

---

**Лекция 1**  
**Физико-химические методы анализа**  
**Общая характеристика. Особенности и области применения**

---

---

Все методы анализа основаны на использовании зависимости **физико-химического** свойства вещества, называемого *аналитическим сигналом* или просто *сигналом*, от природы вещества и его содержания в анализируемой пробе.

• **Области применения:**

- с черной и цветной металлургия
  - машиностроение,
  - энергетика
  - химическая промышленность
  - и др. для промышленно-энергетического потенциала страны
- 
- освоение атомной энергии в мирных целях,
  - развитие ракетостроения и освоение космоса,
  - прогресс полупроводниковой промышленности,
  - электроники и ЭВМ,
  - широкое применение чистых веществ,
  - жаропрочные сплавы с содержанием так называемых «запрещенных» примесей не выше  $10^{-5}$  %
-

- **Определение малых содержаний примесей;**
- **экспрессность**
- **анализ на расстоянии.**
- **Анализ без разрушения анализируемого образца (недеструктивный анализ),**

ЭВМ в аналитической химии:

- для расчета результатов анализа
  - статистической обработки,
  - для решения аналитических задач:
1. надежное выделение аналитического сигнала
  2. четкое разрешение перекрывающихся сигналов и т. д.
  3. Расширение др. возможностей инструментальных методов.

---

Погрешность анализа физико-химическими методами составляет в среднем 2...5 %, что превышает погрешность классических методов анализа

- относится к разным концентрационным областям.
- при небольшом содержании определяемого компонента (порядка  $10^{-3}$  % и менее) классические химические методы анализа непригодны,
- при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с химическими и даже превышают их по точности.  
(кулонометрия)

Существенным недостатком большинства физико-химических методов является то, что для их практического применения требуются **эталон**ы, **стандартные растворы** и **градуировочные графики**.

---

## ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- 1) спектральные и другие оптические методы;
- 2) электрохимические методы;
- 3) хроматографические методы анализа.

**спектральные и другие оптических методов анализа** - основаны на измерении различных эффектов при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Группа **электрохимических методов анализа**, основаны на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств

**хроматографические методы**

*Эмиссионная атомная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, спектрофотометрия,*

*кондуктометрии, потенциометрии, вольтамперометрии и т. д.*

*методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной, тонкослойной, ионообменной и др.*

**Другие методы:** радиометрические, масс-спектральные и др.

Эти методы будут рассмотрены отдельно, что, конечно, ни в коей мере нельзя считать признаком их второстепенности.

## ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

**два основных методических приема:**

- *метод прямых измерений* и
- *метод титрования* (метод косвенных измерений).

### **Прямые методы.**

В этих методах используется зависимость **аналитического сигнала** от **природы анализируемого вещества** и его **концентрации**.

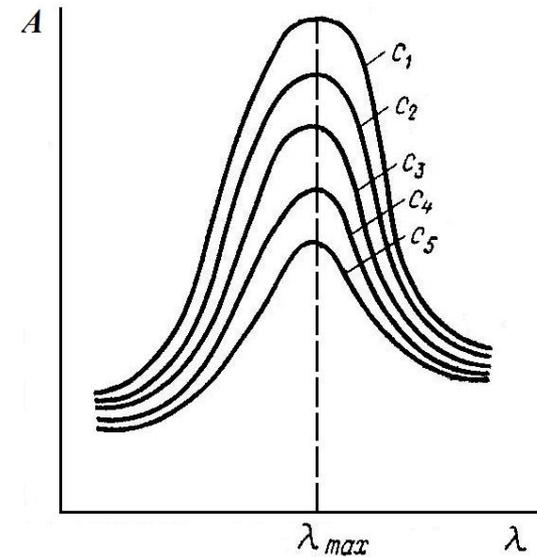
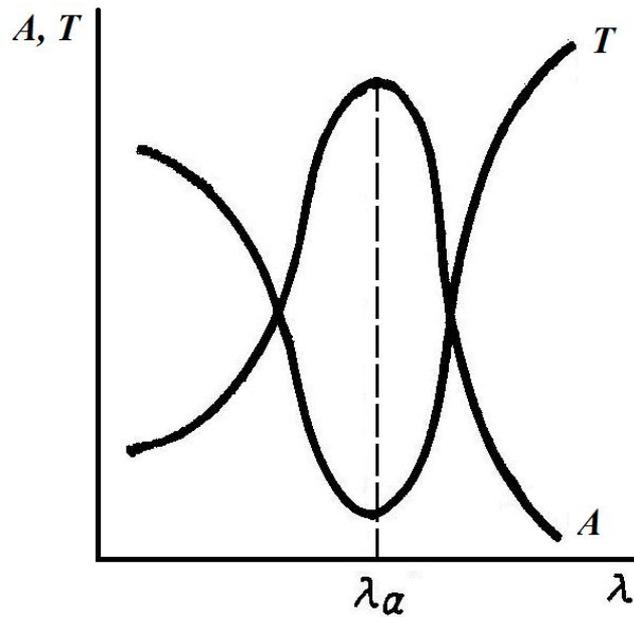
Свойством, зависящим от природы вещества:

- длина волны спектральной линии в эмиссионной спектроскопии,
- потенциал полуволны в полярографии,

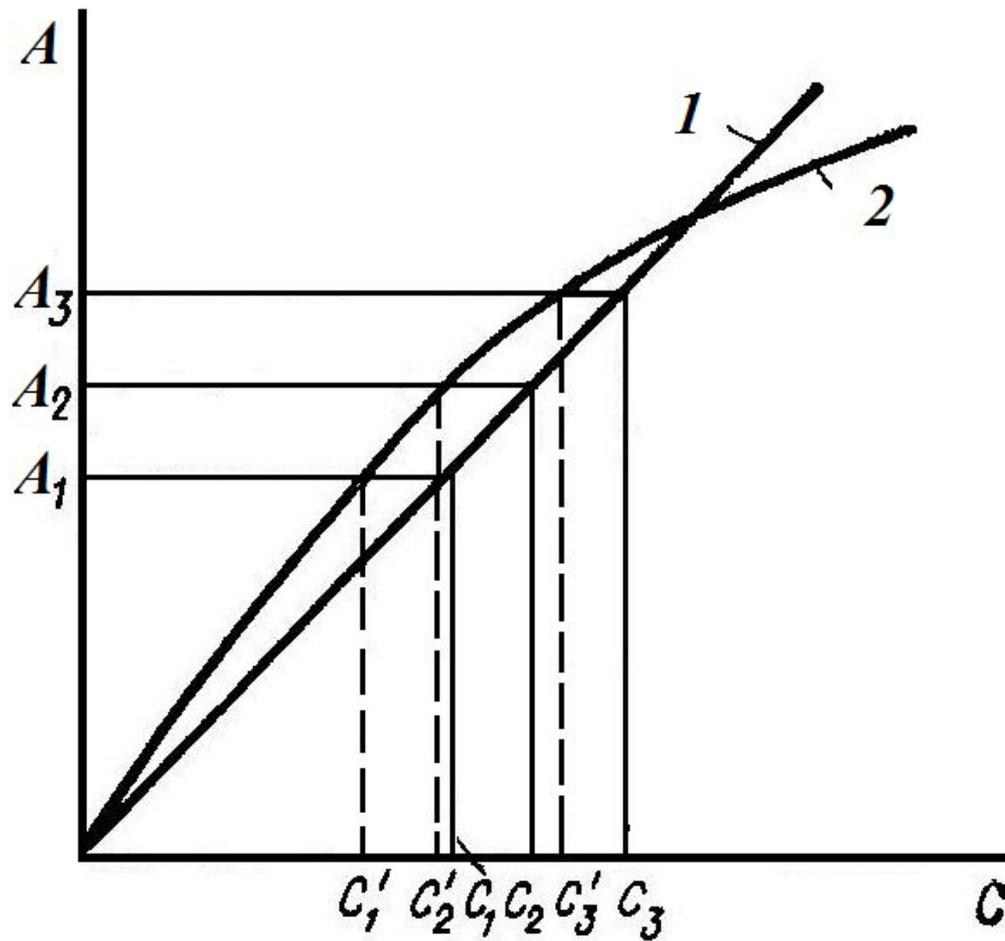
**Количественной характеристикой** служит **интенсивность сигнала** — интенсивность спектральной линии в первом случае, сила диффузионного тока — во втором.

В некоторых методах связь аналитического сигнала с природой вещества установлена строго теоретически.

По **оси абсцисс** отложены однородные характеристики **X**, например длины волн спектральных линий в порядке их возрастания, а **по ординате** — интенсивность аналитического сигнала **I**.



**При качественном анализе** наблюдают сигнал, например, какая из ожидаемых длин Волн появится в спектре пробы



*при количественном* измеряют интенсивность сигнала.

---

Связь интенсивности аналитического сигнала  $I$  с концентрацией вещества имеет различный характер

Зависимость выражается простым линейным соотношением

$$I = k \cdot C \quad (1.1)$$

где  $k$  — константа;  $c$  — концентрация.

### **МЕТОДЫ ПРЯМОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ:**

- 1) метод градуировочного графика;
- 2) метод молярного свойства;
- 3) метод добавок.

Все они основаны на использовании **стандартных образцов** или **стандартных растворов**.

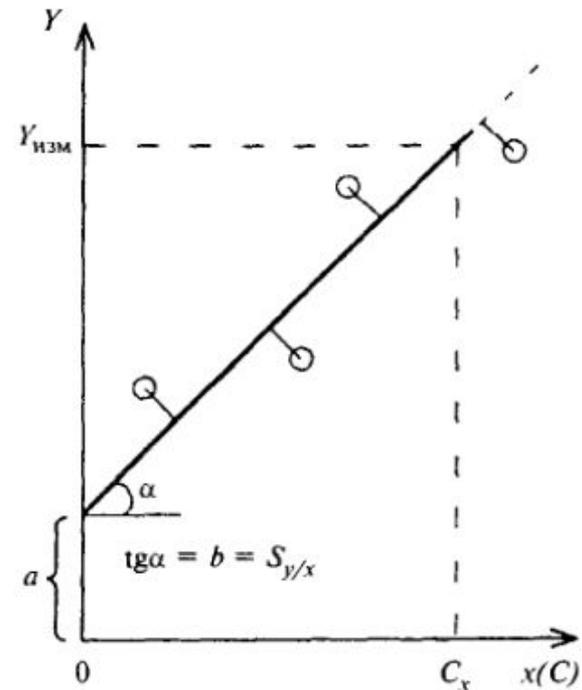
---

## ***Метод градуированного графика.***

измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  у нескольких стандартных образцов или нескольких стандартных растворов и строится градуировочный график обычно в координатах  $Y = f(c)$ ,

где  $c$  — концентрация определяемого компонента в стандартном образце или стандартном растворе.

Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества. Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций, а состав стандартного образца или раствора должен быть близок к составу анализируемого.



*Рис. 2.1.* Градуировочный график. Построение субъективным способом

## ***Метод молярного свойства.***

1. Измеряется интенсивность аналитического сигнала у ***нескольких стандартных образцов или растворов***
2. Рассчитывается *молярное свойство*  $k$ , т. е. интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 моль вещества:  
 **$k=I/c$ .**
3. В тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы
4. По соотношению  $c = I/k$  рассчитывается концентрация анализируемого компонента.

Метод предполагает строгое соблюдение соотношения (1.1), по крайней мере, в области анализируемых концентраций.

## Метод добавок.

1. измеряется интенсивность аналитического сигнала пробы,
2. В пробу вводится известный объем стандартного раствора до концентрации  $c_{ст}$
3. снова измеряется интенсивность сигнала.

Если  $Y_x$  — интенсивность аналитического сигнала пробы, ,

а  $Y_{x+доб}$  — интенсивность сигнала после добавки стандартного раствора, то,

$$Y_x = kc,$$

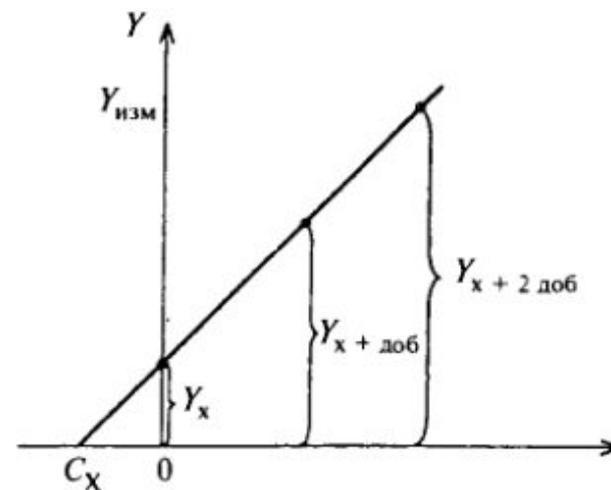


Рис. 2.3. Графический вариант метода добавок

$$C_x = C_{ст} \frac{Y_x}{Y_{x+ст} - Y_x}$$

Метод также предполагает строгое соблюдение соотношения (1.1).  
Уравнение (1.2) нередко решается графически.

## Методы титрования.

В этих методах в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  и строится кривая титрования в координатах  $I—V$ , где  $V$  — объем добавленного титранта, мл.

Точка эквивалентности находится по кривой титрования. Виды кривых титрования весьма многообразны, так как интенсивность аналитического сигнала может быть связана с концентрацией определяемого вещества, титранта или продукта реакции.

---

Как правило, в физико-химических методах анализа градуировочные графики представляют собой прямо пропорциональную зависимость между измеряемым *аналитическим сигналом* и *концентрацией* или *сигналом* и *логарифмом концентрации*.

графическое изображение этой зависимости имеет вид отрезка прямой линии, математическое описание которой может быть выполнено с помощью уравнений линейной регрессии

$$y=a+bx, \quad (1.3)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии,  $y$  – *аналитический сигнал*,  $x$  – *концентрация* или *логарифм концентрации* элемента в анализируемой пробе.

---

Для нахождения коэффициентов регрессии  $a$  и  $b$  необходимо иметь некоторый массив экспериментальных данных, представляющих собой  $n$  пар значений  $(x_i, y_i)$ , полученных в результате процедуры спектрального измерения аналитического сигнала  $y_i$  от нескольких СО с известными значениями  $x_i$ .

Применение **метода наименьших квадратов (МНК)** для построения линейной регрессии позволяет на основе этих данных произвести расчет коэффициентов  $a$  и  $b$  по следующим формулам:

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (1.4)$$

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.5)$$

Если градуировочный график строили по  $m$  стандартным образцам, каждый из которых использовался  $k$  раз ( $n=mk$ ), то среднеквадратичная погрешность измерения аналитического сигнала для каждого  $j$ -го ( $j=1, 2, 3, \dots, m$ ) стандартного образца может быть рассчитана по формуле

$$(S_y)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (y_{ji} - \bar{y}_j)^2}{k-1}}, \quad (1.6)$$

где  $\bar{y}_j = \sum_{i=1}^k y_{ji} / k$  - среднеарифметическое значение аналитического сигнала для  $j$ -го СО. Наряду с (1.11) для расчета  $(S_y)_j$  может быть использована и другая формула, дающая тот же результат:

Рассчитанные по формуле (1.6) значения среднеквадратичной погрешности измерения аналитического сигнала  $(S_y)_j$  связаны в соответствии с (1.3) со среднеквадратичной погрешностью определения содержания  $(S_x)_j$  следующим соотношением:

$$(S_x)_j = (S_y)_j / b. \quad (1.7)$$

На основании расчетов по формуле (1.7) можно получить массив из  $m$  пар данных  $\{(S_x)_j, x_j\}$ , по которым в случае  $x=C$  строят графическую зависимость методической среднеквадратичной погрешности спектрального анализа  $S_C$  от содержания  $C$  определяемого элемента в анализируемой пробе. В том случае, когда  $x$  является десятичным логарифмом концентрации элемента ( $x=\lg C$ ), величина  $S_x$  характеризует относительную среднеквадратичную методическую погрешность спектрального определения содержания элемента  $S_C/C$ :

$$S_C/C = S_x \ln 10, \quad (1.8)$$

$S_x = S_{\lg C}$  и, как известно,  $\ln 10=2,3$ .

Статистическими методами с применением неравенства Чебышева доказано, что количественно предел обнаружения можно определить, пользуясь выражением

$$c_{\min, P} = \frac{3s_{\text{хол}}}{S}, \quad (2.10)$$

## Обработка результатов косвенных измерений

**Косвенное измерение** - измерение, при котором значение физической величины определяют на основании результатов прямых измерений других физических величин, функционально связанных с искомой.

Пусть требуется оценить значение величины  $Y$ , связанной с измеренными величинами  $X_1 \dots X_i \dots X_k$  некоторой функциональной зависимостью

$$Y = f(X_1, \dots X_i, \dots X_k)$$

где  $X_1, X_i, X_k$  - переменные, являющиеся источником погрешностей при измерениях.

Если функция нелинейна используют метод линеаризации. По которому СКО результата измерений вычисляют по формуле

$$S^2(m_Y^*) = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 S_{X_i}^2}$$