

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

**АНАЛИЗА**

**ЛЕКЦИЯ 2**

# Выбор метода анализа

Выбирая метод анализа, необходимо прежде всего четко знать *цель* анализа, *задачи*, которые при этом нужно решить, оценить достоинства и недостатки доступных методов анализа. Решаемые в химическом анализе задачи сложны и многообразны.

Прежде чем рассматривать факторы, которые необходимо учитывать при выборе того или иного метода анализа, обсудим понятия **метод** и **методика**.

*Метод* – это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу.

*Методика* – это подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта.

Например, **в основу гравиметрического метода анализа положено определение массы соединения, содержащего или реже – теряющего определяемый компонент.**

**В методику гравиметрического определения компонента входят:**

- описание условий осаждения малорастворимого соединения,
- способ отделения осадка от раствора,
- перевод осажденного вещества в удобную для взвешивания форму и т. д.

*При определении компонента в конкретном объекте в методику вводят также описание операций отбора пробы и подготовки ее к анализу (например, растворение образца в подходящем растворителе и устранение влияния веществ, мешающих определению).*

Основные факторы, которые нужно принимать во внимание, выбирая метод и методику.

### *Содержание компонента*

При выборе метода анализа необходимо учитывать ожидаемое содержание обнаруживаемого или определяемого компонента. При этом важно не только оценить процентное содержание компонента в образце, его концентрацию в анализируемом растворе, но и количество вещества, которое может быть взято на анализ. Таким образом, выбор метода анализа обуславливается абсолютным содержанием компонента.

Концентрация определяемого компонента и количество образца, предоставляемого на анализ, могут меняться в широких пределах. Так, содержание меди, никеля, хрома может составлять десятки процентов в их сплавах, десятые и сотые доли процента в минералах, рудах, сплавах других металлов. В то же время содержание этих металлов в растениях,

живых организмах, пищевых продуктах необходимо определять уже в  $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-5} \%$ , а в особо чистых веществах – в  $n \cdot 10^{-8} - 10^{-6} \%$ .

Количество образца, получаемое на анализ, в одних случаях может быть не лимитировано, а в других (определение вкраплений в минералах, анализ крови, биомасс, космических объектов и т. д.) очень мало (миллиграммы или даже доли миллиграмма).

### ***Чувствительность метода*** или ***методики***

определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом, по данной методике.

На рисунке 2.1 приведена относительная характеристика чувствительности некоторых методов. Нижняя граница определяемого содержания демонстрирует возможности метода и наилучший результат, достигаемый при определении ряда веществ.

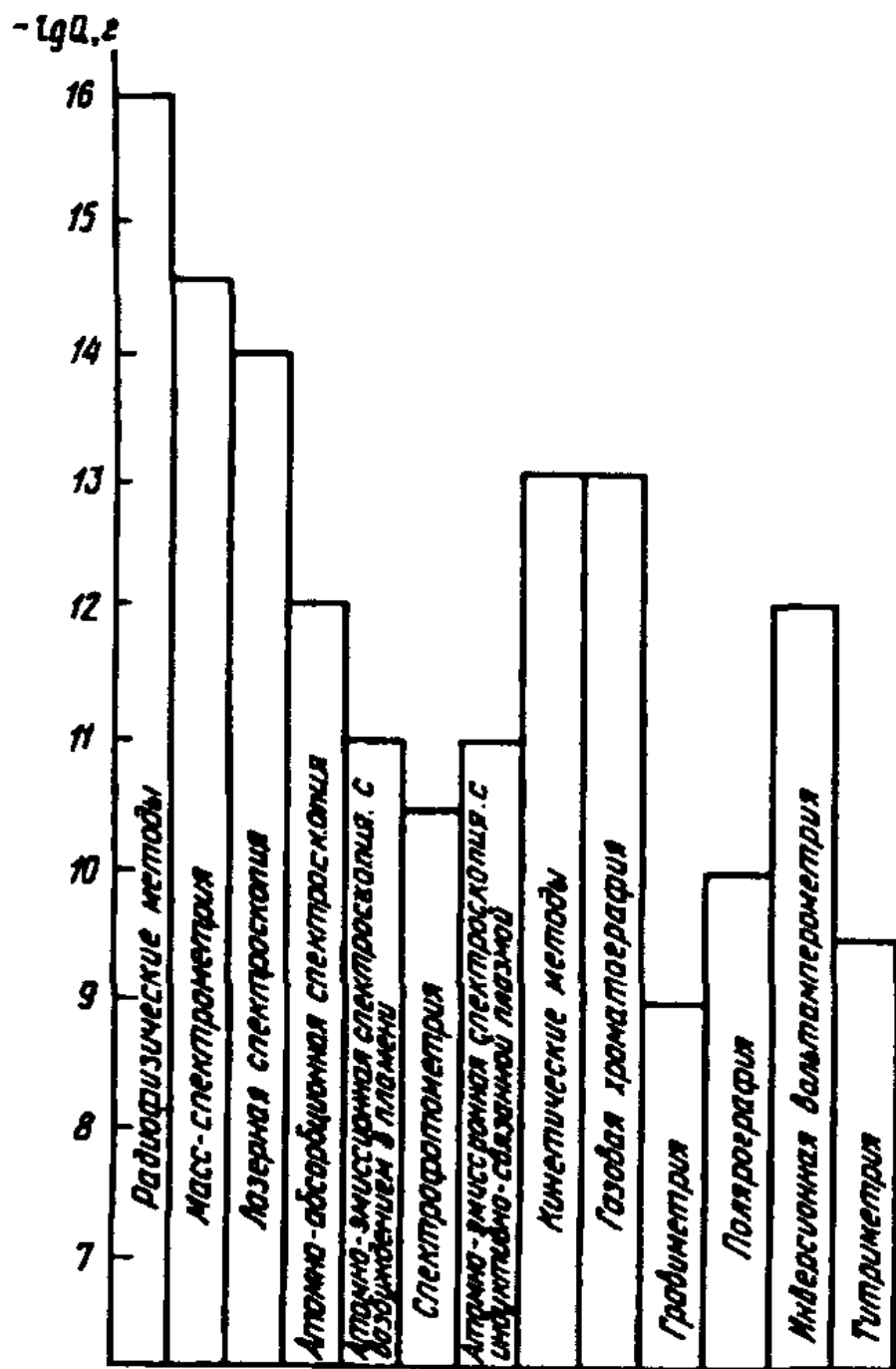


Рис. 2.1. Нижние границы определяемых содержаний компонентов ( $-\lg Q, \text{г}$ ) для некоторых методов анализа

Сопоставляя чувствительность различных методов и оценивая примерное содержание компонента в образце, химик выбирает тот или иной метод анализа. Например, для определения содержания натрия в силикатных породах используют гравиметрический метод, позволяющий определять миллиграммовые и более высокие количества натрия; для определения микрограммовых количеств того же элемента в растениях и биологических образцах животного происхождения – метод пламенной фотометрии; для определения натрия в воде особой чистоты (нано- и пикограммовые количества) – метод лазерной спектроскопии.

## *Избирательность метода*

При проведении анализа имеют дело с самыми разнообразными объектами – продуктами промышленного и сельскохозяйственного производства, объектами окружающей среды, космическими объектами, произведениями искусства и т. д.

Естественно, что выбор метода и методики анализа при этом определяется не только задачей анализа, но также свойствами и особенностями образца. Необходимо учитывать физические свойства анализируемого объекта: его агрегатное состояние, летучесть, гигроскопичность, механическую прочность и т. д.

Определяющими при выборе метода анализа являются химические свойства образца. При этом важно знать и принимать во внимание: химические свойства основы образца, часто называемой *матрицей* анализируемого объекта; качественный химический состав образца; химиче-



ские свойства определяемого компонента и сопутствующих ему примесей.

Зная химические свойства основы и ожидаемых компонентов анализируемого объекта, оценив возможные помехи, выбирают как можно более избирательный метод, т. е. метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов.

В химической литературе наряду с термином («*избирательность*») используют термин «*селективность*». Если методики или используемые реакции позволяют обнаруживать или определять только один компонент, то их называют *специфичными*.

Можно говорить об избирательности метода, методики и отдельной реакции, положенной в основу обнаружения или определения компонента. Так, высокой избирательностью характеризуются такие методы, как ионометрия, атмноабсорбционный и ферментативный методы. Многие реакции, лежащие в основе методик, также высоко избирательны.

Например, образование некоторых комплексных соединений с органическими реагентами, ферментативные и электрохимические реакции. Реакции же взаимодействия иода с крахмалом или аммонийсодержащих веществ со щелочами, используемые для обнаружения иона аммония, специфичны.

Методику химического анализа можно сделать более избирательной, изменив условия проведения анализа (рН среды, концентрация реагентов, растворитель и т. д.); устранив влияние мешающих компонентов переводением их в нереакционноспособную форму (маскирование) или отделив их (осаждение, экстракция, хроматография) от основного компонента. Примером высокоизбирательной методики может быть определение никеля в сталях гравиметрическим методом с использованием реакции осаждения малорастворимого комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом. Осаждение проводят в слабоаммиачной среде, железо маскируют винной или лимонной кислотой.

Рассматривая методы и методики, следует сказать об их универсальности – возможности обнаруживать или определять многие компоненты.

Особенно ценно иметь возможность обнаруживать или определять многие компоненты одновременно из одной пробы, т. е. проводить анализ многокомпонентных систем. Высокая избирательность метода и его универсальность не противоречат друг другу: многие универсальные методы анализа отличаются высокой избирательностью определения отдельных компонентов, например такие методы, как хроматография, некоторые виды вольтамперометрии, атомно-эмиссионная спектроскопия. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии с применением индуктивно связанной плазмы и квантометров можно определять из одной пробы (без разделения) 25-30 различных элементов.

**Точность анализа** – это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость. Когда говорят о высокой точности, предполагают, что результаты правильные и разброс данных анализа незначителен. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения в процентах.

Требования к точности анализа обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Необязательно всегда стремиться к высокой точности. Например, при текущем контроле многих металлургических и химических производств определение компонентов можно проводить с погрешностью в 1-15%. В том случае, когда важно более точно знать как содержание основного компонента, так и содержание вредных примесей (например, в фармацевтической и пищевой промышленности), погрешность не должна быть выше 0,1%. Для полупроводников же погрешность определения основных компонентов должна быть ниже 0,1%, а по возможности и 0,01%, так как физические свойства этих соединений

в значительной степени зависят от постоянства их стехиометрического состава.

Достаточно точны гравиметрические и титриметрические методы, погрешность которых обычно составляет соответственно 0,05-0,2 и 0,1-0,5 %. Из современных методов наиболее точен кулонометрический, позволяющий проводить определение компонентов с погрешностью 0,001-0,01 %.

Как правило, требования к точности химического анализа диктуют технологии, геологи, медики, физики и т. д. Но у химиков-аналитиков всегда должно быть собственное понимание необходимости достижения той или иной точности при проведении анализа. Неоправданное требование высокой точности определения обычно удлиняет и удорожает химический анализ.

Так, при увеличении точности определения ряда компонентов с 2 до 0,2% время анализа увеличивается более чем в 20 раз. Завышение требований к точности часто приводит к необходимости использовать слож-

ную и дорогостоящую аппаратуру. Таким образом, у исследователя должен быть трезвый подход к выбору более или менее точного метода, особенно при проведении массовых химических анализов.

### *Экспрессность метода*

Требование к экспрессности, т. е. скорости проведения анализа, часто выдвигается как одно из основных требований при выборе метода или методики анализа. Задачи анализа иногда диктуют необходимость выбора экспрессного метода. Например, при плавке стали, продолжающейся 1530 мин, неоднократно определяют содержание элементов, т. е. каждый анализ должен занимать лишь несколько минут. При проведении хирургических операций иногда возникает потребность также в течение нескольких минут определить в крови или тканях больного концентрацию биологически активного соединения (мочевина, глюкоза, лекарственный препарат и т. п.).

Есть методы, которые позволяют проводить анализ очень быстро. Так, методы атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров дают возможность определять 15-20 элементов за несколько секунд; в методе ионометрии используют ион-селективные электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5-1 мин.

Следует отметить, что в большинстве методик измерение сигнала, связанного с содержанием, как правило, довольно быстрая стадия. Основное время при проведении химического анализа затрачивается на подготовку пробы. Поэтому при прочих равных условиях следует выбирать для уменьшения времени анализа наиболее избирательные, не требующие специальной пробоподготовки, методики.

### ***Стоимость анализа.***

При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет стоимость химического

анализа, куда входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика и иногда самой анализируемой пробы.

Методы различны по стоимости аппаратного оформления. Наиболее дешевые – титриметрические, гравиметрические, потенциометрические методы. Аппаратура большей стоимости используется, например, в вольтамперометрии, спектрофотометрии, люминесценции, атомной абсорбции. Наиболее высокая стоимость аппаратуры, используемой в нейтронно-активационном методе анализа, массспектрометрии, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Оценивая стоимость анализа, учитывают также стоимость и доступность реактивов; необходимую квалификацию химика-аналитика и время, затрачиваемое им на обнаружение или определение одного компонента; массу анализируемой пробы, особенно в тех случаях, когда дорогостоящим является сам материал анализируемого объекта (сплавы и слитки платиновых металлов, золота и т. п.). При прочих равных услови-



ях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее дешевые метод и методику проведения анализа.

### ***Автоматизация анализа.***

При проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа, которая позволяет облегчить труд аналитика, заменив многие ручные, трудоёмкие операции автоматическими, снизить погрешности отдельных операций, увеличить скорость проведения анализа, снизить его стоимость, проводить анализ на расстоянии и т. д. В современных методах анализа тенденция к автоматизации возрастает. Хотя автоматизация анализа часто требует больших затрат, ее применение обусловлено процессом автоматизации производства в целом и всевозрастающими требованиями к контролю качества продукции.

***Другие требования*** к методам анализа. Помимо приведенных выше факторов, которые принимают во внимание при выборе метода и мето-

дики, задачи анализа могут предъявлять к методу и другие специфические требования. Например, проведение анализа без разрушения образца (недеструктивный анализ) необходимо при анализе произведений искусства, археологических объектов, предметов судебной экспертизы и т. п. В этом случае анализ часто проводят с применением рентгенофлуоресцентного и ядерно-физических методов.

При химическом анализе вкраплений, микрофаз металлических слитков, геологических и археологических образцов; при послойном анализе пленок; выяснении состава пятен, штрихов в рукописях, в объектах судебной экспертизы и т. д. требуется проводить *локальный* анализ. При таком анализе вводят новую характеристику метода – пространственное разрешение, т. е. способность различать близко расположенные участки образца. Пространственное разрешение определяется диаметром и глубиной области, разрушаемой при анализе. Наиболее высокое пространственное разрешение, достигаемое современными методами локального анализа, – 1 мкм по поверхности и до 1 нм (т. е. несколько моноатомных

слоев) по глубине. В локальном анализе используют рентгеноспектральные методы (электронно-зондовый микроанализатор), атомно-эмиссионные спектральные методы с лазерным возбуждением, масс-спектрометрию.

Одна из важных задач современной аналитической химии – проведение химического анализа на расстоянии (*дистанционный* анализ). Такая проблема возникает при анализе космических объектов, исследовании дна Мирового океана, при анализе радиоактивных или других вредных для здоровья человека веществ. Проблему анализа на расстоянии часто решают с применением ядерно-физических, масс-спектрометрических и других методов.

Таким образом, большое число факторов, которые необходимо оценить и учесть при выборе метода анализа и оптимальной методики обнаружения или определения компонентов, делает этот этап химического анализа достаточно сложным. Определенную помощь аналитик может получить, решая эту задачу с применением моделирования на ЭВМ.