

Аналитическая химия II. Физические и физико- химические методы анализа

Лекция 1. Введение

Литература

а

1. Основы аналитической химии. / под ред. Ю.А. Золотова. Т.1-2. М. 2010.
2. Аналитическая химия. / под ред Л.Н.Москвина. Т.1-3. М.: Академия, 2008.
3. Кельнер Р. и др. Аналитическая химия. Проблемы и подходы.Т.1-2. / Пер. с англ., под ред. Ю.А. Золотова. М.: Мир, 2004.

Аналитическая химия – это наука, развивающая общую методологию, методы и средства получения информации о химическом составе вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов (ИЮПАК)

Характеристическое свойство – это свойство, проявляемое одним веществом или группой веществ в условиях определенных внешних воздействий на них

Аналитическая форма – химическая форма аналита, в котором он проявляет характеристическое свойство

Аналитический сигнал – это физическая величина, функционально связанная с концентрацией определяемого компонента (аналита)

Физическая величина – характеристика одного из свойств физического объекта, общую в качественном отношении для многих физических объектов, но в количественном отношении индивидуальную для каждого из них

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

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

Виды химического анализа

Качественный анализ – определение состава анализируемого объекта на уровне образующих его атомов, молекул, фаз и т.д.

Количественный анализ – определения количества образующих анализируемый объект атомов, молекул, фаз и т.д.

Полуколичественный анализ – приблизительная оценка уровня содержания определяемого компонента

Разведочный анализ – установление качественного состава с приблизительной оценкой уровня содержания отдельных компонентов

Неорганический и органический анализ

по природе определяемых частиц:

Элементный анализ - определение элементного состава вещества

Изотопный анализ – определение конкретных изотопов

Вещественный анализ – определение форм компонентов анализируемого объекта

Молекулярный анализ – определение химических соединений

Фазовый анализ – анализ включений (фаз) в неоднородном объекте

Структурно-групповой анализ – определение функциональных групп (отдельных групп органических соединений)

Недеструктивный анализ – анализ без разрушения анализируемого объекта
Деструктивный анализ – анализ с разрушением анализируемого объекта

Лабораторный и внелабораторный анализ

on situ - Анализ на месте отбора проба

in situ - Анализ непосредственно в объекте

on line - Анализ на линии пробоотбора

Дистанционный анализ – беспробоотборное установление состава анализируемого объекта

Количественный анализ – определения количества образующих анализируемый объект атомов, молекул, фаз и т.д.

Полуколичественный анализ – приблизительная оценка уровня содержания определяемого компонента

Разведочный анализ – установление качественного состава с приблизительной оценкой уровня содержания отдельных компонентов

Неорганический и органический анализ

Локальный анализ – анализ отдельных фрагментов объекта

Методы анализа

1. Химические методы основаны на химических превращениях исследуемого вещества.
2. Физические методы основаны на измерении каких-либо физических характеристик вещества.
3. Физико-химические методы основаны на изменении физических свойств исследуемой системы в результате определенных химических реакций.
4. Биологические методы анализа основаны на исследовании отклика живых организмов на изменения в окружающей среде.

Истинное значение ($x_{\text{ист}}$) – значение физической величины, которое идеальным образом характеризует ее в качественном и количественном отношении.

Погрешность (Δx , Δ) – отклонение результата измерения от истинного значения.

Предел обнаружения - минимальное содержание определяемого компонента в пробе, при которой можно надежно зарегистрировать аналитический сигнал.

Нижняя граница определяемых концентраций (предел определения) - наименьшее значение содержания, которое можно определить с погрешностью, не превышающей заданную.

Верхняя граница определяемых концентраций – наибольшее значение содержания, которое можно определить с погрешностью, не превышающей заданную.

Коэффициент чувствительности – значение первой производной зависимости аналитического сигнала от концентрации.

Виды погрешностей

По способу вычисления

-абсолютная: $\Delta x = \bar{x} - x_{\text{ист}}$; $\Delta x_i = x_i - x_{\text{ист}}$

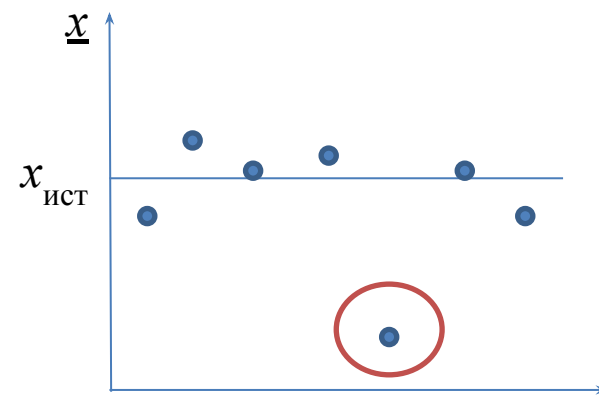
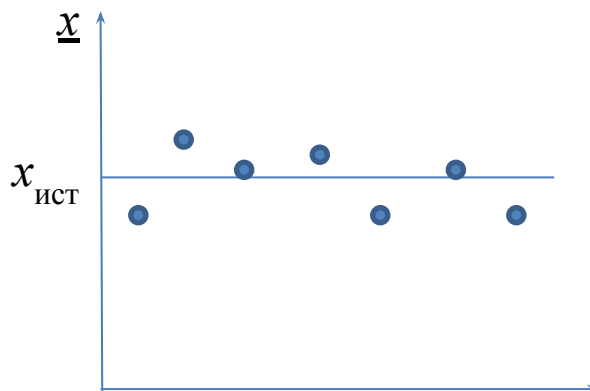
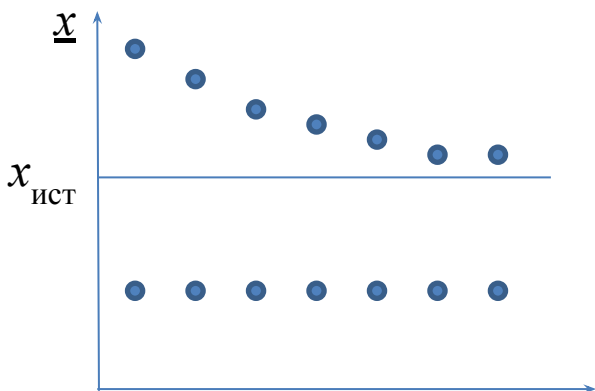
-относительная: $\Delta = \frac{|\Delta x|}{x_{\text{ист}}}$ $\Delta, \% = \frac{|\Delta x|}{x_{\text{ист}}} \cdot 100$

По характеру проявления:

систематическая

случайная

промах



Номер
измерения

Номер
измерения

Номер
измерения

Виды систематических погрешностей

Инструментальные: погрешности при измерении аналитического сигнала на конкретном приборе

Методические: погрешности при пробоотборе, пробоподготовке, наличием в пробе мешающих компонентов

Реактивные: погрешности связанные с примесями в используемых при анализе реактивов

Способы выявления систематических погрешностей

- Варьирование величины пробы (увеличение или уменьшение концентрации)
- Введено-найдено
- Сравнение с независимым методом
- Анализ стандартного образца

Устранение систематических погрешностей

- Учет погрешностей известной природы
- Рандомизация
- Релятивизация

Расчет случайных погрешностей

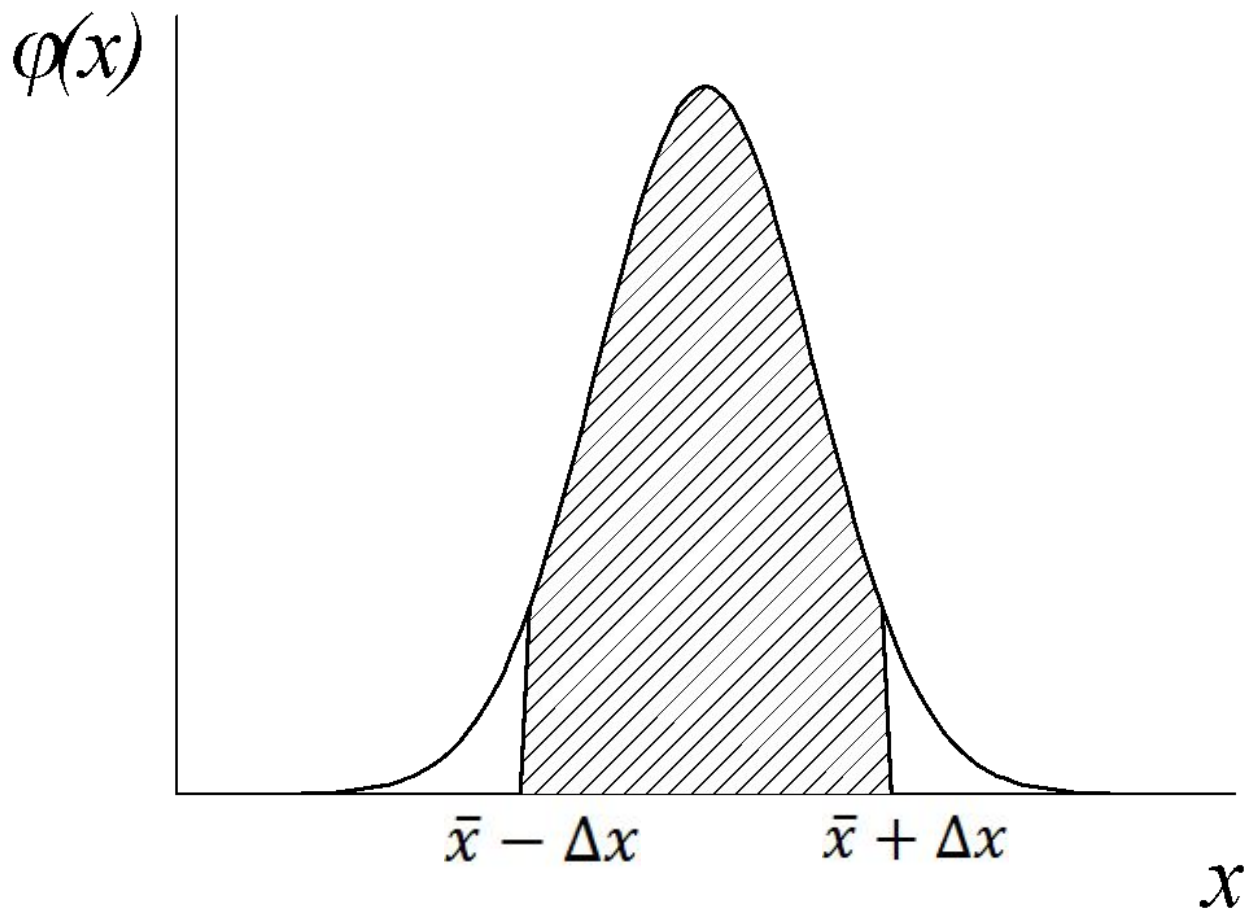
Среднее: $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i$, $\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{ист}}$, где n – число измерений

Стандартное отклонение: $S_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$

Доверительный интервал (Δx): Интервал в котором с определенной вероятностью (доверительной вероятностью) находится истинное значение.

Доверительная вероятность (P): вероятность того, что измеренное (найденное путем анализа) значение случайной величины, отличается от ее среднего или истинного значения не более чем на заданную величину.

Распределение случайной величины x



$$P = \int_{x-\Delta x}^{x+\Delta x} \varphi(x) dx$$

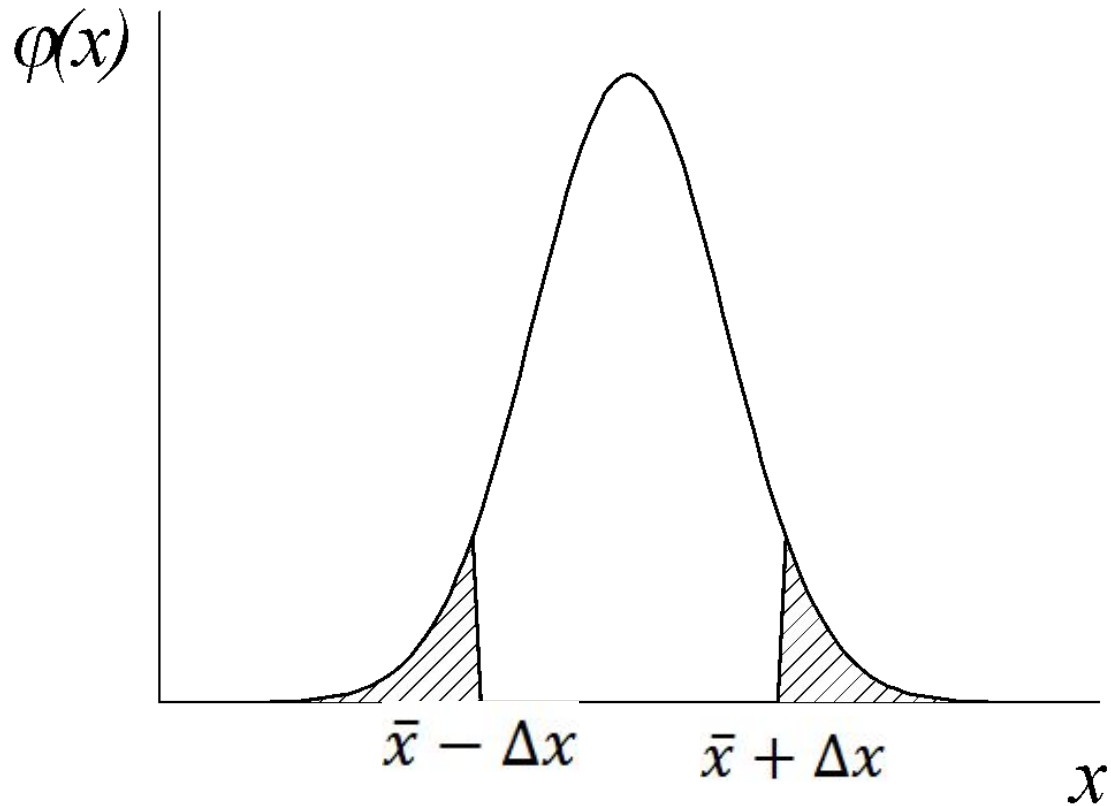
Расчет доверительного интервала с помощью t -распределения Стьюдента

$$\Delta x = \pm \frac{t_{P,f} \cdot S_x}{\sqrt{n}}$$

Значения t для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность P			
	0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,31	12,7	63,66	636
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,50	5,41
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
∞	1,66	1,96	2,58	3,29

Определение промахов



Уровень значимости $\beta = \alpha = 1 - P$

τ -распределение Стьюдента

$$\tau_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S_x} ;$$

$\tau_i > \tau_{\text{табл}}$ – промах

$\tau_i < \tau_{\text{табл}}$ – не промах

Значения τ -коэффициентов

Число средней свободы <i>df</i>	α			Число средней свободы <i>df</i>	α		
	0,10	0,05	0,01		0,10	0,05	0,01
1	6,3138	12,706	63,657	18	1,7341	2,1009	2,8784
2	2,9200	4,3027	9,9248	19	1,7291	2,0930	2,8609
3	2,3534	3,1825	5,8409	20	1,7247	2,0860	2,8453
4	2,1318	2,7764	4,6041	21	1,7207	2,0796	2,8314
5	2,0150	2,5706	4,0321	22	1,7171	2,0739	2,8188
6	1,9432	2,4469	3,7074	23	1,7139	2,0687	2,8073
7	1,8946	2,3646	3,4995	24	1,7109	2,0639	2,7969
8	1,8595	2,3060	3,3554	25	1,7081	2,0595	2,7874
9	1,8331	2,2622	3,2498	26	1,7056	2,0555	32,7787
10	1,8125	2,2281	3,1693	27	1,7033	2,0518	2,7707
11	1,7959	2,2010	3,1058	28	1,7011	2,0484	2,7633
12	1,7823	2,1788	3,0545	29	1,6991	2,0452	2,7564
13	1,7709	2,1604	3,0123	30	1,6973	2,0423	2,7500
14	1,7613	2,1448	2,9768	40	1,6839	2,0211	2,7045
15	1,7530	2,1315	2,9467	60	1,6707	2,0003	2,6603
16	1,7459	2,1199	2,9208	120	1,6577	1,9799	2,6174
17	1,7396	2,1098	2,8982	∞	1,6449	1,9600	2,5758

Сложение погрешностей

Функция	Систематические погрешности		Случайные погрешности
	<i>a</i>	<i>б</i>	
$u = x + y$	$\Delta u = \Delta x + \Delta y$	$ \Delta u = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = x - y$	$\Delta u = \Delta x - \Delta y$	$ \Delta u = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = xy$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$	$\left \frac{\Delta u}{u} \right = \left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{s_y}{y} \right)^2}$
$u = x/y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$	$\left \frac{\Delta u}{u} \right = \left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{s_y}{y} \right)^2}$
$u = x^p$	$\frac{\Delta u}{u} = p \frac{\Delta x}{x}$	$\left \frac{\Delta u}{u} \right = \left p \frac{\Delta x}{x} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \left p \frac{s_x}{x} \right $
$u = \ln x$	$\Delta u = \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u = \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = \left \frac{s_x}{x} \right $
$u = \lg x$	$\Delta u = 0,434 \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u = 0,434 \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = 0,434 \left \frac{s_x}{x} \right $

Правильность – степень близости среднего значения, полученного из большой серии результатов измерений, каждый из которых может состоять из нескольких наблюдений, к истинному значению измеряемой величины.

Точность – степень близости результата измерений к истинному значению измеряемой величины

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений одной и той же величины, проведенных при конкретных регламентированных условиях.

Повторяемость (сходимость) – прецизионность результатов измерений в условиях повторяемости, когда результаты измерений получены по одной и той же методике на идентичных объектах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого интервала времени.

Воспроизводимость – прецизионность результатов измерений в условиях воспроизводимости, когда результаты измерений получены по одной и той же методике на идентичных объектах, но в разных лабораториях, разными операторами, с использованием разного оборудования, средств измерений и реактивов

Связь аналитического сигнала с концентрацией

$$y = f(Cx)$$

y - аналитический сигнал

Cx – определяемая концентрация

Способы определения концентрации:

- *без использования образцов сравнения (безэталонный способ)*
- *с использованием образцов сравнения*

Образец сравнения (стандартный образец) - это образец вещества (материала) с установленными значениями одной или более величин в результате метрологической аттестации, характеризующими состав и/или структуру и/или свойство этого вещества (материала)

Методы, основанные на использовании образцов сравнения

Внешнего стандарта $C_x = \frac{y_x \cdot C_{ст}}{y_{ст}}$ (стандартов)

один образец сравнения:

два образца сравнения – 1-й с меньшей концентрацией по сравнению с определяемой, 2-й с большей (метод сравнения в двух растворах):

$$C_x = C_{ст,1} + \frac{(C_{ст,2} - C_{ст,1}) \cdot (y_x - y_{ст,1})}{y_{ст,2} - y_{ст,1}}$$

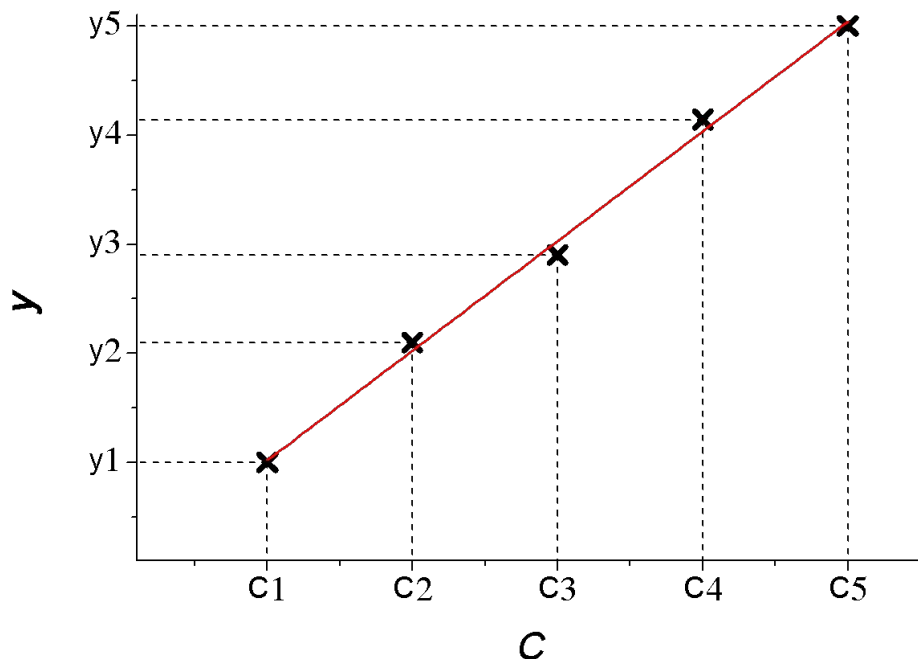
Внутреннего стандарта

$$C_x = K \cdot \frac{y_x \cdot C_{ст}}{y_{ст}}$$

, где K – коэффициент, учитывающий различную чувствительность стандартного и

Метод градуировочного графика (градуировочной зависимости)

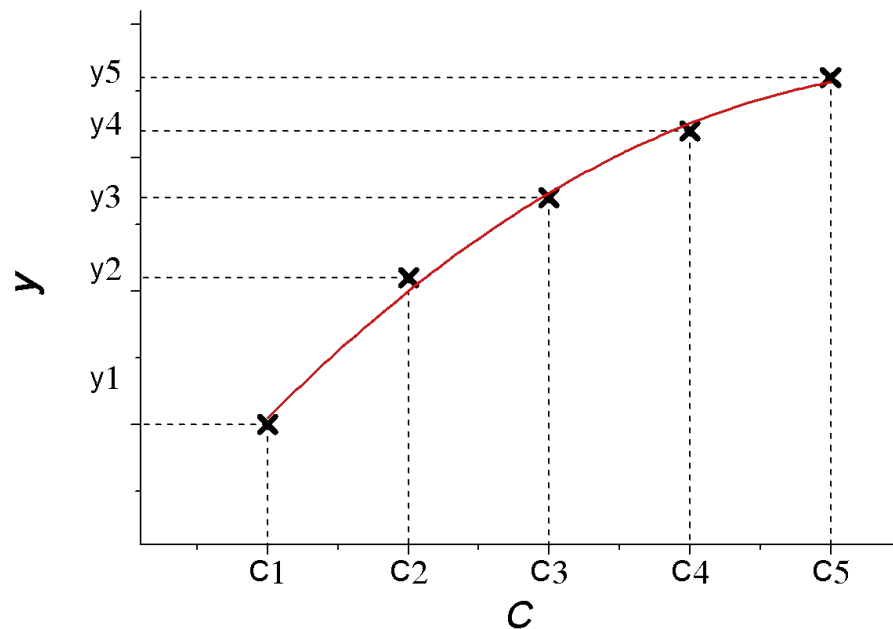
Линейная
зависимость



$$y = a_0 + a_1 \cdot Cx$$

$$Cx = a'_0 + a'_1 \cdot y$$

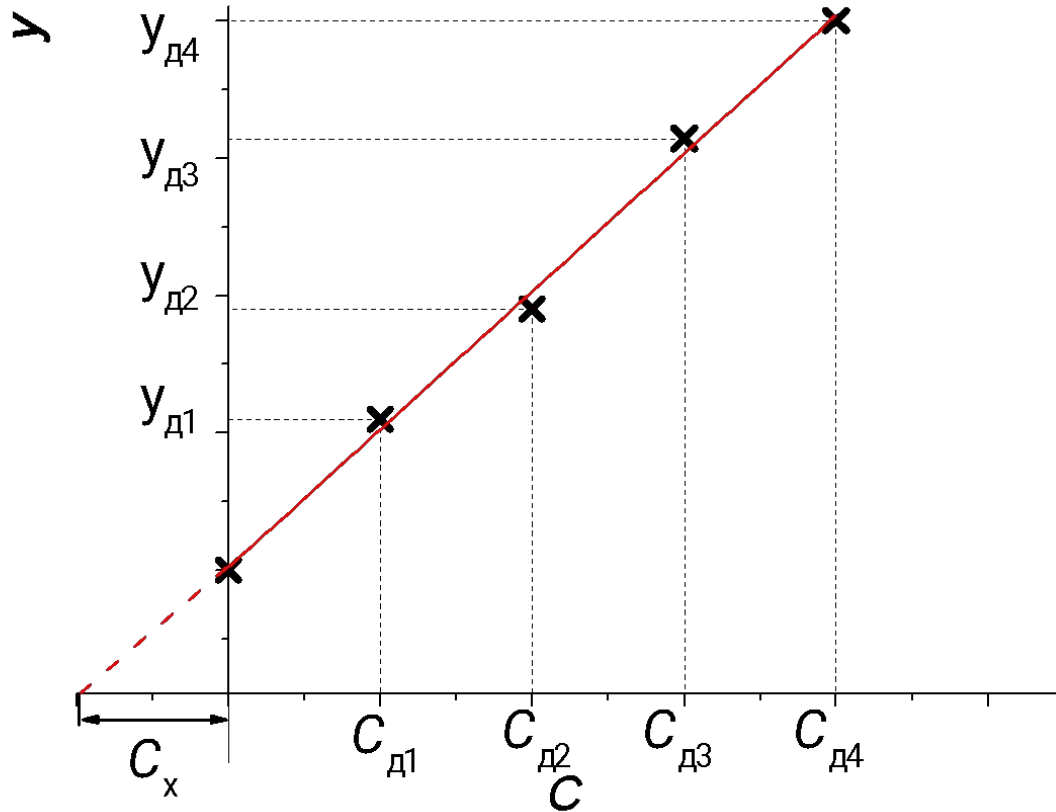
Нелинейная
зависимость



$$y = a_0 + a_1 \cdot Cx + a_2 \cdot Cx^2$$

$$Cx = a'_0 + a'_1 \cdot y + a'_2 \cdot y^2$$

Метод добавок



$$c_x = \frac{y_x V_{доб} c_{доб}}{y_{x+доб} V_{доб} + (y_{x+доб} - y_x) V},$$

где $V_{доб}$ и $c_{доб}$ — объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V — аликвота анализируемой пробы.

Общая схема анализа

Пробоотбор

Пробоподготовка

разделение, концентрирование,
перевод в аналитическую форму

Измерение аналитического сигнала

Определение содержания

перевод аналитического
сигнала в концентрацию

Обработка результатов анализа

расчет погрешностей