

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 31.12.2020 13:36:44

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Юго-Западный государственный университет

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

«ПРИБОРЫ И КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА»

(наименование дисциплины)

направление подготовки 12.03.04 Биотехнические системы и технологии _____

(Биотехнические и медицинские аппараты и системы) _____

форма обучения очная

Курск – 2016

Обзор современной фотометрической техники
Современные спектрографы
Сравнительные характеристики фотометрической техники
Беспроводные фотометры
Сравнительные характеристики сетевых фотометрических систем
Подготовка к зачету.

1) Интервал определяемых содержаний – область значений определяемых содержаний, предусмотренная данной методикой; представляет собой массовую долю определяемого компонента в анализируемом образце (! не в растворе). Определяют по градуировочному графику интервал, где соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера.

Точность метода анализа является сложной характеристикой, в которой необходимо различать две стороны: воспроизводимость и правильность. Без удовлетворительной воспроизводимости нельзя ожидать и точности. Однако даже хорошая воспроизводимость вовсе не доказывает точности метода. Например, при анализе горных пород нередко заказ геологической партии не предусматривает определения ванадия, но включает определение титана. Титан обычно определяют в виде желтого комплекса с перекисью водорода. Если в отдельных образцах присутствует ванадий, он образует с перекисью водорода желто-бурый комплекс. Параллельные пробы, контрольные зашифрованные пробы, выполнение анализа разными химиками или даже в разных лабораториях показывает хорошую воспроизводимость результатов определения титана. Между тем полным анализом образцов или другим методом устанавливается, что многие результаты не отвечают истинному содержанию титана.

2) Воспроизводимость (сходимость) – характеризует степень близости друг к другу единичных определений, рассеяние единичных результатов относительно их среднего значения. В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» используют термин «сходимость». При этом под сходимостью понимают рассеяние результатов параллельных определений, а под воспроизводимостью – рассеяние результатов, полученных разными методами, в разных лабораториях, в разное время. Очевидно, что сходимость определяется лишь случайными погрешностями экспе-

римента, а в оценку воспроизводимости могут входить и систематические погрешности, связанные с особенностями разных приборов, методов, временным дрейфом. Воспроизводимость обусловлена 2 типами случайных погрешностей: аналитическими (методическими и химическими) и инструментальными (связано с пробоотбором, погрешность холостого опыта, приборы). Погрешность результатов фотометрического анализа складывается из погрешностей собственно измерения оптической плотности (А), погрешностей, вносимых на стадии пробоподготовки (в том числе и фотометрической реакции) и погрешностей, обусловленных другими факторами, например, невоспроизводимостью положения кювет в кюветном отделении. Воспроизводимость абсолютных фотометрических методов анализа, в которых А или Т (прозрачность, пропускание) измеряется относительно чистого растворителя или нулевого раствора, обусловлена погрешностью измерения аналитического сигнала, т. е. А или Т. Лучшая воспроизводимость при относительной погрешности $S_r \sim 1\%$ соответствует оптической плотности (А), равной 0,43. Погрешность минимальна в интервале $A \sim 0,1 - 1,0$.

Воспроизводимость устанавливается по обычным правилам статистической обработки результатов. Для большинства простых случаев фотометрического анализа нет необходимости рассчитывать квадратичную ошибку. Вначале достаточно рассчитать средний результат и среднее отклонение от среднего результата. Для расчета среднего отклонения берут алгебраическую сумму всех отклонений и делят на число наблюдений. Например, пусть в четырех параллельных опытах найдено 0,18; 0,19; 0,17; 0,22% комплекса х. Среднее арифметическое (а) будет:

$$a = \frac{0,18 + 0,19 + 0,17 + 0,22}{4} = 0,19\%$$

Среднее отклонение μ равно:

$$\mu = \frac{0,01 + 0,02 + 0,03}{4} = 0,015 \approx 0,02$$

Среднее отклонение в процентах составляет:

$$\Delta = \frac{0,02 \cdot 100}{0,19} = \pm 11\%$$

Результат анализа можно также выразить следующим способом:

$$x = (0,19 \pm 0,02) \%$$

3) Правильность – это качество химического анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Правильность характеризует отклонение полученного результата от истинного значения измеряемой величины.

Если расчет воспроизводимости не вызывает затруднений, то значительно труднее решается вопрос о *правильности* результатов. Никакая математическая обработка результатов не может решить вопрос о правильности или неправильности таких результатов. Этот вопрос может быть решен только экспериментально. Ниже кратко перечисляются наиболее важные экспериментальные приемы, применяющиеся для установления правильности или неправильности результатов.

а) Выполнение анализа другим методом, основанным на применении другого реактива или даже другого принципа основной реакции. Например, кобальт можно определить по реакции с нитрозо-R-солью и роданидным методом. Очень мало вероятно, чтобы два принципиально различных метода давали одинаковые ошибки. Поэтому, если два разных метода дают сходящиеся значения средних результатов, можно считать оба результата правильными и выбирать для дальнейшей работы тот из методов, который удобнее.

б) Полный анализ,- например, полный полуколичественный эмиссионный спектральный анализ, и последующее тщательное исследование возможного влияния других элементов.

в) Способ добавок – когда перед началом анализа вводят в образец точно измеренное количество примеси, подлежащей определению. Способ этот имеет ограниченное значение, так как некоторые постоянные потери, например, из-за растворимости и т.п. не могут быть обнаружены этим приемом.

г) Параллельный анализ стандартного образца (СО). Этот способ не вполне гарантирует правильность результатов, в частности, потому, что СО и анализируемый материал часто отличаются по содержанию других примесей. Тем не менее, способ весьма доступен и достаточно надежен, поэтому очень часто применяется. Разумеется, применение этого способа целесообразно только в том случае, если СО близок по составу к анализируемому образцу.

4) Чувствительность (коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний).

Одной из важных характеристик каждого фотометрического метода является его чувствительность. Особенно важен этот критерий при выборе методики определения очень малых количеств (следов) веществ, что имеет большое значение при анализе продуктов промышленных производств (полупроводниковые материалы), веществ особой чистоты, при анализе промышленных вод и воздуха.

1. Как количественная характеристика, чувствительность характеризуется в соответствии с номенклатурными требованиями ИЮПАК коэффициентом чувствительности. Коэффициент чувствительности (S) – определяется как значение 1-ой производной градуировочной функции при данном содержании

$$S = \left(\frac{\partial y}{\partial c} \right)_{c_i},$$

т. е. при фотометрировании, где $y = A$ коэффициент чувствительности равен:

$$S = \left(\frac{\partial A}{\partial C} \right)_{c_i}$$

Если при данной длине волны (λ) поглощает только полученное комплексное соединение, то $A = \varepsilon Cl$ и $S = \left(\frac{\partial A}{\partial C} \right)_{c_i} = \varepsilon \cdot l$. Таким образом, коэффициентом чувствительности является тангенс угла наклона или угловой коэффициент градуировочного графика. Если светопоглощением реагента пренебречь нельзя, то в коэффициенте чувствительности учитывается ε_R , тогда для комплекса $M_m R_n$ S зависит от величины

$\frac{1}{m}(\varepsilon_\lambda - n\varepsilon_R)$. В настоящее время в литературе еще встречается такое понятие как коэффициент аналитической чувствительности.

$$S = \frac{\partial A}{\partial C} / S_A,$$

т. е. это отношение углового коэффициента градуировочной прямой к стандартному отклонению результатов измерений оптической плотности. Если две методики имеют одинаковую воспроизводимость (сходимость), то более чувствительной является

та, у которой тангенс угла наклона градуировочной прямой больше, т. е. какой из графиков идет круче. Если крутизна одинакова, то точнее методика, позволяющая определять меньшие содержания. Эта методика и является более чувствительной.

При оценке чувствительности фотометрического определения следует, во-первых, различать *чувствительность фотометрической реакции и чувствительность данного фотометрического метода* определения того или иного компонента в соответствующих конкретных условиях (объектах). Чувствительность фотометрической реакции зависит только от выбора реактива и условий реакции. Между тем чувствительность метода анализа можно увеличить различными техническими приемами, например, увеличив исходную навеску материала или толщину слоя кюветы или величину аликвотной части раствора и т.п. Чувствительность метода анализа (в целом) зависит также от выбора методов растворения, отделения мешающих компонентов и других подготовительных операций.

Таким образом, чувствительность метода анализа некоторого материала, выраженная в процентах, является ценной характеристикой. Необходимо лишь, чтобы она сопровождалась не только описанием метода, но и указанием величины исходной навески, аликвотной части, толщины слоя, а также величины оптической плотности, наблюдавшейся при данном минимальном количестве определяемого компонента. Кроме того, должно быть указано среднее значение оптической плотности «холостого» раствора и колебания этой величины.

Во-вторых, правильная оценка чувствительности метода определения не может быть сделана без учета точности данного метода, т.к. чувствительность метода всегда влияет и на точность: более чувствительный метод дает, при прочих равных условиях, более крутой угол наклона градуировочного графика, поэтому при отсчете величин оптической плотности возникает меньшая относительная ошибка.

Рассмотрим некоторые способы оценки чувствительности, которые используются при изучении новых фотометрических реакций, применяемых в спектрофотометрии. Для оценки чувствительности фотометрических реакций используются следующие способы:

1. Для сравнительной оценки чувствительности двух фотометрических реакций удобно пользоваться молярным коэффициентом поглощения ϵ , вычисленным для условий, близких к получению его истинного значения.

К недостаткам такого способа оценки чувствительности относятся:

- а) невозможность оценить минимальное количество вещества, которое может быть определено;
- б) невозможность судить о том, какие минимальные значения оптических плотностей в данном случае можно использовать, чтобы ошибка определения не превышала допустимую, так как расчет ϵ обычно проводится на основании оптических плотностей, измеренных в области их оптимальных значений (0,1-1,0). На практике обычно имеют дело со средней величиной ϵ . Так как средний молярный коэффициент поглощения пропорционален тангенсу угла наклона прямой на градуировочном графике, а иногда равен ему, то для сравнительной оценки чувствительности реакций можно использовать тангенсы углов наклона, которые должны определяться в одинаковых условиях.

Таким образом, на основании значения ϵ можно лишь оценить, какой из реагентов образует соединение, обладающее наибольшим поглощением, но нельзя судить о чувствительности реакции в реальных условиях, т.е. о возможности определения реальных количеств вещества.

2. Чувствительность реакций выражают в мг/мл определяемого вещества. Этот способ имеет ряд недостатков: а) практически определение и проведение фотометрической реакции в объеме 1 мл невозможно; обычно этот объем составляет минимум 10-20 мл, следовательно, действительная чувствительность на порядок ниже; и поэтому чувствительность следует характеризовать через весовое количество определяемого компонента в практически достигнутом конечном объеме,
- б) без указания воспроизводимости метода такой критерий оценки чувствительности реакций ненадежен.

Ошибки могут возникнуть на различных этапах определения: при разложении пробы, отделении от мешающих компонентов, проведении фотометрической реакции, измерении величины поглощения и т.п. Поэтому одна и та же фотометрическая

реакция может иметь различную чувствительность в зависимости от конкретных условий ее применения, от предварительной подготовки пробы к анализу.

При определении A_{\min} нельзя не учитывать флуктуаций фона (т.е. колебаний в поглощении холостого опыта). Ошибки за счет флуктуаций фона можно учесть и исключить, если проводить измерения оптической плотности по отношению к холостому опыту.

Увеличить ε можно подбором новых реагентов или использованием методов, которые позволяют получать «эффективные» молярные коэффициенты поглощения.

Уменьшить A_{\min} , понизить определяемый минимум m и повысить чувствительность определения можно за счет повышения точности всех операций и сокращения ошибок при их выполнении.

2. Нижняя граница определяемых содержаний

Квантово-механическими расчетами показано, что для молекул в растворах максимальная величина ε составляет порядка 10^5 (на практике $10^3 - 10^4$). Минимальное значение A , которое можно измерить с необходимой точностью ($S_r < 0,33$), составляет порядка 0,01, а величина $l = 1$ см. Отсюда минимальное значение концентраций, определяемых спектрофотометрическим методом, составляет 10^{-7} моль/л (в большинстве случаев измеряют $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л или $10^{-1} - 10^1$ мкг/мл). Спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным.

3. Предел обнаружения – наименьшее содержание определяемого компонента, которое можно обнаружить по данной методике с заданной доверительной вероятностью P или коэффициентом достоверности K . Численное значение K выбирают в соответствии с уровнем доверительной вероятности. Обычно $K_1 = 3$, при этом уровень доверительной вероятности $P_1 = 99,86$ %, иногда (в литературе) $K_2 = 2$, $P_2 = 97,7$ %. При действии случайных погрешностей $P = 75$ %. Предел обнаружения выражают либо $C_{\min, K}$, $C_{\min, P}$.

$$C_{\min, P} = 10^{-2} - 10^{-4} \% (S_r = 0,01 - 0,05)$$

$$C_{\min, P} = 10^{-4} - 10^{-7} \% (S_r = 0,05 - 0,1)$$

Пути повышения чувствительности:

- 1) Применение экстракционно-фотометрических методов анализа;
- 2) Использование реакций усиления;
- 3) Использование кинетических методов анализа;
- 4) Совершенствование аппаратуры.

II. Аналитические характеристики

- а) Селективность;
- б) Продолжительность;
- в) Производительность.

Селективность спектрофотометрических определений обеспечивается главным образом на стадии пробоподготовки (в I очередь – фотометрической реакции), т. к. ширина полос поглощения молекул в УФ и видимой областях спектра большая, а вероятность их перекрывания велика. Применение высокоселективных фотометрических реагентов, надлежащий выбор условий реакции (рН, природа и концентрация маскирующих реагентов, температура и время фотометрирования), а в необходимых случаях – разделение определяемого и мешающих компонентов (посредством экстракции, сорбции, отгонки), позволяет создавать высокоселективные методики спектрофотометрического анализа. Например, определение ионов Cu(II) с купроином или Vl(III) с диэтилдитиокарбаматом натрия.