

ТЕМА 1. ЗАГАЛЬНЕ ПОНЯТТЯ ПРО ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мета: закріпити на практиці знання щодо загальних понять та класифікації фізичних методів дослідження.

План

1. Визначення поняття фізичних методів дослідження (ФМД).
2. Пряма й обернена задача ФМД.
3. Метрологічні характеристики ФМД.
4. Класифікація ФМД.



Основні терміни та поняття: ФМД, пряма й обернена задачі, чутливість, точність, вибірковість, експресність, автоматизація.

1. *Визначення поняття фізичних методів дослідження*



Фізичні методи дослідження стали невід'ємною частиною сучасної хімії. Вони широко використовуються для встановлення складу й будови хімічних сполук. Цьому сприяє поява нової сучасної апаратури і комп'ютерних методів обробки спектрів, що значно розширює можливості спектральних методів.

Методом дослідження називають універсальний й теоретично обґрунтований спосіб, який дозволяє дослідити склад, будову, властивості хімічних сполук, субстанції й матеріалів, визначити термодинамічні, кінетичні та інші характеристики процесів безвідносно до досліджуваного об'єкту. Метод дослідження описує основні принципи, що покладені в його основу, прийоми його застосування й кількісні взаємозв'язки. Детальний, поетапний опис дослідження конкретного об'єкту за допомогою цього методу відображено у *методиці дослідження*.

У залежності від природи властивості, що вимірюється, і способу її реєстрації виділяють хімічні, фізичні та біологічні методи дослідження. Хімічні методи базуються на хімічних, у тому числі електрохімічних реакціях. В основу фізичних методів покладено фізичні явища та процеси, наприклад, процеси взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням, потоками частинок, різними фізичними полями. Біологічні методи засновані на використанні явищ життя. Аналітичним сигналом при їх проведенні є реакція живих організмів на зміну складу та властивостей навколишнього середовища. Наприклад, використання живих організмів як різних індикаторів.

Наведена класифікація дуже умовна. Багато методів можуть бути включеними до різних груп. Наприклад, фотометричні, термічні, мас-спектрометричні методи є прикладом ФМД, на різних стадіях проведення вони

супроводжуються протіканням хімічної реакції. Але кожна група методів, в тому числі й фізичні методи, має певне тлумачення.

Фізичними називаються методи дослідження, що базуються на використанні різних фізичних явищ чи процесів - взаємодії сполук із полем, випромінюванням чи частинками, при якій проявляються ті чи інші властивості сполуки.

2. Пряма й обернена задача ФМД

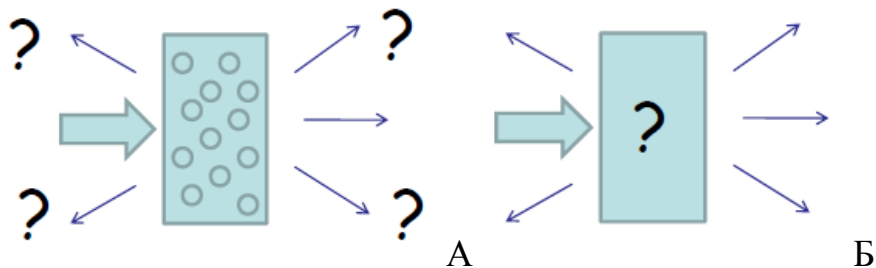


Рис. 1. Пряма (А) та обернена (Б) задачі

Поля, що взаємодіють, можуть бути магнітними, електричними, гравітаційними та ін.; випромінювання – гамма-, рентгенівським, оптичним та ін.; частинки – α -, β - та ін. У результаті взаємодії досліджуваного об'єкту з випромінюванням, полем чи потоком частинок змінюються не тільки властивості речовини, але й характеристики поля, випромінювання й потоку частинок. У зв'язку з цим виділяють пряму й обернену задачі ФМД:

- пряма задача (рис. 1А) – визначення характеристик поля, випромінювання чи потоку частинок після їх дії на речовину;
- обернена задача (рис. 1Б) – визначення фізичних властивостей

Схема дослідження



сполуки на основі вимірювання характеристик поля, випромінювання чи потоку частинок.

Хіміки вирішують обернену задачу. На основі відомих, установлених раніше експериментальним шляхом чи теоретично, взаємозв'язків між властивостями сполуки і характеристиками поля, випромінювання чи потоку частинок роблять висновки про склад, будову, властивості сполук і матеріалів чи про характеристики процесів, що протікають.

Важливим є правильний вибір методу дослідження. Обираючи метод, необхідно чітко представляти мету дослідження, що проводиться, завдання, які при цьому необхідно вирішити, переваги та недоліки методів, які доступні для досягнення поставленої мети.

3. Метрологічні характеристики ФМД

Основними факторами, які необхідно враховувати при виборі методу дослідження, є їх метрологічні характеристики, а саме загальний вміст сполуки, чутливість, точність, вибірковість, експресність, автоматизація, економічний фактор та ін.

Вміст – це одна з основних метрологічних характеристик, яку необхідно враховувати при виборі методу дослідження. При цьому необхідно брати до уваги не тільки вміст компоненту в даному зразку, але й загалом доступну для дослідження кількість речовини.

Чутливість визначається мінімальною кількістю речовини, при дослідженні якої можливе визначення тієї чи іншої властивості цим методом із заданою високою довірчою ймовірністю. Характеристиками чутливості методу є межа виявлення та нижня межа (чи оптимальний інтервал) вмісту, що визначається. Межа виявлення – це найменший вміст, при якому досліджувана сполука проявляє себе за таких умов фізичного впливу. Поняття межі виявлення належить якісному аналізу, воно визначає мінімальну кількість (m_{min} чи C_{min}) компоненту. Межа виявлення може також бути заданою мінімальним аналітичним сигналом, який упевнено відрізняється від сигналу фону.

На відміну від інших методів, ФМД характеризуються високою чутливістю. Найбільш чутливими є мас-спектрометричні та радіоактиваційні методи. Наприклад, чутливість визначення деяких елементів (усереднені величини мінімальних вмістів, що визначаються у пробі, %):

титрометричні методи	– 0,1	кінетичні методи	– 10^{-8} - 10^{-6}
гравіметричні методи	– 0,01-0,1	радіохімічні методи	– 10^{-9} - 10^{-8}
спектроскопічні методи	– 10^{-5} - 10^{-3}	радіоактиваційні	– $<10^{-9}$
флюорометричні методи	– 10^{-7} - 10^{-5}		

Точність – збірна характеристика, яка включає правильність і відтворюваність результатів. Говорячи про високу точність методу, припускають, що отримані за допомогою нього результати правильні і їх розкид незначний. Точність характеризується відносною похибкою, вираженою в процентах. *Правильність* – це близькість результатів (\bar{x}) до значення, прийнятого за істинне. Правильність характеризує величину систематичної похибки. *Відтворюваність* – характеризує близькість за абсолютним значенням двох чи більше результатів, отриманих в однакових умовах. Відтворюваність визначає величину випадкової похибки.

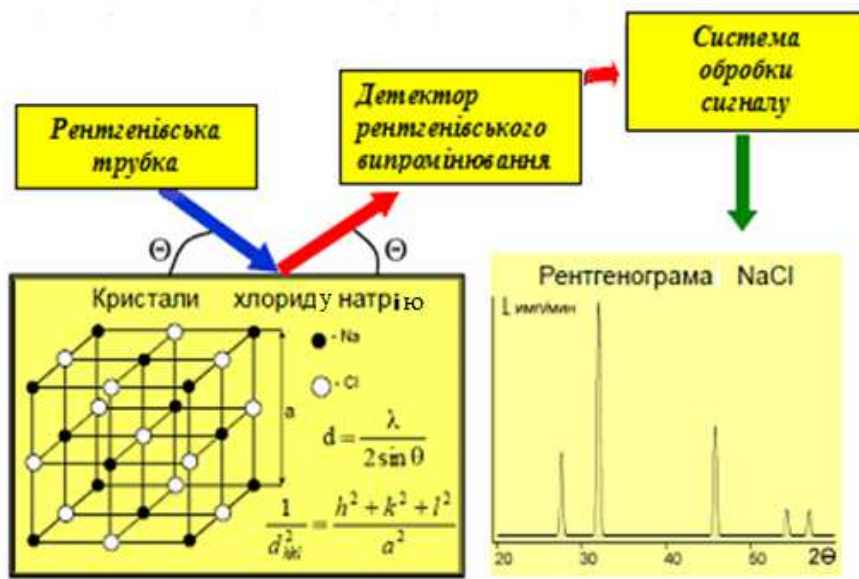
Достатню низька точність визначення, у порівнянні з хімічними методами, є одним з недоліків ФМД. Наприклад, відносна точність визначення складає:

гравіметричні методи	-	(0,05-0,2)%
титрометричні методи	-	(0,1-0,5)%
кулонометричні методи	-	(0,001-0,01)%
спектроскопічні методи	-	(2-5)%
термічні методи	-	(5-10)%

Вибірковість характеризує можливість у даних умовах вивчити певну властивість досліджуваного компонента за наявності інших компонентів, що входять до складу зразка. Якщо метод дозволяє отримати інформацію тільки про один компонент проби, то його називають специфічним (вибірковим), коли сигнал, що реєструється, є результатом дії багатьох компонентів проби – метод відноситься до універсальних. Більшість фізичних методів є універсальними.

Характеристичний час методу. При постановці завдання та виборі методу дослідження слід також враховувати той факт, що акт взаємодії

Приклад: метод «рентгенографія полікристалів»



випромінювання, поля, частинок зі сполукою триває визначений час. Його називають характеристичним часом методу. Якщо система, яку вивчають, за проміжок часу взаємодії встигає зазнати яких-небудь змін, то результат взаємодії буде усередненим за декількома станами системи.

4. Класифікація ФМ

Сьогодні відома велика кількість ФМД. Усі вони за різними характеристичними ознаками об'єднані в різні групи. Розглянемо деякі приклади розподілу методів у групи за рядом кваліфікаційних ознак.

А) *Природа взаємодії:*

<i>Види впливу</i>	<i>Приклад методу</i>
Поле	<ul style="list-style-type: none"> - Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) - Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)
Випромінювання	<ul style="list-style-type: none"> - Методи електронної спектроскопії: УФ-спектроскопія, люмінесцентні методи - Методи коливальної спектроскопії: ІЧ-спектроскопія (ІЧС), спектроскопія комбінаційного розсіювання (СКР) - Методи обертальної спектроскопії
Потоки (спрямовані пучки) частинок – електронів, нейтронів	<ul style="list-style-type: none"> - Електронографія, нейтронографія, електронно-зондовий мікроаналіз

Б) *Енергія впливу* (на прикладі методів 2-ї групи за першою кваліфікаційною ознакою):

<i>Випромінювання</i>	<i>Енергія</i>		<i>Процеси, які протікають</i>	<i>Приклад методу</i>
	<i>E, eV</i>	<i>λ, см</i>		
Гамма-	$\sim 10^7$	$10^{-11}-10^{-8}$	Зміни в енергетичном у стані ядер, ядерні реакції	Структурні методи, наприклад, гамма-активаційний аналіз
Рентгенівське	$\sim 10^5$	$10^{-8}-10^{-6}$	Зміни в енергетичном у стані внутрішніх електронів	Структурні методи, наприклад, рентгенівська спектроскопія
УФ та видиме (оптичне)	~ 10	$10^{-6}-10^{-4}$	Зміни в енергетичном у складі валентних електронів	Методи електронної спектроскопії, наприклад, УФ-спектроскопія, люмінесцентні методи
Інфрачервоне	Частинки eV	$10^{-4} - 10^{-1}$	Коливання атомів у молекулах	Методи коливальної спектроскопії, наприклад, ІЧС, СКР
Мікрохвильове	$\sim 10^{-3}$	$10^{-1} - 10$	Коливання атомів (іонів) у вузлах кристалічної решітки	Методи обертальної спектроскопії
Радіохвилі	$\sim 10^{-6}$ (10 Гц – 1 ГГц)	> 100	Зміна спінів ядер та електронів	ЯМР, ЕПР, ЯКР (ядерний квадрупольний резонанс)

В) *Фізична природа процесу взаємодії:*

- Методи, засновані на здатності сполук поглинати, випромінювати, розсіювати (комбінаційне розсіювання) випромінювання. До цієї групи відносять спектроскопічні методи (УФ-спектроскопія, люмінесцентні методи, спектроскопія комбінаційного розсіювання). За допомогою цих методів досліджують електронні, коливальні та обертальні енергетичні стани елементарних систем і переходи між цими станами. На основі отриманих даних роблять висновок про властивості, будову та ін. досліджуваних сполук чи їх складників, про характеристики процесів, що протікають;

- методи, засновані на вивченні пружного (*Релеївського*) розсіювання випромінювання і потоку частинок. До цієї групи відносять дифракційні методи, наприклад:

- рентгенографія, $\lambda_r \sim 10^{-1}$ нм
- електроннографія, $\lambda_e \sim 5 \cdot 10^{-3}$ нм, швидкі електрони
- нейтронографія, $\lambda_n \sim 10^{-1}$ нм, теплі нейтрони

- методи, засновані на дослідженні вторинних ефектів взаємодії випромінювання з речовиною. Цю групу складають оптичні методи, наприклад фотоелектронна спектроскопія – аналіз розподілу вибитих електронів за енергією; мас-спектрометрія – розподіл за масовими числами іонів, утворених при іонізації молекул.

Г) Властивість чи параметр, що визначаються:

- методи визначення геометричної будови, наприклад, мікрохвильовий метод, газова електроннографія, методи дослідження обертальних спектрів комбінаційного розсіювання та ін.;

- методи визначення дипольних моментів молекул, наприклад, методи Дебая, метод Онганзера та ін.

Отже, як бачимо з прикладу, один і той же метод цілком виправдано може входити до різних груп методів.

У сучасних умовах важливим є інтеграція різних методів. При вирішенні складних задач використання тільки одного методу дослідження є недостатнім. Глибина взаємного доповнення і проникнення методів різна. Це може бути просто зіставлення і доповнення результатів декількох методів. У ряді випадків об'єднання методів призводить до виникнення нових методів дослідження. За глибиною взаємного проникнення виділяють комбіновані та гібридні методи дослідження. Наприклад, до гібридних методів належать термогравіметрія і хромато-мас-спектрометрія.

Ділянки використання ФМД дослідження досить широкі. Це, наприклад, виявлення і визначення сполук, встановлення геометричної будови, визначення електричних властивостей, дослідження різних рівноважних і нерівноважних процесів, визначення кінетичних і термодинамічних параметрів, дослідження механізмів процесів, дослідження різних теоретичних питань, наприклад, природи хімічного зв'язку, ізомерії та ін.