

*Курс лекций
«Физические и
химические методы
анализа»*

Панкрушина Елизавета Алексеевна
ИГГ УрО РАН
Лаборатория ФМФМ, к. 131 и 124
+7-919-38-966-94
lizaveta.94@list.ru

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																VIII	B		
	A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	A												
1	(H)																H 1.00794 Hydrogenium Водород	He 4.002602 Helium Гелий		
2	Li 6.941 Lithium Литий	Be 9.0122 Beryllium Бериллий	B 10.811 Borum Бор	C 12.011 Carboneum Углерод	N 14.007 Nitrogenum Азот	O 15.999 Oxygenium Кислород	F 18.998 Fluorum Фтор	Ne 20.179 Neon Неон												
3	Na 22.99 Natrium Натрий	Mg 24.305 Magnesium Магний	Al 26.9815 Aluminium Алюминий	Si 28.086 Silicium Кремний	P 30.974 Phosphorus Фосфор	S 32.066 Sulfur Сера	Cl 35.453 Chlorium Хлор	Ar 39.948 Argon Аргон												
4	K 39.098 Kalium Калий	Ca 40.08 Calcium Кальций	Sc 44.956 Scandium Скандий	Ti 47.90 Titanium Титан	V 50.941 Vanadium Ванадий	Cr 51.996 Chromium Хром	Mn 54.938 Manganum Марганец	Fe 55.847 Ferrum Железо	Co 58.933 Cobaltum Кобальт	Ni 58.70 Niccolum Никель										
	Cu 63.546 Cuprum Медь	Zn 65.39 Zincum Цинк	Ga 69.72 Gallium Галий	Ge 72.59 Germanium Германий	As 74.992 Arsenicum Мышьяк	Se 78.96 Selenium Селен	Br 79.904 Bromum Бром	Kr 83.80 Krypton Криптон												
5	Rb 85.468 Rubidium Рубидий	Sr 87.62 Strontium Стронций	Y 88.906 Yttrium Иттрий	Zr 91.22 Zirconium Цирконий	Nb 92.906 Niobium Ниобий	Mo 95.94 Molybdaenum Молибден	Tc 97.91 Technetium Технеций	Ru 101.07 Ruthenium Рутений	Rh 102.906 Rhodium Родий	Pd 106.4 Palladium Палладий										
	Ag 107.868 Argentum Серебро	Cd 112.41 Cadmium Кадмий	In 114.82 Indium Индий	Sn 118.71 Stannum Олово	Sb 121.75 Stibium Сурьма	Te 127.60 Tellurium Теллур	I 126.9045 Iodum Иод	Xe 131.29 Xenon Ксенон												
6	Cs 132.905 Cesium Цезий	Ba 137.33 Barium Барий	La* 138.9055 Lanthanum Лантан	Hf 178.49 Hafnium Гафний	Ta 180.9479 Tantalum Тантал	W 183.85 Wolframium Вольфрам	Re 186.207 Rhenium Рений	Os 190.2 Osmium Осмий	Ir 192.22 Iridium Иридий	Pt 195.08 Platinum Платина										
	Au 196.967 Aurum Золото	Hg 200.59 Hydrargyrum Ртуть	Tl 204.38 Thallium Таллий	Pb 207.19 Plumbum Свинец	Bi 208.980 Bismuthum Висмут	Po 209.98 Polonium Полоний	At 209.99 Astatium Астат	Rn [222] Radon Радон												
7	Fr [223] Francium Франций	Ra [226] Radium Радий	Ac** [227] Actinium Актиний	Rf [261] Rutherfordium Фезерфордий	Db [262] Dubnium Дубний	Sg [263] Seaborgium Сиборгий	Bh [262] Bohrium Борий	Hs [265] Hassium Хассий	Mt [266] Meitnerium Мейтнерий											
формулы высших оксидов	R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄					
формулы летучих однородных соединений					RH ₄		RH ₃		RH ₂		RH									
ЛАНТАНОИДЫ*	Ce 140.12 Cerium Церий	Pr 140.908 Praseodymium Празеодим	Nd 144.24 Neodymium Неодим	Pm 144.91 Promethium Прометий	Sm 150.36 Samarium Самарий	Eu 151.96 Europium Европий	Gd 157.25 Gadolinium Гадолий	Tb 158.926 Terbium Тербий	Dy 162.50 Dysprosium Диспрозий	Ho 164.930 Holmium Гольмий	Er 167.26 Erbium Эрбий	Tm 168.934 Thulium Тулий	Yb 173.04 Ytterbium Иттербий	Lu 174.967 Lutetium Лютеций						
АКТИНОИДЫ**	Th 232.038 Thorium Торий	Pa 231.04 Protactinium Протактиний	U 238.03 Uranium Уран	Np 237.05 Neptunium Нептуний	Pu 244.06 Plutonium Плутоний	Am 243.06 Americium Америций	Cm 247.07 Curium Кюрий	Bk 247.07 Berkelium Берклий	Cf 251.08 Californium Калифорний	Es 252.08 Einsteinium Эйнштейний	Fm 257.10 Fermium Фермий	Md 258.10 Mendelevium Менделеев	No [259]	Lr [260]						



Аналитические данные - основа всех исследований как в области фундаментальной науки о Земле, так и в прикладных отраслях (в поисковых и технологических работах).

Геологические образцы – одни из самых трудных с точки зрения физико-химика и аналитика.

В передовых мировых лабораториях, «обслуживающих» фундаментальные науки о Земле, а также геолого-разведочную и горно-добывающую промышленность, востребованы практически все аналитические материаловедческие методики исследования.

В последние годы явно идет сокращение классических химических аналитических методик и увеличение «приборных» спектроскопических методик.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

К физическим свойствам, используемым для быстрого определения минералов, относятся *твердость, спайность, излом, цвет, блеск, цвет черты, удельный вес.*

Другие свойства минералов – *параметры решетки, термосвойства, ИК-поглощение, окраска (спектры оптического поглощения), люминесценция, магнитность, электропроводность, дефектность решетки, растворимость (в воде или кислотах), прочность, вкус, ощущение на ощупь, запах, общий облик (габитус) кристаллов.*

Знание физических свойств позволяет определять многие минералы после физического или химического исследования.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА, ОСНОВАННАЯ НА МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Химические методы анализа – в основе лежит химическая реакция (гравиметрия, титриметрия);

Физико-химические методы анализа – в основе лежит химическая реакция, но измеряется физическая величина с использованием приборов, инструментов (спектрофотометрия, электрохимические методы анализа);

Физические методы анализа – в основе лежат физические явления и процессы (спектральные методы анализа, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы анализа). Воздействие на материал пробы приводит к существенному изменению некоторой величины; это приводит к генерированию аналитического сигнала; сигнал функционально связан с содержанием определяемого компонента.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Электромагнитная шкала

$\lambda 10^{-11}$ м

$\lambda 10^{-3}$ м



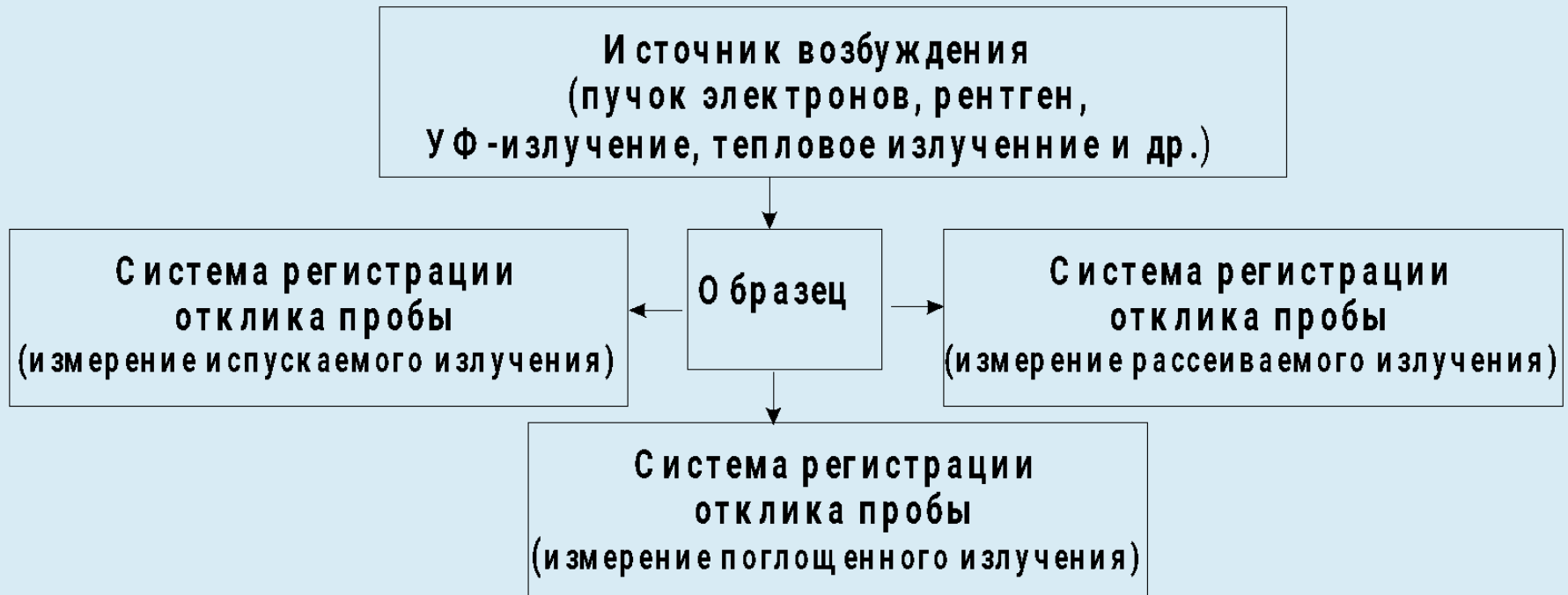
$\nu 10^{20}$ Гц

$\nu 10^4$ Гц

γ	Ядерные процессы	$\lambda < 10^{-11}$ м
X	Внутренние e	$\lambda 10^{-11} - 10^{-8}$ м
UV, Vis, IR	Внешние e	$\lambda 10^{-8} - 10^{-6}$ м
IR far	Внутримолекулярное в/д	$\lambda 10^{-6} - 10^{-4}$ м
μ и R	Внутримолекулярное в/д	$\lambda > 10^{-4}$ м

КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО ТИПУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВНЕШНЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ ПРОБЫ

Методы основаны на регистрации изменения сигнала, образованного в результате взаимодействия излучения с веществом.



I. Методы, основанные на измерении поглощенного излучения

Метод анализа	Способ воздействия излучения на вещество	Процессы, приводящие к генерации аналитического сигнала
УФ и ИК-спектрометрия	Поток квантов света соот-го диапазона	Поглощение первичного света ионами, молекулами, возбуждение этих частиц =>измеряем поглощение света
ЭПР и ЯМР спектрометрия	Поток квантов радиочастотного диапазона	Изменение ориентации спина электронов или ядер во внешнем магнитном поле
Атомно-абсорбционная спектрометрия	Поток квантов света (резонансного излучения)	Поглощение квантов атомами и ионами определяемого элемента
Термография	Поток теплового излучения	Поглощение или выделение тепла, изменение массы пробы, изменение физико-химических характеристик пробы

Классификация физических методов анализа (по схеме воздействие-отклик)

II. Методы, основанные на измерении рассеиваемого излучения (характеристичность первичного излучения отсутствует)

Метод анализа	Способ воздействия излучения на вещество	Процессы, приводящие к генерации аналитического сигнала
Рентгено-структурный анализ	Поток квантов рентгеновского, нейтронного, синхротронного излучения	Рассеивание излучения атомами пробы
Спектрометрия рассеянных ионов	Поток ускоренных ионов	Рассеивание ионов атомами пробы

III. Методы, основанные на измерении испускаемого (вторичного) излучения

Метод анализа	Способ воздействия излучения на вещество	Процессы, приводящие к генерации аналитического сигнала
Атомно-эмиссионная спектрометрия	Тепловое излучение электрических разрядов или пламени, оптическое излучение возбуждаемое в этих источниках	Испускание квантов света атомами, ионами, молекулами
Атомно-флюоресцентная спектрометрия	Видимое или УФ-излучение	Испускание квантов света атомами, ионами, молекулами
Лазерная фотоионизационная	Излучение лазера в УФ-диапазоне	Электрический ток ионов
Люминесцентный анализ	Излучение в УФ- и рентгеновском диапазоне, тепловой поток, поток электронов	Испускание квантов света молекулами и атомами

Метод анализа	Способ воздействия излучения на вещество	Процессы, приводящие к генерации аналитического сигнала
Рентгено-флюоресцентная спектрометрия	Кванты рентгеновского излучения	Испускание квантов вторичного излучения
Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ	Поток ускоренных сфокусированных электронов (d~1мкм)	Испускание квантов рентгеновского, оптического диапазона, образование и поглощение первичных электронов, выбивание вторичных электронов.
Масс-спектрометрия	Тепловое излучение электрических разрядов, пучки ускоренных ионов	Образование ионов, атомов, молекул и радикалов и превращение их в поток ионов.

Метод анализа	Способ воздействия излучения на вещество	Процессы, приводящие к генерации аналитического сигнала
Электронная спектрометрия	Рентгеновские или УФ кванты	Выбивание электронов, измерение интенсивности потока электронов и их энергии.
Спектрометрия Оже-электронов (электроны внутр. конверсии)	Поток электронов	Выбивание электронов с внутренней оболочки атома и измерение энергии (интенсивности) потока.
Нейтронно-активационный анализ	Поток тепловых или быстрых нейтронов	Образование составных радиоактивных ядер и испускание гамма-квантов как продуктов распада, которые регистрируются.

Классификация МА по характеру получаемых результатов анализа:

Качественный анализ – устанавливается наличие в пробе определяемых элементов или молекул с очень грубой классификацией их содержания (много, мало, больше, меньше).

Количественный анализ – аналитик выдает точное содержание аналита в пробе с оцененной погрешностью определения.

Полуколичественный анализ – оценка содержания компонента в некотором интервале концентраций. Погрешность составляет 30-50%.

Классификация МА по способу реализации:

Элементный – устанавливается состав пробы по элементам.

Изотопный – устанавливается изотопный состав.

Молекулярный – устанавливается молекулярный состав пробы.

Структурный – определяются все (основные) структурные составляющие.

Валовый – в процессе анализа участвует весь объём пробы и мы определяем среднее содержание компонента во всем объёме.

Локальный – проводится в точке образца взаимодействующей со сфокусированным воздействием. Содержание в точке.

Поверхностный анализ – поверхностные и приповерхностные области пробы (3-5 атомных слоя).

Послойный анализ – по глубине образца путем последовательного удаления атомных слоев

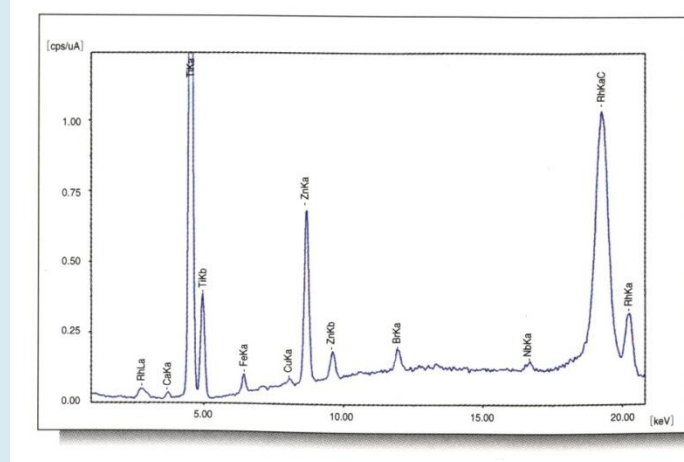
Стадии Физико-Химического Метода

Анализ

1. Отбор представительной пробы – малое количество вещества (от 10мг) должно представлять большую массу вещества (100гр-1кг).
2. Пробоподготовка – перевод материала пробы в аналитически удобную форму.
3. Дозирование пробы.
4. Дозирование энергии воздействия физического излучения.

для получения наилучшей воспроизводимости и правильности результатов необходимо, чтобы дозированное количество энергии полностью поглощалось строго определенной массой пробы

5. Взаимодействие излучения с веществом пробы и генерация аналитического сигнала.
6. Выделение сигнала из шумового фона.
7. Регистрация сигнала.
8. Обработка информации.



Каждая из этих стадий вносит погрешность!!!

Характеристики методов анализа

Чувствительность метода определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно определять или обнаруживать данным методом.

Избирательность (селективность) метода. Зная химические свойства образца, выбирают наиболее избирательный метод анализа, т.е. метод, с помощью которого в данных условиях можно определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов. Метод называют специфичным, если он позволяет обнаруживать или определять один компонент в сложной смеси.

Точность анализа – собирательная характеристика метода, включающая его правильность и воспроизводимость. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) измерений.

Экспрессность метода. Требование к экспрессности (быстроте проведения анализа) часто выдвигается как одно из основных при выборе метода анализа. Существуют методы, позволяющие очень быстро проводить анализ.