

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

КЛАССИФИКАЦИИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

- Что хотим знать о веществе объекта химического анализа – качественный состав (элементный, изотопный, функциональный, молекулярный, структурно-групповой); количественный состав (главные, сопутствующие и следовые компоненты) – вид химического анализа.
- Как определить химический состав пробы вещества объекта химического анализа? Метод химического анализа.
- Измерить – термин метрологии, определить – термин аналитической химии.
- **МЕТОД ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**
 - Согласно основным положениям науки об измерениях - метрологии, измерение есть ничто иное, как сравнение с эталоном единицы величины. Узнать неизвестное содержание конкретного компонента в веществе конкретного объекта анализа можно только путем сравнения с известным содержанием этого компонента или с известным содержанием другого компонента в аналогичном или похожем по составу веществе.
 - Для этого придуманы, разработаны и реализованы в средствах измерения методы измерений.
 - **метод измерений** - Прием или совокупность приемов сравнения измеряемой физической величины с ее единицей в соответствии с реализованным принципом измерений. *Примечание* - Метод измерений обычно обусловлен устройством средств измерений. / РМГ 29-99
 - **принцип измерений** - Физическое явление или эффект, положенное в основу измерений.
 - *Примеры* Использование силы тяжести при измерении массы взвешиванием; эффект расширения жидкости при измерении температуры ртутным термометром/Метрология, РМГ 29

- На сегодняшний день все методы химического анализа построены либо на химическом приеме сравнения определяемой концентрации с ее единицей измерения, либо на физическом приеме:
- а) -- химический приём реализован в способе сравнения с эталоном единицы величины количества компонента, используя законы сохранения массы или количества компонента при химических взаимодействиях. Химические взаимодействия основаны на химических свойствах химических соединений. Для определения искомого компонента в пробе вещества проводят химическую реакцию, отвечающую определенным требованиям, и измеряют массу или объём компонентов, участвующих в данной химической реакции. Количественные отношения получают, записывая закон сохранения массы или количества эквивалентов компонента для данной химической реакции.
- б) –физический приём реализован в способе сравнения с эталоном единицы величины количества компонента путем измерения физического свойства компонента, зависящего от его содержания в пробе вещества. Экспериментально устанавливают функциональную зависимость «Интенсивность свойства – содержание компонента в пробе» путем градуировки средства измерения этого физического свойства по определяемому компоненту. Количественные отношения получают из градуировочного графика, построенного в координатах: «интенсивность физического свойства - концентрация определяемого компонента».

- Любой физический метод химического анализа

-

|

-

|x-----

-

|

-

|

-

|

-

Cx

C

- Множество анализируемых объектов, состоящих из огромнейшего разнообразия совокупности химических соединений органической и неорганической природы, и широкий диапазон измеряемых содержаний обусловили возникновение многочисленных и чрезвычайно разнообразных **методов качественного и количественного химического анализа**, основанных на использовании различных химических и физических свойствах компонентов в веществе объектов химического анализа.
- Химики - аналитики **методы определения состава вещества** делят на химические, основанные на хим. реакциях, физические, базирующиеся на физ. явлениях, и биологические, использующие отклик [организмов](#) делят на химические, основанные на хим. реакциях, физические, базирующиеся на физ. явлениях, и биологические, использующие отклик организмов на изменения в [окружающей среде](#).
- Однако, **по химической или физической природе реализации способа сравнения** с эталоном единицы величины, заложенными в метод анализа, все методы химического анализа можно разделить на две группы методов – на химические и физические методы химического анализа.
- Методы качественного химического анализа позволяют провести качественный химический анализ состава вещества объекта анализа – есть или нет (обнаружение) и что это такое (идентификация компонента).

- **Результат качественного химического анализа** - принятие решения о наличии или отсутствии искомого компонента в веществе объекта анализа.
- Методы количественного химического анализа позволяют провести количественный химический анализ (определение) состава вещества объекта анализа.
- **Результат количественного химического анализа** – значение количества определяемого (искомого) компонента или его массы, отнесенное к единице массы или объёма вещества объекта анализа.
 - $\omega(A) = [m(A) / m_{\text{вещ}}] \cdot 100, \%$
 - $C_m(A) = m(A) / V_{\text{м.к.}}, \text{г/дм}^3$

- **ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОБЪЕКТА АНАЛИЗА**

- **Химические методы качественного химического анализа объекта анализа** – основаны на проведении химических реакций с реагентом, дающим визуально наблюдаемый эффект – выпадение осадка, изменение окраски объекта, выделение газа, окрашивание пламени горелки:



- 2. $Fe^{3+} + 4KSCN = K[Fe(SCN)_4]$ – раствор кирпично-красного цвета



- 4. Окрашивание б/цв пламени ионами K^+ и Ga^{3+} в бледно-фиолетовый цвет и ионами Na^+ в желтый цвет

- -- темно-красный цвет ионами Sr^{2+}
- -- кирпично-красный цвет ионами Ca^{2+}
- -- кармино-красный (малиновый) цвет ионами лития, стронция
- --желто-зеленый цвет ионами Ba^{2+} , молибдена
- -- зелено-голубой цвет ионами Cu^{2+}
- -- зелёный цвет ионами бора
- -- изумрудно-зелёный цвет ионами таллия, теллура
- -- синий цвет ионами In^{3+} и Tl^+ , сурьмы, мышьяка, свинца, селена
- -- бледно-фиолетовый цвет ионами K^+ -- фиолет.-синий цвет ионами цезия
- -- сине-фиолетовый цвет ионами рубидия

• ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

- **Химические методы количественного химического анализа** – основаны на принципе проведения химической реакции с определяемым компонентом анализируемой пробы.
- Химические методы **химического** анализа подразделяют на титриметрический, гравиметрический и волюмометрический методы.

• 1) методы титриметрии:

- -- проводят химическую реакцию с **точно определённым** (косвенно измеренным) **количеством реагента**, вступающим в химическую реакцию с определяемым компонентом без побочных реакций, без остатка, в строго определенных соотношениях (стехиометрично).



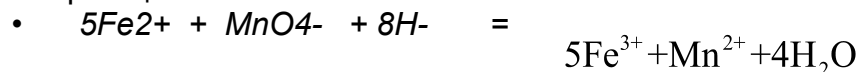
- Реакция может быть переписана в условных единицах – эквивалентах, для которых стехиометрические коэффициенты для всех участников реакции равны 1. В этом случае можно приравнять число частиц всех составляющих реакции друг другу:



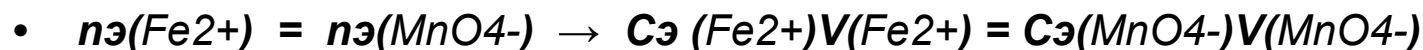
- - это запись закона эквивалентов или принципа эквивалентности.

- Тип применяемой химической реакции в титриметрии обусловлен химическими свойствами определяемого компонента. Условные частицы – эквиваленты устанавливаются для каждого типа химической реакции по своим правилам.

- Например, железо в руде может быть определено после соответствующей подготовки пробы методом перманганатометрии (окислительно-восстановительного титрования), где использованы окислительно-восстановительные свойства железа и марганца:

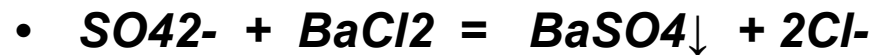


- Расчеты содержания неизвестного компонента производят на основе закона эквивалентов:



- Пример: Руды железные Йодометрический метод определения серы

- 2) методы гравиметрии
- -- проводят химическую реакцию с реагентом, вступающим в химическую реакцию с определяемым компонентом в строго определенных соотношениях (стехиометрично), и имеется возможность точно измерить массу образующегося продукта реакции.
- Например, содержание сульфатов в породе может быть определено после соответствующей пробоподготовки методом гравиметрии, где использовано свойство сульфатов образовывать малорастворимое соединение с ионами **Ba²⁺**



- Расчеты содержания неизвестного компонента производят на основе закона сохранения массы (количества) компонента при химических взаимодействиях.

$$\bullet m(\text{SO}_4^{2-}) = M(\text{SO}_4^{2-}) m(\text{BaSO}_4) / M(\text{BaSO}_4)$$

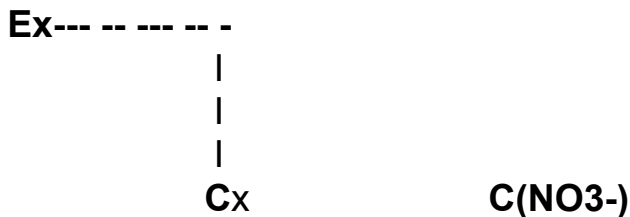
- Пример: Руды железные. Гравиметрический метод определения окиси кальция и окиси магния

- **ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОБЪЕКТА АНАЛИЗА**
- **Физические методы качественного анализа объекта анализа** – основаны на обнаружении наличия определённого физического свойства у определяемого компонента, отсутствующего у сопутствующих компонентов при одном и том же физическом воздействии на вещество объекта анализа.
- Например, качественную информацию получают **по появлению сигнала** - испусканию света конкретных длин волн, например, атомами меди - аналитическая линия 327, 3961 *нм*; атомами кремния - 288,1581 *нм* в определенных условиях (атомно-эмиссионная спектрометрия). По интенсивности светового излучения получают количественную информацию.

- **ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

- Физические методы **количественного химического** анализа основаны на явлении зависимости какого-либо физического свойства вещества объекта анализа от его химического состава. Интенсивность физического свойства измеряют с помощью соответствующих средств измерения.
- Средство измерения перед анализом пробы градуируют по определяемому компоненту в координатах «интенсивность измеряемого физического свойства – содержание компонента в пробе».
- Например, при определении хлорид-ионов в природной воде методом ионометрии измеряют окислительно-восстановительный потенциал хлорид-селективного электрода в природной воде относительно электрода сравнения. Величина потенциала зависит от содержания этого иона в пробе воды.

-
- Еок/вос
-



- В эмиссионном спектральном анализе измеряют на микрофотометре величину почернения изображения спектральной линии конкретной длины волны, полученной при фотографировании на фотопластинке излучения от определяемого элемента. Величина почернения зависит от содержания этого элемента в пробе.

- Для градуировки средства измерения используют стандартные образцы состава вещества с точно известным содержанием определяемых компонентов или вещества сравнения, например, очищенные от примесей химические реактивы также с точно известным содержанием определяемых компонентов.
- Путём растворения точной навески образца сравнения готовят стандартный раствор.
- Из стандартного раствора путём разбавления готовят растворы для градуировки (градуировочные растворы) конкретного средства измерения.
- Содержание определяемого компонента в пробе находят из градуировочного графика, построенного в конкретной аналитической лаборатории в координатах «интенсивность физического свойства – концентрация определяемого компонента».
- Если необходимо, можно приготовить не только градуировочные растворы, но и градуировочные газовые или твердые образцы сравнения.

- **Примеры физических методов анализа веществ:**
- Группа оптических методов химического анализа, основанных на измерении оптических свойств компонентов: атомно-эмиссионный, пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный, фотоколориметрический,
- Группа рентгеновских методов химического анализа, основанных на измерении рентгеновских свойств компонентов: рентгено-флуоресцентный, рентгено-спектральный, рентгено-фазовый;
- Группа ядерно-физических методов химического анализа, основанных на измерении радиоактивных свойств компонентов: радиометрический, рентгено-радиометрический, нейтронно-активационный, гамма-активационный,
- Группа методов химического анализа, основанных на измерении магнитных свойств ядер, электронов, радикалов: масс-спектрометрический, ядерно-магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса;
- Группа электрохимических методов химического анализа, основанных на измерении электрических свойств компонентов: потенциометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, кондуктометрический;
- Группа хроматографических методов химического анализа, основанных на измерении оптических или теплофизических или электрических свойств компонентов: газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионная хроматография и др.
- Пример названия методик анализа:
- Газы горючие природные. Атомно-абсорбционный метод определения ртути
- Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава
- Нефть. Рентгено-флуоресцентный метод определения серы
- Руды железные. Фотометрический метод определения марганца

- **АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ**

- В метрологии есть понятие **измерительного сигнала**. Это сигнал, содержащий количественную информацию об измеряемой физической величине.
- Измерения концентрации относят к специфическим (более сложным) измерениям. Поэтому в аналитической химии вместо понятия **измерительного сигнала** используют понятие **аналитического сигнала**, как более сложного по происхождению, по сравнению с пространственно-временными, механическими, электрическими, магнитными, теплофизическими, радиационными и т.д. физическими величинами.
- **Аналитический сигнал** – измерительный сигнал, регистрируемый в ходе анализа вещества объекта анализа, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием определяемого компонента.
- **Интенсивность аналитического сигнала** – это численное значение свойства, связанного с содержанием анализируемого компонента в веществе объекта анализа.

- **Все методы химического количественного анализа веществ основаны на измерении аналитического сигнала определяемого компонента** – любого химического или физического свойства конкретных структурных единиц (атомов, ионов, молекул), из которых состоят анализируемые вещества.
- Аналитический сигнал несет информацию как качественного, так и количественного характера.
- Например, в гравиметрическом анализе качественную информацию получают по появлению или отсутствию осадка. Количественную информацию получают по интенсивности аналитического сигнала – по величине массы выделенного и прокаленного осадка – продукта предварительно проведенной химической реакции с эквивалентным количеством реагентов.
- В титриметрическом анализе качественную информацию получают по изменению цвета раствора при проведении химической реакции. Количественную информацию получают по интенсивности аналитического сигнала - эквивалентному объёму титранта, израсходованного на химическую реакцию с определяемым компонентом.
- В фотометрии – качественную информацию получают по появлению сигнала (поглощению света конкретных длин волн). Количественную информацию получают по величине интенсивности поглощения света конкретных длин волн веществом, преобразованной в величину оптической плотности раствора.

- **Выходной аналитический сигнал** может быть зарегистрирован визуально, или снят как показание с цифрового табло, со шкалы с делениями, с экрана осциллографа, распечатан в виде таблицы числовых данных на бланке, или зарегистрирован с помощью самописца на диаграммной ленте в виде кривой зависимости интенсивности выходного сигнала от времени (хроматография, вольтамперометрия, спектрометрия). Временная координата в зависимости от применяемого средства измерения может быть преобразована в значение потенциала (вольтамперометрия), длины волны электромагнитного излучения (спектрометрия).
- По результатам измерения **величины выходного аналитического сигнала** с помощью **уравнения связи** рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе вещества объекта анализа. Уравнение связи отражает зависимость между интенсивностью аналитического сигнала I (измеряемой величиной, прямые измерения) и содержанием анализируемого компонента ($I = f(n)$, $I = f(m)$) или его концентрацией C ($I = f(C)$) – косвенные измерения.
- Расчет результатов анализа основан на использовании различных видов измерений, таких как прямые - косвенные, однократные - многократные, статические – динамические.

- **МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

- На практике все достижения аналитической химии как науки реализуются в конечном её продукте - **методике химического анализа** конкретного объекта.
- Бывают методики качественного химического анализа и методики количественного химического анализа вещества объекта анализа. Процедуры качественного и количественного химического анализа могут быть описаны последовательно в одной методике.
- **Методика химического анализа** вещества объекта анализа – документ в котором в соответствии с используемым методом анализа описана последовательность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества объекта анализа с установленными характеристиками погрешности *или неопределенностью* для методик количественного анализа, а для методик качественного анализа - с установленной достоверностью.
- Например, содержание железа в руде составляет $(10 \pm 1) \%$ с доверит. Вероятностью 0,95
- С достоверностью 100 % в пробе есть железо.
- Каждая методика химического анализа построена на использовании какого-либо **одного метода анализа**.
- Геолог (геоэколог) обязан пользоваться услугами аккредитованных на право выполнять химический анализ геологических объектов **аналитических лабораторий**. Методика должна быть национальным или отраслевым стандартом или отраслевым РД.