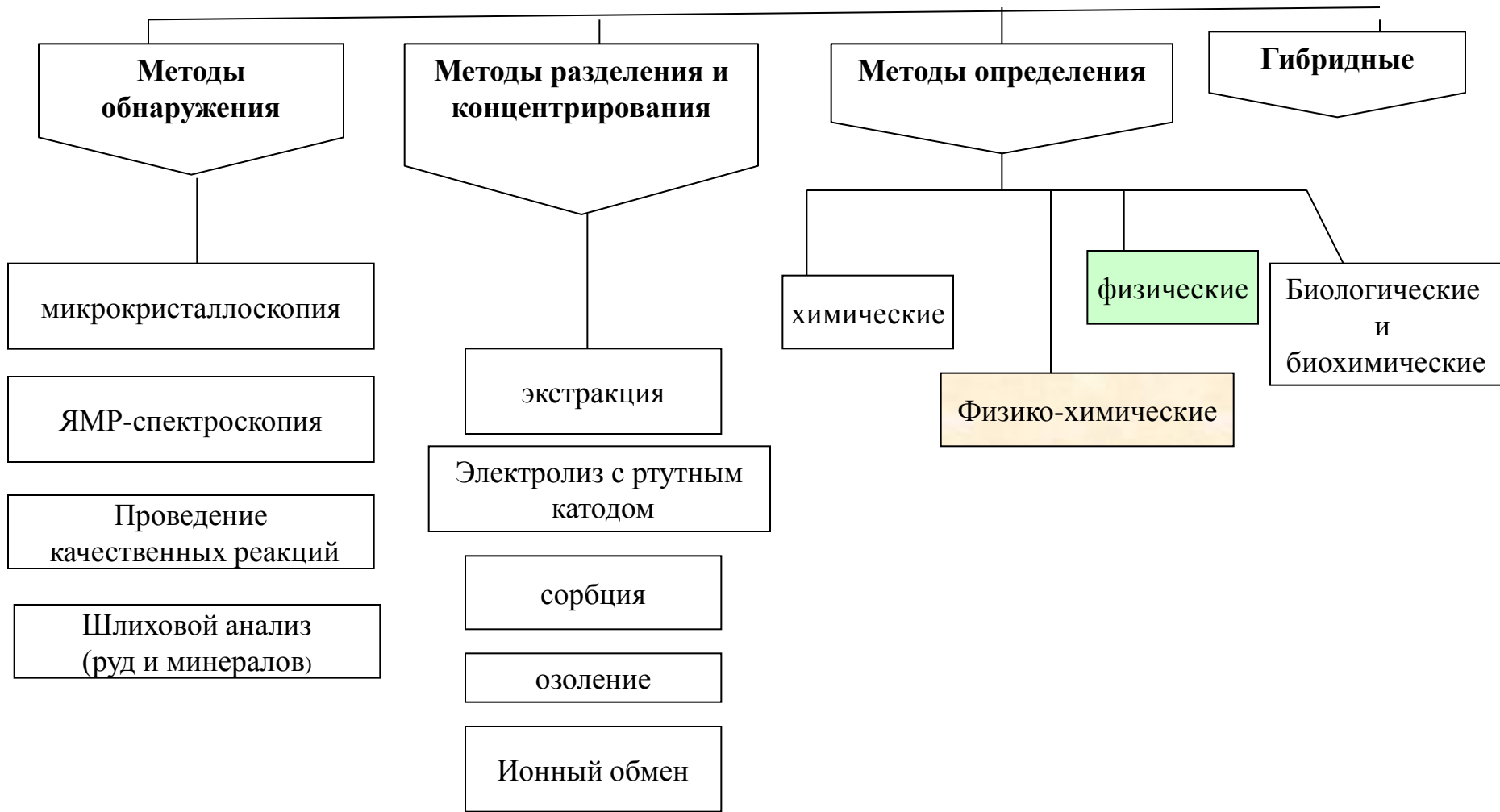


МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Классификация не окончательная и не исчерпывающая.

Неидеальная классификация характерна для быстро развивающихся и перспективных наук.

Даны лишь примеры наиболее общих методов. На практике используются комбинации, разновидности методов. Разные методы дополняют друг друга

Методы анализа – совокупность готовых приемов, в результате которых устанавливается химический состав вещества или пробы

Обнаружение – установление факта присутствия или отсутствия вещества или его компонента в образце.

Определение – установление содержания (количества, концентрации) какого-либо компонента в изучаемом образце.

Разделение и концентрирование – приемы и способы перевода компонента в удобную для определения форму и для увеличения концентрации определяемого компонента в пробе

Классификация методов определения

- 1. По способу возбуждения и регистрации аналитического сигнала - физические, химические, физико-химические, биологические, биохимические
- 2. По количеству вещества для анализа - макроанализ, микроанализ
- 3. По цели анализа, достаточно условна, зависит от вида объекта для анализа, его агрегатного состояния
- - определение структуры (не является прямой задачей аналитика)
- -определение фазового состава
- -определение вещественного состава (форм нахождения)
- -определение элементного состава (валового содержания элемента в любой форме)
- -определение ионного состава (водных проб)
- -определение минералогического состава (руд и минералов)
- -другие

Классификация методов определения

Химические методы определения – методы, основанные на использовании аналитических реакций, аналитический сигнал наблюдают главным образом визуально

Физические и физико-химические методы – методы, основанные на изучении физических свойств исследуемых веществ (оптические, электрохимические, магнитные и др.), аналитический сигнал получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры

В современной литературе физ. и физ.-хим. методы объединяют термином инструментальные

Химический (объемный метод анализа)

Суть метода. К пробе воды, содержащей определяемое вещество (аналит) A , прибавляют реактив B (титрант), реагирующий с веществом A по уравнению:



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

При этом определяемое вещество A переходит в продукт реакции, например, в осадок или в комплексное соединение. Изменение какого-либо свойства раствора (как правило, цвета, свидетельствует о конце титрования

В *объемном анализе* количество аналита, вступившего в реакцию, определяется по *объему* прибавленного раствора титранта, концентрация которого известна заранее.

Для количественных расчетов реагентов используют такую характеристику элементов (для атомов) или веществ (для молекул), как их *эквиваленты*, или *молярные массы эквивалентов*.

Закон эквивалентов

- *«Вещества реагируют в эквивалентных количествах».*

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

- Сколько эквивалентов определяемого компонента (А) находится в пробе воды (N_A , г-экв/л $\cdot V_A$, л = $N_A \cdot V_A$, г-экв), столько эквивалентов реактива (В) с ним вступит в реакцию ($N_B \cdot V_B$, г-экв).
- где N_A – концентрация определяемого компонента, г-экв/л;
- V_A – объем пробы, л;
- N_B – концентрация титранта, г-экв/л;
- V_B – объем титранта, л.

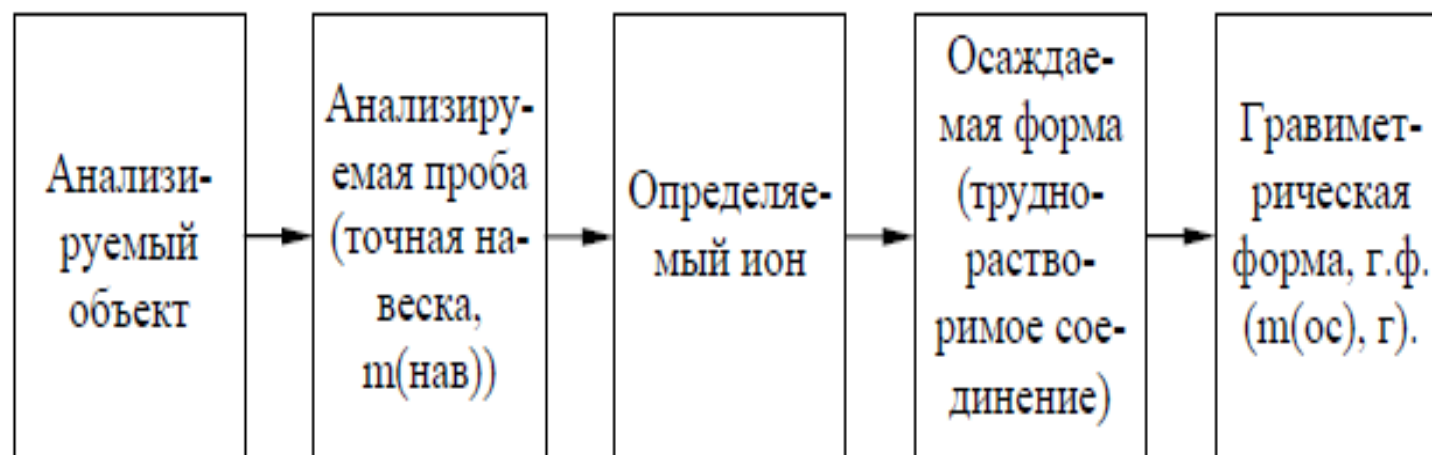
Процесс добавления реактива (*B*), известной концентрации, к пробе с компонентом (*A*), неизвестной концентрации, называется титрованием.



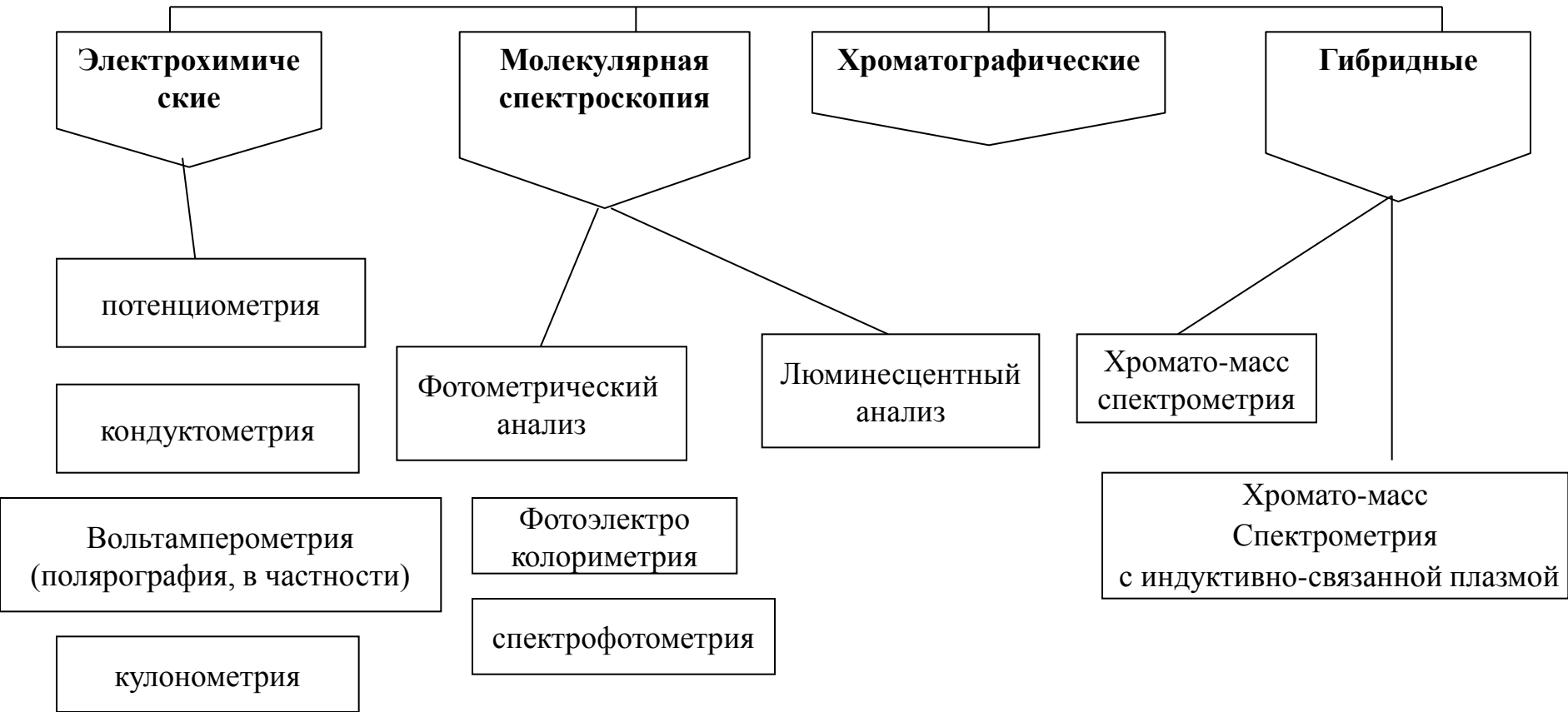
- Бюретка для объемного титрования.
- В бюретку наливают титрант (реактив Б).
- В стакане помещена исследуемая проба (компонент А)
- В титриметрическом (объемном) методе анализа часто используют *индикаторы* – вещества, которые указывают на окончание реакции, изменяя цвет раствора

Гравиметрический анализ

Гравиметрия – метод количественного анализа, основанный на определении содержания вещества путем его осаждения с последующим выделением и взвешиванием осадка. Общая схема определения по методу осаждения:



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ



Физико-химические методы – аналитический сигнал возникает как результат химической реакции – какое-либо физическое свойство, измеряется на приборе

Фотометрические методы основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через вещество или его раствор.

Фотоэлектроколориметрия – основан на измерении интенсивности полихроматического света в видимой области спектра (400-760 нм)

Потенциометрический метод анализа

Потенциометрия - применяется для определения различных физико-химических параметров исходя из данных о потенциале гальванического элемента. Электродный потенциал в отсутствие тока в электрохимической цепи, измеренный относительно электрода сравнения, связан с концентрацией раствора уравнением Нернста

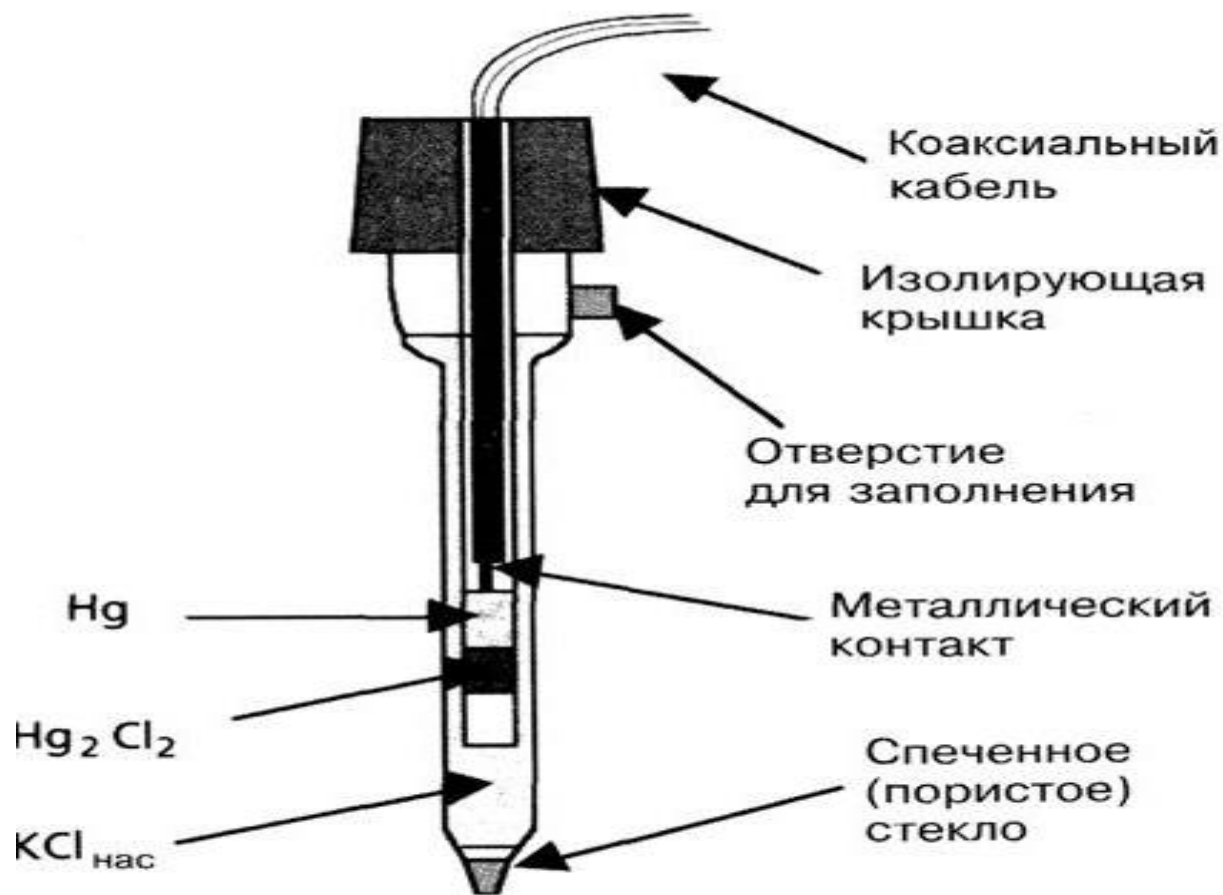


Аппаратурное оформление

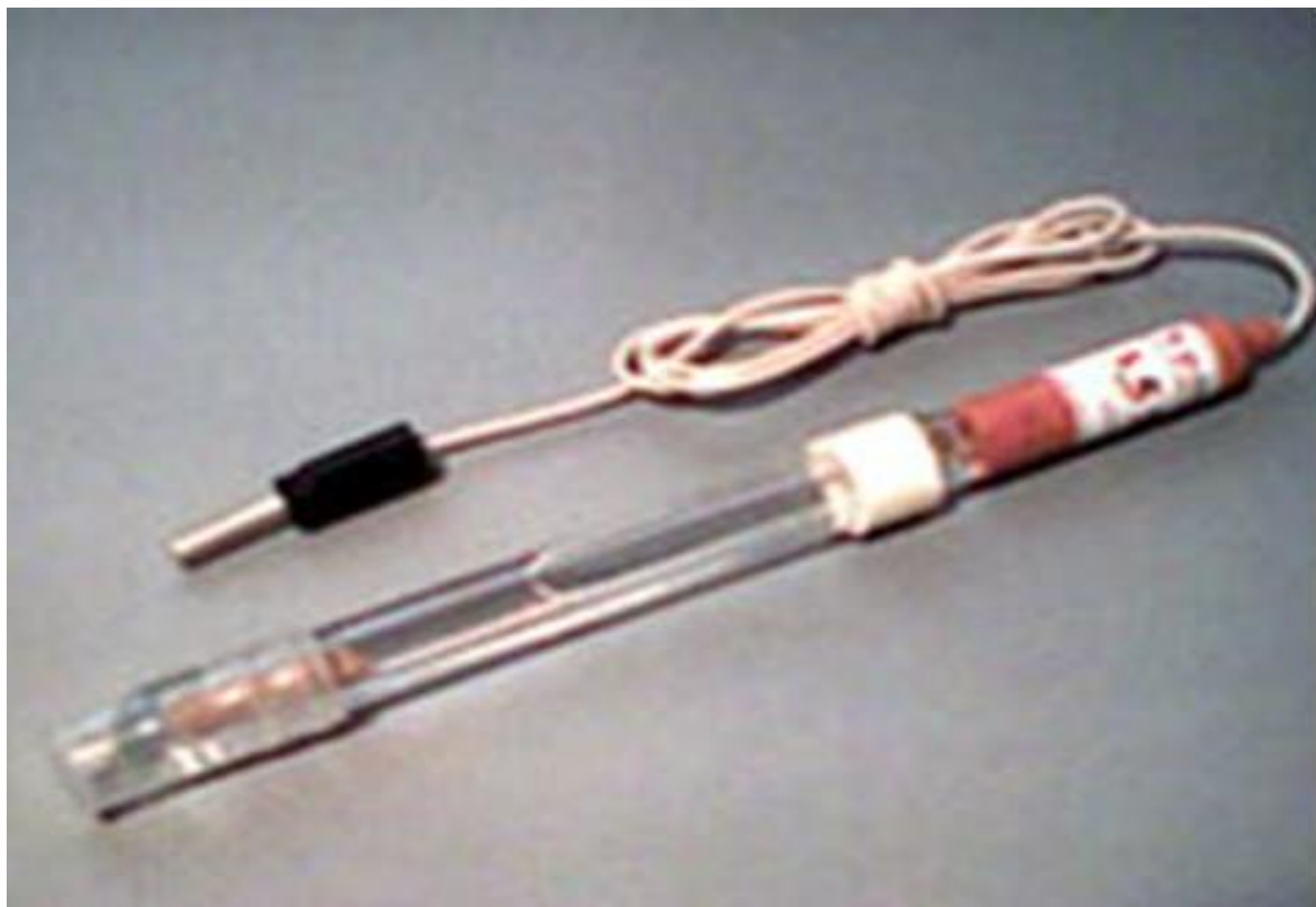
В потенциометрических измерениях широко применяются ионоселективные электроды, чувствительные преимущественно к какому-то одному иону в растворе: стеклянный электрод для измерения рН и электроды для селективного определения ионов натрия, аммония, фтора, кальция, магния и др.



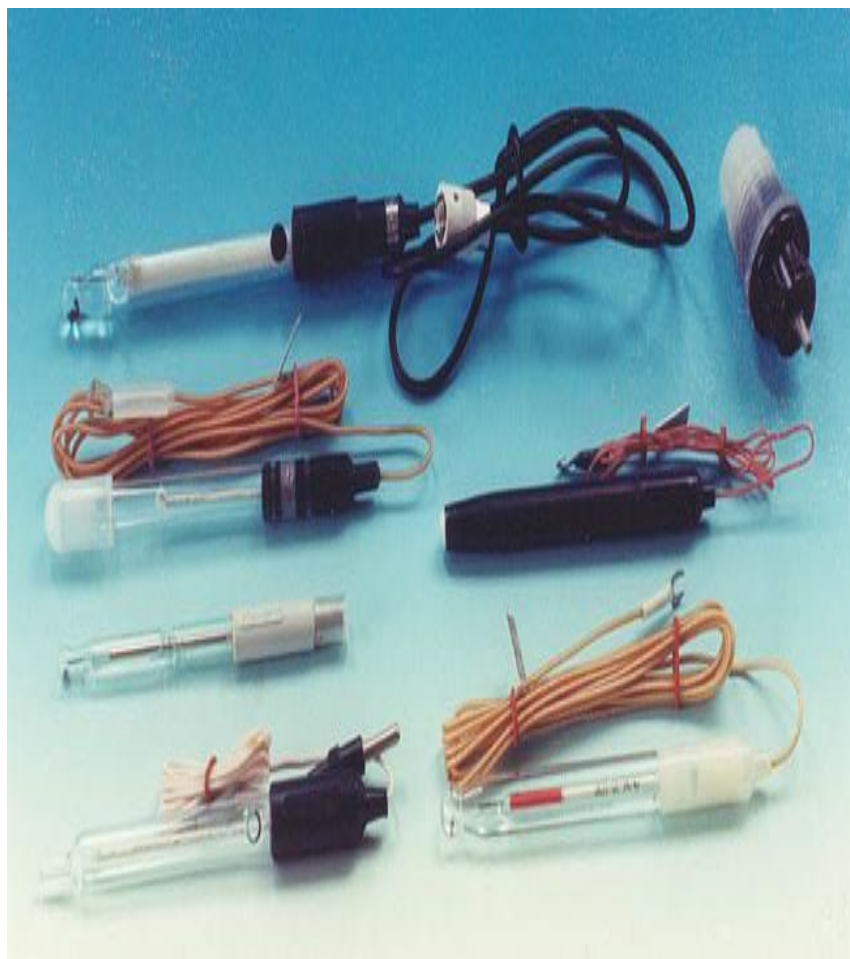
Насыщенный каломельный электрод сравнения



Хлорсеребряный электрод сравнения (ЭСр-10101)



Ион-селективные электроды



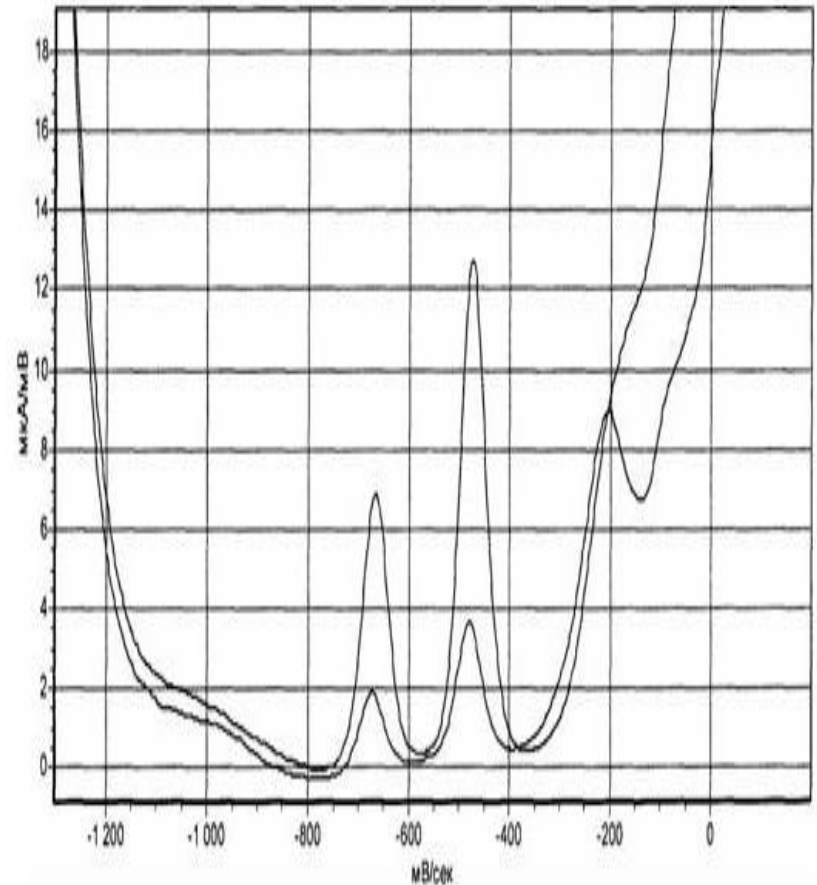
Инверсионная вольтамперометрия

Метод ИВ-измерений основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при задаваемом потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Процесс электроосаждения элементов на индикаторном электроде проходит при заданном потенциале электролиза в течение заданного времени электролиза.



Вольтамперограмма

- **Электрорастворение элементов с поверхности электрода проводят в режиме меняющегося потенциала (линейном или другом) при заданной чувствительности прибора.**
- **Регистрируемая вольтамперограмма содержит аналитические сигналы (максимальные анодные токи) определяемых элементов. Аналитический сигнал элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемых элементов**



Анализаторы вольтамперметрические ТА-4-разработаны в ТПУ



предназначены для измерения массовой концентрации электрохимически активных элементов и веществ при анализе проб различных объектов методом прямой и инверсионной вольтамперметрии. На анализаторах можно определять массовые концентрации элементов и веществ:

- **Zn, Cd, Pb, Cu, Sn, Sb, Bi, Mn, As, Hg, Se, Co, Fe, Ni, Cr, In, Pt, Os, Ir, Rh, Pd, Ru, Au, Ag, J, Cl, Br, Mo, Li, K, Na, Ba, Be, U, V, W, Tl, Ca;**

Фотометрический анализ

- Любые вещества поглощают электромагнитное излучение. Вещества, поглощающие излучение в видимой части спектра (длина волны 400-760 нм), характеризуются собственной окраской. Фотометрические методы анализа относятся к оптическим методам и основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через вещество или его раствор. В зависимости от длины волны, ширины полосы излучения и способа измерения интенсивности светового потока различают следующие фотометрические методы.



Колориметрия

– метод, основанный на визуальном сравнении интенсивности окрасок исследуемого раствора с раствором того же вещества известной концентрации (стандартный раствор).

Субъективность визуальных восприятий световых оттенков и интенсивности окрасок является недостатком колориметрии. Метод колориметрии с использованием стандартных шкал, состоящих из окрашенных пленок, оправдывает себя в полевых условиях, при выполнении полуколичественного анализа.

Фотоколориметрия

- метод, основанный на измерении интенсивности полихроматического света в видимой области спектра (400 -760 нм) с применением светофильтров



Спектрофотометрия

- метод с применением монохроматического света в видимой (400 -760 нм), ультрафиолетовой (200-400 нм) и инфракрасной областях спектра (760-2000 нм). Последние два метода – объективные методы анализа, оценка интенсивности световых потоков производится с помощью фотоэлементов.



Оптическая плотность окрашенных растворов

- Светопоглощение (оптическую плотность, или абсорбцию, A) вычисляют по уравнению $A = \lg J_0/J_t$,
- где J_0 – интенсивность входящего светового потока, Вт.с-1.см-1,
- J_t – интенсивность светового потока, прошедшего через поглощающую среду, Вт.с-1.см-1.

Объединенный закон Бугера-Ламберта –Бера

$$A = \lg J_0/J_t = k l c,$$

k – коэффициент пропорциональности,

l – толщина поглощающего слоя, см,

c – концентрация, раствора, поглощающего свет.

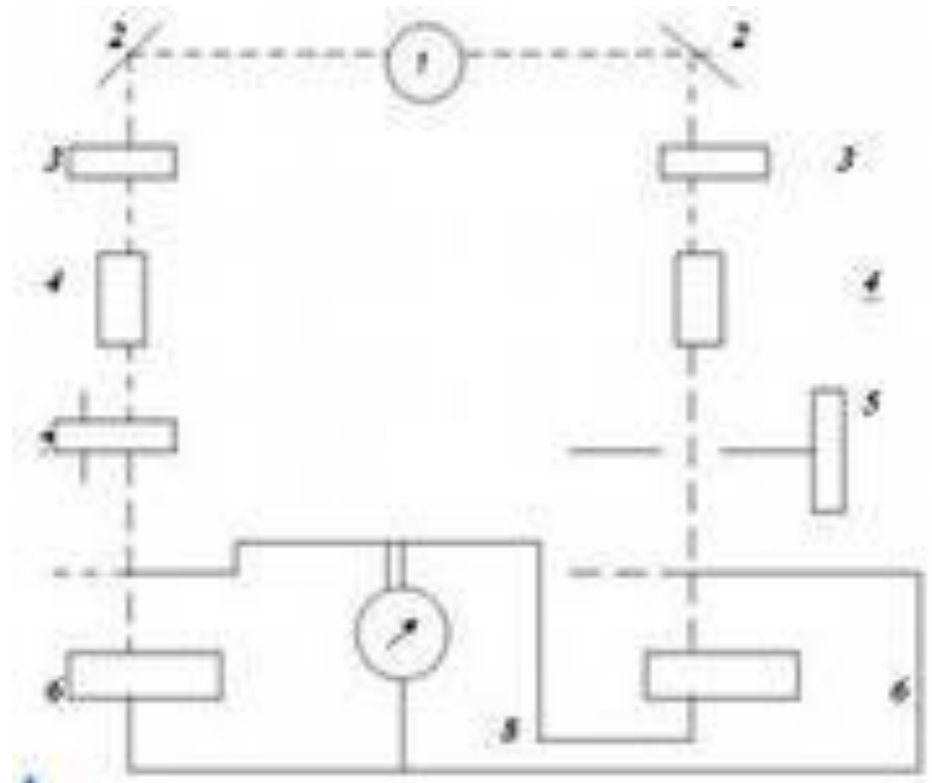
Оптическая плотность раствора с концентрацией определяемого вещества 1 моль/л, толщиной поглощающего слоя 1 см, называется коэффициентом поглощения.

Основной закон светопоглощения

Оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора $A = klc$.

Двухлучевая схема фотоколориметра

- Свет от лампы накаливания 1 с помощью зеркал 2 разделяется на два параллельных пучка. Эти световые пучки проходят через светофильтры 3, кюветы с растворами 4 и попадают на фотоэлементы 6 и 6', которые включены на гальванометр 8 по дифференциальной схеме. Щелевая диафрагма 5 изменяет интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент 6. Фотометрический нейтральный клин 7 служит для ослабления светового потока, падающего на фотоэлемент 6'.



Хроматографические методы анализа

- Хроматография (от греч. chroma, родительный падеж chromatōs - цвет, краска), физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.
- Хроматография – совокупность аналитических методов разделения, идентификации и количественного определения компонентов в газовых, жидких и твердых фазах

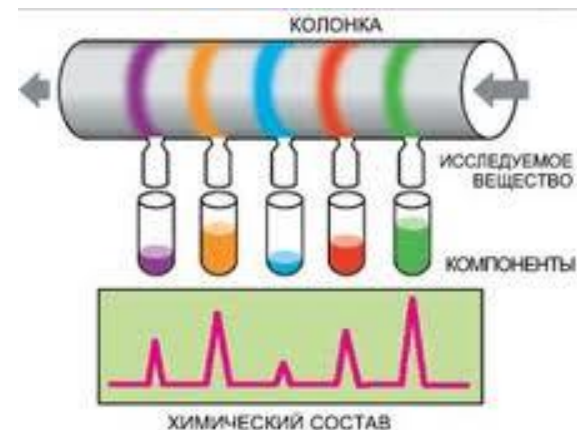
Принципиальное отличие хроматографических методов от других

- возможность разделения близких по свойствам веществ.
- После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами.

Инструменты для проведения анализа

Хроматографические методы

1. Жидкостная адсорбционная хроматография;
2. Высокоэффективная жидкостная хроматография;
3. Распределительная хроматография;
4. Ионообменная хроматография
5. Газо-адсорбционная хроматография
6. Газо-жидкостная хроматография



Основные достоинства хроматографического анализа:

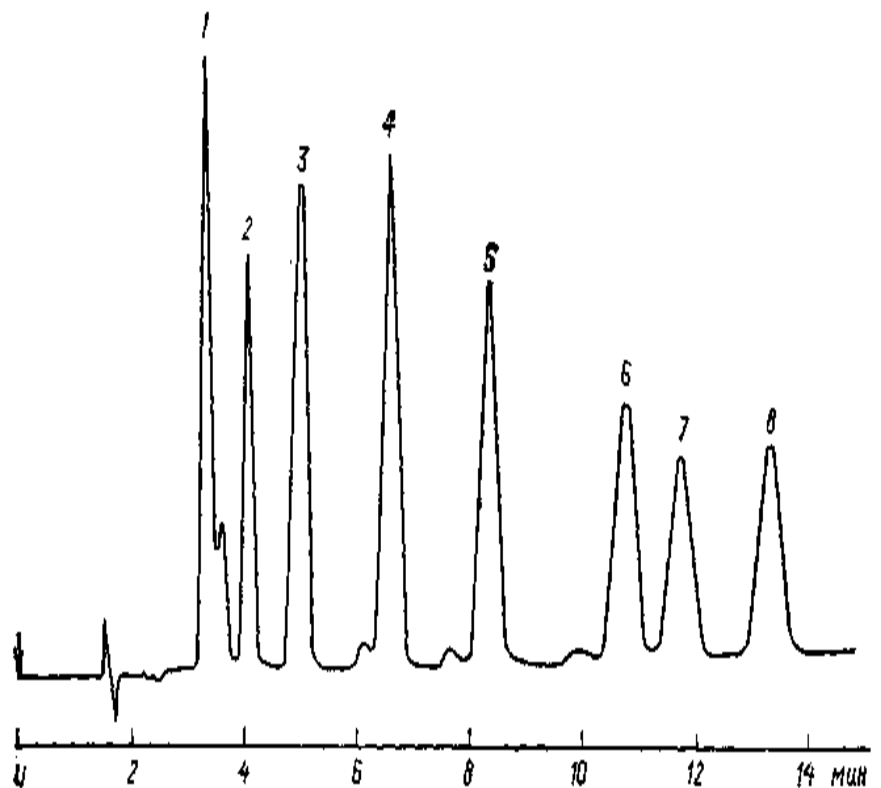
1. экспрессность; высокая эффективность; возможность автоматизации и получение объективной информации;
2. сочетание с другими физико-химическими методами;
3. широкий интервал концентраций соединений;
4. возможность изучения физико-химических свойств соединений;
5. осуществление проведения качественного и количественного анализа;
6. применение для контроля и автоматического регулирования технологических процессов.

Основные виды хроматографии

- В зависимости от природы взаимодействия, обуславливающего распределение компонентов между элюентом и неподвижной фазой, различают следующие основные виды хроматографии - адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную (молекулярно-ситовую) и осадочную.

Адсорбционная хроматография

- основана на различии сорбируемости разделяемых веществ адсорбентом (твёрдое тело с развитой поверхностью)



Распределительная хроматография

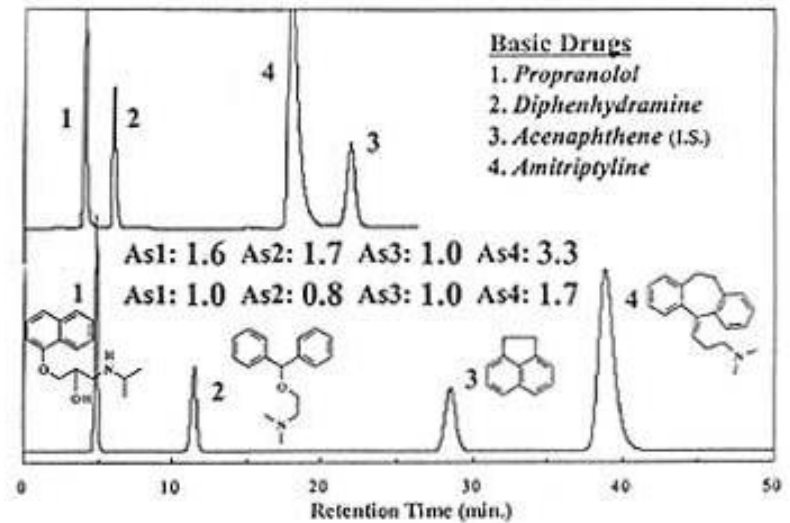
- основана на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесённая на твёрдый макропористый носитель) и элюенте

Ионообменная хроматография

- основана на различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой (ионитом) и компонентами разделяемой смеси

Инструменты для проведения анализа

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

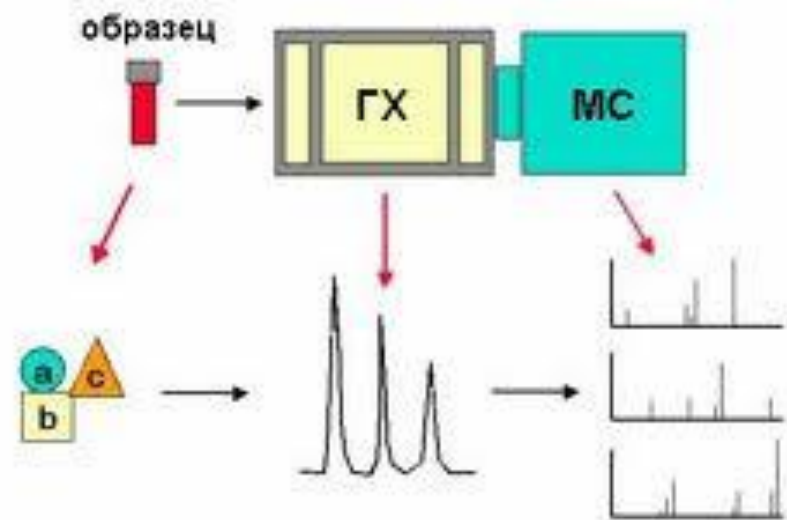


Детекторы:

1. УФ-детектор
2. Диодная линейка
3. Масс-спектрометр

Инструменты для проведения анализа

Газовая хроматография (ГХ)



Детекторы:

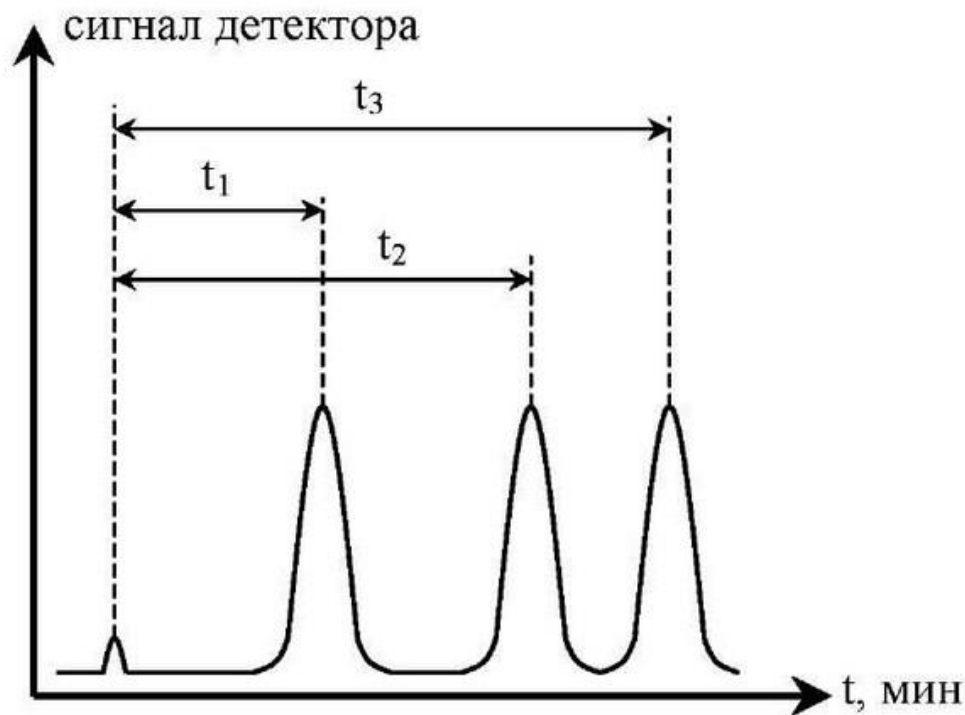
1. Пламенно-ионизационный
2. Детектор по теплопроводности (катарометр)
3. Масс-спектрометр

- При анализе разделённые в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство – детектор, регистрирующее их концентрации во времени.

Инструменты для проведения анализа

Тип детекторов	Область применения	Предел обнаружения
Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)	Органические соединения	10^{-10}
Электронно-захватный детектор (ЭЗД)	Галоген- и кислородсодержащие органические соединения	10^{-13}
Термоионный детектор (ТИД)	Фосфорсодержащие органические соединения	10^{-8}
Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)	Серосодержащие органические соединения	10^{-11}
Детектор по теплопроводности (катарометр)	Органические и неорганические соединения	$10^{-3} \dots 10^{-5}$

Хроматографические пики



Полученную в результате этого выходную кривую называют хроматограммой. с учётом коэффициентов чувствительности используемого детектирующего устройства к анализируемым веществам.

Для качественного хроматографического анализа определяют время от момента ввода пробы до выхода каждого компонента из колонки при данной температуре и при использовании определённого элюента. Для количественного анализа определяют высоты или площади хроматографических пиков

Основные достоинства хроматографического анализа

- широкий интервал концентраций соединений;
- возможность изучения физико-химических свойств соединений;
- проведение качественного и количественного анализа;
- применение для контроля и автоматического регулирования технологических процессов.
- экспрессность; высокая эффективность; возможность автоматизации и получение объективной информации;
- Возможность анализа химических смесей



ЯМР, ЭПР

Физические методы – аналитический сигнал — какое-либо физическое свойство, измеряется на приборе, не предполагают проведение химических реакций
 В современной литературе нет четкой грани между физическими и физико-химическими методами. Они все чаще объединяются под названием «инструментальные методы анализа».

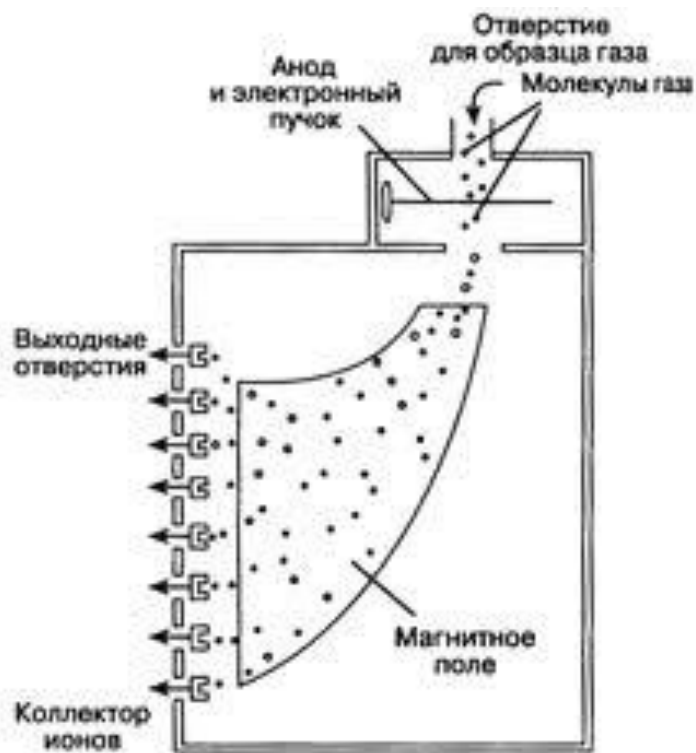
Атомно-эмиссионная спектрофотометрия

- Пробу вносят в источник возбуждения, где тем или иным способом создается высокая температура (тысячи град). Образуется плазма – совокупность возбужденных и невозбужденных атомов, ионов, электронов. В ней последовательно происходят следующие процессы
 - - испарение пробы
 - - атомизация первоначальных продуктов испарения,
 - -возбуждение образовавшихся атомов,
 - -испускание света возбужденными атомами.
- Возникающее в ходе анализа полихроматическое излучение пробы фокусируют и направляют на входную щель спектрального прибора, где оно разлагается в спектр и регистрируется соответствующим приемником.



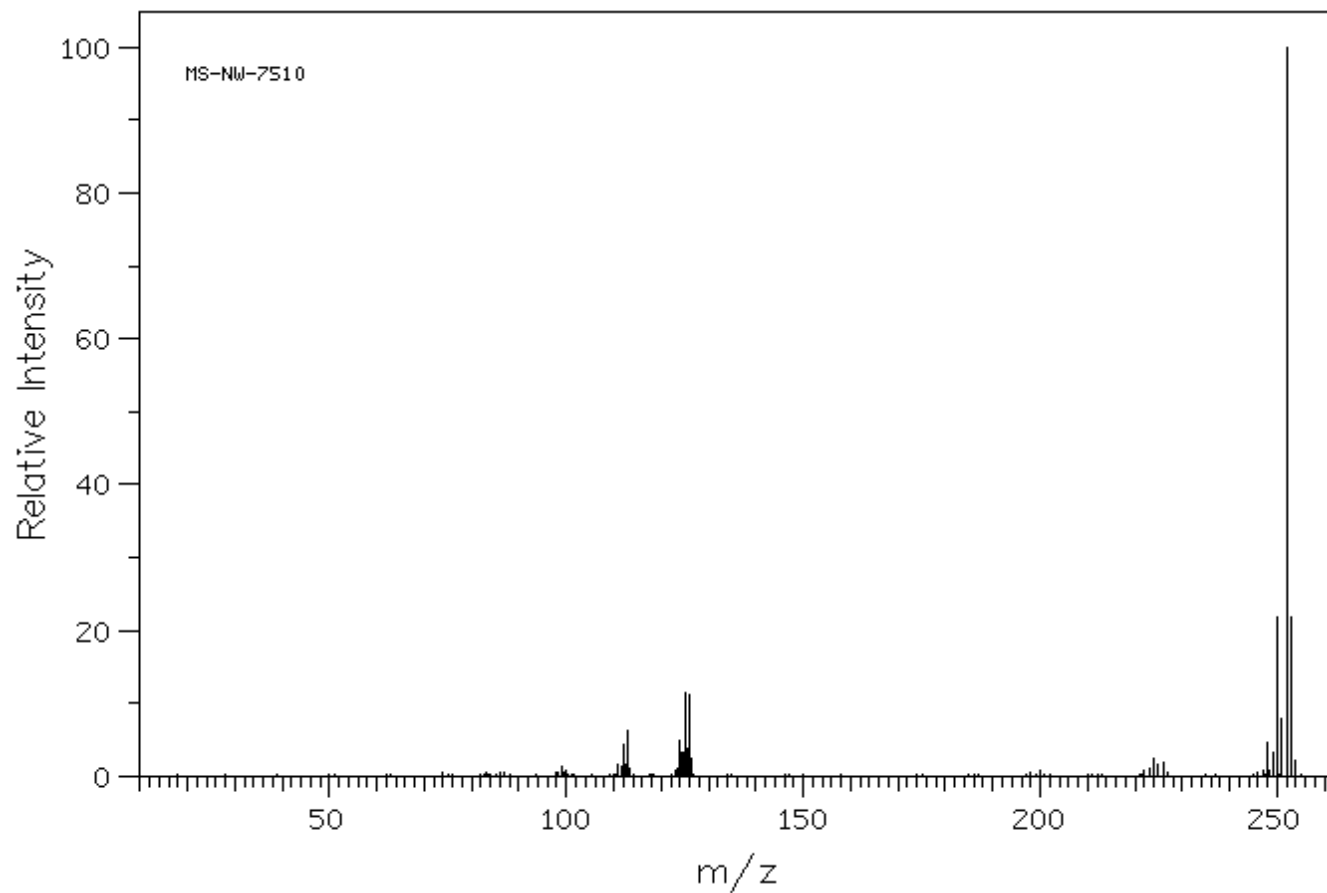
- Для количественного анализа надо измерить интенсивность излучения пробы на некоторых заранее выбранных длинах волн. На практике измеряют не саму интенсивность излучения, а , например, фототок, почернение фотопластинки, и т.д.

Масс-спектрометрия



Масс-спектрометрия — метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы. Один из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение. Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе.

Масс-спектрометрия



Масс-спектр бензпирена

Рентгеновские (рентгеноскопические) методы

Рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноадсорбционный

Разновидности, модификации, например
рентгенофлуоресцентный

радиометрические

радиографические

По естественной радиоактивности

Бета-гамма метод

Активационный анализ
(нейтронный, фотонный)