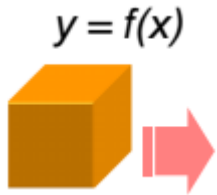


*Физико-
химические
методы
анализа*

Лекция 2. Классификация методов

ПРОЦЕСС АНАЛИЗА





Метод анализа

Достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и (обычно) к анализируемому объекту.

ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения»

МЕТОД АНАЛИЗА – теоретически обоснованный принцип, положенный в основу анализа.

Методика анализа

Подробное описание анализа данного объекта с использованием выбранного метода

ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения»

МЕТОДИКА АНАЛИЗА – подробное описание всех условий и операций анализа исследуемого вещества.

В методиках указываются: объект анализа, определяемый компонент, метод анализа.

Аналитические сигналы в ФХМА

В ФХМА в качестве аналитического сигнала используется **измеряемое свойство**.

- Температура
- Сила тока
- Напряжение
- Масса продукта реакции
- Количество теплоты
- Оптическая плотность
- Энтальпия
- Интенсивность излучения света
- Интенсивность поглощения света
- Теплопроводность и т.д.



*Основа метода анализа –
измерение аналитического сигнала!!*

Аналитический сигнал

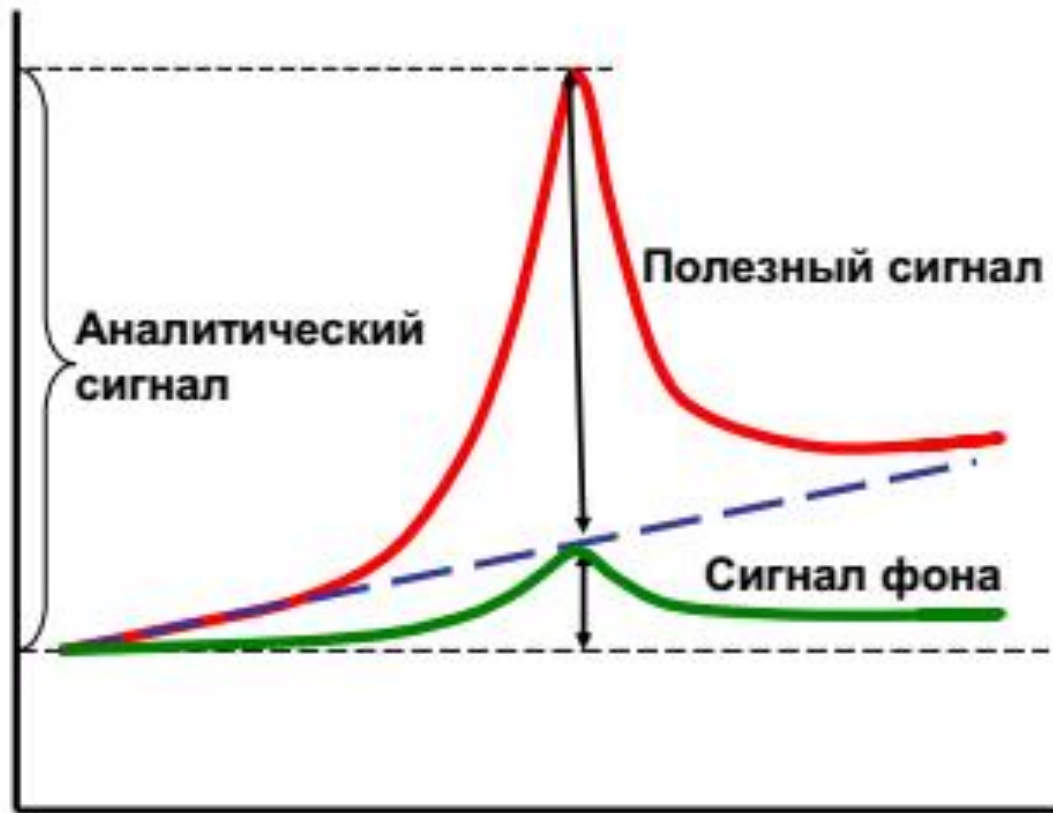
сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа вещества или материала

ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения»

Аналитический сигнал -

проявление химических свойств вещества или его физических характеристик, обусловленных составом вещества.

Аналитический сигнал



Аналитические сигналы

Аналитический сигнал - сигнал, дающий информацию о химическом составе вещества.

Виды аналитических сигналов

В химических методах

сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают, как правило, визуально

В физических и физико-химических методах

сигнал обычно получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры.

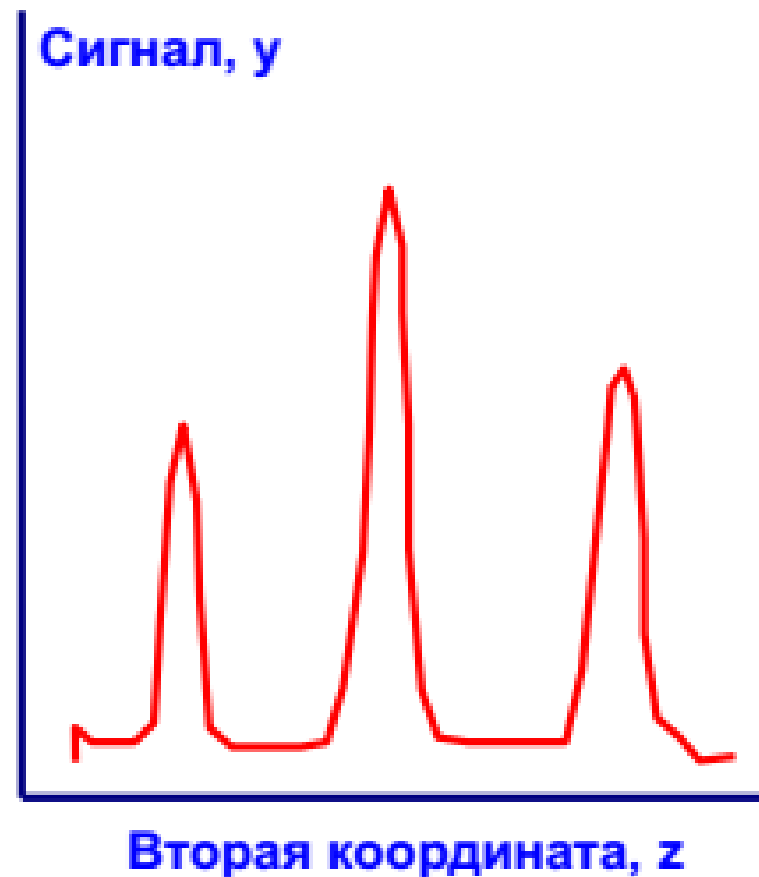


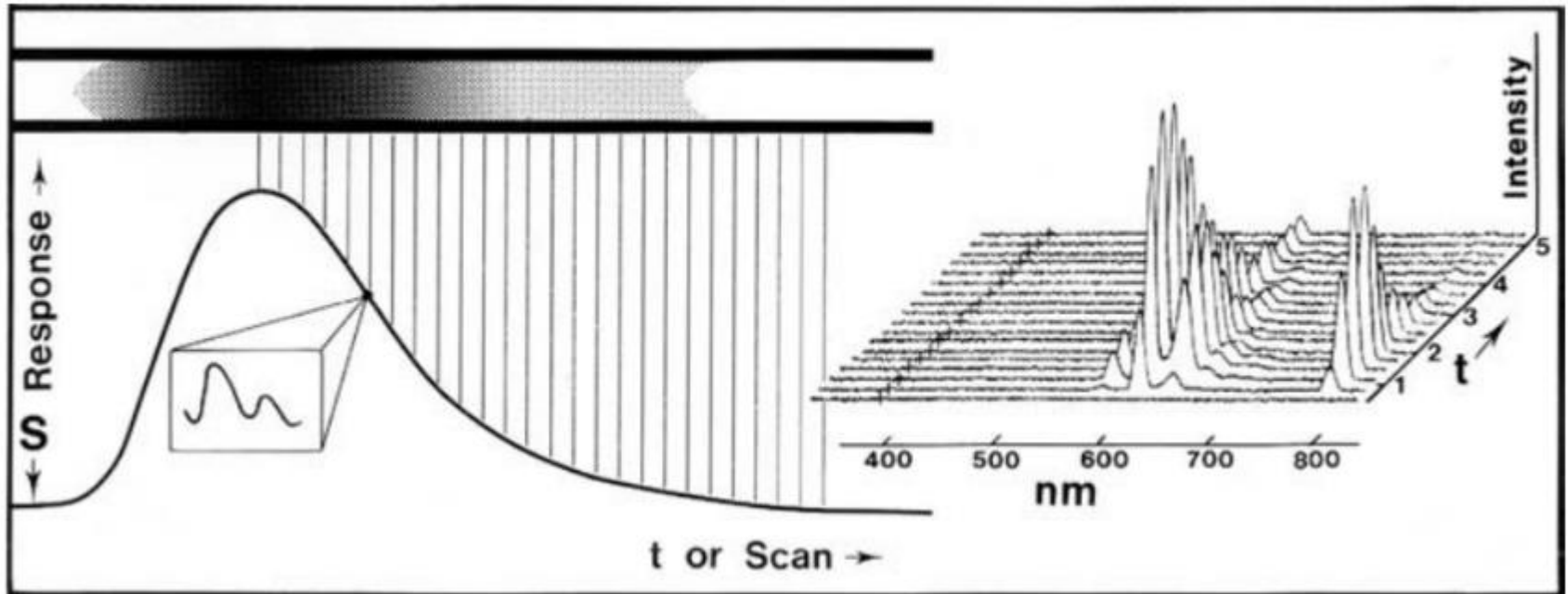
Виды аналитических сигналов

Одномерные методы основаны на измерении интенсивности сигнала в единственной измерительной позиции.

Двумерные – это методы, в которых используют несколько измерительных позиций.

Положение максимума пика или полосы – **качественная характеристика**. Высота или площадь пика – **количественная характеристика**.





Каким видом является данный аналитический сигнал?



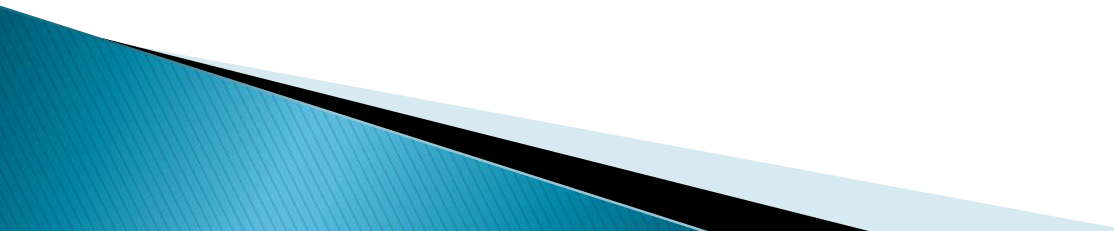
**Масса гравиметрической
формы
(гравиметрия)**

**Объем раствора
титранта
(титриметрия)**

**Аналитический
сигнал**

**Оптическая
плотность раствора
(фотометрия)**

**Потенциал
электрода
(потенциометрия)**





**Рис. 1.1. Взаимосвязь
качественной и количественной
характеристик компонента пробы**

Принцип метода

- ▶ ПРИНЦИП МЕТОДА выражает количественную связь между химическими или физическими характеристиками анализируемого вещества и аналитическим сигналом

(свойства = f (состав))

Интенсивные и экстенсивные свойства объекта

ИНТЕНСИВНЫЕ СВОЙСТВА – это свойства не зависящие от количества анализируемого вещества (температура, давление).

На **интенсивных свойствах** основан качественный анализ.

Количественный анализ основан на **ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВАХ**.

Эти свойства обладают аддитивностью (суммируются) – масса, объем, электропроводность и др.

- ▶ **Аддитивность** – (от лат. *additio* — прибавляю) — относящийся к сложению.
 - Пример:
 - Аддитивность площади (или объёма) означает, что площадь (или объём) фигуры равна сумме площадей её частей, если этих частей конечное число.

Примеры аддитивных величин:

Энергия; Импульс; Энтропия;

Количество вещества (в случае смеси не взаимодействующих хим. ингредиентов);

Мощность; Электрический заряд;

Магнитный поток и поток напряжённости электрического поля.

Характеристики методов анализа

Факты упрямы, но статистика куда сговорчивее.
Марк Твен

- Правильность
- Воспроизводимость, сходимость
- Точность
- Чувствительность
- Предел обнаружения
- Селективность
- Линейный динамический диапазон
- Экспрессность
- Экономические характеристики

Характеристики методов анализа

□ Правильность

Степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному.

Правильность характеризует систематическую погрешность анализа

□ Воспроизводимость

близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в различное время, в различных местах) по данной методике.

□ Сходимость

близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях по данной методике .

Воспроизводимость и сходимость характеризуют случайные погрешности анализа

ГОСТ Р 51672-2000 «Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия».

Аналитические характеристики.

Сходимость и воспроизводимость

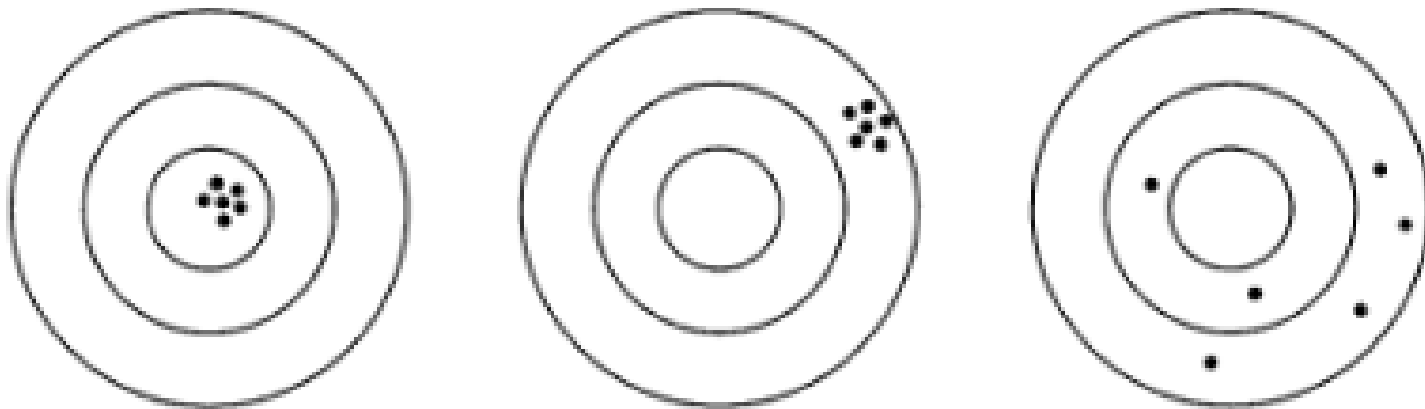


Иллюстрация правильности сходимости и воспроизводимости

43,8% всех статистических данных бесполезны.
Мудрость аналитика

Точность

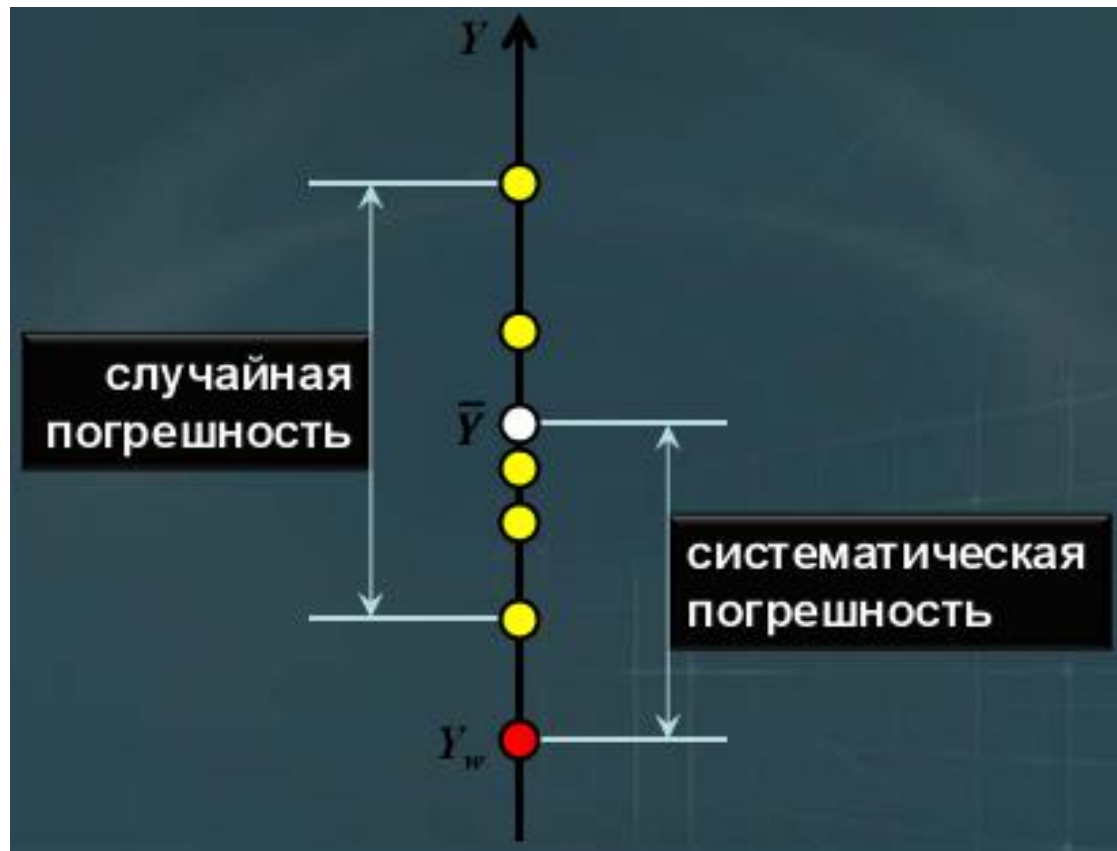
характеризует близость результатов к истинным значениям и включает в себя одновременно правильность, воспроизводимость и сходимость.

Обычно характеризуется абсолютной или относительной погрешностью анализа

Чем выше точность, тем меньше систематические и случайные погрешности.

Аналитические характеристики.

Случайная и систематическая погрешности



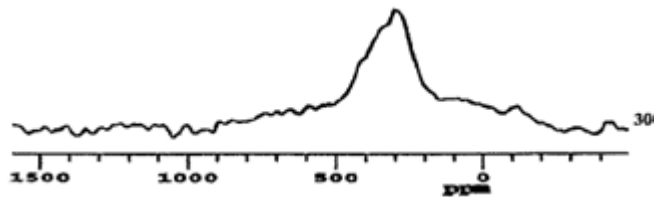
Чувствительность

минимальное изменение аналитического сигнала, которое может быть зафиксировано

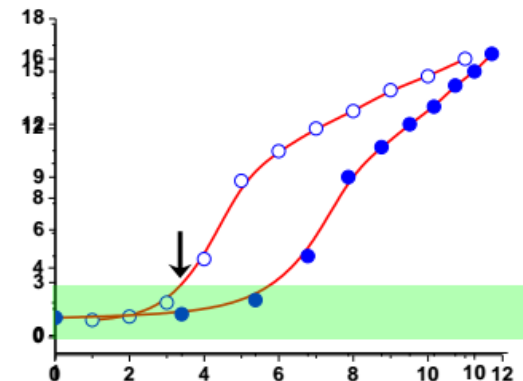
Предел обнаружения

наименьшее содержание вещества, при котором может быть обнаружено его присутствие с заданной статистической надежностью

Аналитический сигнал должен превышать уровень сигнала, установленный для предела обнаружения, с вероятностью более 99 %



$$I_{ac} \geq I_f + \sigma \cdot 3$$



□ Предел обнаружения

наименьшее содержание вещества, при котором может быть обнаружено его присутствие с заданной статистической надежностью

В зависимости от того, является ли методика инструментальной или неинструментальной, возможны различные подходы для определения предела обнаружения. Используются следующие (а также другие) подходы.

1. Визуальная оценка
2. Соотношение сигнал/шум
3. Использование калибровочной прямой и стандартного отклонения аналитического сигнала

Предел количественного определения (ПКО) может быть выражен как:

$\text{ПКО} = 10 \sigma / S$, где:

σ — стандартное отклонение сигнала,

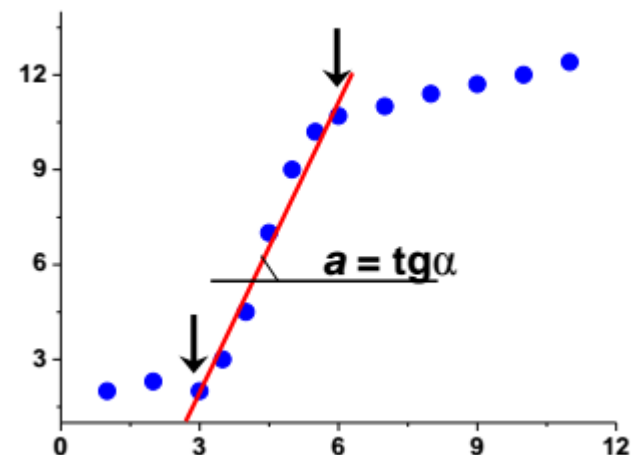
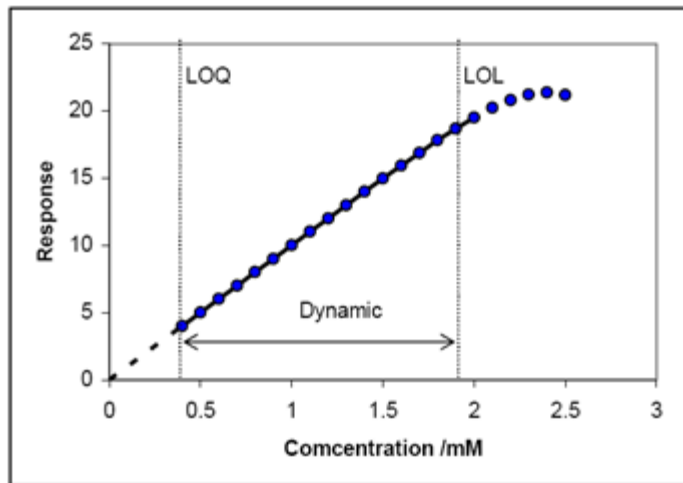
S — тангенс угла наклона калибровочной прямой. (коэффициент чувствительности)

□ Селективность

характеризует степень мешающего влияния компонентов пробы на определение исследуемого компонента

□ Линейный динамический диапазон

Диапазон содержания вещества в котором содержание и величина аналитического сигнала связаны линейной зависимостью



- ▶ **Измерение** – совокупность операций, выполняемых с помощью технического средства, хранящего единицу величины, позволяющего сопоставить измеряемую величину с ее единицей и получить значение величины.
 - Это значение называют результатом измерений.
 - Результат измерений должен сопровождаться указанием погрешности, с
 - которой он получен.

Различные метрологические характеристики



Различные метрологические характеристики

1. Коэффициент чувствительности

Наклон градуировочного графика $k = \frac{\Delta Y}{\Delta X}$

2. Предел обнаружения

- абсолютный (m_{\min}),
- относительный (C_{\min} , $Y_{\min} > Y_{\text{фон}}$)

$$C_{\min} = 3 \frac{S(Y_{\phi})}{k}$$

$$S(Y_{\phi}) = \sqrt{\frac{\sum (Y_{i\phi} - Y_{\phi})^2}{n-1}}$$

Различные метрологические характеристики

3. Относительное стандартное отклонение

$$s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} \quad S_r = \frac{S}{\bar{X}}$$

4. Доверительный интервал

$$X = \bar{X} \pm \Delta X$$

Характеристики методов анализа

- Правильность
- Воспроизводимость, сходимость
- Точность
- Чувствительность
- Предел обнаружения
- Селективность
- Линейный динамический диапазон
- Экспрессность
- Экономические характеристики

Классификация методов анализа

По цели

качественный
количественный
полуколичественный
сигнатурный

По получаемой информации

атомный
молекулярный
функциональный (функциональные группы)

По массе анализируемого вещества

макроанализ (> 100 мг)
полумикроанализ ($100 - 10$ мг)
микроанализ ($10 - 1$ мг)
субмикроанализ ($1 - 0,1$ мг)
ультрамикроанализ ($< 0,1$ мг)

Классификация методов анализа

По способу определений

без эталонные
эталонные

По объектам анализа

неорганический
органический

По характеру измеряемых свойств

химические методы
физические методы
физико-химические методы

Классификация методов анализа

По характеру измеряемых свойств

Химические методы анализа –

аналитический сигнал появляется в ходе химических реакций.

ФХМА – группа методов анализа, основанных на регистрации изменения физических свойств, возникших в результате проведенных химических реакций.

Физические методы анализа –

регистрируется аналитический сигнал без наличия химических реакций

Физико–химические методы анализа



для получения информации о химическом составе вещества исследуемый образец подвергают воздействию какого–либо вида энергии.

Физико–химические методы анализа

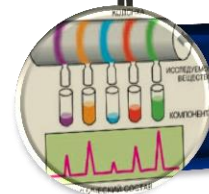
Физико–
химические
методы анализа



Электрохимические методы
анализа



Оптические методы
анализа



Хроматографические
методы анализа



Термические методы анализа

Электрохимические

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Поток электронов (электрохимические реакции в растворах и на электродах)	Напряжение, потенциал	Потенциометрия
	Ток поляризации электродов	Вольтамперометрия, полярография
	Сила тока	Амперометрия
	Сопротивление, проводимость	Кондуктометрия
	Импеданс (сопротивление переменному току, ёмкость)	Осциллометрия, высокочастотная кондуктометрия
	Количество электричества	Кулонометрия
	Масса продукта электрохимической реакции	Электрогравиметрия
	Диэлектрическая проницаемость	Диэлкометрия

Спектральные

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Электромагнитное излучение	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра	Оптические методы анализа (ИК – спектроскопия, атомно–эмиссионный анализ, атомно–абсорбционный анализ, фотометрия, люминисцентный анализ, турбидиметрия, нефелометрия)
	То же, в рентгеновской области спектра	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), Рентгенофазовый анализ (РФА), Оже–спектроскопия
	Времена релаксации атома, химический сдвиг(поглощение электронов)	Спектроскопия ядерного магнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса

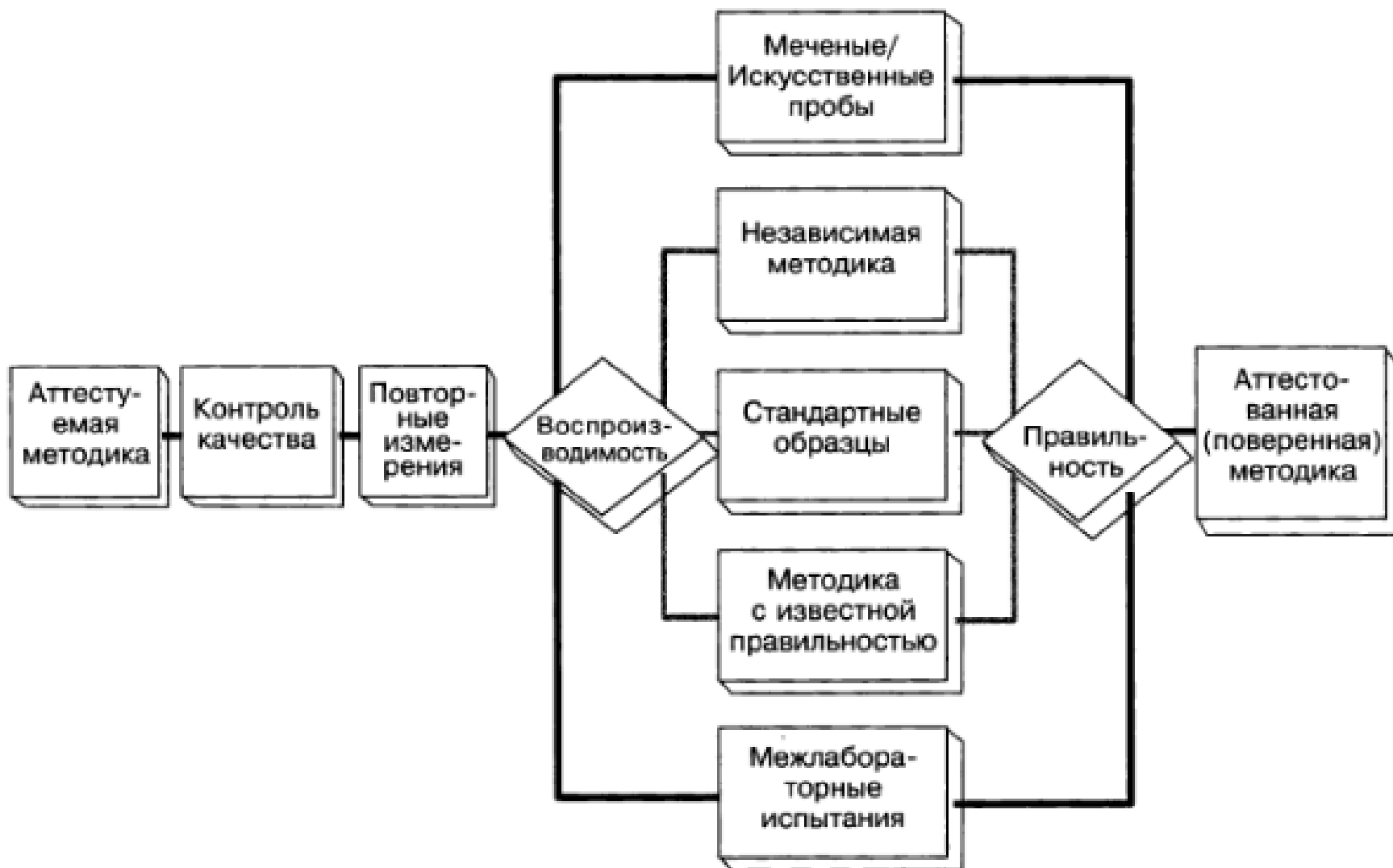
Хроматографические

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Энергия химических и физических (Ван-дер-Ваальсо-вые силы) взаимодействий	Электро-проводность Тепло-проводность Ток ионизации	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, вытеснительная , гель-проникающая хроматографии

Термические

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Теплота	Температура	Термический анализ
	Масса	Термогравиметрия
	Количество теплоты	Калориметрия
	Энтальпия	Термометрический анализ
	Механические свойства	Дилатометрия

Общая схема процесса оценки характеристик и аттестации методики анализа



- ▶ на сегодня это ВСЁ !!!
- ▶ Удачи!