Лекция 1. Аналитическая химия, как наука. Виды и методы анализа

План:
1. Аналитическая химия как наука, ее значение.
2. Аналитический процесс и его стадии.
3. Виды и методы химического анализа и их классификация.
4. Характеристики методов анализа.

1. Аналитическая химия как наука

Аналитическая химия (в виде химического анализа) зародилась в глубокой древности. Еще в Египте, Вавилоне, Древней Греции алхимики проводили испытания руд на содержание различных элементов, искали золото и проверяли его чистоту, определяли другие драгоценные металлы. Как наука аналитическая химия оформилась только в XVIII веке (Р.Бойль, Т.Бергман) и до середины XIX века была основной частью химии.

Что же сейчас представляет собой аналитическая химия? Дадим два дополняющих друг друга определения.

Определение 1. *Аналитическая химия* - наука об определении химического состава вещества и отчасти их химической структуры.

Определение 2 (IUPAC). *Аналитическая химия* - это наука, которая развивает общую теорию, методы и средства определения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов.

Главное ***содержание и задачи*** аналитической химии – заключаются в создании новых и совершенствовании методов и средств (приборы, реактивы, стандартные образцы, компьютерные программы) химического анализа. А именно, *повысить точность определения, увеличить чувствительность метода, повысить селективность определения, сократить время анализа и автоматизировать анализ*.

Аналитическая химия позволяет ответить на очень важные вопросы, которые интересуют не только химика, но и, как правило, любого человека:

1) Из чего состоит вещество?

2) Какие компоненты ив каких количествах входят в исследуемое вещество, соединение, материал. Что? и Сколько? - два основополагающих вопроса аналитической химии.

3) В какой форме находится нужный компонент в определенном веществе.

Значение аналитической химии

Трудно переоценить необходимость и важность знаний аналитической химии. Ее приемы и методы используются для анализа всех объектов окружающего нас мира.

Объекты *аналитической химии*:

- промышленная продукция (органическая и неорганическая), включая технику, пищевую продукцию, питьевую воду, лекарственные препараты, а также чистые и особо чистые вещества;

- продукция сельского хозяйства;
- сырье для различных производств;
- природные объекты (вода, воздух, почва, минералы);
- сточные воды и отходы промышленного производства.

Жизнь современного общества невозможно представить без проведения аналитического контроля а) состояния всех перечисленных объектов (производственный, экологический контроль, контроль качества продукции), а также для б) решения возникающих экологических проблем и проведения природоохранных мероприятий, внедрения малоотходных технологий и в) повышения качества и безопасности продукции.

На промышленных предприятиях полную и достоверную информацию о качестве продукции предоставляет служба аналитического контроля или *аналитическая служба* – форма организации аналитического контроля на предприятии.

Аналитический контроль – это аналитические работы, выполняемые с целью оценки соответствия состава, свойств и структуры объектов (веществ, материалов) установленным требованиям (Рис. 1.1.).

Рис. 1.1. Задачи, решаемые аналитической службой

Рис. 1.2. Структурная схема производственного процесса
Источник: Шаевич А.Б. Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981. С. 15

На современном этапе развития промышленного производства происходит перенос аналитического контроля с конечной продукции на стадию технологического процесса (Рис. 1.2), поскольку, только контролируя весь процесс на разных его тапах можно управлять качеством выпускаемой продукции.

Выделяют следующие основные способы организации производственного анализа (рис.1.3.): «в лаборатории» (off-line), «на месте» (at-line), «на линии» (on-line) и «в потоке» (in-line).

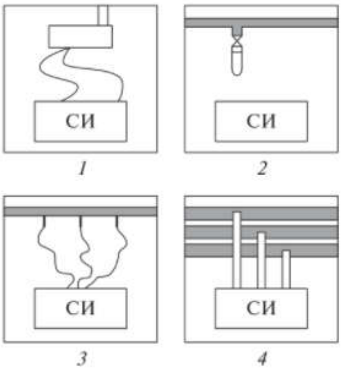


Рис. 1.3. Основные способы осуществления производственного анализа (СИ – средство измерения):
1 — «в лаборатории» (*off-line*); *2* — «на месте» (*at-line*); *3* — «в потоке» (*in-line*); *4* — «на линии» (*on-line*)
Источник: Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. / Пер. с англ.; Под ред. Р. Кельнера, М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. М.: Мир; АСТ, 2004. Т. 2. С. 651

Аналитическая химия ***основывается*** на принципах и закономерностях всех областей химии: физической химии, органической химии, химии высокомолекулярных соединений, биохимии. Чрезвычайно важны физика и техника, поскольку технические приемы, приборы, способы регистрации аналитического сигнала – это все относится к технике. Но при этом аналитическая химия непосредственно связана и с биологией, и с геохимией, и с медициной, и со многими другими важнейшими областями современной науки. Специалисты-аналитики очень востребованы на рынке труда, поскольку аналитическая химия тесно связана с прикладными физико-химическими науками.

2. Химический анализ – аналитический процесс

Определение 3. *Химический анализ* или *аналитический процесс* - представляет собой <u>совокупность действий, направленных на получение информации о химическом составе анализируемых объектов</u> для важнейших областей деятельности:

•контроля производства и качества продукции в самых различных областях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой, нефтеперерабатывающей, металлургической;

•контроля загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов;

•медицинской диагностики и биотехнологии;

•борьбы с терроризмом и преступностью.

Например, кровь – медицинский объект, сплав – объект металлургической промышленности, неизвестный порошок, найденный на месте преступления – объект криминалистики. Таким образом, у каждой области деятельности существуют объекты, о составе которых нужно получить информацию.

Химический анализ объединяет аналитическую химию (теоретические основы) и аналитическую службу (конкретный анализ определенных объектов с использованием арсенала методов, рекомендованных аналитической химией).

Схема аналитического процесса и его основные стадии (рис. 2.1):

Рис. 2.1. Стадии аналитического процесса

Источник: Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор / Под ред. Ю.А. Клячко. М.: Химия, 1981. С. 22

Основные стадии аналитического процесса:
- отбор пробы;
- подготовка пробы;
- измерение аналитического сигнала;
- обработка результатов измерений.

Аналитический процесс становится возможным, когда разработаны его принцип, метод и методика.

Принцип анализа – явление, свойство или закономерность, положенные в основу метода.

Метод анализа – универсальный и теоретически обоснованный способ получения информации о химическом составе вещества на основании принципа анализа. (Т.е. метод анализа – это стратегия получения информации об объекте на основе данного принципа с использованием необходимых средств измерения, определяет ход анализа в общих чертах).

Методика анализа – подробное описание всех правили операций определения состава конкретного объекта с использованием выбранных методов (тактические шаги). Методика – это документированный алгоритм, реализация которого обеспечит получение результата с установленной точностью анализа, правильностью и воспроизводимостью. В методике приводится порядок выполнения операций, начиная от точки отбора пробы, пробоподготовку, проведение измерения, обработку результатов и стадию утилизации пробы.

Рассмотрим каждую стадию аналитического процесса подробнее.

1. Отбор пробы

Пробоотбор – первая стадия аналитического процесса.

Погрешность при пробоотборе и пробоподготовке часто обусловливает общую погрешность определения компонента и делает бессмысленным использование высокоточных методов.

Пробоотбор – процедура отбора части вещества или материала с целью формирования пробы.

Проба – небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны по среднему составу и свойствам анализируемого объекта.

В зависимости от способа отбора пробы различают следующие виды проб:

- *точечная* – количество вещества/материала, которое отбирается от объекта за одну операцию пробоотбора;
- *генеральная* (объединенная) проба – проба, получаемая объединением точечных проб, отобранных от одного матриала (партии). Она может быть очень большой: 1-50 кг или еще больше, до 5 т;
- *лабораторная* проба – сокращенная генеральная проба, с массой от 25 г до 1 кг;
- *аналитическая проба* (проба для анализа, аликвота) – сокращенная лабораторная проба, которую полностью или единовременно используют для проведения анализа. Аналитическая проба составляет часть лабораторной пробы. Вторую часть лаб.пробы используют для предварительного исследования образца, а третью часть хранят для проведения *арбитражных* анализов при возникновении спорных ситуаций.

Проба должна удовлетворять ряду ***требований***:

1) быть ***представительной*** к объекту анализа, т.е. должна отражать среднее содержание определяемого компонента в исследуемом объекте. Она должна быть однородной по хим.составу, если нет, то ее надо сделать однородной путем измельчения, растирания, перемешивания.
2) быть ***устойчивой*** – не менять своих свойств (химических) при транспортировке и хранении. Для этого пробу консервируют специальными реагентами.
3) Не содержать загрязнений из устройства пробоотбора, контейнера для хранения или перевозки, либо из консервирующего агента. Это важно при определении следовых количеств какого-либо вещества.
4) Представлена в количестве достаточном для анализа. Чем выше погрешность пробоотбора и выше точность анализа, тем больше должна быть проба.

Также, при пробоотборе следует *учитывать специфические свойства* определяемого компонента (агрегатное состояние, летучесть, чувствительностьк свету, термическая нестабильность, реакционная способность и др.) для обеспечения оптимального способа пробоотбора.

Приемы (способы) пробоотбора:

Для <u>*гомогенных*</u> систем:

- <u>*Газы*</u> – отбирают вакуумными мерными колбами, бюретками с запорной жидкостью, специальными ловушками (конденсация при низких Т или адсорбция на сорбентах). Для отбора воздуха в полевых условиях используют адсорбирующие патрончики, из которых затем смывают поглощенные адсорбентом вещества соответствующими растворителями.
- <u>*Жидкости*</u> – отбирают пипетками, бюретками, мерными колбами.

Для <u>*гетерогенных*</u> (неоднородных) систем:

- *Газовые* (взвешенные частицы, аэрозоли) – стеклянные и тефлоновые фильтры;
- *Жидкие системы*:

а) гомогенизация (перемешивание) и отбор пипетками, бюретками;

б) разделение фаз и последующий отбор при помощи пипеток и бюреток;

- *Твердых систем* – гомогенизация путем дробления, просеивания, смешивания в мельницах или ступках, растворения и последующего отбора. Пробу усредняют после получения гомогенной фазы.

Порядок проботобора: периодически (через установленные интервалы времени) и непрерывно (постоянный отвод потока пробы для анализа).

2. Подготовка пробы

Очень редко анализ возможен без подготовки пробы (в методах неразрушающего анализа). Как правило, для проведения анализа необходимо превращение пробы в форму, допускающую проведение измерений.

Пробоподготовка – это совокупность процедур, проводимых с целью подготовки пробы к анализу.

Пробоподготовка включает 2 стадии: предварительную и окончательную.

1) *Предварительная* стадия – направлена на получение однородной пробы определенной массы.
   Она включает:
   - высушивание: при 150 °С (1-2 ч) на воздухе или в сушильном шкафу; при мушке сложных объектов (растения, пищевые продукты и др.) используют вакуумную сушку, микроволновое излучение, что сокращает время сушки до нескольких минут;
   - измельчение и смешивание, чтобы сделать пробу гомогенной и представительной;
2) Окончательная стадия – перевод пробы в удобную для проведения измерений форму, т.е. физическое состояние, необходимое для выбранной методики анализа.

В большинстве методов требуют перевода пробы в *растворенное состояние* (электрохимические и химические методы применимы в основном к растворам). Пробу растворяют, вскрывают (разлагают), разбавляют, минерализуют и т.д.

Растворение относится к «***мокрым»*** способам пробоподготовки. В качестве растворителей используют – воду, кислоты и смеси кислот, щелочи, органические растворители).

Если «мокрый» способ невозможен, то используют ***«сухой»*** способ. Например, для элементного анализа органических веществ пробу сжигают в токе кислорода.

К «сухим» способам относятся: термическое разложение и сплавление и спекание с различными веществами.

Для испытания веществ в твердом состоянии имеет значение кристалличность вещества, однородность и качество поверхности пробы.

Поскольку большинство методов аналитической химии характеризуются *низкой селективностью* (избирательностью) к компоненту, то для устранения мешающего влияния сопутствующих компонентов требуется их предварительное *разделение*. Также, используют *маскирование*, т.е. добавление специальных реагентов для снижения влияния посторонних компонентов.

На *окончательной стадии* пробоподготовки доводят содержание определяемого компонента до оптимального согласно методике – т.е. пробу *разбавляют* или *концентрируют*.

Важнейшими *способами концентрирования*, а также *разделения веществ*, являются: выпаривание, экстракция, сорбция, ионный обмен, хроматографирование, электролиз (самостоятельный вопрос).

2.3. Измерение аналитического сигнала

На этой стадии проводят *физические* (массы, объема, температуры, электропроводности) или *химические* (концентрация вещества, кислотное число, щелочность) измерения, по которым устанавливают наличие или отсутствие компонента в пробе, и определяют его содержание.

Субъектом и результатом измерения является *аналитический сигнал (Y) и его величина*.

Аналитический сигнал (АС) – это сигнал, функционально связанный с химическим составом анализируемого вещества и измеряемый в ходе выполнения методики анализа (цвет, осадок, газ, изменение плотности, T, V, проводимости…).

Аналитический сигнал=f(c) *(1)*

Аналитическим сигналом может быть pH в титриметрии, сила тока в электрохимии, светопоглощение в спектрометрии и т.д.

Наличие аналитического сигнала (отклика) свидетельствует о качественном составе вещества, а интенсивность сигнала (J) дает информацию о количестве того или иного компонента в анализируемой пробе.

Сам аналитический сигнал не представляет интереса для анализа. Важна информация, которая заключена в этом сигнале (значение определяемой величины X, например, концентрация определяемого вещества). Извлекают эту информацию на стадии обработки аналитического сигнала.

2.4. Обработка аналитического сигнала

Эта стадия включает:

1) Получение значения определяемой величины (X-результат анализа);
2) Статистическая оценка результатов анализа (X±ε).

1. Для ***получения значения определяемой величины*** (<u>концентрации компонента в пробе</u>) нужно установить функциональное соответствие между измеряемым сигналом и определяемой величиной, которое определяется на основе известных физических и химических законов взаимодействия веществ.

Например, основным законом титриметрического (объемного) анализа веществ является закон эквивалентов («Вещества вступают во взаимодействия в количествах, пропорциональных их эквивалентам»). Аналитический сигнал титриметрического метода (титриметрии) – объем титранта Vтэ в точке эквивалентности, т.е. когда между анализируемым веществом и титрантом прошла реакция в эквивалентном количестве.

Функциональная связь между титрантом и определяемым компонентом определяется формулой закона эквивалентов:

$$C_н(X)*V(X)= C_н(T)*V(T),$$

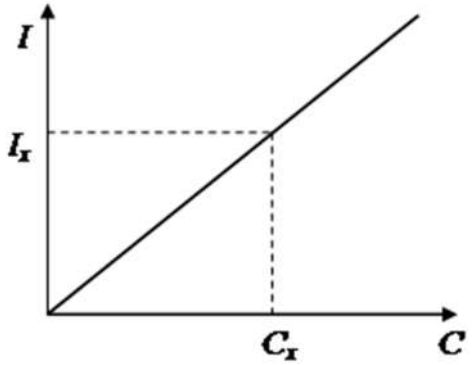
где $C_н(X)$, $C_н(T)$ – нормальные (эквивалентные) концентрации вещества X и титранта T, моль-экв/л; V(X) – объем пробы в-ва взятой для анализа, мл; V(T) – объем титранта в точке эквивалентности, мл.

В инструментальных методах анализа (ИМА) связь между аналитическим сигналом и определяемой величиной (X, концентрация или логарифм концентрации компонента) имеет линейный характер и может быть представлена уравнением:

$$Y=k*X,$$

где k – коэффициент, имеющий физический смысл в зависимости от измеряемого свойства.

Например, $pH=- lgC_{H+}$ - метод потенциометрии;
$A=\varepsilon*l*C$ – закон светопоглощения в спектрофотометрии, и т.д.



Для установления функционального соотношения между АС и определяемой концентрацией вещества проводят градуирование - строят градуировочные (калибровочные) графики – зависимость свойства от концентрации вещества по стандартным образцам и затем по ним проводят количественное определение.

Проведение единственного измерения и получение одного значения определяемой величины при аналитических определениях не представляет ценности и не может рассматриваться в качестве результата анализа. В соответствии с требованиями закона «*Об обеспечении единства измерений*» от 26.06.2008 № 102-ФЗ (ред. 21.07.2014) для получения надежных и сопоставимых данных результаты измерений должны быть выражены в *узаконенных единицах* с указанием *погрешности* выполненных измерений.

Для того, чтобы определить погрешность измерений, необходимо провести серию измерений для возможности ее оценки методами математической статистики.

2. *Статистическая оценка результатов анализа*

Погрешностью измерений (ΔX) называют отклонение результата измерений от действительного (истинного) значения измеряемой величины.

По характеру причин, вызывающих погрешности, их разделяют на *систематические, случайные и грубые* (промахи).

Систематические погрешности вызваны постоянно действующей причиной, они постоянны во всех измерениях или меняются по постоянно действующему закону. Значение систематической погрешности характеризует правильность измерений. *Правильность* – это степень близости результата измерений к

истинному или условно истинному (действительному) значению измеряемой величины.

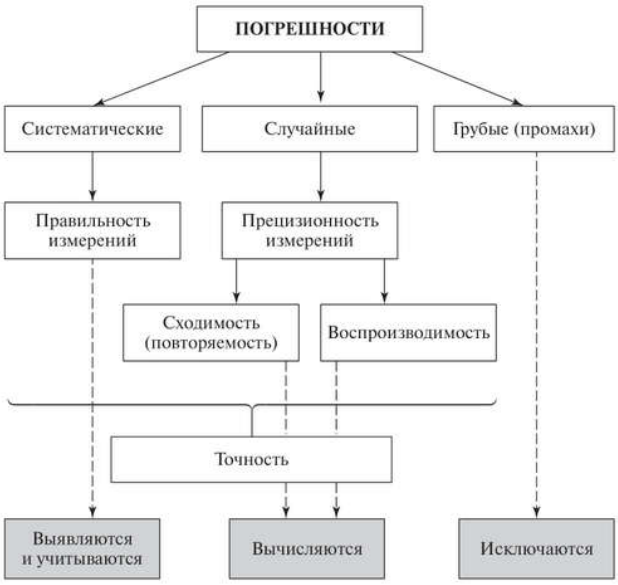


Рис. 2.2. Погрешности и их метрологические характеристики

Наиболее распространенными практическими приемами обнаружения систематической погрешности (проверки правильности результатов аналитических определений) являются:

1) повторение анализов тем же методом в той же лаборатории;
2) повторение анализов тем же методом в других лабораториях;
3) выполнение анализов другим методом;
4) сравнение результатов анализа с данными, полученными в арбитражной (авторитетной) лаборатории, применяющей более прецизионные методики, имеющей более квалифицированный персонал, а также оборудование и реактивы лучшего качества;
5) определение суммы содержаний всех компонентов анализируемого объекта (т.е. проведение полного анализа). Получение суммы больше или меньше 100% будет свидетельствовать о неправильности некоторых данных;
6) использование материального баланса технологического процесса (содержание определяемого компонента в исходном сырье должно быть равным его содержанию в готовом продукте и в отходах);
7) использование балансовой пробы. Исходную пробу делят на несколько частей, каждую часть анализируют отдельно. Содержание определяемого компонента в исходной пробе должно быть равно его суммарному содержанию в анализируемых частях;
8) введение добавок;
9) анализ разных навесок одной и той же пробы;
10) анализ с использованием искусственных смесей и растворов с известным содержанием компонентов;
11) применение *стандартных образцов*[1].

Систематические погрешности должны быть выявлены и определены, а также оговорен способ их устранения при разработке метода измерений.

Грубая погрешность измерения – погрешность измерения, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях. *Промах* – это вид погрешности, зависящий от наблюдателя и связанный с неправильным отсчетом показаний прибора, записью результатов, некомпетентностью и т.д.

Грубые промахи должны быть удалены из опытных данных. Для обнаружения промахов в ряду параллельных определений при небольшом числе измерений наиболее часто используют Q-критерий или метод «трех сигм» (см. метрологическую обработку данных).

Случайная погрешность измерений – составляющая погрешности измерений, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях одной и той же величины. Характеристикой случайной погрешности является прецизионность, которая не связана с истинным или условно истинным значением величины. *Прецизионность* – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных условиях. Мерой прецизионности является стандартное (среднеквадратичное) отклонение результатов измерений.

Нормативные документы и стандарты методов контроля регламентируют экстремальные показатели прецизионности – повторяемость (сходимость) и воспроизводимость результатов.

Сходимость (*повторяемость*) — характеристика, определяемая близостью результатов анализа одной и той же пробы, выполненного по одной и той же методике анализа, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же экземпляра оборудования в течение короткого промежутка времени.

Воспроизводимость — характеристика, определяемая близостью результатов одной и той же пробы, результата анализа, выполненного по одной и той же методике анализа, но в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различных экземпляров оборудования в течение достаточно длительного промежутка времени.

Оценка случайной погрешности проводится с помощью статистической обработки результатов измерений.

Достоверность измерений говорит о том, что погрешность не выходит за пределы отклонений, заданных в соответствии с поставленной целью измерений.

Точность является величиной обратной погрешности. Она характеризует степень приближения погрешности измерения к нулю. Термин «точность», когда он относится к серии результатов измерений (испытаний), включает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности.

Взаимосвязь приведенных выше метрологических терминов отражена на рис. 2.2.

В соответствии с требованиями стандартов ***результат анализа***, включающий n измерений, должен быть представлен в ***следующем виде***:

- Символ параметра;
- Математическое ожидание параметра (среднее значение определяемой величины – $X_{ср}$);
- ± величина доверительного интервала в абсолютном (ε) или относительном виде (ΔX%), характеризующая случайную погрешность;
- Размерность параметра.

Для стандартизованного представления результата измерений необходимы следующие исходные данные:

- n – число измерений;
- P – доверительная вероятность (вероятность включения в доверительный интервал результата наблюдения);
- X_i – результат измерения;
- $t_{n,P}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от n и P.

Алгоритм расчета результата измерения см. в учебнике «Аналитическая химия», Мовчан Н.И. и др., 2022, с. 37-38.

3. Виды и методы анализа веществ, классификация

В настоящее время имеется большое количество различных методов анализа веществ. Однако, лучшего из них не существует, т.к. каждый раз нам приходится анализировать разнообразные пробы, с разной целью, в различных условиях и лабораториях. И задача исследователя понять, найти и выбрать тот метод анализа, который способен решить актуальную задачу имеющимися методами. Поэтому очень важно владеть знаниями о возможностях каждого метода анализа веществ.

Итак, какие существуют методы анализа веществ?

1. Прежде всего – это цель анализа. ***По цели*** анализа выделяют два принципиальных вида анализа: качественный и количественный.

• Качественный анализ отвечает на вопрос Что? – это вид анализа, который устанавливает присутствие или отсутствие отдельных компонентов в анализируемом объекте. Есть ли данный компонент в пробе или нет.

• Количественный - отвечает на вопрос Сколько? и определяет содержание компонента в анализируемом объекте. Качественный анализ предшествует количественному.

2. По природе определяемых частиц:

•Изотопный. Определение и обнаружение изотопов одного и того же элемента (^{137}Sr, ^{90}Sr; ^{235}U)

•Элементный (атомно-ионный). Определение и обнаружение отдельных атомов (Cr, Fe, Sr, U, Hg) или ионов (Cr^{+3}, Cr^{+6}, Fe^{+2};

•Вещественный. Определение и обнаружение простых или сложных веществ в составе смеси;

•Функциональный (структурно-групповой). Основан на определении в молекулах реакционноспособных групп атомов (отдельных атомов) – функциональных групп;

•Молекулярный. Определение и обнаружение молекул в образце;

•Фазовый. Определение химического

Рис. 2.4. Схема классификации аналитических методов по целям и решаемым задачам

3. Классификация ***по количеству анализируемого вещества***:

Таблица 2.2

Классификация методов по количеству анализируемого вещества

Наименование метода	Масса анализируемого вещества, г	Объем анализируемого вещества, см^3
Макрометод	0,1–1,0	1–10
Полумикрометод	0,01–0,10	0,1–1,0
Микрометод	0,001–0,010	0,01–0,10
Ультрамикрометод	<0,001	<0,01

•Макроанализ - >0.1 г, 10-100 мл.
Для аналитической химии это "много".
•Полумикро - 0.01 - 0.1 г, 0.1 - 10 мл.
•Микро - 0.001-0.01 г, 0.01-0.1 мл
•Субмикро - 0.0001-0.001 г, 0.001-0.01мл
•Ультрамикро - <0.0001 г, <0.001 мл

Сейчас все больше химический анализ уходит в область субмикро- и ультрамикроанализа, где приходится анализировать очень малые массы и очень малые объемы анализируемого объекта.

Диапазон концентраций (содержания) вещества в анализируемой пробе и количество определяемого компонента подразделяют анализ на:

а) анализ основного компонента – если массовая доля анализируемого вещества составляет более 10%;

б) определение примесей – если массовая доля анализируемого вещества составляет от 0,01 до 10%

в) анализ следовых количеств (определение следов вещества) – если массовая доля анализируемого вещества находится в интервале 10^{-6} – 10^{-2}%.

В зависимости от содержания примесей в составе химические вещества могут иметь разные квалификационные уровни. Промышленностью выпускаются химические препараты соответствующих марок: «ч», «хч», «осч» и др., степень очистки которых дана в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Классификация химических веществ по содержанию примесей

Условное обозначение вещества	Содержание примесей, %	Квалификация вещества (марка)
А 1	10^{-1}	Обычное вещество: техническая чистоты — «тех. ч.» или чистое – «ч»
А 2	10^{-2}	
В 3	10^{-3}	Химически чистое вещество – «хч» или чистое для анализа – «чда»
В 4	10^{-4}	
В 5	10^{-5}	
В 6	10^{-6}	
С 7	10^{-7}	Вещество особой чистоты – «осч»
С 8	10^{-8}	
С 10	10^{-10}	

В химическом анализе используют реактивы с квалификацией не ниже «чда».

4. По сущности протекающих при анализе явлений: физические, химические и биологические методы. Последние основаны на регистрации эффектов, вызванных взаимодействием химических веществ с живыми организмами.

5. По *происхождению и способу регистрации* аналитического сигнала

Эта классификация является наиболее полной, т.к. все методы анализа основаны на изучении зависимости какого-либо свойства вещества от его состава.

Рис. 2.5. Классификация методов по происхождению и способу регистрации аналитического сигнала

Аналитический сигнал – это сигнал функционально связанный с составом вещества. Интенсивность АС пропорциональна концентрации вещества.

Аналитический сигнал может возникать в системе в результате:

А) протекания химической реакции, при этом АС фиксируется органами чувств (визуально) исследователя. На этом способе регистрации основаны *ХМА – химические методы анализа*. Фактором интенсивности АС является либо масса осадка, либо объем газа или объем реагента известной концентрации, прореагировавший с определяемым веществом.

Б) протекания химической реакции, сопровождающейся изменением какого-либо *физического свойства* системы, измеряемого с помощью приборов. Методы анализа, основанные на измерении физ.св-ва системы при проведении хим. р-ции называют *физико-химическими* (ФХМА). Фактором интенсивности АС является физическая величина (сила тока, разность потенциалов, электропроводность, оптическая плотность р-ра…).

В) использовании физического явления, не связанного с протеканием хим. р-ции. Такие методы анализа называются *физическими* (ФМА). АС – физ.св-во.

Совокупность ФХМА и ФМА называют *инструментальными методами анализа* (ИМА).

Следует отметить, что не один из методов ХМА, ФХМА или ФМА, не является универсальным, каждый имеет свои достоинства и недостатки.

Достоинства ХМА: простота выполнения анализа, отсутствие сложного аппаратурного оформления и достаточно высокая точность (0,1-0,01 %). Недостатки ХМА: большая длительность анализа (низкая экспрессность) и высокий предел обнаружения (10^{-1}-10^{-2} %).

Инструментальные методы обладают рядом *преимуществ*: высокая экспрессность, хорошая чувствительность, объективность результатов, одновременное получение качественной и количественной информации, возможность автоматизации анализа и использования информационных технологий для обработки данных, возможность проведения неразрушающего и дистанционного анализов.

Недостатки ИМА: необходимость использования стандартных образцов и эталонов для градуировки аналитического сигнала;

Наличие трудоемкой стадии предварительной подготовки пробы, предварительное разделение и концентрирование пробы.

Другие виды классификации методов по существу решаемой задачи:

• Валовый и локальный. Анализируемым объектом может быть как месторождение полезных ископаемых, так и небольшой образец.

• Деструктивный - недеструктивный. Деструктивный анализ подразумевает физическое или химическое изменение исследуемого образца. Недеструктивный анализ проводится либо без отбора пробы вовсе, либо отобранная проба не претерпевает каких-либо физических или химических изменений.

• Контактный - дистанционный. При контактном анализе аналитическая проба (часть объекта исследования) совмещена со средством измерения. При дистанционном анализе аналитическая проба может и не собираться, а средство измерения может находиться на расстояния от объекта исследования (например, исследование состава планет).

• Дискретный (информация собирается один раз или через большие временные интервалы) и непрерывный (постоянно или через очень небольшие интервалы времени собирается информация о составе анализируемого образца).

4. Аналитические характеристики методов анализа

Возможности различных методов анализа описываются их аналитическими характеристиками: чувствительность, селективность (избирательность), предел обнаружения, рабочий диапазон (диапазон определяемых содержаний), нижняя и верхняя границы определяемых содержаний, робастность и др.

Чувствительность метода – определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно определять или обнаруживать данным методом.

Чувствительность характеризуется изменением интенсивности измеряемого сигнала Y при изменении концентрации определяемого компонента. Количественно чувствительность метода определяется коэффициентом чувствительности S=dY/dC или S=ΔY/ ΔC. Наглядно это демонстрирует рис.2.3, где видно, что тангенс угла наклона функции Y=f(C) представляет собой чувствительность метода.

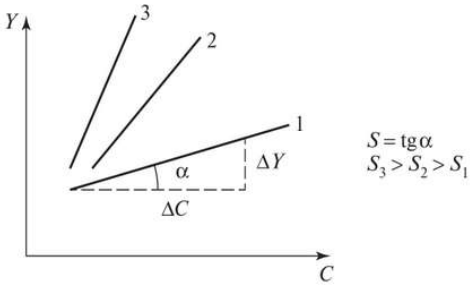


Рис. 2.3. Графическая интерпретация понятия «чувствительность»

Чем выше чувствительность метода, тем ниже определяемое количество вещества.

Предел обнаружения (нижний предел обнаружения НПО) – наименьшее содержание или концентрация C_{min} компонента, при котором по данной методике можно обнаружить его присутствие с заданной доверительной вероятностью.

Часто используют величину pC_{min} – отрицательный десятичный логарифм минимально определяемой концентрации.

Если АС превышает предел обнаружения, то компонент обнаружен, если ниже – то вещество отсутствует.

Говорят, что предел обнаружения: высокий (pC_{min}=3-4); средний (pC_{min}=5-6); низкий (pC_{min}=7-8).

Диапазон определяемых содержаний – это область значений содержания компонента, которые можно определить по данной методике. Он определяется верхней (C_B) и нижней (C_H) границами определяемых содержаний.

За нижнюю границу *определяемых содержаний* – наименьшее количество, определяемое по заданной методике), принимают минимальное определяемое количество при относительном стандартном отклонении (коэффициент вариации метода) <=0.33.

Верхняя граница определяемых содержаний – наибольшее количество компонента, определяемое данной методикой.

Избирательность (селективность) метода – возможность метода определять или обнаруживать искомый компонент в присутствии других сопутствующих (мешающих) компонентов.

Специфичность метода – заключается в том, что никакие компоненты пробы, кроме определяемого, не влияют на величину аналитического сигнала.

Робастность (помехоустойчивость) характеризует отсутствие влияния основы (матрицы) и межкомпонентных влияний на результаты анализа.

Перед химиками-аналитиками ставятся задачи в общем виде: нужно обнаружить или определить некоторый компонент в некотором образце.

В качестве исходных данных для решения задачи нужны: сущность поставленной задачи (какой компонент нужно обнаружить или определить и в каком объекте, что из себя представляет исследуемый объект); диапазон концентраций, в котором может присутствовать определяемый компонент; количество анализируемого образца, которое может быть получено для анализа; требуемая степень точности результатов; какие мешающие компоненты могут быть в анализируемом образце; специфические условия и требования (экспрессность, цена и т.д.).

Решение поставленной задачи может быть выражено в виде общего плана химического анализа в процессе решения аналитической задачи:

•Выбор метода анализа
•Отбор пробы
•Пробоподготовка
•Измерение аналитического сигнала
•Обработка результата