементов примесей в кристаллической решетке образца.

Экспрессный анализ руд или концентратов без их разложения для горнорудной индустрии (разложение требует времени) очень важен.

Дистанционный анализ - анализ на расстоянии. Ученые ведут анализ грунта на дне океана радиоактивационным методом. Потоком нейтронов от источника, содержащего калифорний Cf - 252, облучают донные отложения, наведенное вторичное излучение донных отложений регистрируется специальным приемником и результаты передаются на борт корабля. За 3 - 5 мин. можно определить 30 элементов. Был проведен дистанционный анализ образцов на Луне и Венере (автоматическая станция “Луна-10” в 1966 году, гамма-спектр).

Дистанционные анализы необходимы при анализе растворов, обладающих высокой радиоактивностью (получаемые при переработке облученного ядерного горючего); при работе с высокотоксичными химическими соединениями; при поисках, разведке и оценке глубинных месторождений полезных ископаемых в ряде случаев целесообразно проводить анализ на значительном расстоянии между аналитиком и объектом анализа. В этом случае желательно определение нужных компонентов прямо в скважине без извлечения керна и последующего анализа его в лаборатории; определение компонентов морских вод на больших глубинах.

**НЕРАЗРУШАЮЩИЙ АНАЛИЗ** (недеструктивный анализ), качеств. и количеств. анализ в-ва, в ходе к-рого геом. размеры, масса, хим. состав, структура и св-ва исследуемого объекта не изменяются или изменяются настолько незначительно, что это не влияет на возможность его дальнейшего использования. Понятие неразрушающего анализа достаточно условно, зависит от особенностей исследуемого объекта и определяемых компонентов. В ряде случаев удается полностью сохранить образец без к.-л. изменений, фиксируемых совр. методами исследования. Однако чаще всего неразрушающий анализ связан с незначит. изменениями объекта исследования. Неразрушающий анализ проводят с отбором и без отбора [пробы](https://xumuk.ru/bse/2226.html). Если анализируют изделие больших размеров, то отбор [пробы](https://xumuk.ru/bse/2226.html) обычно не влияет на эксплуатац. качества изделия. Анализ изделия микроскопич. размеров с отбором даже малой [пробы](https://xumuk.ru/bse/2226.html) чаще всего не следует считать неразрушающим.

Для неразрушающего анализа применяют методы рентгенофлуоресцентного, активационного, рентгенорадиометрич. анализа и др. Когда спец. подготовки образца к анализу не требуется, неразрушающий анализ можно проводить методами [локального анализа](https://xumuk.ru/encyklopedia/2363.html) ([ионный микроанализ](https://xumuk.ru/encyklopedia/1740.html), [электронно-зондовые методы](https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5316.html), методы фотоэлектронной и [рентгеноэлектронной спектроскопии](https://xumuk.ru/encyklopedia/2/3885.html), [масс-спектрометрия](https://xumuk.ru/encyklopedia/2448.html) вторичных [ионов](https://xumuk.ru/encyklopedia/1752.html) и др.).

Классич. пример неразрушающего анализа-"бесстружковый метод", при к-ром на пов-сть [металла](https://xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) наносят каплю к-ты, отбирают образовавшийся р-р исследуемого материала и анализируют. Т.к. при этом расход [металла](https://xumuk.ru/encyklopedia/2548.html) незначителен, после анализа исследуемый материал можно использовать по назначению. Определение осн. компонентов [сплавов](https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4178.html) методами эмиссионного спектр. анализа также можно отнести к неразрушающему анализу, поскольку для анализа требуется всего неск. миллиграммов в-ва. Если этим методом нужно определить микропримеси, то предварительно проводят [концентрирование](https://xumuk.ru/encyklopedia/2116.html) и используют навеску [пробы](https://xumuk.ru/bse/2226.html) в неск. граммов; в этом случае анализ разрушающий. [Активационный анализ](https://xumuk.ru/encyklopedia/99.html) считается неразрушающим, если образец не содержит значит. кол-в сильноактивирующихся компонентов с большим периодом полураспада. В противном случае анализируемый объект становится радиоактивным и не пригодным для дальнейшего использования.

Примерами неразрушающего анализа на произ-ве могут служить автоматизир. системы аналит. контроля (АСАК) на базе многоканальных рентгеновских спектрометров в [металлургии](https://xumuk.ru/encyklopedia/2547.html), нек-рые виды анализа объектов микроэлектроники. Ю. А. Карпов.