

ЛЕКЦИЯ 1. Введение. Общий обзор физико-химических методов.

Основные принципы физико-химических исследований

1. Роль и место физико-химических методов в исследовании веществ
2. Основные характеристики измерительных систем
3. Классификация методов, применяемых для исследования веществ

1. Роль и место физико-химических методов в исследовании веществ. В основе всех методов анализа лежит измерение химического или физического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе.

В *химических методах* анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы). Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

Физико-химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые биологические методы, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).

Физико-химические, или инструментальные методы анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитической реакции.

Бурное развитие физико-химических методов анализа было вызвано тем, что классические методы химического анализа (гравиметрия, титриметрия) уже не могли удовлетворять многочисленные запросы химической, фармацевтической, металлургической, полупроводниковой, атомной и других отраслей промышленности, требовавших повышения чувствительности методов до 10^{-8} – 10^{-9} %, их селективности и экспрессности. Это позволило бы управлять технологическими процессами по данным химического анализа, а также выполнять их в автоматическом режиме и дистанционно.

Ряд современных физико-химических методов анализа позволяют одновременно в одной и той же пробе выполнять как качественный, так и количественный анализ компонентов. Точность анализа современных

физико-химических методов сопоставима с точностью классических методов, а в некоторых, например в кулонометрии, она существенно выше.

К недостаткам некоторых физико-химических методов следует отнести дороговизну используемых приборов, необходимость применения эталонов. Поэтому классические методы анализа по-прежнему не потеряли своего значения и применяются там, где нет ограничений в скорости выполнения анализа и требуется высокая его точность при высоком содержании анализируемого компонента.

Важнейшей особенностью современной химии является использование новых физико-химических и физических методов исследования. Наряду с классическими характеристиками веществ такими, как элементный состав, плотность, температура плавления и кипения, показатель преломления, активно используются структурные методы (рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография), спектроскопические методы в широком диапазоне длин волн электромагнитного излучения (к новым методам можно отнести радиоспектроскопию и лазерную спектроскопию). Важное значение в химии имеют масс-спектрометрия и другие методы.

Физико-химические методы анализа имеют следующие достоинства:

- *селективность* (некоторые методы позволяют одновременно определять десятки компонентов, входящих в состав исследуемой системы);
- *экспрессность* – высокая скорость выполнения анализа;
- *низкий предел обнаружения*. Физико-химическими методами можно проводить анализ при содержании компонента 10^{-4} – 10^{-5} % масс., химическими методами – 10^{-1} – 10^{-2} % масс.

2. Основные характеристики измерительных систем. Важнейшими метрологическими характеристиками любой измерительной системы являются:

- чувствительность;
- разрешающая способность;
- динамический диапазон;
- пространственное разрешение;
- время отклика.

Величина чувствительности показывает, какое изменение Δx_e входного сигнала необходимо для того, чтобы выходной сигнал изменился на Δx_a .

Разрешающей способностью называют отношение:

$$R = \frac{x}{\delta x}$$

где δx – минимальное изменение входного сигнала, которое может быть обнаружено. Важно подчеркнуть, что значение R не является абсолютной характеристикой данного метода измерений.

Если предположить, что δx является константой во всем диапазоне измеряемых значений x , то разрешающая способность возрастает в области больших x .

Динамический диапазон D определяет ширину области, в которой сигналы могут быть измерены:

$$D = \frac{x_{\max}}{x_{\min}} \rightarrow \frac{x_{\max}}{\delta x}$$

Обратим внимание на то, что во все соотношения входит величина δx , которую называют **порогом обнаружения**.

Порог обнаружения – это минимальный входной сигнал, который может быть обнаружен с заданной степенью достоверности.

Для создания «хорошей» во всех отношениях измерительной системы нужно устремить $\delta x \rightarrow 0$, но это стремление вступает в противоречие с достоверностью обнаружения сигнала. Надежность регистрации сигнала ограничивают погрешности измерений.

Качество измерений характеризуется:

- точностью;
- достоверностью;
- правильностью;
- сходимостью;
- воспроизводимостью измерений.

Точность измерительного прибора – это метрологическая характеристика прибора, определяемая погрешностью измерения в пределах которой можно обеспечить использование данного измерительного прибора. Класс точности средства измерений (ГОСТ 8.401-80) является обобщенной характеристикой средства намерений. Класс точности характеризует свойства средства измерения, но не является показателем точности выполненных измерений, поскольку при определении погрешности измерения необходимо учитывать погрешности метода, настройки и др.

В зависимости от точности приборы разделяются на классы: первый, второй и т.д. Допускаемые погрешности для разных типов приборов регламентируются государственными стандартами.

Точность – это качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

Количественная оценка точности – обратная величина модуля относительной погрешности. Например, если погрешность измерений равна 10^{-6} , то точность равна 10^6 .

Точность измерения зависит от погрешностей, возникающих в процессе их проведения.

Абсолютная погрешность измерения – разность между значением величины, полученным при измерении, и ее истинным значением, выражаемая в единицах измеряемой величины:

$$\Delta x = x_{\text{изм}} - x_{\text{ист}}$$

Относительная погрешность измерения – отношение абсолютной погрешности, измерения к истинному значению измеряемой

$$\delta x = \frac{\Delta x}{x_{\text{ист}}}$$

Погрешности измерений принято делить на:

- случайные;
- систематические.

Систематическая погрешность измерения – составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или изменяющаяся по определенному закону при повторных измерениях одной и той же величины. Систематическая погрешность обусловлена влиянием измерительного устройства на измеряемую величину. Особенностью систематических погрешностей является то, что величина их может быть оценена и при необходимости результат может быть скорректирован на величину ошибки.

Случайная погрешность – составляющая погрешности измерения, изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же величины случайным образом.

Источники случайной погрешности измерений можно разделить на:

- шумы;
- помехи.

Принципиальное отличие между ними состоит в том, что шумы, в отличие от помех, являются неотъемлемой составляющей процесса измерения и полностью устранены быть не могут, тогда как принципиального запрета на полное устранение помех не существует.

Если ограничиться только электрическими сигналами, то можно выделить три основных **источника помех**:

- космические;
- атмосферные;
- промышленные.

Грубая погрешность измерения – погрешность, значение которой существенно выше ожидаемой.

В зависимости от последовательности причины возникновения различают следующие виды погрешностей:

Инструментальная погрешность – составляющая погрешности измерения, зависящая от погрешностей применяемых средств. Эти погрешности определяются качеством изготовления самих измерительных приборов.

Погрешность метода измерения – составляющая погрешности измерения, вызванная несовершенством метода измерений.

Погрешность настройки – составляющая погрешности измерения, возникающая из-за несовершенства осуществления процесса настройки.

Погрешность отсчёта – составляющая погрешности измерения, вызванная недостаточно точным считыванием показаний средств измерений. Погрешность возникает из-за видимого изменения относительных положений отметок шкалы вследствие перемещения глаза наблюдателя – погрешность параллакса.

Погрешность поверки – составляющая погрешности измерений, являющаяся следствием несовершенства поверки средств измерений. Погрешности от измерительного усилия действуют в случае контактных измерительных приборов. При оценке влияния измерительного усилия на погрешность измерения, необходимо выделить упругие деформации установочного узла и деформации в зоне контакта измерительного наконечника с деталью.

Влияющая физическая величина – физическая величина, не измеряемая данным средством, но оказывающая влияние на результаты измеряемой величины, например: температура и давление окружающей среды; относительная влажность и др. отличные от нормальных значений.

Погрешность средства измерения, возникающая при использовании его в нормальных условиях, когда влияющие величины находятся в пределах нормальной области значений, называют основной. Если значение влияющей величины выходит за пределы нормальной области значений, появляется дополнительная погрешность.

Достоверность измерений характеризует степень доверия к результатам измерений. Достоверность оценки погрешностей определяют на основе законов теории вероятностей и математической статистики. Это дает возможность для каждого конкретного случая выбирать средства и методы измерений, обеспечивающие получение результата, погрешности которого не превышают заданных границ с необходимой достоверностью.

Правильность измерений – это качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей в результатах измерений.

Сходимость – это качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений одного и того же параметра, выполненных повторно одними и теми же средствами одним и тем же методом в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью.

Воспроизводимость – это качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в разное время, в различных местах, различными методами и средствами).

Основными **метрологическими характеристиками** являются диапазон измерений (или показаний) и различные составляющие погрешности средства измерений. Для каждого типа средств измерений устанавливают свои метрологические характеристики.

Диапазон показаний – область значений шкалы, ограниченная конечным и начальным значениями, т. е. наименьшим и наибольшим значениями измеряемой величины.

Шкала – это часть устройства, представляющая собой совокупность отметок и проставленных у некоторых из них чисел отсчетов или других символов, соответствующих ряду последовательных значений величины.

Отметка шкалы – это знак (штрих, точка и т. п.) на шкале, соответствующий некоторому отдельному значению измеряемой величины. Промежуток между двумя соседними отметками шкалы называется *делением шкалы*.

Цена деления шкалы – разность значений величин, соответствующих двум соседним отметкам шкалы.

Диапазон измерений – область значений измеряемой величины, для которой нормированы допускаемые пределы погрешности средства измерений.

Чувствительность измерительного прибора – отношение изменения сигнала на выходе измерительного прибора к вызывающему его изменению измеряемой величины.

Различают **абсолютную** и **относительную чувствительность**. Абсолютная чувствительность определяется по формуле:

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta x}.$$

Относительная чувствительность определяется по формуле:

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta x / x},$$

где ΔI - изменение сигнала на выходе;

x - измеряемая величина;

Δx - изменение измеряемой величины.

Неизменность во времени метрологических характеристик измерительного прибора определяет его стабильность.

Стабильность средств измерений определяется как наибольшая разность между повторными показаниями измерительного прибора (наибольший разброс показаний) при многократном измерении одной и той же величины при неизменных внешних условиях. Этот показатель является конструктивной характеристикой и отражает качество изготовления прибора.

Точность физико-химических методов сильно колеблется в зависимости от метода. Большинство физико-химических методов имеют погрешность в пределах 2-5 %, что превышает погрешность химических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как оно относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (около $10^{-3}\%$ и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны; при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с химическими. К числу существенных недостатков большинства физико-

химических методов относится обязательное наличие эталонов и стандартных растворов.

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.

3. Классификация методов, применяемых для исследования веществ. Существует большое количество разных инструментальных методов анализа (см. табл. 1), их можно классифицировать по разным признакам. В таблице 1 представлена классификация по природе измеряемого физического параметра анализируемой системы.

Таблица 1 – Классификация инструментальных методов анализа

Название метода и его варианты	Определяемые компоненты	Предел обнаружения, мг/л (мг/кг)	Диапазон линейности
Электроаналитические методы			10^5
Вольтамперометрия (полярография)	ионы металлов и их связанные формы, газы	10^{-5} - 10^{-3} %	специф. но ср. чувств.
Потенциометрия	неорганические ионы		
Ионометрия с ионоселективными электродами	неорганические ионы		
Кулоно- и кондуктометрия	неорганич. соединения, газы		
Спектральные методы анализа			
Молекулярная спектроскопия			
Спектрофотометрия в видимой области	неорганические и органические соединения	10^{-7} - 10^{-5} %	просты и шир.прим.
УФ-спектроскопия	неорг. и органические в-ва	10^{-6}	10^3

ИК-спектрометрия КР-спетрометрия	идентификация орг. веществ	10^{-3} - 10^{-2} %	высокоспец
Атомная спектрометрия			
Атомно- абсорбционная спектрометрия	химические элементы, главным образом металлы	10^{-9} - 10^{-6}	10^2
Атомно- эмиссионная спектрометрия	более 70 химических элементов	10^{-9} - 10^{-7}	10^4
Атомная флуоресцентная спектрометрия	органические вещества и металлоорганические комплексы	10^{-9} - 10^{-6} %	10^3 - 10^6
Радиоспектроскопические методы			
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	Макрокомпоненты, свободные радикалы.	10^{-3} %	высокоспецифичны,
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)	органические соединения, содержащие ядра Н, С, F, Р	10^{-3} %	малочувствительны.
Масс-спектрометрические			
Масс- спектрометрия	Следы элементов	10^{-7} - 10^{-4} %	10^5
Хроматографические методы			10^3 - 10^{7**}
Газовая хроматография	газы, летучие органические соединения	Зависит от типа	высокоспецифичны,.
Газожидкостная хроматограф.	органические соединения	детектора	широко
Высокоэффективная жидкостная хроматография	нелетучие органические соединения	10^{-7} - 10^{-4} %	применяются.

Ядерно-физические методы			
Нейтронно-активационный анализ	химические элементы, за исключением легких	10^{-6} - 10^{-1}	требуют спец.
α -, β - и γ -радиометрия	радионуклиды		условий
* - сильно зависит от определяемого элемента; ** - зависит от используемого детектора			

Спектральные методы анализа основаны на использовании взаимодействия атомов или молекул определяемых веществ с электромагнитным излучением широкого диапазона энергий. В порядке уменьшения энергии, это могут быть: гамма кванты, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое и видимое, инфракрасное, микроволновое и радиоволновое излучение.

Взаимодействие молекул или атомов вещества с различными формами энергии находит проявление в трех тесно связанных друг с другом спектроскопических явлениях - эмиссии, адсорбции и флуоресценции, которые, так или иначе, используются в аналитической технике. Аналитическим сигналом может быть испускание или поглощение излучения веществом, поэтому различают два вида спектрального анализа: абсорбционную спектроскопию (использует спектры поглощения) и эмиссионную спектроскопию (спектры испускания).

Спектральные методы анализа начали развиваться еще с середины XIX века и к настоящему времени приобрели всеобщее распространение в качественном и количественном анализе. Широкое применение спектральных методов анализа обусловлено их универсальностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения, экспрессностью, возможностью автоматизации, как отдельных стадий, так и всего процесса анализа в целом. Современные спектральные приборы имеют автоматизированные системы ввода проб, встроенные микропроцессоры, которые управляют процессом проведения анализа, обрабатывают данные эксперимента и выдают их в удобной для потребителя форме.

К группе спектральных методов анализа относятся:

- молекулярно-абсорбционный спектральный анализ в видимой, УФ- и ИК- области;
- метод анализа по спектрам комбинационного рассеивания света;
- люминесцентный или флуоресцентный анализы;
- атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный анализы;

- радиоспектроскопические методы анализа (ЭПР-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия).

Молекулярная спектрометрия. В зависимости от используемого энергетического диапазона оптические методы анализа делятся на *спектроскопию в видимой и ультрафиолетовой областях спектра* (диапазон длин волн от 200 до 700 нм, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и *инфракрасную спектрометрию* (от длин волн, при которых свет становится невидимым для глаз человека $\sim 780 \text{ нм}$ до области, где излучение уже обладает свойствами высокочастотных радиоволн $\sim 0.5 \text{ мм}$). Классические фотометрия и спектрофотометрия все еще находят широкое применение (микропроцессорное управление, позволяющее полностью автоматизировать процесс измерения). Инфракрасная спектрометрия особенно полезна для идентификации и установления структуры органических соединений.

Атомная спектрометрия. В последние 20-30 лет выросла роль атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии. Методы требуют более сложной и дорогой аппаратуры, но позволяют выполнять массовые анализы и определять большинство химических элементов в матрицах самого разнообразного состава с крайне низкими пределами обнаружения (при абсолютном содержании $\sim 10^{-14} \text{ г}$). Эти инструментальные методы анализа становятся обычными (рутинными) даже в небольших лабораториях контроля окружающей среды, особенно при контроле загрязнения атмосферы и природных вод, когда простейшая предварительная пробоподготовка или концентрирование (экстракция, упаривание проб воды или улавливание атмосферных загрязнений на фильтре) способствуют повышению чувствительности определений.

Атомно-флуоресцентная спектрометрия также позволяет определять различные элементы, но на основе переизлучения световой энергии, поглощенной свободными атомами.

ЭПР-спектроскопия. Методом ЭПР исследуются молекулы, атомы и радикалы в газовой среде, растворах и различных типах матриц. ЭПР - один из наиболее чувствительных методов обнаружения и идентификации свободных радикалов, установления их электронной конфигурации и геометрии. Метод применяется для исследования комплексных соединений, в частности соединений переходных и редкоземельных металлов.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – метод измерения относительной энергии и состояния ядерных спинов молекулы в магнитном поле. Метод пригоден для изучения атомов, обладающих ядерным спином, и может применяться для количественного и качественного анализа, особенно при анализе соединений с неизвестной структурой. Чаще всего используется применительно к ядрам ^1H , ^{19}F и ^{31}P .

Масс-спектрометрия. Этим методом анализируют вещество, преобразуя его в ионы и разделяя их затем в электрическом или магнитном поле.

Методы молекулярной спектromетрии (ИК-, УФ-, ЯМР-, ЭПР- и масс - спектromетрия) больше связаны с установлением структуры и исследованием механизма протекающих процессов, чем с простой идентификацией состава.

Хроматографические методы. По существу, хроматография является методом разделения смесей. После разделения смеси на компоненты осуществляется их идентификация и количественное определение. Для этого используются специальные устройства, называемые детектором и основанные на разных принципах измерения количества или концентрации вещества от простейших термоэлементов или фотометров до масс-спектрометров высокого разрешения в комплексе с микропроцессором. *Инструментальная хроматография* является гибридным методом: хроматографическая колонка разделяет компоненты пробы на отдельные зоны, а детектор обычно измеряет концентрацию разделенных компонентов в фазе-носителе после их выхода из колонки.

Хроматографические методы, особенно газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, часто оказываются незаменимыми при анализе сложных многокомпонентных смесей, а также для идентификации и количественного определения органических веществ со сходной структурой. Особенно быстро развиваются методы, сочетающие хроматографическое разделение смеси анализируемых веществ на компоненты и последующее их определение с помощью масс- или ИК-спектromетрии (хромато-масс- спектromетрия ГЖХ-МС, газожидкостная хроматография - фурье-спектроскопия в инфракрасной области ГЖХ-ИК-ФС).

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ. К ним относятся следующие методы:

Электрогравиметрический метод – основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, которые выделяются на электродах при прохождении постоянного электрического тока через анализируемый раствор.

Кондуктометрический метод – основан на измерении электрической проводимости растворов, которая изменяется в результате протекающих химических реакций и зависит от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества.

Потенциометрический метод – основан на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор исследуемого вещества. Потенциал электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при постоянных условиях измерений, которые проводят с помощью приборов потенциометров.

Полярографический метод – основан на использовании явления концентрационной поляризации, возникающей на электроде с малой поверхностью при пропускании электрического тока через анализируемый раствор электролита.

Кулонометрический метод – основан на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. В основе метода лежит закон Фарадея.

Ядерно-физические методы занимают особое положение и применяются более ограниченно, так как требуют специально подготовленных лабораторий, соблюдения множества требований радиационной безопасности и пригодны лишь для определения радиоактивных изотопов химических элементов, обладающих специфическими ядерно-физическими характеристиками - явлением радиоактивного распада.

Ни один из перечисленных методов анализа *не является универсальным* с точки зрения пригодности для определения содержания всех интересующих компонентов и в любых объектах контроля.

При выборе конкретного метода анализа рассмотрению в первую очередь подлежат следующие вопросы:

- групповые характеристики и особенности физико-химических свойств загрязнителя, подлежащего контролю;
- химический состав и физические свойства контролируемых объектов;
- возможный диапазон изменения концентраций определяемого вещества в объектах контроля;
- метрологические характеристики метода: чувствительность (предел обнаружения), точность и правильность (селективность, воспроизводимость результатов определений, отсутствие помех определению со стороны сопутствующих компонентов т.п.);
- требования, предъявляемые к способу подготовки пробы вещества перед измерением;
- время, затрачиваемое на единичное измерение;
- общая продолжительность анализа с учетом пробоподготовки, измерения и выдачи результатов;
- возможность автоматизации процесса пробоподготовки, измерения и выдачи результатов анализа.

Последние четыре пункта особенно важны при выборе метода, пригодного для выполнения массовых анализов.

Список использованных источников:

1. Радкевич Я. М., Схиртладзе А. Г., Лактионов Б. И. Метрология, стандартизация и сертификация. Учебник для вузов. – 2003.
<https://studfiles.net/preview/6328105/>
2. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный метод анализа. – М.: Химия, 1982. – с. 244 – 278.