

УЧЕБНЫЕ ИЗДАНИЯ
ОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА





Серия основана в 2005 году

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.И. Вершинин – д-р хим. наук, проф.

Г.И. Геринг – д-р физ.-мат. наук, проф. (председатель)

В.В. Дубицкий – д-р социол. наук

А.В. Ремнев – д-р ист. наук, проф.

И.С. Сковородина – канд. ист. наук (отв. секретарь)

Ю.А. Сорокин – д-р ист. наук, проф.

В.И. Струнин – д-р физ.-мат. наук

Л.М. Кицина – гл. редактор изд-ва ОмГУ



В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ОМСК – 2007

УДК 543
ББК 24.4я73
В 370

*Рекомендовано к изданию
редакционно-издательским советом ОмГУ*

Рецензенты:

кафедра аналитической химии и химической экологии
Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского;
канд. хим. наук, доц. кафедры неорганической химии Омского
государственного педагогического университета *Э.М. Анфингер*

Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А.

В 370 **Основы аналитической химии:** учебное пособие / под
ред. В.И. Вершинина. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2007. – 592 с.
(Сер. «Учебные издания Омского университета»)

ISBN 978-5-7779-0785-1

Кратко изложены теоретические основы современной аналитической химии. Содержание и глубина излагаемого материала соответствуют действующим в РФ государственным стандартам высшего профессионального образования. Наибольшее внимание уделяется общетеоретическим основам и инструментальным методам химического анализа.

Книга будет полезна в качестве учебного пособия студентам-химикам классических университетов (особенно будущим бакалаврам), а также студентам нехимических вузов. При подготовке бакалавров и специалистов химического профиля в педагогических вузах данная книга может быть основным учебником, так как ее содержание охватывает типовые программы курса «Аналитическая химия», утвержденные соответствующими УМО. Нетрадиционный подход к изложению учебного материала, несомненно, заинтересует преподавателей высших учебных заведений, а также специалистов-аналитиков.

**УДК 543
ББК 24.4я73**

ISBN 978-5-7779-0785-1

© В.И. Вершинин, И.В. Власова,
И.А. Никифорова, 2007
© Омский госуниверситет, 2007

Оглавление

Предисловие для преподавателей	8
Рекомендации для студентов	15
ГЛАВА 1. Аналитическая химия и химический анализ	17
1.1. Химический анализ.....	17
1.2. Аналитическая химия как наука	20
1.3. Виды анализа.....	25
1.4. Методы анализа.....	30
1.5. Методики анализа и требования к ним	35
1.6. Основные стадии (этапы) количественного анализа	37
1.7. Работа аналитической лаборатории*	43
<i>Контрольные вопросы</i>	47
ГЛАВА 2. Метрологические аспекты химического анализа	49
2.1. Химический анализ как измерение количества вещества	49
2.2. Погрешности анализа	54
2.3. Воспроизводимость результатов анализа и ее статистическая оценка.....	60
2.4. Правильность результата анализа и способы ее проверки.....	69
2.5. Статистическая обработка результатов анализа при нормальном распределении	77
2.6. Априорная оценка точности анализа и пути ее повышения*	86
<i>Контрольные вопросы</i>	93
ГЛАВА 3. Теоретические основы химических методов анализа	95
3.1. Реакции и процессы, используемые в анализе	95
3.2. Химические равновесия в растворах и их характеристики	104
3.3. Кислотно-основные процессы	112
3.4. Реакции комплексообразования и их применение в анализе	138
3.5. Процессы осаждения и их применение в анализе.....	149
3.6. Окислительно-восстановительные процессы в анализе	160
3.7. Кинетические факторы в химических методах анализа	175
<i>Контрольные вопросы</i>	181
ГЛАВА 4. Химические методы анализа	184
4.1. Химические методы качественного анализа	185
4.2. Гравиметрический анализ	205
4.3. Титриметрический анализ. Общие вопросы.....	220
4.4. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	244
4.5. Комплексометрия.....	266

4.6. Осадительное титрование. Аргентометрия.....	281
4.7. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрические методы)	286
4.8. Кинетические и биохимические методы анализа*.....	301
<i>Контрольные вопросы</i>	310
ГЛАВА 5. Физико-химические и физические методы анализа.	
Общие вопросы	314
5.1. Классификация инструментальных методов. Градуировочные функции	314
5.2. Чувствительность и селективность методик	317
5.3. Фон и способы его снижения. Оценка предела обнаружения	321
5.4. Инструментальные методы качественного анализа.....	326
5.5. Количественный анализ с применением инструментальных методов.....	331
5.6. Автоматизация анализа. Сенсоры*	339
<i>Контрольные вопросы</i>	345
ГЛАВА 6. Принципы и возможности некоторых физико- химических и физических методов анализа	
6.1. Электрохимические методы анализа.....	347
6.2. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализ.....	381
6.3. Методы молекулярной спектроскопии. Фотометрический и люминесцентный анализ	406
6.4. Некоторые другие методы анализа*.....	434
<i>Контрольные вопросы</i>	439
ГЛАВА 7. Методы разделения и концентрирования	
7.1. Назначение и классификация методов	442
7.2. Количественные характеристики процессов разделения и концентрирования.....	446
7.3. Экстракция в анализе.....	448
7.4. Ионообменные процессы в анализе	459
7.5. Хроматографический анализ. История и принцип метода.....	465
7.6. Жидкостная хроматография. Методы ВЭЖХ, ИОХ и ТСХ.....	472
7.7. Газовая хроматография.....	482
7.8. Способы качественного и количественного хроматографического анализа	493
7.9. Селективность и эффективность разделения*.....	500
<i>Контрольные вопросы</i>	506

ГЛАВА 8. Анализ объектов окружающей среды и некоторых других объектов*	509
8.1. Анализ геологических объектов и металлов	510
8.2. Органические соединения	512
8.3. Объекты окружающей среды и показатели их состава	516
8.4. Отбор, консервирование и хранение проб воздуха и воды	522
8.5. Методы анализа объектов окружающей среды	524
8.6. Применение тест-методов в анализе объектов окружающей среды	527
<i>Контрольные вопросы</i>	530
ГЛАВА 9. Развитие аналитической химии и химического анализа	532
9.1. История аналитической химии	532
9.2. Особенности современного этапа в развитии аналитической химии	552
9.3. Применение компьютеров в аналитической химии*	557
9.4. Актуальные проблемы современной аналитической химии	565
<i>Контрольные вопросы</i>	569
Список рекомендуемой литературы	570
Приложение. Аналитическая химия в школе (для студентов и преподавателей педвузов)	575

ПРЕДИСЛОВИЕ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

Учебная дисциплина «Аналитическая химия» – важная часть общепрофессиональной и естественнонаучной подготовки будущих химиков, учителей химии и биологии, фармацевтов, инженеров-технологов, агрономов и многих других специалистов. Базовый курс аналитической химии (далее – АХ) изучают десятки тысяч студентов не менее чем в 600 вузах РФ. Содержание курса, регламентируемое государственными образовательными стандартами (ГОС), рекомендациями учебно-методических объединений (УМО) и внутривузовскими рабочими программами, зависит от целого ряда факторов. Надо учитывать: практические задачи, которые встанут перед выпускником вуза; роль, место и объем курса в той или иной образовательной программе; подготовленность студентов к освоению, а преподавателей – к изложению того или иного материала; наличие учебной литературы, оборудования и т. п. Реальное содержание курса АХ в разных вузах сильно различается. Требуется множество учебников и учебных пособий, отличающихся не только по содержанию, но и по способу изложения учебного материала. Однако все учебники должны отражать один и тот же *современный* уровень развития аналитической химии как науки.

Старшему поколению преподавателей-аналитиков хорошо известны учебники В.Н. Алексеева, А.П. Крешкова, И.В. Пятницкого, Н.Я. Логинова и соавторов. Несмотря на различную направленность и неравноценность этих учебников, все они отражали уровень развития науки, достигнутый к 50–60-м гг. XX века. Основное внимание уделялось трем химическим методам анализа: прежде всего качественному анализу с применением групповых реагентов и цветных реакций, в меньшей степени – гравиметрии и титриметрии. Из теоретических вопросов детально рассматривались лишь способы управления ионными равновесиями, которые со времен Оствальда используются в химических методах элементного анализа неорганических веществ. Такой подход стал традиционным и привычным. Он имеет свои методические преимущества: позволяет закрепить и конкретизировать знания студентов, полученные при изучении неорганической и общей (физической) химии; не требует сложного и дорогого оборудования.

Однако к концу XX века аналитическая химия как наука ушла далеко вперед. Она сблизилась с физикой, метрологией, информатикой;

приобрела междисциплинарный характер, т. е. перестала быть только частью химии. Изменился и арсенал методик, применяемых на практике для установления состава веществ. Теперь в аналитических лабораториях никто не проводит качественный анализ сплавов или минералов, пользуясь сероводородной (или какой-либо другой) схемой; соответствующую информацию гораздо проще получить спектроскопическими методами. В большинстве лабораторий не применяется и гравиметрия. Даже титриметрические определения, сохранившие свою практическую значимость, теперь проводят реже, чем 30–40 лет назад. Преимущественное положение в аналитических лабораториях к концу XX века заняли так называемые инструментальные методы (физические, физико-химические, биохимические), которым ранее в вузах должного внимания не уделялось. Некоторые инструментальные методы изучались, но кратко и поверхностно (фотометрия, потенциометрия, электрогравиметрия); другие только упоминались (атомно-эмиссионный спектральный анализ, газовая хроматография), а многие важные методы даже не упоминались (ферментативный анализ, атомная абсорбция, масс-спектрометрия). Практически не рассматривались и общетеоретические вопросы, связанные с инструментальными методами.

Проблема «чему учить студентов?» не сводится к соотношению классических и инструментальных методов анализа, она имеет и другие аспекты. Преподаватели российских вузов зачастую недостаточное внимание уделяют анализу органических веществ и объектов окружающей среды, метрологическим аспектам анализа, методам разделения и концентрирования микропримесей. Основное внимание они обращают на элементный анализ, пренебрегая вещественным, молекулярным, структурно-групповым и локальным, хотя в XX веке эти виды анализа стали не менее важными, чем элементный. В учебниках иногда ничего не говорится о реальных объектах анализа и о задачах, которые решают аналитики в своих лабораториях. А ведь с этими задачами сталкиваются не только профессионалы-аналитики, но и множество инженеров, врачей, фармацевтов, экологов, агрономов и других выпускников российских вузов!

Отставание традиционного содержания вузовского курса аналитической химии от современного уровня развития нашей науки, его отрыв от практики работы контрольно-аналитических лабораторий, безусловно, снижают качество подготовки специалистов. Это отставание все еще не преодолено. Особенно оно проявляется в педагогических и некоторых технических вузах. Там, как правило, нет отдельных кафедр аналитической химии, и соответствующий учебный курс нередко рассматривается как вспомогательный, как средство закрепления и углубления

знаний по неорганической химии. Авторы устаревших программ и учебников обосновывают такой подход тем, что данные вузы не занимаются подготовкой специалистов-аналитиков¹. Но базовый курс аналитической химии на это не рассчитан даже в тех вузах, которые действительно готовят профессиональных аналитиков. Этот курс должен обеспечить достижение совсем других целей. Систематизируя и сопоставляя мнения ведущих специалистов, можно составить перечень задач, решаемых при преподавании курса АХ. В него входят:

- ознакомление с методами химического анализа и их возможностями;
- обоснование происхождения знаний о составе веществ, химизме и механизме химических реакций; формирование научного мировоззрения;
- изучение материала по химическим процессам, не входящего в другие учебные курсы (характеристические свойства атомов и молекул, комплексообразование в растворе, экстракция и др.);
- развитие и закрепление учебного материала других курсов, а также формирование знаний и умений, обеспечивающих последующее изучение других дисциплин;
- развитие творческих способностей, логики мышления, аккуратности и т. п.;
- обучение технике лабораторных работ и самостоятельному выполнению простейших анализов, работе на приборах, выбору методик, оценке точности результатов анализа и т. п.

От типа вуза зависит лишь приоритетность тех или иных целей, способы решения тех или иных задач. Определять приоритеты в каждом случае следует с учетом требований к выпускникам, изложенным в государственных стандартах².

Так, при изучении курса АХ в педагогических вузах на первое место, вероятно, следует ставить историко-методологический и ознакомительный аспекты. Сейчас многие выпускники педвузов хорошо знают, как устроены молекулы белков, как именно проходят реакции замещения в ароматических углеводородах, какой состав имеют атмосферы Марса и Венеры. Молодые учителя передают подобные знания своим

¹ См., например, предисловие к учебнику Н.Я. Логинова, А.Г. Воскресенского, И.С. Солодкина «Аналитическая химия». 2-е изд. (М.: Просвещение, 1979. – 480 с.).

² Эти вопросы более детально рассмотрены в статье В.И. Вершинина «Содержание и методическое обеспечение базового курса аналитической химии» (Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60. – № 9. – С. 992–1003).

ученикам, даже не представляя себе, откуда подобные знания стали известны человечеству, как можно проверить соответствующие утверждения учебников. Схоластика чисто книжного обучения учителей может и должна быть преодолена именно в ходе изучения курса АХ! В противном случае формируемая в сознании учащихся научная картина мира окажется недостаточно обоснованной. Важен и воспитательный аспект, который часто недооценивается. Собственноручное выполнение несложных анализов предоставляет студенту педвуза уникальную возможность получить необходимые навыки («чувство вещества», умение работать с приборами) и развить ряд личностных качеств, которые невозможно выработать при изучении других учебных дисциплин.

Новые требования к содержанию курса АХ привели к изданию в 1995–2005 гг. серии учебников нового поколения, содержание которых было приближено к современному уровню аналитической химии как науки. Для классических университетов (специальность «Химия») издан двухтомный учебник, написанный специалистами МГУ под руководством академика Ю.А. Золотова. Для химико-технологических вузов издан учебник В.П. Васильева (дополненное и переработанное издание). Появились новые учебники по курсу АХ для будущих фармацевтов и агрономов; вышли из печати практикумы, задачки и другая методическая литература нового поколения. Был издан и ряд переводных руководств, среди которых надо выделить европейский учебник под редакцией Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто и М. Видмера. Наши студенты вряд ли смогут использовать эту книгу как базовый учебник, но зато она может быть настоящей энциклопедией современных методов анализа, хорошим пособием для специалистов, в том числе и для преподавателей аналитической химии.

Однако далеко не все российские студенты обеспечены новыми учебниками по курсу АХ. В частности, будущие учителя химии современных учебников не имеют. Уровень исходной подготовки студентов педагогических вузов не позволяет им эффективно использовать двухтомный учебник, вышедший под редакцией Ю.А. Золотова. К тому же он рассчитан на гораздо больший объем часов и не учитывает специфические требования действующих в педвузах стандартов и программ.

Не получили пока новых учебников и будущие бакалавры (как химики, обучающиеся в классических университетах, так и студенты нехимических вузов). А ведь очевидно, что при переходе к подготовке бакалавров содержание и методика изучения учебных дисциплин должны отличаться от традиционных схем хотя бы потому, что лишь часть бакалавров будет изучать специальные дисциплины в рамках специализации или магистратуры. Следовательно, базовые курсы (в частности,

курс аналитической химии) должны предусматривать профориентационную и даже профессиональную подготовку бакалавров в большей степени, чем специалистов по одноуровневой схеме. Тенденция «профессионализации» курса АХ, изучаемого в рамках бакалавриата, характерна для европейских университетов. Участие России в болонском процессе требует, чтобы программы подготовки российских бакалавров (в том числе по АХ) были приближены к известным программам подготовки «евробакалавров».

Книга, которую сейчас держит перед собой читатель, предназначена сразу для нескольких образовательных программ. В качестве учебного пособия она будет полезна студентам классических университетов, особенно будущим бакалаврам. В некоторых отношениях она может дополнить двухтомный учебник, составленный специалистами МГУ. В частности, эту книгу можно будет использовать для первоначального (обзорного) знакомства студентов с современной аналитической химией. Заменить более обширные и глубокие учебники она не может хотя бы потому, что не охватывает всех разделов университетской программы.

Студенты-химики педагогических вузов, например, обучающиеся по специальности 050101.65 – Химия или по направлению 050101.62 – естественнонаучное образование (профиль – химия), а также студенты технических вузов, например обучающиеся по специальности 250400 – Химическая технология углеродных материалов и природных энергоносителей – смогут использовать данную книгу в качестве основного учебника. Программные требования к содержанию сравнительно небольшого курса АХ в педагогических и технических вузах довольно близки. В соответствии с действующими ГОСами на изучение курса АХ во всех этих вузах отводится порядка 100–150 аудиторных часов (примерно в 3 раза меньше, чем в классических университетах).

В данной книге, в отличие, например, от ранее издававшегося базового для педагогических вузов учебного пособия Н.Я. Логинова и соавторов, значительно сокращены разделы по химическим методам качественного анализа, в то же время усилено внимание к инструментальным методам и метрологическим аспектам анализа. Включены краткие сведения о хемометрике, сенсорах и многих других предметах, непривычных для преподавателей старшего поколения, но весьма важных для специалиста XXI века. Рассказывается о работе лабораторий, о способах решения некоторых химико-аналитических задач, о наиболее ярких достижениях аналитиков. Разделы, содержащие внепрограммный для педагогических вузов материал, помечены звездочкой, а сам текст этих разделов набран более мелким шрифтом. Вместо устаревшей терминологии использована рекомендуемая действующими нормативными документа-

ми, уточнены некоторые формулировки и обозначения. Усилено внимание к истории химического анализа. Введен большой раздел по методам и особенностям анализа объектов окружающей среды. Приведен аннотированный список дополнительной литературы

В виде приложения, ориентированного на студентов педвузов, даны развернутые рекомендации по методике изучения химического анализа в школе и внешкольных образовательных учреждениях. Рекомендации составлены на основе материалов, подготовленных канд. пед. наук Н.А. Ждан (Омский институт повышения квалификации работников образования) и заслуженным учителем РФ Н.А. Белан. Как видно из этих материалов, место химического анализа в школьном курсе химии в соответствии с новыми стандартами стало гораздо более значимым, и это должно быть принято во внимание при подготовке учителей химии в педвузах.

Ввести в эту книгу новый материал без увеличения общего объема книги и без перегрузки студентов можно было только за счет обобщения и частичного сокращения материала по химическим методам анализа. Но при перестройке содержания и методики преподавания курса АХ нельзя допускать ухудшения общехимической подготовки выпускников (по сравнению с ее нынешним уровнем). Углубление и конкретизация химических знаний остаются одной из важных задач курса АХ, независимо от того, в каком вузе данный курс изучается. Авторы данной книги стремились к достижению некоторого компромисса между разными задачами этого курса, а читатели смогут судить, удалось ли это.

Можно указать и специфические отличия этой книги от других учебников нового поколения. Например, от учебника, написанного специалистами кафедры аналитической химии МГУ, книга отличается по глубине и стилю изложения. Некоторые сложные или трудные для студентов разделы курса мы рассматриваем на качественном уровне, без математических выкладок и детальных физических обоснований. Однотипный материал, относящийся к разным методам анализа, дан только один раз, в обобщенной форме. Это касается расчета результатов анализа по величине аналитического сигнала, моделирования кривых титрования и некоторых других вопросов. Инструкции к лабораторным работам в эту книгу не включены – их с большим успехом можно представить в виде отдельных практикумов, учитывающих направленность образовательных программ и возможности конкретного вуза. По тем же причинам в книгу не включены расчетные задачи и справочные сведения, необходимые для их решения. После каждой главы приведены лишь вопросы для самоконтроля.

Авторы настоящего учебного пособия – преподаватели кафедры аналитической химии Омского государственного университета. Одновременно они преподают (или преподавали ранее) аналитическую химию в Омском государственном педагогическом университете. А именно: глава 6 и частично глава 8 написаны доцентом И.В. Власовой, главы 3 и 4 – доцентом И.А. Никифоровой, остальные главы – профессором В.И. Вершинным, взявшим на себя и общее редактирование книги.

Мы искренне надеемся, что наш труд будет полезен преподавателям кафедр аналитической химии российских вузов вне зависимости от того, какую именно образовательную программу осваивают студенты. Авторы благодарят всех, кто принимал участие в выработке плана настоящей книги (особенно заведующего кафедрой неорганической и аналитической химии Московского государственного областного университета проф. Ю.М. Дедкова) либо оказал содействие при подготовке рукописи к печати. Большое значение имели ценные замечания, предложения или даже дополнения, которые сделали для данной книги академик РАН Ю.А. Золотов, проф. Э.Р. Оскотская, проф. Р.К. Чернова, проф. Т.Н. Шеховцова и другие специалисты. В частности, материалы Т.Н. Шеховцовой послужили основой раздела 4.8, посвященного кинетическим и биохимическим методам.

Мы приносим благодарность рецензентам – специалистам кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета (зав. кафедрой – д-р хим. наук, проф. Р.К. Чернова) и начальнику управления образовательных программ Омского государственного университета канд. хим. наук, доц. Э.М. Анфингеру, а также проректору ОмГУ проф. В.В. Дубицкому. Авторы будут признательны всем преподавателям и специалистам, которые пожелают сообщить нам свои замечания и предложения (по электронной почте, используя адрес vershin@univer.omsk.su). Все замечания будут внимательно рассмотрены и с благодарностью учтены при новом издании этой книги.

Авторы.
Сентябрь 2006 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

Основная цель данной книги – познакомить студента с современной аналитической химией. Ознакомиться с этой наукой должны не только будущие химики-аналитики, но и те, кто не собирается профессионально заниматься химическим анализом, а их гораздо больше. Возникает естественный вопрос: для чего это нужно?

Во-первых, хорошо известно, что проводить какие-либо анализы время от времени приходится многим выпускникам, а не только тем химикам, которые специально готовились работать в контрольно-аналитических лабораториях.

Во-вторых, любой специалист (химик, учитель, инженер, врач и т. п.) должен представлять себе возможности современной аналитической химии. Ведь в основе ряда естественных наук (не только химии!), как и в основе многих отраслей современного промышленного производства, лежит информация о химическом составе веществ, т. е. результаты анализов. Надо все-таки представлять себе, как получали и получают эту информацию, насколько ей можно доверять.

В-третьих, с результатами химических анализов имеют дело все люди, независимо от их специальности. Пример – анализ крови, необходимый, чтобы поставить диагноз или подтвердить (в ходе криминалистической экспертизы) невиновность человека. Другой пример – регулярные анализы пищевых продуктов, питьевой воды, воздуха. Надежность таких анализов обеспечивает безопасность населения.

В-четвертых, изучение аналитической химии научит Вас работать с измерительными приборами и химической посудой, поможет разобраться во многих химических и физических процессах, глубже овладеть смежными науками, сделать свое мышление более логичным, а руки – более умелыми.

Наконец, последнее по счету, но не последнее по важности основание: изучать аналитическую химию, а особенно самому делать какие-либо анализы – очень интересно!

Данное пособие предназначено для *первого* знакомства с современной аналитической химией. Полезно изучить очередную главу пособия *до* того, как Вы прослушаете соответствующую лекцию, тогда Вы гораздо лучше поймете, о чем говорит лектор. Конечно же, проработать

материал пособия надо до того, как Вы начнете выполнять лабораторные работы, в которых придется применять этот материал.

Изучив очередную главу, ознакомьтесь с приведенными после нее контрольными вопросами. Попробуйте ответить на них (вслух или в письменном виде), не заглядывая в учебник. Если что-то показалось Вам неясным, прочтите соответствующий раздел пособия еще раз, даже составьте краткий конспект. Стоит заглянуть и в другие книги. Например, материал по гравиметрии и титриметрии весьма подробно изложен в учебнике В.Н. Алексеева «Количественный анализ». Эта книга во многом устарела, но она очень хорошо написана, поэтому с давних пор пользуется любовью студентов. А материал по качественному анализу гораздо полнее изложен в книге Н.Я. Логинова и соавторов «Аналитическая химия» или в учебнике А.П. Крешкова (Т. 1).

Учебное пособие, которым Вы начинаете пользоваться, предполагает, что Вы уже освоили курсы неорганической (общей) химии, физики и высшей математики, не забыли школьные курсы химии, биологии и элементарной математики. Особенно важен в этом отношении школьный материал по органической химии. Если Вы не уверены в своих знаниях, заранее *повторите или заново изучите соответствующий материал*, иначе, изучая курс аналитической химии, Вы потратите время зря.

Учтите, что данное пособие содержит лишь *минимум* сведений о современной аналитической химии. После того как Вы проработаете эту книгу (целиком или какой-либо ее раздел) и прослушаете лекции, обратитесь к учебникам более высокого уровня, в которых тот же материал излагается глубже и полнее, с необходимыми математическими выкладками и физическими обоснованиями. Например, в книге «Основы аналитической химии», написанной специалистами Московского госуниверситета под руководством акад. Ю.А. Золотова, или в недавно переведенном на русский язык учебнике под редакцией Р. Кельнера и соавторов. Повторно изучать программный материал по учебникам повышенного уровня целесообразно перед семинаром и совершенно необходимо перед экзаменом. В этой книге есть и такой материал, о котором вряд ли будут спрашивать Вас на экзамене. Но соответствующие разделы надо прочесть, чтобы лучше разобраться в возможностях современной аналитической химии, глубже понять материал основных разделов. Внепрограммные для некоторых вузов разделы напечатаны более мелким шрифтом.

Авторы, вырастившие уже не одно поколение химиков-исследователей и учителей химии, надеются, что и Вы с помощью этой книги сумеете успешно овладеть необходимыми знаниями в области химического анализа. Желаем Вам успеха в работе!

Глава 1

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1. Химический анализ

Возникновение анализа. Люди с древних времен пытались узнать, из чего состоят объекты окружающего их мира. Причиной было не только естественное любопытство; практика показала, что знания о составе веществ позволяют предугадать свойства этих веществ и правильно их использовать, а также – и это особенно важно! – получать новые вещества с заданными свойствами. Еще за несколько тысячелетий до н. э. люди умели выплавлять из некоторых минералов медь и железо; они догадывались, что металлы содержатся в таких минералах изначально, только в скрытой форме, подобно соли в морской воде. В древнем Египте умели изготавливать сплавы, содержащие сразу несколько металлов, и понимали, что свойства сплава определяются тем, какие металлы и в каком соотношении находятся в этом сплаве. Так, свойства и ценность золотых изделий зависят от того, насколько велико в них содержание примесей – серебра и меди.

С развитием ремесла и торговли потребовались способы определения состава смесей и сложных веществ. Сведения о таких способах приведены в древних рукописях, даже в Библии. Состав золотых изделий узнавали по изменению их веса и цвета после прокаливания («испытание огнем»); содержание металла в руде определяли, проводя пробную плавку; содержание соли в воде определяли, взвешивая сухой остаток после выпаривания пробы. Так возникло «пробирное искусство» – начальная форма химического анализа, первый этап в его многовековой истории. Более детально история анализа будет рассмотрена в главе 9.

Ремесленники и торговцы веками использовали эмпирические приемы пробирного искусства, но не могли объяснить и обобщить их. Состав веществ в те времена еще не был предметом научных исследований. Древнегреческие философы (Эмпедокл, Демокрит и дру-

гие) предполагали, что реальные вещества имеют некоторую внутреннюю структуру, состоят из мельчайших неделимых частичек – атомов, причем все атомы чистого вещества одинаковы, а атомы разных веществ различны по своим размерам и свойствам. Но древнегреческие ученые не пытались определять состав и структуру реальных веществ опытным путем¹. Не занимались этим и алхимики, пытавшиеся превращать одни вещества в другие (например, медь и свинец в золото).

Лишь в XVII веке английский ученый Роберт Бойль указал, что установление состава веществ должно быть основной целью химических исследований. Составными частями всех веществ, с точки зрения Бойля, являются те «элементы», на которые можно разложить исходные вещества, но которые далее разложить уже невозможно. Бойль ввел новое понятие «химический анализ», понимая его как разложение веществ с целью определения их состава. Однако со временем оказалось, что состав смесей или сложных соединений можно узнать и без их полного разложения. Поэтому современное понимание термина «анализ» отличается от того смысла, который вкладывал в него Бойль. А именно:

Химическим анализом называют получение информации о составе и структуре веществ, независимо от того, каким именно способом получают такую информацию.

Одни способы (методы) анализа основаны на проведении химических реакций со специально добавляемыми реагентами, в других – химические реакции играют вспомогательную роль, третьи – вовсе не связаны с протеканием реакций. Но результатом анализа в любом случае является информация о *химическом* составе вещества, т. е. о природе и о количественном содержании входящих в него атомов и молекул. Это обстоятельство подчеркивают, используя прилагательное «химический» в словосочетании «химический анализ».

Кроме определения состава веществ, нередко требуется установить, насколько равномерно распределен в исследуемом твердом веществе какой-либо элемент, существуют ли в этом веществе участки с разным составом или разной кристаллической решеткой. Для органических веществ важнейшей структурной характеристикой является строение их молекул. Так, анализируя белки, выясняют после-

¹ Единственное известное исключение – Архимед из Сиракуз, определивший содержание золота и серебра в царской короне по ее массе и объему.

довательность расположения разных аминокислот в полипептидных цепочках (первичную структуру). Анализируя ДНК, изучают последовательность расположения нуклеотидов в макромолекуле. Но изучение структуры веществ является задачей химиков-аналитиков лишь отчасти. Аналитики не изучают распределение электронной плотности в атомах, не занимаются структурой атомов или атомных ядер, хотя эти вопросы тоже входят в понятие «структура вещества». Такие исследования составляют предмет других наук, прежде всего физики.

Значение анализа. В XVIII и первой половине XIX века европейскими учеными были созданы классические методы анализа, основанные на проведении химических реакций. В это время анализ стал важнейшим способом объективного научного исследования, способом познания природы. С помощью химико-аналитических методов были открыты химические элементы, детально исследованы свойства элементов и их соединений, определен состав множества природных веществ. Многочисленные анализы позволили установить основные законы химии (закон постоянства состава, закон сохранения массы веществ, закон эквивалентов и др.), подтвердили атомно-молекулярное учение. Анализ стал средством научного исследования не только в химии, но и в геологии, биологии, медицине и других науках. Значительную часть знаний о природе, которые накопило человечество со времен Бойля, оно получило именно путем химического анализа.

Возможности аналитиков резко возросли во второй половине XIX и особенно в XX веке, когда было создано множество *физических* методов анализа. Они позволяли решать такие задачи, которые не удавалось решить классическими методами. Ярким примером могут быть знания о составе Солнца и звезд, полученные еще в конце XIX века методом спектрального анализа. Столь же ярким примером на рубеже XX и XXI веков стала расшифровка строения одного из генов человека. В этом случае исходная информация была получена методом масс-спектрометрии.

Но химический анализ – это не только способ научного исследования. Еще в XIX веке его стали широко применять на промышленных предприятиях, контролируя таким способом технологические процессы. В настоящее время методы аналитического контроля используют в металлургии и нефтепереработке, в атомной энергетике и пищевой промышленности, в производстве стройматериалов и удоб-

рений, при изготовлении лекарственных препаратов и в других отраслях народного хозяйства. Методы химического анализа оказались весьма важными для сельскохозяйственного производства, для диагностики и профилактики заболеваний, для раскрытия преступлений. Особое значение для современного общества приобрел анализ объектов окружающей среды (природные воды, воздух, почва и т. п.).

Разработка конкретных методик и развитие химического анализа возможны только на основе специальных научных исследований. Теоретическим фундаментом химического анализа стала отдельная наука – *аналитическая химия*.

1.2. Аналитическая химия как наука

Наука «аналитическая химия» сформировалась в XVIII–XIX веках. Существует множество определений («дефиниций») этой науки. Наиболее кратким и очевидным является следующее: «*Аналитическая химия – наука об определении химического состава веществ*». Можно дать более точное и развернутое определение¹.

Аналитическая химия – наука, развивающая общую методологию, методы и средства изучения химического состава (а также структуры) веществ и разрабатывающая способы анализа разных объектов.

Объект и направления исследований. Объектом исследования аналитиков-практиков являются конкретные химические вещества. Объектом, который изучает аналитическая химия как наука, является процесс анализа в целом, а также те свойства веществ, те химические и физические процессы, которые можно использовать для получения информации о составе исследуемых материалов. Аналитическую химию обычно относят к прикладным наукам, но она имеет свой *предмет* фундаментальных исследований, не совпадающий с предметами других наук. Если для других химических наук основной интерес представляют *типические* (общие) свойства веществ, относящихся к тем или иным классам или группам, то для аналитической химии наиболее важны *характеристические* свойства веществ, отличающие каждый индивидуальный объект от других объектов того же класса. Например, общие свойства спиртов изучают химики-органи-

¹ Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. – М.: Academia, 2007. – 464 с.

ки, а способы определения спиртов в целом и каждого отдельного спирта (например, этанола) разрабатывают аналитики. Для этого они выявляют те особенности химических и физических свойств спиртов, которые отличают их от других органических соединений. Еще важнее выявить характеристические свойства отдельных спиртов – например, этанола, – отличающие их друг от друга. Изучение характеристических свойств индивидуальных объектов особенно важно в тех случаях, когда изучают материалы сложного состава, содержащие смеси родственных веществ.

Исследования в области аналитической химии в России преимущественно ведутся в научно-исследовательских институтах и в университетах. Цели этих исследований:

- развитие теоретических основ различных методов анализа;
- создание новых методов и методик, разработка аналитических приборов и реагентов;
- решение конкретных аналитических проблем, имеющих большое экономическое или социальное значение. Примеры таких проблем: создание способов аналитического контроля для ядерной энергетики и для производства полупроводниковых приборов (эти задачи были успешно решены в 50–70-е гг. XX века); разработка надежных способов оценки техногенного загрязнения окружающей среды (эта задача решается в настоящее время).

Научные исследования могут проводиться в рамках какого-то одного метода анализа (спектрального, хроматографического и т. п.), либо аналитики изучают проблемы, общие для нескольких или даже для всех методов. «Общеаналитическое» значение имеют: исследование форм, в которых существуют элементы и их соединения в тех или иных условиях; способы оценки точности результатов анализа; способы автоматизации анализов; создание стандартных образцов веществ с точно известным составом; разработка критериев для сопоставления разных методов анализа и для выбора наиболее подходящего метода и т. д.

Аналитическая химия в системе наук. В XVIII и первой половине XIX века аналитическая химия была основной частью единой химической науки. В дальнейшем, по мере развития органической и физической химии, аналитическая химия стала отдельной наукой, одной из ряда химических наук. Однако *современную аналитическую химию уже нельзя считать только химической наукой*. В конце XX века, когда физические методы анализа заняли «господствующее»

положение, когда особую важность приобрели метрологические и математические аспекты анализа, наша наука стала междисциплинарной. Это не исключительное явление – такие междисциплинарные науки, как кибернетика и информатика, ведут свое начало от математики, но не являются чисто математическими науками.

Связи аналитической химии с другими науками имеют диалектический характер. С одной стороны, *аналитическая химия всегда обеспечивала другие науки идеями и методами, подчас в очень значительной степени предопределяя успехи этих наук*. На современном этапе своего развития аналитическая химия продолжает снабжать другие химические науки методиками и приборами для проведения исследований. То же относится к исследованиям в области экспериментальной физики, медицины и биологии. В частности, изучать механизмы метаболизма и наследственности на молекулярном уровне стало возможным только после создания точных и высокочувствительных методов химического анализа биологических объектов (биополимеров). С помощью аналитических методов экологии смогли оценить масштабы и выявить пути техногенного загрязнения окружающей среды. Достижения аналитической химии сыграли определенную роль даже в развитии гуманитарных наук (археология, искусствоведение и др.). Специалисты-аналитики неоднократно получали Нобелевские премии и за создание принципиально новых методов анализа (масс-спектрометрия, полярография, газожидкостная хроматография), и за фундаментальные достижения в области химии, физики и медицины (открытие изотопов, установление структуры сывороточных белков и т. п.), ставшие возможными в результате применения новых аналитических методов.

С другой стороны, *аналитическая химия воспринимает и развивает знания, полученные в рамках смежных научных дисциплин*. Разумеется, знания, полученные одной наукой и используемые другой, всегда существенно перерабатываются, подобно тому, как в организме продукты питания перерабатываются в новые соединения, а уже из них строятся собственные ткани организма. Эта аналогия подходит и для рассматриваемого случая. На основе творчески переработанных достижений других наук и собственных фундаментальных исследований аналитики выявляют общие закономерности химического анализа, создают новые методы и методики. Какие же достижения других наук использовали и используют аналитики?

Классические методы анализа базируются на применении основных понятий и законов химии (атомно-молекулярное учение, закон постоянства состава, закон сохранения массы веществ и др.). При разработке любых *методик* (детальных и последовательных описаний, как следует проводить тот или иной анализ) аналитики используют знания о свойствах веществ, накопленные в рамках неорганической и органической химии. Характеристические свойства элементов и их соединений аналитики выявляют с учетом места элемента в Периодической системе элементов Менделеева. Протеканием различных процессов в ходе анализа управляют, учитывая законы термодинамики и химической кинетики, т. е. применяя знания из области физической химии.

Для аналитической химии очень важны математические методы и вычислительные алгоритмы. Особенно актуальны для аналитиков такие разделы математики, как алгебра, теория вероятностей и математическая статистика. Математика нужна не столько для расчета результата анализа (для этого часто достаточно обычной арифметики), сколько для моделирования и оптимизации физико-химических процессов, протекающих в ходе анализа. В конце XX века аналитическая химия получила новый импульс в своем развитии благодаря применению информационных технологий и вычислительной техники. На стыке аналитической химии, математики и информатики возникла новая область науки – *хеометрика*, ее предметом стало создание математических и компьютерных методов для решения химико-аналитических задач, извлечение максимума информации из экспериментальных данных.

Не меньшее значение для аналитической химии имеет и физика. Изучение физических явлений (например, диффузии, адсорбции, электролиза, преломления света) в прошлом не раз приводило к созданию новых аналитических методов (соответственно полярографии, хроматографии, кулонометрии, рефрактометрии) и новых аналитических приборов. Физические теории (например, квантовая механика) позволяют успешно прогнозировать спектры излучения и поглощения разных веществ, что исключительно важно для развития спектральных методов анализа. Множество сложных приборов, первоначально созданных физиками для научных исследований, стали со временем средствами проведения химического анализа (лазеры, плазмотроны, масс-спектрометры, генераторы СВЧ-излучения и даже ускорители элементарных частиц).

Для решения аналитических задач теперь стали довольно широко применяться биохимические реакции с участием ферментов, а также исключительно специфические реакции, протекающие по схеме «антиген – антитело» (иммуноанализ). Весьма перспективным способом получения информации о составе веществ оказалось изучение реакций живых клеток, тканей, органов и организмов на изменения в составе окружающей их среды. Естественно, соответствующие методы анализа создаются на базе достижений биологических наук.

Любая методика анализа включает разнообразные измерения. Современный анализ немыслим без измерительных приборов, без эталонов химического состава. Поэтому аналитическая химия тесно связана с наукой об измерениях и их погрешностях, т. е. с метрологией. Некоторые специалисты считают даже, что «аналитическая химия – дисциплина, лежащая между химией и метрологией». Весьма важные исследования ведут аналитики и на стыках с инженерными дисциплинами (приборостроение, управление качеством и т. п.).

Итак, теперь физика, математика, биология, метрология и некоторые другие «нехимические» науки оказались не менее значимыми для современной аналитической химии, чем смежные химические науки. В аналитических лабораториях сегодня работают и химики, и физики, и инженеры, и представители других наук. Все это подтверждает мысль о междисциплинарном характере современной науки о химическом анализе. Данное обстоятельство многие специалисты стараются подчеркнуть, используя для обозначения новой междисциплинарной науки термин *аналитика*. Классическая аналитическая химия, основанная на проведении химических реакций, в этом случае оказывается лишь составной частью аналитики, наряду с аналитической физикой, аналитической биологией, химической метрологией и другими «аналитическими» науками. Эта идея, выдвинутая Ю.А. Золотовым и некоторыми другими специалистами еще в 70-х гг. XX века, имеет серьезные обоснования, но не является общепринятой, гораздо чаще термины *аналитика* и *аналитическая химия* рассматриваются как синонимы, и этот подход представляется авторам настоящего учебника более правильным.

1.3. Виды анализа

Виды анализа весьма разнообразны. Их можно классифицировать разными способами: по характеру получаемой информации, по объектам анализа и объектам определения, по требуемой точности и длительности анализа, а также по другим признакам.

Классификация по характеру получаемой информации. Различают *качественный* и *количественный анализ*. В первом случае выясняют, из чего состоит данное вещество, какие именно составные части (*компоненты*) входят в его состав. Во втором случае определяют количественное содержание компонентов, выражая его в виде массовой доли, концентрации, молярного соотношения компонентов и т. п. Грань между качественным и количественным анализом, проведенная в XVIII веке, сегодня стала весьма условной, особенно при исследовании микропримесей. Так, если в ходе качественного анализа некоторый компонент не был обнаружен, то обязательно указывают, какое его минимальное количество можно было бы обнаружить с помощью данной методики. Возможно, отрицательный результат анализа связан не с отсутствием компонента, а с недостаточной чувствительностью данного метода! Вместе с тем количественный анализ всегда выполняют с учетом качественного состава исследуемой пробы.

При выполнении количественного анализа обычно получают информацию об усредненном содержании компонента во всем исследуемом материале (*валовый анализ*). Однако важно не только усредненное содержание, но и то, как распределен данный элемент (или молекулы данного вида) по поверхности исследуемого материала, как меняется состав при движении от поверхности вглубь образца. Решение подобных задач называют *локальным* (или *распределительным*) анализом. Так, для оптимизации каталитических процессов в нефтехимии важно знать характер распределения платины по поверхности твердого катализатора. Равномерно ли оно или платина лежит микроскопическими островками? А стоматологов интересует, как меняется содержание кальция в эмали человеческого зуба по глубине, нарастает ли оно при движении от поверхности к более глубоким слоям эмали или остается неизменным. Локальный анализ эмали важен, в частности, для создания способов эффективной профилактики кариеса зубов. Естественно, для валового и для локального анализа применяют разные методы. Получение информации о структуре

веществ обычно считают самостоятельным видом анализа (*структурный анализ*).

Классификация по объектам анализа. Каждая область человеческой деятельности имеет традиционные *объекты анализа*. Так, в промышленности исследуют сырье, готовую продукцию, полупродукты, отходы производства (*технический анализ*). Объектами *агрохимического* анализа являются почвы, удобрения, корма, зерно и другая продукция сельского хозяйства. В медицине проводят *клинический* анализ, его объекты – кровь, моча, желудочный сок, различные ткани, выдыхаемый воздух и многое другое. Специалисты правоохранительных органов проводят *криминалистический* анализ (анализ типографской краски при выявлении подделок документов; анализ наркотиков; анализ осколков, найденных на месте дорожно-транспортного происшествия и т. п.). С учетом природы исследуемых объектов выделяют и другие виды анализа, например, анализ лекарственных препаратов (*фармацевтический анализ*), природных и сточных вод (*гидрохимический анализ*), анализ нефтепродуктов, стройматериалов и др.

Классификация по объектам определения. Не следует путать похожие термины – *анализировать* и *определять*. Это не синонимы! Так, если нас интересует, есть ли железо в крови человека и каково его процентное содержание – то кровь является *объектом анализа*, а ионы железа – *объектом определения* (определяемым компонентом). Конечно, и железо может стать объектом анализа – если определять в куске железа примеси других элементов. *Объектами определения* называют те компоненты исследуемого материала, количественное содержание которых требуется установить. Объекты определения не менее разнообразны, чем объекты анализа. С учетом природы определяемого компонента выделяют разные виды анализа (табл. 1.1). Объекты обнаружения или определения (их еще называют *аналитами*) принадлежат к разным уровням структурирования материи (изотопы, атомы, ионы, молекулы, группы молекул родственной структуры, фазы).

В ходе *элементного анализа* идентифицируют или количественно определяют тот или иной элемент, независимо от его степени окисления или от вхождения в состав тех или иных молекул. Полный элементный состав исследуемого материала определяют в редких случаях. Обычно достаточно определить некоторые элементы, существенно влияющие на свойства исследуемого объекта.

Таблица 1.1

Классификация видов анализа по объектам определения или обнаружения

Вид анализа	Объект определения или обнаружения (аналит)	Пример	Область применения
Изотопный	Атомы с заданными значениями заряда ядра и массового числа (изотопы)	^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{235}U	Атомная энергетика, контроль загрязнения окружающей среды, медицина, археология и др.
Элементный	Атомы с заданными значениями заряда ядра (элементы)	Cs, Sr, U, Cr, Fe, Hg	Повсеместно
Вещественный	Атомы (ионы) элемента в данной степени окисления или в соединениях заданного состава (форма элемента)	Cr(III), Fe^{2+} , Hg в составе комплексных соединений	Химическая технология, контроль загрязнения окружающей среды, геология, металлургия и др.
Молекулярный	Молекулы с заданным составом и структурой	Бензол, глюкоза, этанол	Медицина, контроль окружающей среды, агрохимия, хим. технология, криминалистика
Структурно-групповой или функциональный	Совокупность молекул с заданными структурными характеристиками и близкими свойствами	Предельные углеводороды, моносахариды, спирты	Химическая технология, пищевая промышленность, медицина
Фазовый	Отдельная фаза или элемент в составе данной фазы	Графит в стали, кварц в граните	Металлургия, геология, технология строительных материалов

Вещественный анализ стали выделять в самостоятельный вид недавно, раньше его рассматривали как часть элементного. Цель вещественного анализа – определить содержание разных форм одного и того же элемента. Например, содержание хрома(III) и хрома(VI) в сточной воде. В нефтепродуктах отдельно определяют «серу сульфатную», «серу свободную» и «серу сульфидную». Исследуя состав природных вод, выясняют, какая часть ртути существует в виде прочных комплексных и элементоорганических соединений, а какая – в виде свободных ионов. Эти задачи намного труднее, чем задачи элементного анализа.

Молекулярный анализ особенно важен при исследовании органических веществ и материалов биогенного происхождения. Примером может быть определение бензола в бензине или ацетона в выдыхаемом воздухе. В подобных случаях необходимо учитывать не только состав, но и структуру молекул. Ведь в исследуемом материале могут находиться изомеры и гомологи определяемого компонента. Так, содержание глюкозы обычно приходится определять в присутствии ее изомеров и других родственных соединений, например сахарозы.

Когда речь идет об определении суммарного содержания всех молекул, имеющих некоторые общие структурные особенности, одни и те же функциональные группы, а следовательно, и близкие химические свойства (сумма изомеров, сумма гомологов), пользуются термином *структурно-групповой* (или *функциональный*) анализ. Например, сумму спиртов (органических соединений, имеющих ОН-группу) определяют, проводя общую для всех спиртов реакцию с металлическим натрием, а затем измеряя объем выделяющегося водорода. Сумму непредельных углеводов (имеющих двойные или тройные связи) определяют, окисляя их иодом. Суммарные содержания однотипных компонентов иногда устанавливают и в неорганическом анализе (суммарное содержание редкоземельных элементов и т. п.).

Специфическим видом анализа является *фазовый анализ*. Так, углерод в чугунах и сталях может растворяться в железе, может образовывать химические соединения с железом (карбиды), а может и образовывать отдельную фазу (графит). Физические свойства изделия (прочность, твердость и т. п.) зависят не только от общего содержания углерода, но и от распределения углерода между этими формами. Поэтому металлургов интересует не только общее содер-

жание углерода в чугунах или сталях, но и наличие в этих материалах отдельной фазы графита (свободного углерода), а также количественное содержание этой фазы.

Классификация видов анализа помогает выбрать подходящий метод анализа. Так, для *элементного анализа* в настоящее время чаще всего применяют спектральные методы, основанные на регистрации излучения атомов на разных длинах волн. Большинство спектральных методов предполагает полную деструкцию (атомизацию) анализируемого вещества. Если же надо установить природу и количественное содержание разных молекул, входящих в состав исследуемого органического вещества (*молекулярный анализ*), то самым подходящим методом, вероятно, окажется хроматографический, не предполагающий деструкции молекул.

Основное внимание в базовом курсе аналитической химии уделено элементному и молекулярному анализу. В других видах анализа применяют весьма специфические методы, и в программу базового курса изотопный, фазовый и структурно-групповой анализы не входят.

Классификация по точности, продолжительности и стоимости анализов. Упрощенный, быстрый и дешевый вариант анализа называют *экспресс-анализом*. Здесь часто применяют *тест-методы*. Например, любой человек (не аналитик) может оценить содержание нитратов в овощах (сахара в моче, тяжелых металлов в питьевой воде и т. п.), воспользовавшись специальным тест-средством – индикаторной бумагой. Содержание искомого компонента оценивают с помощью прилагаемой к бумаге шкалы окрасок. Результат будет виден «невооруженным глазом» и понятен неспециалисту. Тест-методы не требуют доставки пробы в лабораторию, какой-либо обработки исследуемого материала; в этих методах не применяется дорогостоящее оборудование, не проводятся расчеты. Важно лишь, чтобы результат тест-метода не зависел от присутствия в исследуемом материале других компонентов, а для этого надо, чтобы реактивы, которыми пропитывают бумагу при ее изготовлении, были бы специфическими. Обеспечить специфичность тест-методов очень трудно, и широко распространенным этот вид анализа стал лишь в последние годы XX века. Конечно, тест-методы не могут обеспечить высокой точности анализа, но она требуется далеко не всегда.

Прямая противоположность экспресс-анализу – *арбитражный анализ*. Основное требование к нему – обеспечить как можно боль-

шую точность результатов. Арбитражные анализы проводят редко (например, для разрешения конфликта между изготовителем и потребителем некоторой продукции). Для выполнения таких анализов привлекают наиболее квалифицированных исполнителей, применяют самые надежные и многократно проверенные методики. Продолжительность выполнения и стоимость такого анализа не имеют принципиального значения.

Промежуточное место между экспрессным и арбитражным анализом по точности, длительности, стоимости и другим показателям занимают *рутинные анализы*. Основная часть анализов, выполняемых в заводских и других контрольно-аналитических лабораториях, относится именно к этому типу.

Существуют и другие классификации, другие виды анализов. Например, учитывают массу материала, непосредственно используемого в ходе анализа (массу пробы). В рамках соответствующей классификации выделяют *макроанализ* (десятки и сотни граммов, литры), *полумикроанализ* (доли грамма, миллилитры) и *микроанализ*. В последнем случае работают с навесками массой в миллиграмм и менее, объемы растворов измеряют в микролитрах, а результат реакции наблюдают под микроскопом. Макроанализ и микроанализ в аналитических лабораториях используют редко, более распространена техника полумикроанализа.

1.4. Методы анализа

Классификация методов. Понятие «метод анализа» используют, когда хотят выявить суть того или иного анализа, его основной принцип. Методом анализа называют достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ проведения анализа, принципиально отличающийся от других способов по своему назначению и основному принципу, безотносительно к тому, какой компонент определяют и что именно анализируют. Один и тот же метод можно использовать для анализа разных объектов и для определения разных аналитов. Существуют три основных группы методов (рис. 1.1).

Одни из них нацелены преимущественно на разделение компонентов анализируемой смеси (последующий анализ без этой операции оказывается неточным или вообще невозможным). В ходе разделения обычно происходит и концентрирование определяемых компонентов (см. главу 7). Примером могут быть методы экстраги-

рования или методы ионного обмена. Другие методы применяют в ходе качественного анализа, они служат для достоверного опознания (идентификации) интересующих нас компонентов. Третьи, наиболее многочисленные, предназначены для количественного определения компонентов. Соответствующие группы называют *методами разделения и концентрирования*, *методами идентификации* и *методами определения*. Методы двух первых групп, как правило, играют вспомогательную роль. Наибольшее значение имеют *методы определения*.

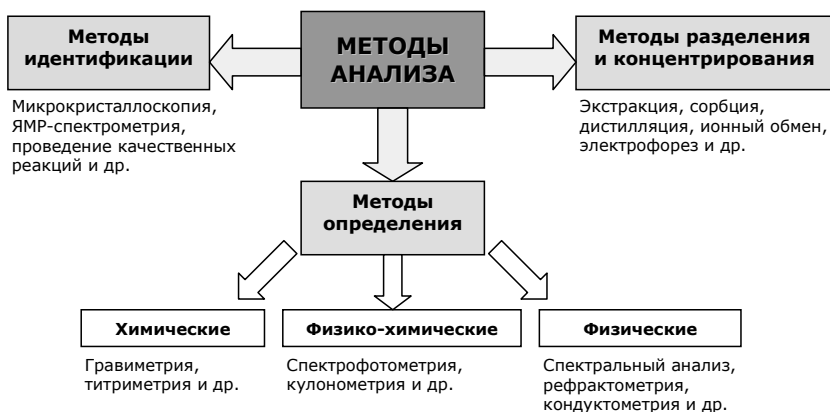


Рис. 1.1. Классификация методов анализа

Кроме трех основных групп, существуют *гибридные* методы. На рис. 1.1 они не показаны. В гибридных методах разделение, идентификация и определение компонентов органично сочетаются в одном приборе (или в едином приборном комплексе). Важнейшим из таких методов является *хроматографический* анализ. В специальном приборе (хроматографе) компоненты исследуемой пробы (смеси) разделяются, поскольку они с разной скоростью двигаются сквозь колонку, заполненную порошком твердого вещества (сорбента). По времени выхода компонента из колонки судят о его природе и таким образом опознают все компоненты пробы (этот метод детально рассматривается в главе 7). Вышедшие из колонки компоненты по очереди попадают в другую часть прибора, где специальное устройство – детектор – формирует и записывает сигналы всех компонентов. Нередко тут же проводится автоматическое отнесение сигналов к тем

или иным веществам, а также расчет содержания каждого компонента пробы. Понятно, что хроматографический анализ нельзя считать только методом разделения компонентов или только методом количественного определения, это именно гибридный метод.

Методы определения. Каждый такой метод объединяет множество конкретных методик, в которых измеряют одну и ту же физическую величину. При отнесении методики к тому или иному методу не важно, какой объект исследуют по данной методике, какие вещества и с какой точностью определяют, какой прибор используют и как проводят расчеты – важно лишь, *какую величину измеряют*. Измеряемую в ходе анализа физическую величину, зависящую от содержания определяемого компонента, называют аналитическим сигналом¹.

Например, можно измерять потенциал электрода, опущенного в исследуемый раствор, а затем рассчитать содержание некоторого компонента раствора, пользуясь уравнением Нернста или определив момент резкого изменения потенциала в ходе титрования. Все методики, где основной операцией является измерение потенциала электрода, считают частными случаями *потенциометрического метода*. Аналогичным образом можно выделить метод *атомно-эмиссионного спектрального анализа*. В этом случае основная операция – измерение интенсивности света, излучаемого пробой на определенной длине волны. Метод *титриметрического (объемного) анализа* основан на измерении объема раствора, затраченного на химическую реакцию с определяемым компонентом пробы. Слово «метод» часто опускают, говорят просто «потенциометрия», «спектральный анализ» и т. п. В *рефрактометрии* сигналом является показатель преломления света исследуемым раствором, в *спектрофотометрии* – поглощение им света (при определенной длине волны). Всего известно несколько десятков различных методов определения.

Каждый метод определения имеет собственные теоретические основы и связан с применением специфического оборудования. Области применения разных методов существенно различаются. Одни методы преимущественно используются для анализа нефтепродуктов, другие – для анализа лекарственных препаратов, третьи – для исследования металлов и сплавов и т. д. Аналогично можно выделять методы элементного анализа, методы изотопного анализа и т. д. Есть

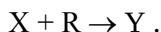
¹ Понятие аналитического сигнала будет детально рассмотрено в главе 5.

и универсальные методы, применяемые в анализе разных материалов и пригодные для определения самых разных компонентов. Так, спектрофотометрия служит и для элементного, и для молекулярного, и для структурно-группового анализа.

Точность, чувствительность и другие характеристики отдельных методик, относящихся к одному и тому же аналитическому методу, различаются, но не так сильно, как характеристики разных методов. Любую аналитическую задачу можно решить несколькими разными методами (скажем, хром в легированной стали можно определить и спектральным методом, и титриметрическим, и потенциометрическим). Аналитик выбирает метод, учитывая известные возможности каждого из них и конкретные требования к данному анализу. Нельзя раз и навсегда выбрать «лучшие» и «худшие» методы, все зависит от решаемой задачи, от требований к результатам анализа. Так, гравиметрический анализ дает, как правило, более точные результаты, чем спектральный, но требует больших затрат труда и времени. Поэтому гравиметрический анализ хорош для проведения арбитражных анализов, но не годится для экспресс-анализа.

Классификация методов определения. Рассматривая общие принципы разных методов определения, выделяют три большие группы: *химические, физико-химические и физические методы*. Существуют также немногочисленные и пока что недостаточно развитые *биохимические и биологические методы*.

Химические методы основаны на проведении химической реакции между определяемым компонентом и специально добавляемым реагентом. Реакция проходит по схеме:



Здесь и далее символом *X* обозначается определяемый компонент (молекула, ион, атом и т. п.), *R* – добавляемый реагент, *Y* – совокупность продуктов реакции. К группе химических методов относят классические (давно известные и хорошо изученные) методы – гравиметрию и титриметрию. Сюда же относят газовольнометрический анализ, кинетические и некоторые другие методы. Число химических методов сравнительно невелико, все они имеют одни и те же теоретические основы (теорию химических равновесий, законы химической кинетики и т. п.), которые рассматриваются в главе 3. В качестве аналитического сигнала в химических методах обычно измеряют массу или объем. Сложные физические приборы, за исклю-

чением аналитических весов, и специальные эталоны химического состава в химических методах, как правило, не используются. Эти методы имеют много общего и по своим возможностям. Они будут рассмотрены в главе 4.

Физические методы не связаны с проведением химических реакций и применением реагентов. Их основной принцип – сопоставление однотипных аналитических сигналов компонента X в исследуемом материале и в некотором эталоне (образце вещества с точно известным содержанием X). Лучше использовать не один, а несколько эталонов. Тогда можно будет заранее построить градуировочный график (зависимость сигнала от содержания X) и рассчитать по нему содержание X в исследуемой пробе. Существуют и другие способы расчета концентраций (см. главу 5). Физические методы обычно чувствительнее, чем химические, поэтому определение микропримесей ведут преимущественно физическими методами. Эти методы легко поддаются автоматизации, требуют меньших затрат времени на проведение анализа. Однако физические методы нуждаются в специальных эталонах, требуют довольно сложного, дорогого специализированного оборудования. Как правило, они менее точны, чем химические.

Промежуточное место между химическими и физическими методами по своим принципам и возможностям занимают *физико-химические* методы анализа. В этом случае аналитик проводит химическую реакцию, но за ее ходом или результатом следит не визуально, а с применением физических приборов. Например, постепенно добавляет к исследуемому раствору другой – с известной концентрацией растворенного реагента, и при этом контролирует потенциал электрода, опущенного в раствор (*потенциометрическое титрование*). По скачку потенциала аналитик судит об окончании реакции, затем измеряет затраченный объем титранта и рассчитывает результат анализа. Такие методы, как правило, столь же точны, как и химические, и почти столь же чувствительны, как и физические методы.

Границы между группами методов весьма условны, и разные авторы используют различные системы их классификации. Нередко физические и физико-химические методы объединяют общим названием «инструментальные методы», поскольку между ними трудно провести четкую границу, ведь в обоих случаях используются одни и те же измерительные приборы. В последнее время физико-химические методы часто включают в число химических.

Методы определения часто классифицируют и по другому, более очевидному признаку – по природе измеряемого сигнала. Выделяют подгруппы оптических, электрохимических, активационных, термохимических, гравиметрических и других методов.

1.5. Методики анализа и требования к ним

Не следует путать понятия *метод* и *методика*.

Методика – это четкое и подробное описание того, как следует выполнять анализ, применяя некоторый метод для решения конкретной аналитической задачи.

Обычно методика разрабатывается специалистами, проходит предварительную проверку и метрологическую аттестацию, официально регистрируется и утверждается. В названии методики указывают используемый метод, объект определения и объект анализа. Например, «*Методика спектрофотометрического определения нефтепродуктов в сточных водах*». В методике должно быть указано, какие именно реагенты и приборы должны применяться, какие операции должен проводить исполнитель, как рассчитать результат анализа. Для решения любой аналитической задачи можно найти в литературе или самостоятельно разработать множество разных методик, особенно если при выборе методики не ограничиваться рамками какого-либо одного метода. Чтобы подобрать *оптимальную* (лучшую) методику, в каждом случае надо учитывать ряд практических требований.

1. *Точность*. Это главное требование. Оно означает, что относительная или абсолютная погрешность анализа не должна превышать некоторого предельного значения. Для разных видов анализа, естественно, требуется разная точность. В одних случаях достаточно, чтобы результат был получен с относительной погрешностью, не превышающей 10 или даже 20 %, а в других – чтобы погрешность была меньше 1–2 %. При проведении арбитражных анализов относительная погрешность анализа не должна превосходить 0,1 % или даже 0,01 %¹. Столь высокую точность могут дать лишь некоторые методы, лишь немногие методики. Не следует добиваться высокой точности, если она не требуется – высокая точность обходится очень дорого.

¹ Речь идет об «относительных процентах, когда за 100 % принимают результат анализа (см. главу 2).

2. *Чувствительность*. Этим словом в разговорной речи заменяют более строгие термины «*предел обнаружения*» и «*нижняя граница определяемых концентраций*» (определения этих терминов даны в главе 5). Высокочувствительные методики – это те, по которым мы можем обнаружить и определить компонент даже при низком его содержании в исследуемом материале. Чем ниже ожидаемое содержание, тем более чувствительная методика требуется.

3. *Селективность*. Важно, чтобы на результат анализа не оказывали влияние посторонние вещества, входящие в состав пробы. Чем меньше таких веществ, чем слабее выражено влияние каждого из них, тем селективнее методика. Если таких веществ вообще нет, методику называют *специфической*. Разработать селективную, а тем более специфическую методику анализа очень трудно. Примером может быть методика обнаружения гемоглобина, созданная героем одного из рассказов Конан Дойля. Основным достижением Шерлока Холмса как химика-аналитика была именно специфичность разработанной им методики; некий осадок образовывался только в присутствии гемоглобина, и это достоверно указывало на присутствие следов крови на одежде подозреваемого. На самом деле специфические и высокочувствительные методики обнаружения следов крови появились лишь в середине XX века. С их помощью теперь можно даже установить, принадлежит ли обнаруженная кровь человеку или какому-либо животному, может ли она принадлежать подозреваемому и т. п.

4. *Экспрессность*. Речь идет о продолжительности анализа одной пробы – от пробоотбора до выдачи заключения. Чем быстрее будут получены результаты, тем лучше.

5. *Стоимость*. Эта характеристика методики не требует комментариев. В массовом масштабе могут применяться лишь относительно недорогие анализы. Стоимость аналитического контроля в промышленности обычно не превышает 1 % стоимости продукции. Очень дорого стоят уникальные по своей сложности и редко выполняемые анализы.

Существуют и другие требования к методике – безопасность выполнения анализа, возможность проводить анализ без непосредственного участия человека, устойчивость результатов к случайным колебаниям условий и т. п.

Для наиболее распространенных и часто выполняемых анализов методики изложены в специальных нормативных документах, например, государственных стандартах (ГОСТах). В стандартных

методиках используют распространенные приборы, общеизвестные способы расчета, привычные приемы анализа. Периодически (раз в 5–10 лет) ГОСТы обновляют и утверждают заново.

Существование стандартных методик экономит труд и время аналитика, позволяет поручать выполнение рутинных анализов работникам с относительно невысокой квалификацией. Применение стандартных («унифицированных») методик обеспечивает получение сопоставимых результатов – любым аналитиком, на любом предприятии, в любом регионе. Надежность результатов, полученных по стандартной методике, обычно выше. Конечно, никто не может запретить аналитику разработать свою собственную (нестандартную) методику и пользоваться ей, а также применять уникальное или, наоборот, устаревшее оборудование. Но, во-первых, результаты таких анализов придется сверять с результатами, полученными по стандартной методике; во-вторых, заключения, к которым придут на основании анализов по «нестандартной» методике, не будут иметь должной юридической силы.

1.6. Основные стадии (этапы) количественного анализа

Методику количественного анализа можно мысленно разделить на несколько последовательных стадий (этапов), причем практически любая методика имеет одни и те же стадии. Соответствующая логическая схема анализа показана на рис. 1.2. Основными этапами при проведении количественного анализа являются: *постановка аналитической задачи и выбор методики, пробоотбор, пробоподготовка, измерение сигнала, расчет и оформление результатов*. Для каждого этапа характерен свой набор операций. Не все перечисленные этапы обязательны, в некоторых методиках какой-либо из этапов может отсутствовать. Методику подбирают (или разрабатывают) лишь однажды, а в дальнейшем начинают анализ прямо со стадии пробоотбора. Существуют и методики, не требующие пробоотбора и даже пробоподготовки. Примером может быть определение химического состава Солнца и звезд по спектру их излучения. Иногда удается обойтись и без расчета результатов. А вот измерение сигнала присутствует в любом методе количественного анализа, исключением являются лишь визуальные тест-методы. Рассмотрим основные стадии количественного анализа подробнее.



Рис. 1.2. Логическая схема анализа

Постановка аналитической задачи и выбор методики. Работа специалиста-аналитика обычно начинается с получения *заказа* на проведение анализа. К появлению такого заказа обычно приводит профессиональная деятельность других специалистов, возникновение какой-то *проблемы*. Такой проблемой может быть, например, постановка диагноза, выяснение причины брака в ходе производства некоторой продукции, определение подлинности музейного экспоната, возможность присутствия некоторого токсичного вещества в водопроводной воде и т. п. На основе информации, полученной от специалиста (химика-органика, инженера-технолога, геолога, врача, следователя и т. п.), аналитик должен сформулировать *аналитическую задачу*. Естественно, надо учесть возможности и пожелания «заказчика». Кроме того, надо собрать дополнительную информацию (пре-

жде всего о качественном составе того материала, который придется анализировать).

Постановка аналитической задачи требует очень высокой квалификации аналитика и является наиболее трудной частью предстоящего исследования. Недостаточно определить, какой материал придется анализировать и что именно в нем следует определять. Необходимо понять, на каком концентрационном уровне придется вести анализ, какие посторонние компоненты могут присутствовать в пробах, как часто надо будет проводить анализы, сколько времени и средств можно затратить на один анализ, можно ли доставлять в лабораторию пробы или придется выполнять анализ непосредственно «на объекте», не возникнут ли ограничения по массе и воспроизводимости свойств исследуемого материала и т. п. А самое главное, надо понять: какую точность результатов анализа надо обеспечить и каким образом можно добиться такой точности!

Четко сформулированная аналитическая задача является основой для выбора оптимальной методики. Поиск ведут, пользуясь сборниками нормативных документов (в том числе стандартных методик), справочниками, обзорами по отдельным объектам или методам. Например, если собираются определять фотометрическим методом содержание нефтепродуктов в сточной воде, то просматривают монографии, посвященные, во-первых, фотометрическому анализу, во-вторых, методам анализа сточных вод, в-третьих, разным способам определения нефтепродуктов. Существуют серии книг, каждая из которых посвящена аналитической химии какого-либо элемента. Выпущены руководства по отдельным методам и по отдельным объектам анализа. Если в справочниках и монографиях подходящих методик найти не удалось, поиск продолжают, пользуясь реферативными и научными журналами, поисковыми системами Интернета, консультациями специалистов. После отбора методик выбирают ту, что наилучшим образом отвечает поставленной задаче.

Нередко для решения конкретной задачи не только не существует стандартных методик, но и вообще нет ранее описанных технических решений (особо сложные задачи, уникальные объекты). С такой ситуацией часто приходится сталкиваться при проведении научных исследований. В этих случаях приходится разрабатывать методику анализа самостоятельно. Но, выполняя анализы по собственной методике, следует особо тщательно проверять правильность получаемых результатов.

Отбор пробы. Разработать метод анализа, который позволял бы измерять концентрацию интересующего нас компонента *непосредственно* в исследуемом объекте, удастся довольно редко. Примером может быть датчик содержания углекислого газа в воздухе, который устанавливают в подводных лодках и в других замкнутых помещениях. Гораздо чаще из исследуемого материала отбирают небольшую часть – *пробу* – и доставляют ее для дальнейшего исследования в аналитическую лабораторию. Проба должна быть *представительной* (репрезентативной), т. е. ее свойства и состав должны приблизительно совпадать со свойствами и составом исследуемого материала в целом. Для газообразных и жидких объектов анализа взять представительную пробу довольно легко, поскольку они гомогенны. Надо лишь правильно выбрать время и место отбора. Например, при отборе проб воды из водоемов учитывают, что вода поверхностного слоя отличается по своему составу от воды из придонного слоя, вода вблизи берегов загрязнена сильнее, состав речной воды в разное время года неодинаков и т. п. В больших городах пробы атмосферного воздуха отбирают с учетом направления ветра и размещения источников выброса примесей. Пробоотбор не вызывает проблем и в том случае, когда исследуются чистые химические вещества, даже твердые, или однородные мелкодисперсные порошки.

Гораздо труднее правильно отобрать представительную пробу неоднородного твердого вещества (почвы, руды, угля, зерна и т. п.). Если взять пробы почвы в разных местах одного и того же поля, или с разной глубины, или в разное время, результаты анализа однотипных проб окажутся неодинаковыми. Они могут отличаться в несколько раз, особенно если сам материал был неоднороден, состоял из частиц разного состава и размера.

Дело осложняется тем, что пробоотбор зачастую проводит не сам аналитик, а недостаточно квалифицированные работники или, что гораздо хуже, – лица, заинтересованные в получении определенного результата анализа. В литературе красочно описано, как перед оценкой золотоносного участка продавец стремится выбрать для анализа кусочки породы с явными вкраплениями золота, а покупатель – пустую породу. Результаты соответствующих анализов дадут противоположную, но в обоих случаях неправильную характеристику исследуемого участка.

Для обеспечения правильности результатов анализа для каждой группы объектов разработаны и приняты специальные правила и

схемы пробоотбора. Примером может быть анализ почвы. В этом случае следует отбирать *несколько* больших порций исследуемого материала в разных местах исследуемого участка и затем объединять их. Заранее рассчитывают, сколько должно быть точек пробоотбора, на каком расстоянии друг от друга они должны располагаться. Указывается, с какой глубины берется каждая порция почвы, какой она должна быть массы, и т. п. Существует даже специальная математическая теория, позволяющая рассчитать минимальную массу объединенной пробы с учетом размера частиц, неоднородности их состава и т. п. Чем больше масса пробы, тем она представительнее, поэтому для неомогенного материала общая масса объединенной пробы может достигать десятков и даже сотен килограммов. Объединенную пробу высушивают, измельчают, тщательно перемешивают и начинают постепенно уменьшать количество исследуемого материала (для этой цели существуют специальные приемы и устройства). Но даже после многократного уменьшения масса пробы может достигать нескольких сот граммов. Уменьшенную пробу в герметически закрытой таре доставляют в лабораторию. Там продолжают измельчение и перемешивание исследуемого материала (с целью усреднения его состава), и лишь затем берут на аналитических весах навеску усредненной пробы для проведения дальнейшей пробоподготовки и последующего измерения сигнала.

Пробоотбор – важная стадия анализа, поскольку ошибки, возникающие на этой стадии, очень трудно исправить или учесть. Часто ошибки пробоотбора вносят основной вклад в общую погрешность анализа. При неверном пробоотборе не сможет помочь даже идеальное выполнение последующих операций – получить правильный результат уже не удастся.

Пробоподготовка. Это собирательное название всех операций, которым в лаборатории подвергают доставленную туда пробу перед измерением аналитического сигнала. В ходе пробоподготовки проводят самые разные операции: упаривание, высушивание, прокаливание или сжигание пробы, ее растворение в воде, кислотах или органических растворителях, предварительное окисление или восстановление определяемого компонента специально добавляемыми реагентами, удаление или маскирование мешающих примесей. Часто приходится концентрировать определяемый компонент – из пробы большого объема количественно переводить его в малый объем раствора (концентрат), где и измерять потом аналитический сигнал.

Близкие по свойствам компоненты пробы в ходе пробоподготовки стараются отделить друг от друга, чтобы легче было определить концентрацию каждого в отдельности. Пробоподготовка требует большего времени и труда, чем другие операции анализа; ее довольно трудно автоматизировать. Следует помнить, что каждая операция пробоподготовки – это дополнительный источник погрешностей анализа. Чем меньше будет таких операций, тем лучше. Идеальными являются методики, не включающие стадию пробоподготовки («пришел, измерил, рассчитал»), но таких методик сравнительно немного.

Измерение аналитического сигнала требует использования технических средств, прежде всего точных приборов (весы, потенциометры, спектрометры, хроматографы и т. п.), а также предварительно прокалиброванной мерной посуды. Средства измерений должны быть аттестованы («поверены»), т. е. должно быть заранее известно, какую максимальную погрешность может дать измерение сигнала с помощью данного прибора. Кроме приборов, для измерения сигнала во многих случаях требуются эталоны известного химического состава (образцы сравнения, например, государственные стандартные образцы). По ним ведут градуировку методики (см. главу 5),веряют и настраивают приборы. Результат анализа рассчитывают с помощью эталонов.

Расчет и оформление результатов – самая быстрая и легкая стадия анализа. Надо только выбрать подходящий способ расчета (по той или иной формуле, по графику и т. п.). Так, для определения урана в урановой руде сопоставляют радиоактивность пробы с радиоактивностью стандартного образца (руды с известным содержанием урана), а затем содержание урана в пробе находят, решая обычную пропорцию. Однако этот простой способ годится далеко не всегда, а применение неподходящего расчетного алгоритма может привести к серьезным ошибкам. Некоторые способы расчета весьма сложны и требуют применения компьютера. В последующих главах будут детально охарактеризованы способы расчета, применяемые в разных методах анализа, их преимущества, условия применимости каждого способа. Результаты анализа должны быть статистически обработаны. Все данные, относящиеся к анализу данной пробы, отражают в лабораторном журнале, а результат анализа вносят в специальный протокол. Иногда сам аналитик сопоставляет результаты анализа нескольких веществ друг с другом или с некоторыми нормативами и

делает содержательные выводы. Например, о соответствии или несоответствии качества исследуемого материала установленным требованиям (*аналитический контроль*).

1.7. Работа аналитической лаборатории*

Изучая теоретические основы и отдельные методы химического анализа, нельзя выпускать из виду, кто и как будет проводить такие анализы, где и как могут быть использованы их результаты.

Подавляющее большинство анализов выполняется в специальных лабораториях (контрольно-аналитических или, как еще их называют, *испытательных*). На некоторых промышленных предприятиях нашей страны они возникли еще в XVIII веке, в 60-е гг. XX века в СССР было около 16 тысяч лабораторий. В настоящее время их число стало еще больше. Практически каждое крупное предприятие имеет в своем составе лабораторию, периодически проверяющую соответствие сырья и готовой продукции установленным нормативам. Свои аналитические лаборатории имеют различные государственные организации (правоохранительные органы, центры санитарно-эпидемиологического надзора, органы сертификации и контроля качества пищевых продуктов, система охраны природы), лечебные и диагностические медицинские учреждения, службы коммунального хозяйства и т. п. Многочисленные и разнообразные анализы выполняются в научных организациях, особенно химического и химико-технологического профиля. Как правило, анализ «своих» объектов выполняют сами исследователи, независимо от того, в какой области химии они работают. Наиболее сложные анализы для них делают специализированные аналитические лаборатории, входящие в структуру многих научно-исследовательских институтов.

Анализы и другие сложные измерения – основное дело испытательных лабораторий, это отличает их от научно-исследовательских или учебных лабораторий, где анализы проводятся эпизодически. И в России, и в других странах работа испытательных лабораторий в обязательном порядке контролируется государственными органами (региональными центрами по метрологии и стандартизации). Особо пристально контролируются лаборатории, связанные с обеспечением жизнедеятельности людей и контролем состояния окружающей среды, с обороной страны, работой правоохранительных органов, внешнеторговыми операциями.

Закон РФ о единстве измерений требует, чтобы любая испытательная лаборатория была *аккредитована*, т. е. признана компетентной для выполнения измерений (анализов) в определенной области. Например, одна лаборатория признается аккредитованной в области определения химического состава объектов окружающей среды, в частности для определения тяжелых металлов и пестицидов в водах и почвах. Другая лаборатория – в области определения состава и показателей качества нефтепродуктов, третья – в об-

ласти анализа металлов. В официальных документах об аккредитации перечисляются все виды анализов, которые можно выполнять в данной лаборатории. Такие документы выдаются на определенный срок и только после тщательной проверки возможностей лаборатории (наличия квалифицированных кадров, поверенных приборов, стандартных образцов, метрологически аттестованных методик и т. п.). В ходе проверки лаборатория обязательно выполняет множество контрольных анализов (анализируются пробы зашифрованного, но точно известного состава). Лаборатория не получит свидетельства об аккредитации, если ошибки при проведении контрольных анализов превысят некоторый допустимый предел. Очевидно, получить документы об аккредитации очень непросто – и это правильно, ведь на основании выдаваемых лабораторией протоколов с результатами анализов будут приниматься решения огромной важности. Врачи будут назначать лечение, юристы – выносить судебные приговоры, экономисты – решать вопрос о качестве товаров и т. д. Именно поэтому и нельзя допустить, чтобы все, кто захочет выполнять анализы (или другие измерения), независимо от своей компетенции и технических возможностей, имели право на выдачу официальных заключений с результатами анализа. Лаборатория не имеет права на ошибку!

Внутренняя структура лаборатории обычно включает группы специалистов (химиков, инженеров, лаборантов), использующих одни и те же методы анализа (хроматографические, спектральные, химические и т. п.) либо занимающихся анализом однотипных материалов. Аналитик-профессионал руководит соответствующими лаборантами и контролирует их деятельность. По мере автоматизации анализов число лаборантов сокращается, а характер деятельности специалистов меняется. В крупных лабораториях нередко есть и методические группы, основная цель которых – разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам своего предприятия тех методик анализа, которые требуются в каждом конкретном случае.

Главная функция контрольно-аналитической лаборатории – это *контроль* состава исследуемых материалов, т. е. сопоставление результатов анализа с установленными нормативами. Контролируя качество некоторого сырья или готовой продукции, работник заводской лаборатории учитывает требования ГОСТов, отраслевых стандартов и технических условий своего предприятия. По результатам анализа принимаются решения о пригодности соответствующих материалов, выявляется брак, вносятся изменения в процесс производства. Для целей контроля не так важно, какой именно получен результат анализа – важно, проходит ли он по установленному нормативу качества.

Разумеется, контрольные функции имеют не только заводские лаборатории. Так, результаты, полученные при анализе объектов окружающей среды, сопоставляют с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) соответствующих опасных компонентов. Только для природных и питьевых

вод в России установлены ПДК на множество (более 500) вредных примесей. Выявив присутствие какой-либо из них в исследуемой воде и найдя количественное содержание этой примеси, аналитик из природоохранной лаборатории обязательно укажет в своем заключении, превышает ли найденное содержание соответствующую величину ПДК. Нормативы используются и в клинических лабораториях – лаборант, выполняющий анализ крови, обязательно выделит (подчеркнет красным карандашом) результаты, которые выходят за границы нормы. На основании протоколов и заключений, выдаваемых испытательной лабораторией и включающих результаты анализов, проводится *сертификация* различных изделий, пищевых продуктов и других товаров, т. е. признание их соответствия установленному комплексу требований. При сертификации учитывается не только химический состав товара, но и множество других показателей качества, поэтому официальные документы о сертификации товаров и услуг выдают не аналитические лаборатории, а специализированные организации, но с учетом заключений этих лабораторий.



Рис. 1.3. В химико-аналитической лаборатории

Далеко не все задачи аналитического контроля решаются в специализированных лабораториях. Не меньшее значение имеет и оперативный контроль технологических процессов. Такой контроль обычно осуществляется непосредственно по месту проведения процесса, например в цехе. Внелабораторные методы анализа важны и в других случаях: в исследованиях состава объектов окружающей среды, в агрохимическом анализе, для диагностики острых заболеваний, для предотвращения террористических актов и т. п. Такие анализы нередко выполняют не профессионалы-аналитики, а совсем другие люди. Разумеется, доступные для таких исполнителей простые и надежные методики внелабораторного контроля разрабатываются и проверяются профессионалами-аналитиками в лабораториях научно-исследовательских институтов.

Контролировать множество объектов по множеству показателей состава с учетом множества установленных нормативов экономически нецеле-

сообразно, да и технически невозможно, это потребовало бы слишком больших затрат времени и средств. Так, никто не определяет состав минеральной воды в каждой бутылке, направляемой в продажу; проводится лишь *выборочный контроль*. Аналитики вместе с другими специалистами участвуют в отборе наиболее важных показателей для последующего выборочного контроля, определяют точки пробоотбора и периодичность контроля.

Анализ нужен не только для контроля, но и для *мониторинга* исследуемых процессов. В этом случае анализы проводят многократно, с определенной периодичностью, причем обязательно по одной и той же методике. В отличие от контроля, здесь важно не соответствие нормативам, даже не абсолютные цифры, а тенденция в изменении результатов однотипных анализов. Например, периодически контролируя содержание одной и той же вредной примеси в атмосфере, можно сделать вывод о постепенном накоплении этой примеси или об источнике ее выброса. Ежедневно анализируя состав смеси в некотором реакторе, технологи могут следить за постепенной дезактивацией катализатора и своевременно принимать решение о его замене. Результаты повторных клинических анализов дают возможность следить за ходом болезни и корректировать лечение. Это тоже мониторинг.

Часто от аналитика требуется не просто определить содержание тех или иных компонентов в исследуемом веществе, но и интерпретировать эти данные, сделать какие-то выводы, т. е. дать *экспертное заключение*. Например, к какому типу стекла относятся осколки, найденные на месте преступления; откуда в древности брали глину для изготовления керамики, найденной на месте археологических раскопок; совпадают ли (с учетом погрешности анализов) по своему составу образцы лекарственного препарата, изготовленные разными фирмами, и т. п. В экспертное заключение иногда надо включать и какие-то рекомендации. Поэтому квалифицированный химик-аналитик должен знать не только все, что относится собственно к анализу, но и многое о самих объектах анализа, их свойствах и применении. Отметим, что аналитик несет персональную ответственность за правильность и объективность полученных им результатов анализа, а тем более за экспертные заключения.

Совокупность контрольно-аналитических лабораторий и вспомогательных организаций (например, производящих приборы и реактивы) образует целостную систему *аналитической службы*. В этой неформальной системе в России работают десятки тысяч аналитиков-практиков, которые изо дня в день определяют химический состав разных материалов. Как правило, работники лабораторий не занимаются исследованиями, а пользуются методиками, созданными аналитиками-исследователями, работающими в НИИ или в вузах. Таким образом, аналитическая служба реализует достижения аналитической химии как науки, а та в свою очередь обобщает опыт, накопленный практикой.

Контрольные вопросы

1. Какие цели имеют химический анализ как вид практической деятельности и аналитическая химия как наука? Дайте краткие определения этих понятий. В чем сходство и в чем различие химического анализа и аналитической химии?

2. В некоторой лаборатории элементный состав минералов определяют, исследуя с помощью соответствующих физических приборов их радиоактивность. Никакие реактивы не используют. Можно ли считать, что здесь выполняют химические анализы? Обоснуйте свое мнение.

3. Подумайте, в каких ситуациях могут обратиться за помощью в лабораторию химического анализа следователь прокуратуры, врач-терапевт, инженер-технолог нефтеперерабатывающего предприятия, агроном, химик-органик, занимающийся синтезом биологически активных соединений, геолог, археолог (перечень можно продолжить самостоятельно). Какие объекты придется анализировать и какие компоненты надо будет определять после каждого такого обращения?

4. Подумайте, в каких ситуациях специалист в области аналитической химии может обратиться за помощью к математикам, физикам, специалистам по компьютерам и программному обеспечению для них, химикам-органикам, биохимикам, биологам (перечень можно продолжить самостоятельно). Какие знания, накопленные смежными науками, получала аналитическая химия по мере своего исторического развития?

5. Правильно расставьте пропущенные слова в следующем тексте: «Вероятно, знаменитый французский химик Лавуазье был первым, кто стал систематически... состав органических веществ. В частности, он... этиловый спирт и уксусную кислоту. Вначале в продуктах сгорания этих веществ он... углерод и водород с помощью качественных реакций. Теперь надо было научиться количественно... эти элементы... их процентное содержание». Пропущенные слова: *обнаружить, анализировать, определять, рассчитывать, исследовать*.

6. Приведите примеры разных видов химического анализа. По каким принципам их выделяют?

7. Приведите примеры разных методов анализа. По какому принципу выделяют отдельные методы, по каким характеристикам они отличаются друг от друга? Что такое потенциометрия (арбитражный анализ,

гравиметрический анализ, гидрохимический анализ) – метод или вид анализа?

8. В чем отличие *методики* анализа от *метода* анализа? Приведите конкретные примеры методик. Каким практическим требованиям должна удовлетворять любая методика количественного анализа? Какие характеристики методики надо принимать во внимание, когда проверяют, насколько данная методика отвечает этим общим требованиям?

9. Какие основные стадии (этапы) характерны для методик количественного анализа? Какие стадии обязательно присутствуют в любой методике, без каких стадий иногда удается обойтись? Приведите примеры «неполных» методик. В чем их преимущества?

Глава 2

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1. Химический анализ как измерение количества вещества

Современный химический анализ не всегда связан с проведением химических реакций, но он почти всегда включает выполнение *измерений*. В ходе анализа измеряют массу пробы, объемы растворов, значения разнообразных аналитических сигналов и другие величины. Для обеспечения точности анализа следует выражать все результаты измерений в общепринятых и узаконенных единицах, связанных с некоторыми эталонами и входящих в международную систему единиц СИ. Погрешности измерений должны быть заранее оговорены и не должны выходить за допустимые границы. Эти и многие другие правила предписывает наука об измерениях – **метрология**. Она рассматривает методы, средства и погрешности всевозможных измерений, в том числе и тех, которые выполняют химики при проведении анализов.

Измерения делят на прямые и косвенные. Для проведения *прямых* измерений используют измерительные приборы, меры, эталоны и другие средства измерений. Например, массу измеряют с помощью весов, а их периодически проверяют по эталонным гилям. Объем раствора измеряют мерной посудой, потенциал электрода – с помощью потенциометра. Однако непосредственное измерение многих физических величин (например, измерение плотности растворов с помощью ареометра) часто не обеспечивает необходимой точности результатов. В таких случаях искомую величину можно определить расчетным путем, исходя из результатов прямых измерений других величин. Такой способ называют *косвенным измерением*. В частности, плотность раствора можно найти с высокой точностью, если массу раствора, измеренную на аналитических весах, разделить на точно отмеренный объем этого раствора.

Многие величины вообще нельзя определить непосредственно (скорость реакции, энтропия и т. п.), возможны лишь косвенные измерения этих величин. К их числу относится и основная характеристика химического состава – *количество вещества*. Это число частиц определенного вида (атомов с данным зарядом ядра, молекул с данной структурой и т. п.). Непосредственно подсчитать его практически невозможно – даже в небольшой навеске число частиц слишком велико. Количество вещества выражают в молях и находят путем количественного химического анализа. Химический анализ метрологи рассматривают как косвенное измерение, поскольку конечный результат обычно получают расчетным путем, исходя из непосредственно измеренной величины аналитического сигнала.

Содержание компонента можно выражать разными способами, например, как абсолютное количество компонента (n , в молях), либо в виде пропорциональных n других величин (масса компонента в пробе, массовая доля, процентное содержание, концентрация, мольная доля, титр и др.). Нередко вычисляют не абсолютные содержания, а молярные или массовые соотношения разных компонентов пробы. Однако все характеристики химического состава являются функциями основной характеристики – количества вещества.

Точность любых косвенных измерений зависит от того, насколько точно были определены (измерены) исходные данные, а также от используемого способа вычислений. Исходными данными для расчета количества вещества являются результаты прямых измерений других физических величин: массы продукта реакции, объема титранта, силы тока, потенциала электрода, показателя преломления и других аналитических сигналов, а также результаты измерения массы или объема исходной пробы.

Чтобы заранее оценить погрешность любого косвенного измерения, погрешности исходных данных складывают по особым правилам (см. раздел 2.6), так поступают и в химических исследованиях. Однако этот способ не дает полной характеристики погрешности химического анализа, поскольку анализ принципиально отличается от других косвенных измерений. Он включает операции пробоотбора и пробоподготовки. Как правило, компоненты пробы необходимо разделять, маскировать, концентрировать, идентифицировать и т. п. Перечисленные операции могут привести к серьезным погрешностям. Правила метрологии, определяющие оценку точности обычных измерений, не учитывают этого, а потому не всегда применимы в ана-

лизе. После долгих дискуссий на стыке метрологии и аналитической химии возникла особая область знаний – *химическая метрология*, имеющая свои теоретические, прикладные и юридические аспекты. В этой области действуют особые рекомендации и нормативные документы, в которых указывается, как следует представлять результаты анализа, поверять приборы, аттестовывать методики, контролировать точность серийных анализов. Химическая метрология берет начало в работах отечественных ученых В.В. Налимова и Н.П. Комаря (50–60-е гг. XX века).

Единицы измерения количества вещества и концентрации.

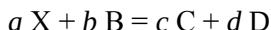
Количество вещества принято выражать в *молях*. Понятие моля относится к тому же ряду, что и понятия «тысяча», «миллион», «миллиард», но оно предназначено для подсчета еще большего числа частиц. Один моль содержит $6,02045 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов или каких-либо других частиц). Столько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C . Понятие моля относят не только к реальным, но и к условным частицам, в частности к эквивалентам. Эталона моля, аналогичного эталонам единиц других физических величин – метра, килограмма и т. п., – не существует, моль – чисто расчетная величина.

Масса 1 моль вещества называется *молярной массой*, она обозначается символом M и измеряется в г/моль. Молярная масса характеризует только чистые вещества, имеющие определенную химическую формулу. Численно молярная масса вещества равна его *относительной молярной массе* – безразмерной величине, которую легко вычислить по химической формуле вещества и таблице атомных масс, выраженных в атомных единицах массы.

В ходе анализа рассчитывают *концентрации*, т. е. количества веществ в определенном объеме (V) раствора. Отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора называют *молярной концентрацией*, ее обозначают символом C и измеряют в моль/дм³. Очевидно, $C = n / V$. Так как 1 дм³ в точности равен 1 литру, концентрацию раствора можно выражать и в моль/л. Эту единицу иногда сокращенно обозначают символом M . Часто в растворе содержится сразу несколько растворенных веществ, поэтому, записывая молярную концентрацию, желательно указывать в скобках те частицы, количество которых характеризуют. Так, запись $C(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,02 M$ показывает концентрацию раствора, выраженную числом молей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 1 литре этого раствора. Аналогично запись $C(\text{SO}_4^{2-})$ указывает, сколько молей ионов

SO_4^{2-} содержится в 1 литре раствора. В химических методах предпочтительнее пользоваться концентрациями, характеризующими число молей эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1 литре раствора. Молярные концентрации, выраженные таким образом, нередко называют *нормальными*, хотя международные объединения химиков теперь не рекомендуют использовать этот термин. Запись $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,004 \text{ M}$ означает, что в 1 литре раствора содержится 0,004 моль эквивалентов KMnO_4 – условных частиц, составляющих $1/5$ молекулы KMnO_4 . При этом $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 5 C(\text{KMnO}_4)$.

Эквивалентом называют условную частицу, представляющую некоторую часть реальной молекулы (иона, атома). Уравнение химической реакции показывает, какую именно часть молекулы (целую молекулу, половину, треть и т. п.) следует в данном случае считать одним эквивалентом. Так, для кислотно-основных реакций эквивалент соответствует одному отдаваемому или принимаемому протону. Если в ходе реакции одна молекула X отдает или принимает два протона, эквивалент X условно составляет $1/2$ часть молекулы X. Для окислительно-восстановительных реакций эквивалент X соответствует одному электрону, отдаваемому или принимаемому молекулой X. В общем случае в реакции

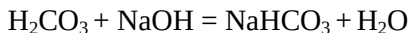


одна частица X эквивалентна b/a частицам B. Отношение b/a – *фактор эквивалентности*.

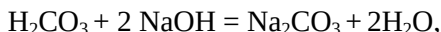
В многостадийных химических процессах частица X может не сразу отдавать или принимать протоны (или электроны), а вначале превращаться в другие соединения. В таких случаях эквивалент X рассчитывают, рассматривая всю цепочку превращений. Например, существует методика определения триодбензола $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_3$, в которой пробу исследуемого вещества сжигают, а продукты сгорания поглощают специальным раствором. В растворе появляются иодид-ионы. Затем этот раствор титруют окислителем, при этом иодид-ионы превращаются в свободный иод. Поскольку одна молекула триодбензола дает три иодид-иона, каждый из которых, превращаясь в иод, теряет по одному электрону, эквивалент триодбензола считают равным одной трети его молярной массы.

Понятие эквивалента применимо к веществам, участвующим в любой химической реакции. В разных реакциях (например, кислотно-основных и окислительно-восстановительных) эквивалент одного

и того же вещества может быть различным. Молярная масса эквивалента угольной кислоты может быть равна молярной массе H_2CO_3 или половине этой массы, в зависимости от того, сколько протонов отдает молекула H_2CO_3 . Для реакции



эквивалент H_2CO_3 составляет целую молекулу, а для реакции



в которой молекула H_2CO_3 отдает два протона, эквивалент H_2CO_3 – половина молекулы. Соответственно, концентрация угольной кислоты, выраженная числом молей эквивалентов H_2CO_3 в литре раствора (нормальная концентрация), может быть либо равной молярной концентрации H_2CO_3 , либо вдвое большей величиной. Есть полезное правило: *нормальная концентрация раствора X либо равна молярной, либо в k раз больше, где k – число протонов (электронов), которое отдает или принимает одна молекула X в данной реакции.*

Расчеты, связанные с реакциями осаждения и комплексобразования, обычно проводят, не пользуясь эквивалентами; в соответствующих расчетах применяют не нормальные, а молярные концентрации реагентов.

Кроме молярных и нормальных, существуют и другие виды концентраций. *Массовая концентрация* равна отношению массы растворенного вещества к объему раствора, она измеряется в кг/дм^3 (или кг/л). Допускается, но не рекомендуется выражать массовую концентрацию в других единицах: г/л , мг/л , мкг/л , мкг/мл . Объемная концентрация равна отношению объема растворенного вещества к объему раствора. Эту величину (безразмерную или выраженную в %) аналитики используют редко.

Состав растворов и других объектов сложного состава часто характеризуют долями компонентов. В зависимости от способа расчета различают *мольную долю* и *массовую долю*. Мольная доля (α) равна отношению числа молей компонента X к суммарному числу молей всех компонентов некоторой смеси. Массовая доля (ω) – отношение массы X к суммарной массе всех компонентов, т. е. к массе пробы

$$\alpha = n_X / \sum n,$$

$$\omega = m_X / \sum m.$$

Массовую долю часто выражают в процентах, принимая массу пробы за 100 %. В этом случае ее называют *процентной концентрацией* (ω , %). Численно она равна числу граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 граммах раствора. В отличие от молярных, процентные концентрации можно использовать для характеристики раствора даже в тех случаях, когда молярная масса растворенного вещества неизвестна или когда растворенное вещество является смесью разных компонентов. Очень низкие массовые доли (процентные содержания микропримесей) иногда выражают в особых единицах – частях на миллион (ppm), частях на миллиард (ppb) и частях на триллион (ppt).

$$1 \text{ ppm} = 10^{-6} = 10^{-4} \% ; \quad 1 \text{ ppb} = 10^{-9} = 10^{-7} \% , \\ 1 \text{ ppt} = 10^{-12} = 10^{-10} \% .$$

Молярные и процентные концентрации однотипных растворов приблизительно пропорциональны друг другу. Пересчитывать одни концентрации в другие в ходе выполнения анализа приходится довольно часто, и для пересчета удобно пользоваться формулами:

$$C = 10 \rho \omega \% / M , \quad (2.1)$$

$$\omega \% = CM / 10 \rho , \quad (2.2)$$

где ρ – плотность раствора, выраженная в кг/дм³ или, что то же самое, в г/мл. Для разбавленных водных растворов величину ρ можно считать приблизительно равной единице.

2.2. Погрешности анализа

Абсолютные и относительные погрешности. Выше уже упоминалась важная метрологическая характеристика любого измерительного процесса – *погрешность*. Дадим ей теперь более строгое определение.

Погрешность – это разность между результатом измерения и действительным значением измеряемой величины.

Соответственно, погрешность количественного анализа – это разность между результатом анализа (будем далее его обозначать символом x) и действительным значением измеряемой величины (μ). Значение μ можно узнать, если измерить ту же величину по некоторой стандартной методике, заведомо дающей пренебрежимо малую погрешность.

Погрешности могут быть выражены в абсолютной или относительной форме. *Абсолютную погрешность* (Δ) находят по формуле

$$\Delta = x - \mu.$$

Величина Δ всегда выражается в тех же единицах, что и сама измеряемая величина, причем Δ имеет определенный знак. Результат измерения (или анализа) называют завышенным, если $\Delta > 0$ (т. е. $x > \mu$), и заниженным, если $\Delta < 0$ (т. е. $x < \mu$).

Измерения лучше характеризовать не абсолютной, а *относительной погрешностью*. Чтобы найти относительную погрешность (δ) результата анализа, надо разделить абсолютную погрешность на истинное содержание компонента в исследуемом материале,

$$\delta = \Delta / \mu.$$

Так как $x \approx \mu$, можно охарактеризовать величину δ и отношением Δ / x . Относительная погрешность — безразмерная величина, но ее можно выразить в процентах, если умножить δ на 100. Ни относительную, ни абсолютную погрешности нельзя точно измерить, если неизвестно действительное содержание компонента в данном объекте, а такая ситуация является типичной. Но приблизительно оценить погрешность анализа можно и в этом случае (см. 2.6).

В контроле производства, в клиническом анализе и во многих других случаях используют только такие методики анализа, для которых величина погрешности не превышает некоторый заранее заданный предел.

Погрешности можно классифицировать по месту и времени возникновения. Почти в любом химическом анализе можно выделить *погрешность пробоотбора*, иногда она является главной составляющей общей погрешности анализа. Есть и другие составляющие: так, *инструментальные погрешности* обусловлены неточностью используемых приборов и мерной посуды, примесями в реактивах и другими факторами, связанными со средствами измерений. *Методические погрешности* связаны с неверно выбранной методикой анализа, неточным выполнением операций, неконтролируемым влиянием изменяющихся условий и другими факторами. Существуют и *субъективные погрешности*, связанные с особенностями органов чувств или психики исполнителя анализа.

Случайные и систематические погрешности. В общей погрешности любого измерения, в том числе и в погрешности химического анализа, – обычно можно выявить два независимых слагаемых, две составляющих – *случайную* (ψ) и *систематическую* (θ):

$$\Delta = \psi + \theta .$$

Случайные и систематические погрешности возникают по разным причинам, их по-разному оценивают и по-разному устраняют. Хотя результат любого измерения всегда содержит обе составляющих, зачастую одна из них намного больше другой, которую называют *незначимой* и не учитывают при расчете общей погрешности. В таких случаях считают, что результат анализа содержит погрешность только одного типа.

Случайной погрешностью называют погрешность измерений (анализов), которая при повторных измерениях случайным образом меняется по величине и знаку.

Случайные погрешности возникают вследствие суммарного влияния целого ряда неконтролируемых факторов. Эти факторы обычно действуют непостоянно и разнонаправленно (одни ведут к завышенным, другие – к заниженным результатам измерений). Поэтому при повторных измерениях одной и той же величины по одной и той же методике получают разные результаты: то завышенные, то заниженные. Следовательно, от измерения к измерению меняются и величина, и знак случайной погрешности (ψ). Это изменение непредсказуемо, случайно; нельзя предугадать, какая именно величина ψ получится в данном измерении.

Как же в таком случае охарактеризовать случайные погрешности какого-либо измерительного процесса? Мера случайных погрешностей – стандартное отклонение. Оно характеризует близость результатов повторных измерений друг к другу, их разброс вокруг среднего арифметического. Результаты повторных измерений (анализов) называют *вариантами*, а совокупность нескольких однотипных вариантов, полученных при повторных измерениях одной и той же величины, – *выборкой*. Термин «выборка» используется, поскольку аналитики рассматривают полученные варианты как *случайно выбранные* из генеральной совокупности всех результатов анализа данного материала, которые можно было бы получить по данной мето-

дике. Выборку характеризует величина *выборочного стандартного отклонения* (s):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.3)$$

где x_i – результат i -го измерения (анализа); $\bar{x}$ – среднее арифметическое из результатов n повторных измерений; n – объем выборки (число вариантов). Чтобы рассчитать стандартное отклонение, надо найти отклонение каждой варианты от среднего арифметического, рассчитать квадраты этих отклонений, просуммировать все квадраты, разделить полученную сумму на $(n-1)$ и извлечь квадратный корень. Значение s всегда положительно. Формулу (2.3) применяют для небольших выборок, обычно при $n < 30$. Стандартное отклонение можно рассчитать и для больших ($n > 30$) совокупностей экспериментальных данных, в этом случае его обозначают символом σ и рассчитывают по формуле (2.4). Величиной σ обычно характеризуют методику анализа в целом, это предел, к которому стремится s по мере увеличения объема выборки, т. е. при увеличении числа повторных анализов.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}. \quad (2.4)$$

Чем больше σ (или s), тем, при прочих равных условиях, менее точен результат анализа, выраженный в виде среднего арифметического. Однако *отсутствие случайных погрешностей* ($s = 0$) *вовсе не означает, что результат анализа правилен. Результаты повторных анализов могут совпадать и вследствие повторения одной и той же ошибки!*

Систематической погрешностью называют погрешность измерения (анализа), которая при повторных измерениях остается постоянной по величине и знаку (или закономерно меняется по величине). Ее характеризуют разностью среднего результата анализа и действительного содержания компонента:

$$\theta = \bar{x} - \mu.$$

Систематические погрешности возникают под действием постоянно действующих факторов. Величина θ при повторных измерениях всегда остается постоянной по знаку. Обычно она остается постоянной и по величине. В отличие от случайной погрешности, систематическую можно предсказать заранее, если знать источник этой погрешности.

Оценить систематическую погрешность непросто – величина μ , как правило, неизвестна, а величину $\bar{x}$ в ходе оценки θ необходимо находить по как можно большему числу повторных (или параллельно выполняемых) измерений (анализов). Для проверки правильности результата анализа и оценки θ существует ряд приемов, они будут рассмотрены в разделе 2.4.

Правильность и воспроизводимость. Результат количественного анализа называют *правильным*, если средний результат ($\bar{x}$) примерно совпадает с действительным содержанием определяемого компонента. *Правильность* результата определяется наличием или отсутствием значимой систематической погрешности. Другая характеристика – *прецизионность* анализа, которая определяется наличием или отсутствием значимой случайной погрешности. Частными случаями прецизионности являются *воспроизводимость* и *сходимость*. Термин «воспроизводимость» рекомендуется использовать, когда говорят о серии результатов анализа одного материала, полученных по разным методикам, разными исполнителями, на разных приборах, в разных лабораториях. Если же речь идет о повторных измерениях, выполненных в одних и тех же условиях, на одном приборе, одним исполнителем, – пользуются терминами «сходимость» или «повторяемость». Вместо рекомендуемого метрологами термина «прецизионность» химики часто используют термин «воспроизводимость» как обобщающее понятие. Тогда в качестве частных случаев рассматривают сходимость и собственно воспроизводимость (например, межлабораторную). Далее используется именно эта терминология, хотя она не вполне строгая.

Точность – обобщенная качественная характеристика результатов количественного анализа, отражающая их близость к действительному содержанию определяемого компонента. Средний результат анализа считают *точным*, если он одновременно и правилен, и хорошо воспроизводим. В этом случае обе составляющих общей погрешности – и случайная, и систематическая – одновременно близки к нулю.

Рассматривая результаты анализа конкретного объекта, можно считать их достаточно *точными*, если погрешности анализа (случайная, систематическая и общая) не превышают заранее установленных пределов, допустимых для данного объекта и данной методики анализа. При этом учитывается не только абсолютное значение погрешности, но и ее относительная величина.

Пример 2.1. Некоторый материал независимо друг от друга исследовали четыре аналитика, каждый из них провел по 5 анализов. Действительное содержание (μ) определяемого компонента в данном материале известно и составляет 30 единиц.

- Первый аналитик получил результаты: 68, 48, 36, 54 и 77 единиц. Среднее арифметическое $\bar{x} = 56,6$, $\theta = 26,6$. Формула (2.3) приводит к $s = 16,2$. Случайная и систематическая погрешности близки по величине, обе они весьма велики (того же порядка, что и средний результат анализа ($\theta \approx s \approx \bar{x}$)). Очевидно, нельзя пренебречь ни той, ни другой составляющей общей погрешности. Надо сделать вывод, что полученные первым аналитиком результаты и неправильны, и плохо воспроизводимы.

- Результаты второго аналитика: 20, 32, 28, 40, 31 единиц. Величина $\bar{x}$ равна 30,2, $\theta = 0,2$, $s = 7,2$. Полученные данные характеризуются довольно большой случайной погрешностью, по сравнению с ней систематической погрешностью можно пренебречь ($s \gg \theta$). У второго аналитика средний результат анализа почти правилен, но плохо воспроизводим.

- Результаты третьего аналитика: 44, 43, 44, 44, 45 единиц, $\bar{x} = 44$, $\theta = 14$, $s = 0,7$. Случайной погрешностью можно пренебречь, поскольку s намного меньше¹, чем θ . Результаты имеют хорошую сходимость, но все они, как и их среднее арифметическое, сильно завышены, т. е. неправильны.

- Результаты четвертого аналитика: 31, 30, 31, 29 и 30 единиц, $\bar{x} = 30,2$, $\theta = 0,2$, $s = 0,8$. Обе составляющие общей погрешности малы по сравнению со средним результатом. Результаты можно считать правильными и хорошо воспроизводимыми, а значит, точными.

¹ Метрологи считают, что систематической погрешностью можно пренебречь, если $|\theta| < 0,8 s$. И, напротив, случайной погрешностью можно пренебречь, если $|\theta| > 8 s$. В данном случае это условие выполняется.

2.3. Воспроизводимость результатов анализа и ее статистическая оценка

Результат анализа как случайная величина. Результат анализа, как и результат любого другого измерения, следует считать *случайной величиной*. Для этого есть две причины:

1) при каждом измерении на процесс неконтролируемо влияет множество непостоянно действующих факторов. Это приводит к случайным погрешностям, из-за которых результаты повторных измерений одной и той же величины не совпадают ни между собой, ни с истинным значением этой величины;

2) сам исследуемый объект может иметь индивидуальные особенности (внутреннюю неоднородность или нестабильность свойств во времени), из-за которых те его части, которые мы отбираем для проведения каждого анализа, случайным образом отличаются по своему составу от других частей и от усредненного состава объекта в целом.

Поскольку результаты единичных измерений и даже их среднее арифметическое $\bar{x}$ являются случайными величинами, в аналитической химии пользуются статистическими методами, основанными на *теории вероятностей*.

Случайный характер результатов анализа вовсе не означает их хаотичности, произвольности. Анализ не может с одинаковой вероятностью дать *любое* значение x , от $-\infty$ до $+\infty$. Как и другие случайные величины, результат анализа имеет определенную область возможных значений. Так, при определении SiO_2 в горной породе результат в любом случае попадет в интервал от 0 до 100 %. Вероятности получения разных результатов анализа (вариант) внутри области возможных значений также неодинаковы. Их можно установить опытным путем, для чего проводят большую серию повторных измерений и сопоставляют полученные результаты. Определяют, какие варианты появляются часто, а какие – очень редко. По этим данным рассчитывают, какова будет вероятность (y) получения той или иной варианты, если применять данную методику измерений. Нельзя лишь заранее указать, какой результат появится именно в данном измерении (первом, втором, третьем и т. п.).

Вероятности представляют в табличной форме, или с помощью графика, или с помощью математических формул – *функций распределения*. В этих формулах аргументом является x – значение случай-

ной величины, а функцией y – вероятность получить при измерении именно это значение x .

Распределение результатов анализа при наличии случайных погрешностей. Несмотря на то, что существует множество методик измерений, они приводят лишь к нескольким функциям распределения результатов, т. е. в природе наблюдается лишь несколько видов зависимости y от x . От вида этой зависимости зависит способ статистической обработки результатов, получаемых с применением данной методики. Известны *нормальное* распределение (оно встречается чаще всего), *логнормальное*, *равномерное*, *биномиальное*, *экспоненциальное*, *распределение Пуассона* и некоторые другие, которые на практике встречаются редко. Нормальное распределение описывается функцией Гаусса:

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.5)$$

где y – вероятность попадания варианты (единичного результата измерения) в бесконечно малый интервал от x до $x + dx$; σ – стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерений по данной методике (см. формулу 2.4); μ – математическое ожидание измеряемой случайной величины.

При отсутствии систематических ошибок математическое ожидание равно истинному значению измеряемой величины. Поскольку истинное значение, как правило, неизвестно, то в качестве оценки математического ожидания берут среднее арифметическое из всех вариантов, полученных при многократном измерении этой величины ($\bar{x} \approx \mu$). Точное совпадение $\bar{x}$ и μ наблюдается только в отсутствие систематических погрешностей и только при бесконечно большом числе повторных измерений (т. е. в генеральной совокупности). Функцию (2.5) графически представляют гауссианой – симметричной кривой с единственным максимумом при $x = \mu \approx \bar{x}$. Высота и полуширина некоторой гауссианы определяются величиной σ ; чем больше σ , тем ниже и шире гауссиана. Таким образом, разные методики анализа приводят к однотипным, но не совпадающим между собой кривым (рис. 2.1).

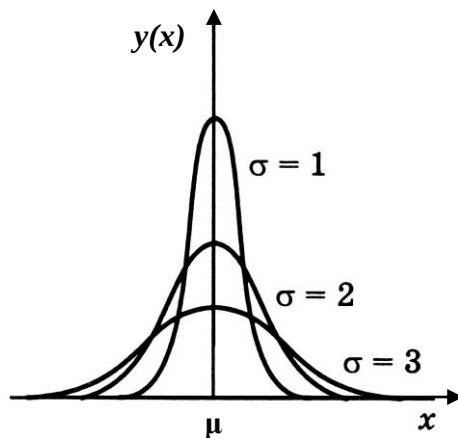


Рис. 2.1. Распределение результатов анализа одного материала по трем разным методикам

Во всех случаях наблюдается нормальное распределение.

При нормальном распределении любой измеряемой величины и в отсутствие систематических погрешностей получение заниженных или завышенных результатов равновероятно. Этому экспериментально установленному факту соответствует симметричность кривой Гаусса. Из формулы (2.5) следует, что при нормальном распределении малые отклонения x от истинного значения измеряемой величины более вероятны, чем большие, что также соответствует экспериментальным данным. По мере отдаления x от μ расчетные значения вероятности (y) стремятся к 0, обе ветви гауссианы постепенно приближаются к оси. Даже при многократном повторении анализа значения x , сильно отличные от μ , появляются очень редко.

Нормальное распределение результатов измерения (анализа) обычно наблюдается, когда на процесс измерения случайным образом влияет множество разных факторов близкой значимости, действующих непостоянно и несогласованно, причем воздействие одних факторов приводит к заниженным, а других – к завышенным результатам. В ходе каждого измерения действует своя комбинация факторов, их суммарный эффект приводит к случайным отклонениям x от μ , имеющим разный знак и разную величину, но в целом подчиняющимся нормальному распределению. Если же случайные отклонения x от истинного значения в основном связаны с действием како-

го-то одного фактора, то характер распределения результатов измерения может и не оказаться нормальным. Чтобы предвидеть характер распределения в подобных случаях, нужно знать, какой фактор является основным и как именно он влияет на процесс измерения.

Другие функции распределения несимметричны, т. е. при проведении соответствующих измерений вероятности случайного получения завышенного или заниженного результата не одинаковы (например, так бывает при распределении Пуассона). При равномерном распределении все варианты внутри некоторого интервала равновероятны независимо от того, насколько они отличаются от истинного значения измеряемой величины.

Часто химик-аналитик может заранее предполагать, каким будет распределение результатов, полученных по некоторой методике. Так, на процесс титрования несогласованно влияет такое множество факторов, что результаты, полученные при многократном повторении титрования, обычно распределяются по нормальному закону. При определении микропримесей результаты повторных анализов иногда отличаются очень сильно (не на несколько процентов, а в несколько раз или даже на несколько порядков). В этих случаях обычно наблюдается логнормальное распределение: нормально распределены не сами значения x , а значения $\lg x$. Результаты определения концентрации радиоактивных веществ с помощью счетчика Гейгера обычно распределены по закону Пуассона.

Если заранее не известно, к какому распределению вариант приводит выбранная методика анализа, характер распределения приходится устанавливать опытным путем. Для этого многократно повторяют процесс измерения («набирают статистику»). Получив выборку из 30–50 однотипных вариантов, рассчитывают некоторые выборочные параметры, а затем сопоставляют их с теоретическими характеристиками разных распределений, прежде всего с характеристиками нормального распределения.

Выборочные параметры. Выборочные параметры вычисляют без априорных допущений о характере распределения вариант; это эмпирические характеристики. Самыми важными из них являются среднее арифметическое и стандартное отклонение.

Среднее арифметическое: $\bar{x} = 1/n \sum x_i$. В отсутствие систематических погрешностей среднее арифметическое используют как оценку истинного значения измеряемой величины. При малых n не

следует пренебрегать возможностью случайного отличия $\bar{x}$ от μ , однако при увеличении числа повторных анализов среднее арифметическое постепенно приближается к истинному содержанию компонента (если распределение результатов анализа является нормальным). Влияние случайных погрешностей при повторении анализов и усреднении их результатов уменьшается, так как *погрешности разного знака компенсируют друг друга*. Именно поэтому анализы и другие измерения обязательно повторяют несколько раз (как правило, от 2 до 5), а в качестве конечного результата используют среднее арифметическое. Увеличение объема выборки после $n = 20$ практически не влияет на величину $\bar{x}$, поэтому дальнейших измерений можно не проводить.

Другие выборочные параметры характеризуют разброс вариантов относительно некоторого центра рассеяния (почти всегда – относительно $\bar{x}$). Эти параметры – дисперсия, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, коэффициент вариации, размах и некоторые другие величины.

- *Дисперсия*, S^2 – характеристика воспроизводимости результатов измерений (анализов), рассчитываемая по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}. \quad (2.6)$$

Формулу (2.6) применяют при $n \leq 30$. Дисперсии используют при сравнении выборок.

- *Стандартное отклонение*, s – квадратный корень из дисперсии (см. формулу 2.3). Как уже отмечалось, параметр s характеризует разброс вариантов в данной выборке, а тем самым – случайную погрешность результата анализа. Стандартное отклонение всегда положительно, его размерность та же, что и у самой измеряемой величины. Параметр s используют при расчете доверительных интервалов (см. раздел 2.5). Иногда стандартное отклонение называют средней квадратической ошибкой или средним квадратическим отклонением отдельного измерения.

- *Относительное стандартное отклонение*, s_r – безразмерная величина. Ее находят делением s на $\bar{x}$. Этот важный показатель характеризует воспроизводимость (сходимость) результатов в данной серии измерений (анализов).

- *Коэффициент вариации*, W – относительное стандартное отклонение, выраженное в процентах. $W = 100 s_r = 100 s / \bar{x}$. Чем больше s_r и W , тем хуже воспроизводимость, тем больше разброс результатов повторных измерений (анализов).

Параметры, аналогичные выборочным, вычисляют и для генеральных совокупностей.

Используя этот термин, аналитики обычно имеют в виду совокупность всех результатов анализа, которые можно было бы получить при повторных определениях данного компонента в данном материале с применением данной методики. Характеристики генеральной совокупности – это пределы, к которым стремятся соответствующие выборочные параметры при увеличении n . Они характеризуют уже не отдельную выборку, а воспроизводимость (сходимость) любых данных, полученных с применением данной методики. А именно:

- *дисперсия генеральной совокупности*, $\sigma^2 = \lim S^2$ при $n \rightarrow \infty$. Величину σ^2 находят по формуле (2.6), но единицей в знаменателе пренебрегают. Дисперсии используют при выявлении относительного вклада разных факторов в общую погрешность измерений.
- *стандартное отклонение генеральной совокупности*, $\sigma = \lim s$ при $n \rightarrow \infty$. Эту величину вычисляют по формуле (2.4). Если значение σ известно, статистическая обработка всех дальнейших результатов анализа становится более простой и надежной;
- *относительное стандартное отклонение генеральной совокупности*, $\sigma_r = \lim s_r$ при $n \rightarrow \infty$. Величину $\sigma_r = \sigma / \bar{x}$ или соответствующий ей коэффициент вариации указывают в описаниях методик измерений (анализов), а также в описаниях измерительных приборов. Если такие сведения в технической документации отсутствуют, то перед началом использования новой методики или нового прибора эти величины находят опытным путем, обрабатывая результаты большого числа повторных измерений.

Прوماхи. Расчет выборочных параметров нельзя проводить при наличии *грубых промахов*. Так называют результаты измерений, резко отличающиеся от всех других вариантов той же выборки. Прوماхи отличаются от других вариантов выборки гораздо сильнее, чем те различаются между собой. Прوماхи отягощены большими случайными погрешностями, причем факторы, вызывающие эти погрешно-

сти, отличны от факторов, вызывающих случайные погрешности других измерений той же серии. Обычно промах – следствие грубой ошибки исполнителя. Например, при проведении химического анализа исполнитель мог рассыпать одну из проб, ввести не тот реагент, неправильно записать показание прибора, допустить грубую арифметическую ошибку в ходе расчетов. Статистически обрабатывать выборку при наличии в ней промахов нельзя, их надо исключить, а потом рассчитывать выборочные параметры по оставшимся данным.

Пример 2.2. Объемы раствора кислоты, пошедшего на титрование одинаковых аликвот одного и того же раствора щелочи, равны (в мл): 19,9; 19,7; 0,2; 19,7; 19,6; 19,3; 19,8; 19,9. Третий результат объясняется тем, что перед титрованием аналитик ввел в соответствующую колбу индикатор и воду, но забыл внести туда анализируемый раствор. После исключения этого результата рассчитывают выборочные параметры: $\bar{x} = 19,7$; $s = 0,21$. В данном примере грубый промах был очевиден, но в других случаях для выявления промахов приходится использовать специальные приемы (см. 2.5).

С помощью выборочных параметров проверяют, подчиняется ли реальное распределение результатов анализа закону нормального распределения. Самый простой способ проверки – вычисление так называемых коэффициентов асимметрии и эксцесса. Этот способ детально описан в специальной литературе, в программу базового курса аналитической химии соответствующий материал не входит. Более надежным, но еще более сложным способом является определение близости эмпирического распределения вариант к теоретической кривой нормального распределения. Проверку выполняют по критерию Пирсона, используя компьютеры и стандартное программное обеспечение.

Оценка воспроизводимости. Естественно, разные методики химического анализа имеют разную воспроизводимость. Судить о воспроизводимости (сходимости) результатов, составляющих небольшую выборку, можно по величине относительного стандартного отклонения (s_r) или по коэффициенту вариации (W). О воспроизводимости (сходимости) методики в целом судят по соответствующим показателям генеральной совокупности (например, по σ_r). Чем они меньше, тем лучше воспроизводимость и тем точнее анализ. Для экспресс-анализов характерны значения W порядка 10–30 %, рутинные

анализы в заводских лабораториях, как правило, проводятся по методикам, для которых $W = 1\text{--}5\%$, а арбитражные анализы обычно характеризуются величиной W порядка $0,1\%$ и менее.

Независимо от вида и метода анализа, наблюдаются следующие закономерности.

1. Для данной методики величина σ_r довольно сложным образом зависит от концентрации определяемого компонента в исследуемом материале (рис. 2.2). Обычно в некотором диапазоне концентраций величина σ_r почти не меняется, но при выходе за эти границы в сторону меньших, а иногда и в сторону больших концентраций наблюдается резкое ухудшение воспроизводимости (рост σ_r). Причины этого явления для разных методов анализа различны и будут рассмотрены в соответствующих главах учебника. Наименьшее содержание определяемого компонента, допускающее проведение анализа с требуемой воспроизводимостью, называют нижней границей определяемых содержаний (НГОС). Аналогичным образом находят верхнюю границу (ВГОС). На рис. 2.2 показан графический способ их оценки. Существуют и другие способы.

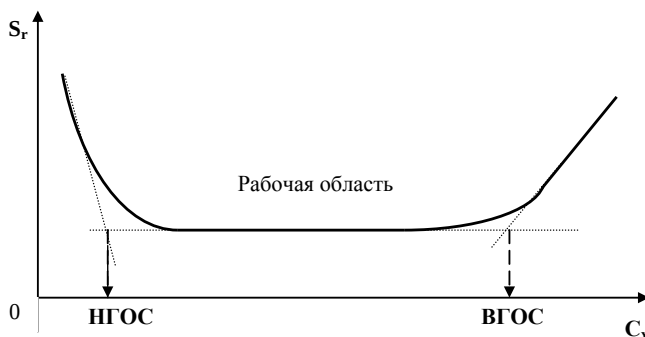


Рис. 2.2. Связь воспроизводимости анализа с концентрацией определяемого компонента

Методику можно применять в количественном анализе в том случае, когда ожидаемое содержание компонента в анализируемом объекте попадает в «рабочую область» между нижней и верхней границами определяемых концентраций. Заметим, что обнаружить компонент можно и при его содержании, меньшем НГОС, но точное количественное определение его в этом случае невозможно. Кроме

НГОС, существует понятие *предел обнаружения* (C_{min}). Эти характеристики у одной и той же методики не совпадают, обычно НГОС в несколько раз выше предела обнаружения.

Естественно, каждая методика анализа имеет свои границы определяемых содержаний.

2. Сходимость результатов анализа (одна и та же проба, один прибор, одна методика, один и тот же исполнитель) всегда лучше, чем межлабораторная воспроизводимость (разные исполнители, разные приборы и разные методики). Стандартное отклонение в первом случае меньше. Если же результаты были получены не только по разным методикам, но и *для разных проб* одного материала, то разброс результатов станет еще большим, так как начнут сказываться случайные погрешности пробоотбора. Общая дисперсия результатов анализа равна сумме дисперсий, характеризующих каждую из стадий:

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \dots + \sigma_n^2.$$

Вклад каждой стадии анализа (пробоотбора, пробообработки, измерения сигнала и т. п.) в общий разброс результатов можно выявить методами *дисперсионного анализа* (они не входят в программу данного курса).

3. Если взять несколько выборок, относящихся к одной и той же измеряемой величине и рассчитать средние арифметические по каждой выборке, то мы заметим, что значения $\bar{x}$ также меняются от выборки к выборке (варьируют), но не так сильно, как значения x внутри каждой выборки. Можно рассчитать *стандартное отклонение среднего результата*, обозначая его символом $s_{\bar{x}}$. Для данной методики измерений величина $s_{\bar{x}}$ в $\sqrt{n}$ раз меньше, чем s – выборочное стандартное отклонение единичного результата. Именно поэтому рекомендуют анализировать несколько параллельных проб исследуемого материала и проводить несколько повторных измерений аналитического сигнала, а затем усреднять полученные результаты. Однако таким способом нельзя устранить или хотя бы уменьшить влияние систематических погрешностей.

2.4. Правильность результата анализа и способы ее проверки

Систематические погрешности и их виды. Как было указано в разделе 2.2, систематическую погрешность θ оценивают по разности между средним результатом анализа ($\bar{x}$) и действительным содержанием (μ) компонента в исследуемом материале. Величина θ , в отличие от случайной погрешности, не уменьшается при повторении измерений и усреднении полученных результатов, она имеет определенный знак. Например, по одной методике всегда получают завышенные, а по другой – всегда заниженные результаты анализа. Знак систематической погрешности, а иногда и ее величину можно заранее определить, если известен основной источник погрешности. Точное определение систематической погрешности требует специальных эталонов химического состава (стандартных образцов, химических реактивов).

Как правило, величина θ приблизительно одинакова во всех повторных измерениях данной величины (*постоянная систематическая погрешность*). Однако этот термин не совсем точен. При повторении небольшой серии измерений за счет случайных погрешностей аналитик всегда получит несколько другое значение $\bar{x}$, а значит, и несколько другое значение θ . Реальная величина θ варьирует по закону нормального распределения, и можно оценить верхний предел, за который она не выходит (с заданной вероятностью). Конкретную методику или измерительный прибор характеризуют именно таким образом. Например, говорят, что систематическая погрешность измерения pH с помощью прибора pH-673 с вероятностью 0,95 не превышает 0,1 единицы pH.

Иногда величина θ закономерно меняется в ходе повторных измерений, например, каждый последующий анализ того же материала дает все меньшее и меньшее содержание определяемого компонента. Такую систематическую погрешность называют *прогрессирующей*, или *дрейфом*. Появление дрейфа объясняется протеканием побочных процессов, например, окислением определяемого компонента пробы кислородом воздуха. При наличии дрейфа, как и при наличии постоянной систематической погрешности, результат каждого следующего анализа можно предвидеть, зная результаты прошлых анализов. Поэтому статистическую обработку «дрейфующих» результатов анализа не проводят. Необходимо заранее исклю-

чить те факторы, которые могут привести к появлению дрейфа. При дальнейшем изложении материала предполагается, что дрейф отсутствует.

Величина θ может зависеть (или не зависеть) от самой измеряемой величины. Если абсолютная систематическая погрешность химического анализа не зависит от содержания компонента в пробе, она называется *аддитивной*, если же она растет прямо пропорционально содержанию компонента – *мультипликативной*. В большинстве же методик анализа θ зависит от содержания определяемого компонента довольно сложным образом, нелинейно.

Систематические погрешности анализа вызываются разными факторами. Одни из них ведут к аддитивным, другие – к мультипликативным, третьи – к нелинейным погрешностям. Знание того, какая погрешность характерна для конкретной методики, позволяет исправлять полученные результаты анализа.

а) Допустим, основным источником систематической погрешности является неправильная настройка прибора, смещение нулевой точки на шкале прибора. Это – аддитивная погрешность, в отсутствие статистически значимых случайных погрешностей ее можно заранее найти и исключить. Для этого используют поправочные слагаемые. Ход рассуждений можно проиллюстрировать следующим примером: «Без нагрузки эти весы всегда показывают 50 мг, а с данной нагрузкой они показали 800 мг, значит, масса нагрузки в действительности составляет 750 мг». Другим примером могут быть погрешности анализа, связанные с примесями определяемого компонента в реактивах и растворителе. Величина этой погрешности не зависит от содержания определяемого компонента в пробе и может быть заранее определена с помощью контрольного («холостого») опыта. Так называют анализ, в котором вместо пробы через все предусмотренные методикой стадии анализа проводят другой материал, заведомо не содержащий определяемый компонент, например чистый растворитель. Полученный в холостом (нулевом, глухом) опыте аналитический сигнал вычитают из сигнала, полученного при анализе реальной пробы. Таким же способом можно учесть и уменьшить влияние некоторых других факторов, ведущих к завышенным результатам анализа. В частности, холостой опыт позволяет учесть лишний расход титранта на его химическое взаимодействие с индикатором. Конечно, лучше не вводить поправки к неправильному результату, а заранее уточнить настройку прибора, очистить реактивы

от примесей, вводить как можно меньше индикатора и т. п., после чего получать правильные результаты анализов.

б) Примером мультипликативной погрешности может быть погрешность титриметрического анализа, связанная с неверно установленной концентрацией титранта. В этом случае величина θ будет прямо пропорциональна объему затраченного титранта, а значит, содержанию определяемого компонента в пробе. Влияние мультипликативной систематической погрешности можно исключить, умножив результат измерения на некоторый заранее определенный поправочный коэффициент.

в) Влияние нелинейных погрешностей исключить гораздо труднее. Для этого заранее составляют таблицу поправок для разных значений измеряемой величины или находят эмпирическую формулу, связывающую θ и $\bar{x}$.

Проверка правильности результатов анализа. Результат анализа считают правильным, если не удастся выявить его значимую систематическую погрешность. Существуют три основных способа выявления систематических погрешностей:

- анализ стандартных образцов (с известным химическим составом);
- сравнение с результатами анализа, полученными по стандартной методике;
- способ «введено-найдено» (его иногда называют методом добавок).

Применение любого из них может привести к обнаружению (с некоторой заданной надежностью) систематической погрешности, либо к ее необнаружению. Строго говоря, *необнаружение погрешности не доказывает ее отсутствия*. Однако при отрицательном результате проверки, особенно при проведении ее несколькими разными независимыми способами, считают, что проверяемая методика дает правильные результаты анализа.

Первый способ проверки основан на применении *стандартных образцов* с известным химическим составом (см. следующий раздел). Это наиболее надежный способ. Чтобы проверить правильность некоторой методики, с ее помощью анализируют стандартный образец (СО), причем анализ повторяют несколько раз. Рассчитывают средний результат анализа и сопоставляют его с известным (аттестованным, «паспортным») содержанием соответствующего компонента в СО (μ). Если $\bar{x} \approx \mu$, считают, что проверяемая методика дает

правильные результаты не только при анализе стандартного образца, но и при анализе материалов с неизвестным содержанием того же компонента. Разумеется, этот вывод справедлив только для материалов, имеющих примерно тот же состав, что и СО. Надо учесть состав примесей, содержание определяемого компонента, форму его существования (степень окисления, закомплексованность и т. п.) и даже физические свойства материала и образца (одинаково ли их агрегатное состояние, одинакова ли дисперсность?). Поэтому для каждого типа анализируемых материалов нужны свои стандартные образцы. Из-за отсутствия необходимых СО многие методики таким способом проверить не удастся.

Результат анализа стандартного образца выражают в виде доверительного интервала (см. раздел 2.5). Если μ попадает в границы доверительного интервала, рассчитанного для вероятности 0,95, считают, что систематическая погрешность не выявлена. Если же μ не попадает в границы доверительного интервала, считают, что данная методика содержит значимую систематическую погрешность.

Второй способ проверки – *сопоставление с результатами анализа, полученными с применением стандартной методики*. Этот способ более доступен для аналитических лабораторий. Анализ исследуемого материала проводят параллельно по двум методикам – проверяемой и стандартной. Получают две выборки результатов анализа. Средний результат, полученный по стандартной методике, считают равным действительному содержанию компонента в материале (μ). Данные, полученные с помощью проверяемой методики, используют для расчета доверительного интервала. Как и в предыдущем случае, считают, что проверяемая методика дает значимую систематическую погрешность, если μ не попадает в границы доверительного интервала. Особую ценность для выявления систематических погрешностей имеют стандартные методики, в которых используется принципиально иной метод определения. Например, для проверки любой методики спектрального анализа используют стандартные методики гравиметрического или титриметрического анализа, которые гораздо точнее, чем спектральный анализ. К сожалению, для многих химико-аналитических задач не существует стандартных методик (аттестованных и официально утвержденных). Бывает и так, что стандартная методика существует, но требует уникального оборудования, и это делает ее недоступной для данной лаборатории.

Третий способ проверки – метод «введено-найдено» – применяют тогда, когда в распоряжении аналитика нет ни стандартных образцов, ни стандартных методик. Требуется только иметь определяемый компонент (X) в виде чистого химического реактива. Проверку ведут, сопоставляя результаты анализа двух проб исследуемого материала, в одну из которых добавляют реактив, содержащий известное количество (Δm) определяемого компонента, в той же форме, что и в анализируемом объекте. В другую пробу ничего не добавляют. Надо правильно выбрать размер добавки: она должна приводить к достоверному (надежно фиксируемому), но не слишком сильному увеличению аналитического сигнала. Часто рекомендуют вводить такую добавку, чтобы масса X в пробе увеличилась на 30–50 %. Затем проводят анализ обеих проб, находят массу X в пробе с добавкой и в пробе без добавки, массу добавки находят по разности. Такие операции проводят несколько раз, результат анализа выражают в виде доверительного интервала. Если Δm не попадает в границы этого интервала, проверяемую методику считают непригодной, приводящей к неправильным результатам. Чтобы вывод был более обоснованным, анализируют не одну, а несколько проб с разными добавками.

Пример 2.3. Для проверки правильности определения серы в нефти взяли две пробы одной и той же нефти, масса каждой пробы – 1000 мг. В одну из них до начала анализа добавили 10,0 мг серы. Анализ обеих проб вели по проверяемой методике, выполняя все операции одновременно и одинаковым образом. Результат анализа первой пробы (с добавкой) – 34,0 мг серы, второй – 24,1 мг. Таким образом, различие результатов анализа – 9,9 мг – оказалось почти равным массе серы во введенной добавке. Это свидетельствует о правильности анализа, хотя и не доказывает окончательно отсутствия систематической погрешности. Все зависит от того, в какой форме находилась сера в нефти и в добавке. Так, если в нефти сера содержалась в виде сульфидных органических соединений, а мы добавили серу в свободном виде или в виде сульфата натрия, может случиться, что добавленную серу определяют правильно, а «исходную» – неправильно. Возможен и обратный случай.

Кроме трех вышеизложенных, существуют и другие способы проверки правильности результатов анализа. Это косвенные способы, пригодные лишь в некоторых случаях. Так, если полный анализ некоторой пробы дает суммарное содержание компонентов, большее 100 %, наличие систематической погрешности очевидно. Однако об-

ратное умозаключение было бы неверным. Суммарное содержание всех компонентов может оказаться равным 100 %, но все или некоторые компоненты пробы при этом могут быть определены неправильно! Полезно также сопоставлять результаты анализа проб разной величины. Закономерное снижение или повышение результатов по мере перехода к меньшим навескам пробы или по мере уменьшения объема анализируемого раствора свидетельствует о наличии систематической погрешности (аддитивной). Обратное умозаключение неверно и в этом случае. Отсутствие связи результатов анализа с массой пробы возможно и тогда, когда результаты анализа ошибочны (например, при наличии мультипликативной погрешности).

Стандартные образцы и химические реактивы. Химический анализ, как и любая другая измерительная процедура, требует использования эталонов. Правда, в некоторых методах анализа эталоны химического состава не используют. Например, в методе кулонометрии содержание компонента часто рассчитывают по уравнению Фарадея, исходя из количества электричества, пошедшего на окисление или восстановление пробы. Такие методы называют *абсолютными* или *безэталонными*. Однако название условно: в соответствующих методах не используют эталоны состава, но применяют другие эталоны и меры (массы, силы тока, времени и т. п.). Нередко в таких методах применяют константы, установленные с применением чистых химических веществ (в кулонометрии – число Фарадея, в гравиметрии – молярные массы или эквиваленты и т. п.).

Эталонами химического состава служат стандартные образцы и химические реактивы.

Стандартный образец (СО) – это специально приготовленный материал, состав (элементный, молекулярный, реже изотопный) или свойства которого точно установлены и официально удостоверены.

В официальной аттестации каждого СО обычно участвуют несколько независимых лабораторий, которые определяют его состав разными методами. Затем результаты анализов усредняют, а действительное содержание компонента рассчитывают в виде доверительного интервала (см. раздел 2.5). Например, содержание железа в некотором СО железной руды выразили как $(56,645 \pm 0,003) \%$. В указанный интервал попали результаты всех лабораторий, аттестовавших этот стандартный образец.

Качество СО определяется однородностью и стабильностью его состава и свойств. СО может быть твердым веществом, жидким (в том числе раствором с известными концентрациями компонентов) или газообразным. Обычно СО готовят, измельчая природные вещества, либо смешивая чистые компоненты (так готовят растворы и газовые смеси), либо путем специального синтеза. Вся информация, необходимая для использования данного СО, в частности его химический состав, указывается в официальном документе – свидетельстве («паспорте»). В нем приводятся аттестованные содержания компонентов. Например, раствор нитрата кадмия с аттестованным значением концентрации ионов кадмия – $1,000 \text{ мг/дм}^3$. Если СО предназначен для проверки правильности определения нескольких компонентов, то указывают содержание каждого из них. Так, для СО «Бронза оловянистая» в паспорте указывают содержания меди, олова, цинка, железа и других элементов. Обязательно приводится погрешность каждой оценки, она должна быть меньше, чем допустимая погрешность анализа, который будет проводиться или проверяться с применением этого СО. Так, если надо определять медь в бронзе с точностью до 0,1 %, то потребуется стандартный образец бронзы, где содержание меди известно с точностью до 0,01 или даже до 0,001 %.

Стандартные образцы бывают разного уровня. Наиболее надежны международные СО. Более распространенными являются национальные, в России это государственные стандартные образцы (ГСО). Выпускается свыше 3 000 видов ГСО, их производят в небольших количествах, отдельными партиями. Бывают и отраслевые СО (например, утвержденные Минздравом РФ для применения в клинических лабораториях), а также стандартные образцы, выпускаемые и используемые на одном предприятии. Чем больше лабораторий участвовало в аттестации СО, чем большее число методов было при этом использовано, чем больше повторных анализов проведено в каждой лаборатории, тем выше надежность данного СО.

Очевидно, стандартные образцы химического состава целесообразно создавать не для всех объектов анализа и не для всех определяемых компонентов. Незачем выпускать СО, если анализ не является массовым (скажем, выпускать СО лунного грунта явно нецелесообразно). В некоторых случаях СО в принципе нельзя изготовить и аттестовать – из-за нестабильности соответствующих объектов (например, для проверки методики определения фенолов в сточных водах, гемоглобина в крови и т. п.).

СО применяют для контроля правильности результатов количественного химического анализа, при создании и аттестации методик анализа, а также для градуировки приборов. Иногда СО используют и непосредственно при проведении анализов, как образцы сравнения, но так поступают редко: стандартные образцы слишком дороги.

Химические реактивы выпускаются в гораздо больших количествах, чем стандартные образцы. Эти реактивы аналитики используют в ходе каждого анализа, в частности, при пробоподготовке, при измерении сигнала (титранты, образцы сравнения), а также при проверке правильности анализа по методу «введено-найдено». Реактивы представляют собой материалы известного состава; но, в отличие от СО, это индивидуальные химические вещества – соли, кислоты, основания, свободные металлы и неметаллы, органические вещества и т. п. Другое отличие: в паспорте химического реактива указывается не точное содержание каждого компонента и погрешность этой оценки, а лишь максимально возможное содержание некоторых примесей.

Существует несколько квалификаций чистоты реактивов. В России это технические (техн.), чистые (ч.), чистые для анализа (ч.д.а.), химически чистые (х.ч.) и особо чистые (ос.ч.) реактивы. В приведенном ряду степень чистоты, а следовательно, и стоимость реактивов возрастают. При переходе к следующему классу допустимые содержания примесей снижаются в несколько раз, а иногда даже на несколько порядков. Суммарное содержание примесей также снижается: если у технических реактивов оно может составлять 10–15 %, то у реактивов х.ч. обычно не превышает 0,1 %. Квалификацию применяемых реактивов надо выбирать в соответствии с требуемой в том или ином случае точностью анализа. Использование недостаточно чистых реактивов приводит к систематическим погрешностям анализа, а «избыточная чистота» – к удорожанию анализа. Особо чистые реактивы предназначены для использования лишь в редких случаях.

Следует помнить, что каждый раз, когда откупоривается банка с реактивом, туда могут попадать нежелательные примеси (например, реактив может поглощать какие-то вещества из воздуха). Реальная степень чистоты реактива быстро снижается после начала его использования. Поэтому в лабораториях строго соблюдается комплекс мер предосторожности, направленных на сохранение чистоты реактивов и их растворов. Еще более тщательно оберегают чистоту стандартных образцов.

2.5. Статистическая обработка результатов анализа при нормальном распределении

Расчет результатов анализа требует правильной записи исходных данных, проверки наличия дрейфа и выявления грубых промахов. После вычисления результаты усредняют, округляют и представляют в форме доверительных интервалов. Полученные результаты часто сопоставляют друг с другом или с некоторыми постоянными величинами (нормативами). На каждой из перечисленных стадий используют статистические алгоритмы. Их выбор зависит от характера распределения данных, т. е. от методики анализа. Так, если известно, что результаты подчиняются распределению Пуассона, то отбраковку промахов и расчет доверительных интервалов ведут иными способами, чем при нормальном распределении. Далее будет рассмотрен наиболее важный случай – обработка нормально распределенных данных. Если характер распределения неизвестен, результаты анализа обрабатывают с применением более сложных статистических алгоритмов (робастные методы, непараметрические критерии), описанных в специальной литературе.

Запись исходных данных. Немедленно после любого прямого измерения (взвешивания, титрования, фотометрирования, измерения потенциала и т. п.) его результат должен быть записан в лабораторный журнал. Нельзя субъективно отбирать результаты (записывать одни, которые представляются «правильными», и не записывать другие). Не принято также отмечать «более надежные» и «менее надежные» результаты измерений, *все варианты одной выборки* (например, объемы титранта, затраченные на повторные титрования) *должны учитываться в одинаковой степени*. Это важное условие называют условием равноточности.

Результаты прямых измерений записывают так, чтобы предпоследняя цифра не вызывала сомнений, а последняя – соответствовала абсолютной погрешности (Δ) данного измерения. Так, если объем титранта записан в виде 24 мл, это означает, что измерение проведено с погрешностью 1 мл; если же пользовались более точными приборами с погрешностью 0,1 мл, запись должна быть сделана в виде 24,0 мл, с тремя значащими цифрами.

Значащими называют все достоверно известные цифры в числовом результате измерения, а также первую из недостоверных. В правильно записанном результате измерения значащими являются

все цифры, кроме 0, а также 0, если он стоит после других значащих цифр. Не следует путать число значащих цифр и число десятичных знаков (цифр, стоящих после запятой). При подсчете количества значащих цифр положение запятой не имеет значения. Так, в числе 0,0020 две значащие цифры и четыре десятичных знака, а в числе 200 – три значащих цифры и нет десятичных знаков. При подобных подсчетах не учитываются цифры в степенных множителях, например, в числе $6,023 \cdot 10^{23}$ – четыре значащих цифры. Очень большие и очень малые величины рекомендуется записывать именно в таком виде.

Число значащих цифр характеризует относительную погрешность измерений. Если результаты измерений записаны правильно, то, сопоставляя записи по числу значащих цифр, можно выделить более точные и менее точные данные. Возможно даже сопоставление разнородных величин, например, значений объема, массы и силы тока. Чем больше значащих цифр, тем ниже относительная погрешность и, следовательно, тем точнее соответствующие данные. Одна значащая цифра указывает, что соответствующая величина измерена с относительной погрешностью от 10 до 100 %; две значащие цифры указывают на относительную погрешность от 1 до 10 %; три – от 0,1 до 1 % и т. д. Разумеется, записывая результат титрования или взвешивания, нельзя ни прибавлять лишние значащие цифры, ни терять точность измерений из-за необоснованных округлений.

Результаты всех измерений записывают в лабораторный журнал в порядке их получения. Если данные получены при многократном измерении свойств одной и той же пробы, или при исследовании множества однотипных проб, относящихся к одному и тому же объекту («параллельные пробы»), следует проверить, не наблюдается ли дрейф результатов. Но для достоверного вывода о наличии дрейфа нужно иметь выборку большого объема (7 и более вариантов) и применять специальные статистические алгоритмы. Получив же результаты трех последовательных титрований – 19,9; 19,8 и 19,7 мл – нельзя считать, что методика дает дрейф, для такого вывода слишком мало данных! Если наличие дрейфа доказано с требуемой надежностью, то проводить статистическую обработку результатов нельзя. Нужно найти причину дрейфа, устранить ее, а затем повторить анализ.

Выявление и отбраковка грубых промахов. В полученной выборке всегда вызывают сомнения наименьший и наибольший результаты – не грубые ли это промахи? Существуют специальные алгоритмы для проверки наличия грубых промахов. Их выбирают в

зависимости от того, по какому закону распределены варианты генеральной совокупности (все возможные результаты измерений данной величины по данной методике). Учитывают также, сколько вариантов входит в имеющуюся в распоряжении аналитика выборку, известно ли стандартное отклонение для данной методики измерений, а также другие факторы. Надежность любой методики отбраковки промахов тем выше, чем больше вариант было в выборке. Если при повторных измерениях получено не менее 5 вариантов, причем известно, что варианты распределены нормально, а стандартное отклонение методики неизвестно – отбраковку промахов проводят с помощью Q-теста. Для проверки сомнительной варианты x_1 (наименьшего результата) рассчитывают $Q_{\text{эсп}}$ по формуле:

$$Q_{\text{эсп}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}. \quad (2.7)$$

При проверке сомнительной варианты x_n (наибольшего результата) пользуются формулой:

$$Q_{\text{эсп}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}, \quad (2.8)$$

где x_n и x_1 – крайние варианты в ранжированной выборке, а x_2 и x_{n-1} – варианты, ближайшие к ним. Сомнительная варианта (x_1 или x_n) отбрасывается, если по абсолютной величине $Q_{\text{эсп}}$ оказывается больше, чем $Q_{\text{табл}}$ для желаемой надежности вывода (P) и данного числа вариантов (n). Обычно используется значение $P = 0,95$. Если же $Q_{\text{эсп}} < Q_{\text{табл}}$, считают, что с требуемой надежностью промах не выявлен, и сомнительную варианту оставляют.

Пример 2.4. Рассмотрим выборку 19,7; 20,6; 19,8; 19,7; 19,9; 19,6. Есть ли здесь промахи?

Решение. Сомнения вызывает вторая, наибольшая варианта. По формуле (2.8) $Q_{\text{эсп}} = (20,6 - 19,9) / (20,6 - 19,6) = 0,7 / 1,0 = 0,7$. Воспользовавшись статистическими таблицами, находим $Q_{\text{табл}}$. Для $n = 6$ и $P = 0,95$ значение $Q_{\text{табл}}$ равно 0,64. Следовательно, с надежностью 0,95 можно считать второе титрование ошибочным, а его результат – грубым промахом. Отбраковка промаха приведет к изменению среднего результата титрования и другому значению стандартного отклонения.

Если в одной и той же выборке одновременно присутствуют два промаха, то выявить их с помощью Q-теста обычно не удастся. В таких случаях рекомендуется использовать более строгие критерии, например, пользоваться методом максимальных относительных отклонений. Подсчитывают, на сколько выборочных стандартных отклонений отстоит от среднего арифметического каждая из сомнительных вариантов. Варианты, для которых отношение $(x - \bar{x})/s$ превысят некоторое критическое (табличное) значение, учитывающее объем выборки и требуемую надежность вывода, считают грубыми промахами и отбрасывают. Этот критерий, как и Q-тест, применим лишь к тем выборкам, которые отвечают нормальному распределению. Статистические критерии такого типа называют *параметрическими*.

В аналитическом контроле технологических процессов, в отличие от научных исследований, по экономическим соображениям не проводят большого числа повторных измерений, не анализируют множество параллельных проб одного материала. Как правило, ограничиваются *двумя* измерениями. Выявить, не является ли одно из двух полученных значений x грубым промахом, нельзя ни с помощью Q-теста, ни с помощью других критериев. Но можно воспользоваться тем, что воспроизводимость измерений по данной методике известна. Она оценивается стандартным отклонением (σ), указанным в описании методики или установленным при аттестации методики. Надо определить, на сколько единиц σ отличаются обе полученные варианты. При нормальном распределении вероятность случайного расхождения вариант больше чем на 4σ очень мала ($< 0,05$). Если реальное отличие двух результатов анализа окажется больше 4σ , одну из вариант следует считать грубым промахом. Появление «несовместимых» вариант не дает оснований отбраковать какую-то из них, но указывает на необходимость повторения анализа. Тогда, получив еще несколько вариант, можно будет определить, какое из первоначальных измерений дало грубый промах, и отбросить соответствующий результат. Иногда критерий совместимости (4σ) заменяют более строгим (6σ) или менее строгим (3σ). В описании же методики анализа обычно выражают этот критерий прямо в единицах измеряемой величины, даже не указывая σ . Например, пишут: «*если результаты определения ванадия, найденные при анализе двух параллельных проб одной и той же стали, отличаются менее чем на 0,1 % (абс.), то их среднее арифметическое считают равным действительному со-*

держанию ванадия. Если же отличие полученных результатов больше 0,1 %, то необходимо проанализировать еще две-три пробы, а затем выявить и отбраковать грубый промах».

При дальнейшем изложении будем предполагать, что в исходных данных грубые промахи уже выявлены и исключены.

Округление результатов расчета. Результат анализа, вычисленный с помощью калькулятора или компьютера, округляют, чтобы точность результата расчета соответствовала бы точности исходных данных. Округление ведут по общепринятым математическим правилам, но, определяя степень округления, руководствуются следующими рекомендациями:

при сложении и вычитании в результате расчета оставляют столько *десятичных знаков*, сколько их было в самом неточном слагаемом. Например, $20,3402 \text{ г} + 0,12 \text{ г} \approx 20,46 \text{ г}$. Здесь одно из слагаемых было известно с точностью до четвертого десятичного знака, до 0,0001 г, а другое, менее точно определенное, – лишь до второго, до 0,01 г, поэтому и сумму округляют до второго знака, до сотых долей грамма.

при умножении и делении в результате расчета оставляют столько *значащих цифр*, сколько их было в наименее точном из исходных сомножителей (содержащем наименьшее число значащих цифр). Например, $25,1645 \text{ г} / 25,0 \text{ мл} \approx 1,01 \text{ г/мл}$. Частное округлено до трех значащих цифр, поскольку столько их было в делителе. Если в качестве сомножителей используют постоянные коэффициенты, не являющиеся результатом измерения и известные совершенно точно, то число значащих цифр в этих коэффициентах не учитывают.

при извлечении корня и возведении в степень относительная погрешность и число значащих цифр сохраняются. Следовательно, $0,9^2 \approx 0,8$, а не 0,81; $\sqrt{300} \approx 17,3$, но $\sqrt{3} \approx 2$!

при логарифмировании и потенцировании в мантиссе должно быть оставлено столько значащих цифр, сколько их имеется в логарифмируемом числе, и наоборот;

при многоступенчатых расчетах промежуточные результаты рекомендуется записывать с лишними значащими цифрами. До нужной степени округляют лишь окончательный результат. Перечисленные выше рекомендации относятся не только к результатам анализа, но и к любым расчетам, включающим результаты измерений.

Расчет доверительных интервалов. Результат анализа желательно выразить в виде доверительного интервала.

Доверительным интервалом называют интервал значений x , в котором в отсутствие систематических ошибок с заданной вероятностью P находится неизвестное истинное содержание определяемого компонента.

Обычно доверительные интервалы рассчитывают для $P = 0,95$. Иногда используют значения доверительной вероятности $P = 0,90$ или $P = 0,99$, а для наиболее ответственных анализов можно даже взять $P = 0,999$. Последнее означает, что вероятность нахождения истинного значения (μ) измеряемой величины вне границ интервала (так называемый уровень значимости) не превысит 0,001, т. е. будет менее одного шанса из тысячи. При прочих равных условиях ширина доверительного интервала должна быть тем больше, чем больше желаемая вероятность P .

Если значение σ для данной методики анализа известно, границы доверительного интервала рассчитать довольно просто. Можно найти эти границы, даже исходя из единичного результата анализа. В этом случае пользуются формулой:

$$(x - u\sigma) < \mu < (x + u\sigma). \quad (2.9)$$

Коэффициент u зависит от выбранной доверительной вероятности (P). Его находят с использованием таблицы функций Лапласа. Значениям P , равным 0,90; 0,95; 0,99 и 0,999, в этой таблице соответствуют значения u , равные 1,65; 1,96; 2,58; 3,29.

Лучше рассчитывать границы доверительного интервала, исходя из среднего результата, полученного по выборке из n вариантов. При $n > 1$ применима формула:

$$(\bar{x} - u\sigma / \sqrt{n}) < \mu < (\bar{x} + u\sigma / \sqrt{n}). \quad (2.10)$$

Величину $u\sigma / \sqrt{n}$ (или $u\sigma$, если $n = 1$) называют полушириной доверительного интервала. Для оценки истинного значения измеряемой величины часто пользуются двухсигмовым интервалом ($x \pm 2\sigma$), в такой интервал неизвестное значение μ попадает с вероятностью, чуть большей 95 %. Если доверительный интервал получается слишком широким, следует увеличить в n раз число параллельных проб или повторных измерений, в этом случае ширина интервала сокра-

тится в $\sqrt{n}$ раз. Можно даже оценить, сколько раз надо повторять анализ, чтобы получить требуемую полуширину доверительного интервала (Δx).

Гораздо сложнее достоверно оценить границы доверительного интервала *при неизвестной величине* σ . Эта задача встает перед аналитиками очень часто: в их распоряжении оказывается лишь небольшая выборка экспериментальных данных (результатов повторных измерений или результатов анализа параллельных проб), и нужно оценить границы, в которых с заданной вероятностью находится неизвестное истинное содержание компонента. Задача решается по-разному, смотря по тому, каково распределение вариант, получаемых с помощью данной методики измерений. Для нормально-распределенных вариант используется способ, предложенный в начале XX века английским математиком В. Госсетом (Стьюдентом). Он доказал, что с надежностью P можно считать, что

$$(\bar{x} - t s / \sqrt{n}) < \mu < (\bar{x} + t s / \sqrt{n}), \quad (2.11)$$

где t – коэффициент, зависящий от P и n . При прочих равных условиях величина t снижается по мере роста n и возрастает по мере роста P . Значения t (коэффициентов Стьюдента) приведены в виде таблиц во всех статистических справочниках. При пользовании ими следует учитывать, что вместо P в них часто указывают значения уровней значимости (α), дополняющие P до единицы, а вместо n указывают число степеней свободы df . При расчете доверительных интервалов $df = n - 1$.

Чтобы обеспечить более высокую вероятность попадания неизвестного истинного значения измеряемой величины в границы доверительного интервала, придется расширять этот интервал. Той же цели можно добиться, увеличивая число повторных измерений, либо переходя к другой методике, дающей лучшую сходимость (меньшее значение s).

Пример 2.5. Получена выборка из пяти вариант 17, 21, 18, 20, 19. Здесь $\bar{x} = 19$; $s = 1,58$. По таблицам Стьюдента находим: $t = 2,78$ ($P = 0,95$, $n = 5$). Отсюда $\Delta x = 1,97$, а округляя Δx в большую сторону до одной значащей цифры (при расчете доверительных интервалов обычно поступают именно так), можно считать, что $\Delta x \approx 2$. Тогда истинное значение измеряемой величины с 95 %-ной надежностью должно попасть в доверительный интервал 19 ± 2 , т. е. от 17 до 21.

Необходимо помнить, что формулы Стьюдента справедливы только при одновременном выполнении трех условий: а) методика измерений не дает систематических погрешностей; б) результаты измерений по данной методике подчиняются нормальному распределению, независимы друг от друга и равноточны; в) отсутствуют дрейф и грубые промахи.

Сопоставление результатов анализа. Статистическое сравнение результатов анализа позволяет химику делать обоснованные выводы. Аналитикам требуется оценивать степень различия результатов анализа, полученных для одного и того же объекта по разным методикам. А другие специалисты таким же образом сравнивают результаты анализа, полученные по одной и той же методике для нескольких однотипных объектов. Выявленные различия могут оказаться статистически достоверными, тогда они будут воспроизводиться при повторении анализов. Если же различия статистически недостоверны, их можно объяснить не действительными отличиями сравниваемых методик или объектов анализа, а случайными факторами и малым объемом сопоставляемых выборок.

Результаты анализов обычно сравнивают по воспроизводимости и по среднему значению. Для этого вначале надо выполнить несколько (не менее двух) серий однотипных анализов и записать полученные выборки. Варианты сравниваемых выборок должны быть однотипными по своей природе, иметь одинаковую размерность и близкую величину. Объем выборок может различаться. Необходимо заранее проверить характер распределения вариантов, отбраковать грубые промахи и убедиться в отсутствии дрейфа. Сопоставление выборок по воспроизводимости должно предшествовать сравнению средних

Сравнение двух выборок по воспроизводимости обычно ведут с помощью критерия Фишера. Несколько выборок сопоставляют более сложными способами, пользуясь критериями Бартлетта, Кохрена и др. Если хотят использовать критерий Фишера, находят дисперсии обеих сопоставляемых выборок и делят большую на меньшую, независимо от объема той и другой. Полученное значение $F = S_1^2 / S_2^2$ сопоставляют с табличным значением критерия Фишера для некоторого значения доверительной вероятности (например, для $P = 0,95$) с учетом числа вариантов в той и другой выборке. При $F > F_{\text{табл}}$ делают вывод о достоверном различии выборок по воспроизводимости измерений.

Сравнение средних значений двух выборок проводят по критерию Стьюдента. Такое сопоставление возможно, если: а) в обеих выборках отсутствуют грубые промахи; б) измеряемая величина имеет нормальное распределение; в) дисперсии обеих выборок близки между собой. Для сравнения средних вначале вычисляют t по формуле:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{s_d}, \quad (2.12)$$

где в числителе стоят средние арифметические первой и второй выборок, а в знаменателе – обобщенное стандартное отклонение. Последнюю величину считают по-разному:

$$s_d = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{n}} \quad \text{при } n_1 = n_2 = n, \quad (2.13)$$

$$s_d \approx \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} \quad \text{при } n_1 \approx n_2. \quad (2.14)$$

Величину t сравнивают с табличным значением для выбранной доверительной вероятности, при этом учитывают число вариантов в каждой выборке. *Различие средних достоверно, если найденное значение t больше, чем $t_{табл}$.* Если t меньше, чем $t_{табл}$, то различие средних считается статистически недоказанным. Однако в этом случае не следует утверждать, что результаты анализа, представленные данными двух выборок, достоверно совпадают.

Пример 2.6. Содержание вредного вещества в сточной воде до очистки определяли по трем параллельным пробам. Получили следующие результаты (в мг/л): 129, 117 и 136. Отобрали также три пробы очищенной сточной воды и проанализировали по той же методике. Результаты: 98, 111 и 107 мг/л. Достоверно ли уменьшение среднего содержания примеси в результате очистки сточной воды или его можно объяснить случайными погрешностями анализа?

Решение. Прежде всего находим $\bar{x}_1 = 127$, $\bar{x}_2 = 105$. Уменьшение среднего результата невелико и действительно может быть следствием случайных ошибок анализа, поэтому необходима статистическая проверка. Критерий Фишера для $P = 0,95$ и соответствующего числа вариант равен 19,2. Дисперсии: $S_1^2 = 92$, $S_2^2 = 44$. Отношение диспер-

сий $S_1^2/S_2^2 = 2,08$, оно намного меньше, чем $F_{\text{табл}}$. Таким образом, воспроизводимость анализов до и после очистки можно считать примерно одинаковой. Это позволяет сравнивать по способу Стьюдента средние содержания примеси до и после очистки воды. Табличное значение t для $P = 0,95$ и 4 степеней свободы равно 2,78. По формуле (2.13) находим: $s_d = 6,8$. По формуле (2.12) $t_{\text{эсп}} = (127 - 105) / 6,8 = 3,26$, что больше $t_{\text{табл}}$. Следовательно, различие средних статистически значимо, его нельзя объяснить случайными погрешностями анализа. Эффект очистки невелик, но достоверен (на уровне $P = 0,95$).

Рассмотренный выше алгоритм используют и при выявлении дрейфа. В этом случае всю совокупность результатов (в порядке их получения) делят на две части. Затем оценивают различие средних значений обеих групп. Если они достоверно различаются, дрейф считают статистически доказанным. Однако этот способ применим не всегда, существуют и другие способы проверки. Статистические алгоритмы позволяют сравнивать результаты анализа не только друг с другом, но и с некоторыми нормативами. Этот прием широко применяется в аналитическом контроле производства.

2.6. Априорная оценка точности анализа и пути ее повышения*

Точность любой методики анализа можно оценить двумя разными методами, хорошо дополняющими друг друга.

1. Можно оценить погрешности всех исходных данных (элементарные погрешности), а затем сложить их по специальным правилам. Способ применим для любых косвенных измерений, он позволяет еще до проведения анализа (заранее, априорно) быстро оценить общую погрешность будущего анализа. Однако обычно ее реальная величина оказывается выше ранее сделанных прогнозов. Это связано с появлением дополнительных систематических погрешностей, связанных с «химическими» факторами (неверно выбранным индикатором, неполным переводом вещества в осадок, наложением сигналов разных компонентов пробы и т. п.). Впрочем, дополнительные погрешности можно заранее оценить, а затем исключить.

2. Можно математически обработать результаты множества анализов, уже проведенных по исследуемой методике. Результаты сопоставляются с данными, относящимися к некоторым эталонам или стандартной методике. Соответствующие анализы и расчеты проводятся по строго определенным правилам, в рамках процедуры, называемой *метрологической аттестацией*

методики. Такой способ длителен и трудоемок, но дает гораздо более надежные результаты, чем априорные оценки.

Оценка элементарных погрешностей. Часто в описании методик измерений (взвешивания, измерения объема и т. п.) величины соответствующих элементарных погрешностей (далее – Δ) не указаны. Тогда для оценки Δ сравнивают результат измерения с другим, полученным с помощью иного прибора или по иной методике, для которых погрешность измерений пренебрежимо мала. Расхождение результатов, полученных по проверяемой и по эталонной методикам, считают равным искомой величине Δ . Если же эталонных способов измерения в нашем распоряжении нет, можно приблизительно оценить Δ с помощью ряда простых приемов.

- Самый простой и распространенный способ – по цене деления измерительного прибора. Так, желая отмерить 250 мл раствора с помощью цилиндра, у которого деления нанесены через 10 мл, можно ошибиться на 10 мл. Это значение и берут в качестве оценки элементарной погрешности¹. Данный способ не учитывает ни воспроизводимости измерений, ни систематических ошибок, т. е. дает заниженную оценку Δ .

- Можно вычислить Δ , если измерить по той же методике или с помощью того же прибора другой образец, однотипный исследуемому, но с точно известным значением μ . Абсолютные погрешности измерений для обоих образцов считают одинаковыми. Этот способ оценки также не учитывает воспроизводимость измерений.

- Проводят несколько повторных измерений соответствующей величины для одного и того же объекта и оценивают расхождения полученных результатов. Так, если на одних и тех же весах одна и та же масса оказалась при повторных взвешиваниях 0,6547 г; 0,6608 г; 0,6531 г; 0,6472 г, то с учетом разброса результатов следует считать, что абсолютная погрешность этих весов имеет величину порядка 0,01 г. Этот способ оценки также дает заниженное значение Δ , не включающее систематическую составляющую общей погрешности. Не исключено, что при использования подходящего эталона абсолютная погрешность весов оказалась бы большей, например 0,10 г.

Правила сложения погрешностей. Чтобы оценить возможную погрешность косвенных измерений, надо складывать погрешности всех исходных данных (элементарные погрешности) по специальным правилам. При этом следует учитывать как характер элементарных погрешностей (случайные или систематические, независимые или взаимосвязанные), так и то, какие именно математические действия производятся над исходными данными при расчете результата анализа. Пусть y – результат анализа (или другого косвенного измерения), рассчитываемый на основе нескольких x – результатов пря-

¹ Поэтому в этом случае надо было записать отмеренный объем как 0,25 л или $2,5 \cdot 10^2$ мл, но не как «250 мл»!

мых измерений, отягощенных погрешностями. Допустим, что известны только максимально возможные значения каждой из элементарных погрешностей (по абсолютной величине). Знаки каждой погрешности не учитывают. Допустим также, что при получении каждого x основную роль играют систематические погрешности (эта ситуация весьма типична). В таких случаях результирующую погрешность (Δy) рассчитывают по формулам:

$$\text{при } y = x_1 + x_2 \text{ или при } y = x_1 - x_2 \quad |\Delta y| = |\Delta x_1| + |\Delta x_2|, \quad (2.15)$$

$$\text{при } y = x_1 x_2 \text{ или при } y = x_1 / x_2 \quad |\Delta y / y| = |\Delta x_1 / x_1| + |\Delta x_2 / x_2|. \quad (2.16)$$

Как видно из формулы (2.15), при оценке точности сумм и разностей суммируют модули абсолютных погрешностей всех слагаемых. Как видно из (2.16), при оценке точности произведений или частных суммируют модули относительных погрешностей сомножителей.

Если погрешности измерения разных x в основном носят случайный характер, то при $y = x_1 x_2$ или $y = x_1 / x_2$ следует заранее оценить относительное стандартное отклонение каждого аргумента, а затем использовать формулу:

$$(\sigma_y / y)^2 = (\sigma_{x_1} / x_1)^2 + (\sigma_{x_2} / x_2)^2. \quad (2.17)$$

Пример 2.7. Погрешность аналитических весов Δ_g по модулю не превышает 0,001 г, масса тары с навеской (m) – 10,192 г, а масса пустой тары (m_0) – 10,002 г. Определить абсолютную (Δm) и относительную (Δm , %) погрешность определения массы навески (m_n).

Решение. Используем формулу (2.15), это приводит к $\Delta m = 2 \Delta_g = 0,002$ г. Масса навески равна 0,190 г. Относительная погрешность взятия навески «по разности»: $0,002 \text{ г} \cdot 100 \% / 0,190 \text{ г} \approx 1 \%$. Заметим, что массу навески мы определили с довольно большой относительной погрешностью, тогда как единичное взвешивание тары давало очень небольшую относительную погрешность (порядка 0,01 %)! Здесь проявляется общее правило: *относительная погрешность разности двух близких величин гораздо больше относительной погрешности исходных измерений.*

Пример 2.8. В мерной колбе готовят по точной навеске раствор некоторого вещества. Концентрацию (C) рассчитывают по результатам прямых измерений массы реактива (m), объема колбы (V) и содержания (μ) основного вещества в реактиве. Это содержание известно с точностью до 1 % и равно 99 %. Навеска реактива массой 5,000 г взята на весах, дающих погрешность порядка 0,001 г. Объем мерной колбы на 50 мл известен с точностью до 0,1 мл. Оценить относительную погрешность концентрации полученного раствора.

Решение. Концентрацию раствора рассчитываем по формуле $C = \mu t / V$, которая приводит к значению $C = 0,100$ г/мл. Так как в ходе расчета проводили действия умножения и деления, сложение элементарных погрешностей требует применения формулы (2.16). Прогнозируемая относительная погрешность концентрации равна:

$$\Delta C / C = \Delta \mu / \mu + \Delta m / m + \Delta V / V = (1/99) + (0,001/5) + (0,1/50) \approx \\ \approx 0,01 + 0,0002 + 0,002 \approx 0,012, \text{ т. е. } 1,2 \, \%$$

Сопоставление слагаемых по величине показывает, что основную роль в данном случае играет неопределенность состава реактива, гораздо меньшее значение имеет неточность объема мерной колбы, а влиянием погрешности взвешивания можно пренебречь. Так поступают, когда одно слагаемое на порядок (в 10 и более раз) меньше других.

В случаях, не требующих высокой точности расчетов, можно *считать*, что *точность конечного результата анализа (у) определяется лишь одним – наименее точным – слагаемым или сомножителем*. В этом случае также следует сопоставлять либо абсолютные, либо относительные погрешности всех исходных данных. А именно: при сложении и вычитании наименее точным слагаемым считают то, у которого была самая большая абсолютная погрешность, тогда можно считать, что $\Delta y \approx \Delta x$. При умножении или делении наименее точным сомножителем считают тот, у которого самая большая относительная погрешность. В этом случае $\Delta y / y \approx \Delta x / x$. Если же у получают, умножая результат прямого измерения x на постоянный, точно известный коэффициент K , не являющийся результатом измерения, относительная погрешность у равна относительной погрешности x и не зависит от K .

Учет дополнительных погрешностей. Допустим, железо в руде определяют титриметрическим методом. Вначале отбирают некоторую пробу руды и точно измеряют ее массу (m , г), взвешивая пробу на аналитических весах. Затем пробу растворяют в кислоте, переводят соединения железа в ионы Fe^{2+} . К полученному раствору постепенно прибавляют из бюретки раствор KMnO_4 с точно известной концентрацией (C), прекращая этот процесс (*титрование*) при появлении розовой окраски, свидетельствующей о достижении точки эквивалентности. Объем затраченного раствора KMnO_4 (*титранта*) точно измеряют (V , мл). Наконец, подставляют V , C и m в соответствующие расчетные формулы (см. раздел 5.2) и вычисляют массовую долю железа в руде (ω), основываясь на известном уравнении реакции между Fe^{2+} и KMnO_4 . Затем суммируют погрешности измерения V , C и m по формуле (2.16), аналогично примеру 9.

Дополнительные погрешности анализа по изложенной методике могли быть связаны с неоднородностью состава руды, погрешностями пробоотбора, неполным переводом железа в ионы Fe^{2+} , неверно установленным моментом окончания титрования и т. п. В пробе могли присутствовать другие вещества, которые реагировали с титрантом (чтобы проверить это предположение, потребовалось бы провести качественный анализ руды).

Некоторые дополнительные погрешности можно исключить, изменив методику анализа. Другие можно оценить расчетным путем, а затем исключить их, введя соответствующие поправки в результат анализа. Можно, в частности, учесть неполное осаждение определяемого вещества («потери при осаждении»), неточный подбор индикатора («индикаторные погрешности»), влияние примесей в реактивах («холостой опыт») и т. п. Так, если основным источником погрешности будет неполное осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из-за проведения осаждения в слишком кислой среде или в присутствии веществ, связывающих Fe^{3+} в растворимые комплексные соединения, следует ожидать получения заниженных результатов анализа. Можно даже рассчитать, какова будет ошибка анализа, если проводить осаждение при том или другом значении pH. Вместе с тем, если в пробе железной руды, которую анализируют гравиметрическим методом, имеется примесь алюминия или титана, то гидроксиды этих элементов будут осаждаться вместе с гидроксидом железа. После прокаливания осадка его масса окажется больше массы оксида железа, результат определения железа будет завышенным. Тот же эффект дадут примеси железа в растворителях и химических реактивах, используемых в ходе анализа. Такие погрешности можно и нужно исключить, введя в результат анализа поправку на холостой опыт.

К сожалению, многие дополнительные погрешности (например, погрешности пробоотбора или персональные) заранее рассчитать и исключить очень трудно, их влияние оценивается только в ходе метрологической аттестации методики.

Метрологическая аттестация методики. Чтобы результаты количественного химического анализа были официально признаны («имели юридическую силу»), соответствующая методика анализа должна быть заранее согласована с органами Госстандарта, а для этого требуется провести ее метрологическую аттестацию. При этом можно использовать разные способы, в частности: анализ стандартных образцов, сравнение с более точной методикой, имеющей известные метрологические характеристики (стандартной методикой), а также метод добавок («введено – найдено»).

Принципы этих методов уже были охарактеризованы в разделе 2.4. Метрологическая аттестация требует определенного (весьма большого) объема экспериментальных данных и проводится по детально разработанным правилам, изложенным в нормативных документах Госстандарта. В качестве примера рассмотрим метод аттестации, основанный на применении стандартных образцов. В этом случае в лаборатории надо будет проанализировать не менее трех однотипных СО, близких по свойствам и составу, но существенно различных по содержанию определяемого компонента (X). Содержание X должно охватывать интервал концентраций, в котором планируется применять аттестуемую методику. Каждый СО анализируют не менее 10 раз, причем аналитический сигнал в каждом случае также измеряют несколько раз. Затем массив полученных данных обрабатывают с помощью

специальных компьютерных программ, получая для каждого СО значения четырех статистических показателей. Это показатель сходимости $\sigma_{сх}$, показатель воспроизводимости $\sigma_{воспр}$, показатель правильности Δ_c и показатель точности Δ . Все четыре показателя получают в тех же единицах, в которых представлены сами результаты. Два первых показателя характеризуют случайную составляющую общей погрешности (без учета и с учетом пробоотбора), третий – систематическую составляющую, четвертый – общую погрешность. Результаты аттестации позволяют понять, одинакова или различна погрешность анализа для разных содержаний определяемого компонента. Если эти погрешности достаточно малы, методика утверждается. Полученные в ходе аттестации показатели методики используют для расчета допустимых расхождений между результатами повторных анализов, а также для статистического контроля работы лаборатории.

Способы повышения точности анализа. Для достижения этой цели надо прежде всего понять, какая из составляющих общей погрешности – случайная или систематическая – в данном случае является основной. Именно ее и следует снижать в первую очередь, а затем перейти к устранению другой составляющей, меньшей по величине. *Добиться высокой точности только путем повышения правильности или только путем повышения воспроизводимости анализа нельзя, надо использовать оба направления.* Способы устранения случайных и систематических погрешностей различны. Разумеется, существуют и общие рекомендации, при выполнении которых уменьшаются обе погрешности (тщательное выполнение операций, описанных в методике; сокращение числа операций; использование приборов высокого качества, поверенных с помощью надежных эталонов; оптимизация условий проведения анализа и т. п.), но этого недостаточно, нужны специализированные способы, которые мы и рассмотрим по отдельности.

Снижение влияния **случайных погрешностей** достигается тремя основными способами: а) стабилизация условий проведения анализа; б) увеличение числа повторных измерений; в) повышение количества и размера проб исследуемого материала.

Стабилизация условий требует, чтобы все операции, выполняемые по ходу анализа, и особенно измерение аналитического сигнала проводились на одних и тех же приборах, с применением одной и той же мерной посуды, одних и тех же растворов и реагентов, одним и тем же человеком (этот подход иногда снижает не только случайную, но и систематическую погрешность). Даже порядок смешивания реактивов должен быть одним и тем же. Влияние колебаний pH при переходе от пробы к пробе можно устранить с помощью буферных растворов; влияние колебаний температуры – путем термостатирования исследуемых проб. Колебания напряжения в сети не скажутся на результатах анализа, если включать измерительный прибор через дополнительный стабилизатор. Список подобных рекомендаций можно продолжить, они специфичны для каждого метода анализа. Стабилизация

условий достигается и путем автоматизации анализа – компьютерная программа, в отличие от человека-оператора, обеспечит для всех проб строго одинаковую методику проведения анализа.

Увеличение числа повторных измерений аналитического сигнала существенно снижает влияние случайных погрешностей. Современные автоматизированные аналитические приборы оснащают программным обеспечением, в котором предусматривается интегрирование и усреднение результатов многократных измерений. Например, потенциал электрода измеряется каждую секунду в течение 100 секунд, а затем по сохраненным в памяти прибора результатам повторных измерений автоматически вычисляется среднее арифметическое. Именно оно затем высвечивается на шкале прибора или используется для автоматического расчета концентрации.

Если основной вклад в общую дисперсию результатов анализа вносит не стадия измерения сигнала, а пробоотбор (так бывает нередко, особенно при анализе твердых и неоднородных материалов), то многократные измерения сигнала не помогут добиться высокой воспроизводимости результатов анализа в целом. Необходимо случайным образом отбирать большее число проб исследуемого материала, а затем усреднять полученные результаты. Так как неоднородность состава твердых материалов (например, горных пород или почвы) выражена преимущественно на микроуровне, следует брать пробы по возможности *большее количество*, а затем измельчать их, тщательно перемешивать и лишь затем уменьшать массу пробы.

Для профилактики **систематических погрешностей** особенно важны: выбор оптимальной методики, отделение и маскирование мешающих веществ, правильная настройка измерительных приборов, применение чистых реактивов, выбор наиболее подходящих эталонов, а также использование оптимальных способов расчета. Есть способы, специфичные для каждого метода анализа, они будут рассмотрены при изучении этих методов. Однако есть и общие способы, т. е. приемы, применимые для любых объектов и методов анализа. Одним из таких приемов является *рандомизация*. Этот термин означает перевод систематической погрешности в разряд случайных, а затем ее уменьшение путем усреднения. Так, определение концентрации ионов кадмия можно проводить по нескольким разным методикам. Каждая из них дает некоторую систематическую погрешность, одни методики будут давать завышенное, другие – заниженное содержание кадмия. В серии результатов, полученных по разным методикам, погрешности приобретут случайный характер, будут компенсировать друг друга при усреднении. Среднее арифметическое окажется близким к истинному содержанию кадмия. Выигрыш будет тем большим, чем больше разных методик используют.

Контрольные вопросы

1. Что обозначают термины «количество вещества», «молярная концентрация», «мольная доля», «эквивалент»? Как связаны друг с другом молярная и нормальная концентрация одного и того же раствора? Как рассчитать молярную концентрацию раствора, если известна его процентная концентрация (массовая доля) и плотность?

2. Приведите 3–4 примера прямых измерений и столько же примеров косвенных измерений, которые можно провести в химической лаборатории. Какие средства измерений применяют при выполнении химических анализов?

3. Что такое «абсолютная погрешность»? Какую размерность может она иметь при проведении количественного химического анализа? С какой абсолютной погрешностью измеряют объем раствора, если пользуются: а) мерной колбой на 200,0 мл; б) пипеткой на 5,00 мл; в) бутылкой на 0,5 л ?

4. Что такое «относительная погрешность»? Оцените относительную погрешность, с которой взвешивают продукты (~ 0,5 кг) на торговых весах. Оцените относительную погрешность, с которой берут навески анализируемых веществ (~ 0,25 г) на аналитических весах. С какой относительной погрешностью нам известны атомные массы элементов, если судить по тому, как они записаны в таблице атомных масс?

5. Чем отличаются друг от друга систематическая и случайная погрешности измерений? Как оценить ту и другую? Когда можно считать одну из этих величин незначимой по сравнению с другой?

6. Почему результат химического анализа можно считать случайной величиной? Какие Вам известны теоретические распределения случайных величин? Чем отличается нормальное распределение случайных величин от других распределений?

7. Что такое воспроизводимость, сходимость, правильность, точность? Как Вы понимаете термины «выборка», «дисперсия», «варианта», «математическое ожидание»?

8. Как рассчитать стандартное отклонение некоторой выборки? Где в химическом анализе используется эта величина? Как связана воспроизводимость результатов анализа с концентрацией определяемого компонента? Что такое НГОС и как можно оценить ее величину?

9. Как можно проверить правильность результатов анализа? Какой из известных Вам способов проверки наиболее надежен?

10. Проверьте с помощью Q-теста, является ли результат единичного анализа – 37,6 % – грубым промахом, если при повторении анализа того же материала получены результаты 37,2 %, 36,9 %, 37,4 %, 37,0 %. В каких случаях такая проверка может привести к ошибочным выводам?

11. Как правильно записать молярную концентрацию раствора NaCl, если навеску хлорида натрия массой 1,763 г растворили в мерной колбе на 25,0 мл и довели полученный раствор водой до метки?

12. Расставьте несколько величин в порядке возрастания точности их измерения: 0,002 м³; 92⁰; 2100; 8100 г; 2,10 мл; 2100,0; 2,0 · 10⁵ мин. Все величины записаны правильно, с учетом абсолютной погрешности соответствующих измерений.

13. Сформулируйте известные вам по школьному курсу математики правила округления. Сколько значащих цифр следует оставить в результате анализа, если его вычисляли путем умножения и деления результатов некоторых прямых измерений? Сформулируйте правила записи результатов косвенных измерений при сложении и вычитании.

14. Рассчитайте по Стьюденту доверительный интервал для влажности некоторого образца (в %), если три повторных результата анализа этого образца оказались равны 67, 64 и 66 %. Доверительную вероятность выберите самостоятельно. В каких случаях Ваш расчет привел бы к ошибочной оценке измеряемой величины?

15. В каких случаях после получения результата анализа можно внести численную поправку к этому результату? Как это можно сделать и почему этого лучше не делать?

16. Как сравнить между собой результаты анализа одного и того же материала по двум разным методикам, если анализ по каждой методике повторяли несколько раз?

Глава 3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

3.1. Реакции и процессы, используемые в анализе

Аналитические реакции и требования к ним. Химические методы анализа, которые будут подробно рассмотрены в главе 4, основаны на проведении химической реакции между определяемым веществом X и каким-либо реагентом R. Такие реакции часто называют *аналитическими*. Все они соответствуют схеме:



и должны отвечать ряду общих требований:

- проходить *при комнатной температуре и атмосферном давлении*;
- протекать с большой скоростью. Желательно, чтобы равновесие устанавливалось как можно быстрее – за несколько секунд или, в крайнем случае, за несколько минут;
- при установившемся равновесии степень превращения реагирующих веществ должна быть достаточно высокой. Желательно, чтобы реакция проходила *количественно*, со 100-процентным выходом продуктов (Y);
- реакция должна соответствовать определенному стехиометрическому уравнению.

Невыполнение любого из этих требований может привести к ошибочным результатам анализа, поэтому реакции, не обладающие перечисленными свойствами, в анализе практически не используют. Кроме общих требований к аналитическим реакциям, в рамках отдельных методов существуют дополнительные требования к реакциям или их продуктам, не имеющие общего характера. Например, в фотометрическом анализе реакция должна приводить к образованию веществ, сильно поглощающих свет, в гравиметрическом анализе – к образованию малорастворимых или летучих веществ. В качественном анализе для обнаружения X можно применять только те реакции,

которые дают заметный внешний эффект (образование осадков, появление или изменение окраски раствора и т. п.), а для титриметрического определения X это условие вовсе не обязательно.

С учетом вышеизложенных требований в химических методах анализа преимущественно применяют реакции трех типов:

- *кисотно-основные,*
- *окислительно-восстановительные,*
- *реакции комплексообразования.*

В анализе используют и *процессы осаждения*, каким бы ни был их химизм. Ведь осадки можно получать, проводя реакции любого типа, например кислотно-основные или окислительно-восстановительные. Кроме перечисленных выше реакций и процессов, в анализе иногда применяют и некоторые другие, в частности, отдельные реакции органического синтеза. В последние годы важную роль стали играть характерные для живого организма реакции с участием ферментов, а также реакции между антигенами и антителами.

Как правило, аналитические реакции проводят в растворах. В качестве растворителя используют воду, а также другие жидкости, например, спирты, карбоновые кислоты, кетоны.

Все аналитические реакции в той или иной степени обратимы. Чтобы равновесие реакции было смещено в сторону образования продуктов, надо выбирать подходящие реагенты. Нужно также создавать такие условия проведения реакции, которые обеспечат ее протекание с требуемой полнотой, с количественным образованием продуктов. Находить подходящие условия можно эмпирически, «методом проб и ошибок», но гораздо быстрее и проще делать это расчетным путем. В настоящей главе будет рассмотрено немало примеров, связанных с проверкой возможности протекания аналитических реакций или с подбором условий их проведения. Такие задачи решаются с использованием констант равновесий, на основе закона действия масс. Этот закон, а также другие «общехимические» законы (сохранения массы веществ, постоянства состава, эквивалентов, Периодический закон и др.) на рубеже XIX и XX веков были использованы для теоретического обоснования химических методов анализа.

Теоретическое рассмотрение аналитических реакций осложняют два фактора.

1. И определяемый компонент X , и реагент R в условиях анализа могут существовать в разных формах, реакционная способность которых различна. Обычно в растворе одновременно находится не-

сколько разных форм вещества, но какая-то одна форма преобладает (доминирует). Состояние вещества в растворе сильно влияет как на равновесие, так и на скорость аналитической реакции. Проводя реакцию, надо учитывать этот фактор. Химик должен уметь определить, какие именно формы X и R доминируют в заданных условиях. Еще важнее разобраться, в каких условиях (например, при каком pH) определяемое вещество будет находиться в желаемой форме.

2. Если вещества X и R находятся в растворе в виде ионов (а в анализе неорганических веществ это обычно именно так), то их реакционная способность снижается из-за электростатического взаимодействия с другими ионами, присутствующими в том же растворе. Указанный эффект называют *влиянием ионной силы*. Надо уметь оценить это влияние и учесть его при выборе оптимальных условий анализа.

Состояние веществ в растворе. Известно, что образование любого раствора является сложным физико-химическим явлением, включающим сольватацию, ионизацию, диссоциацию и другие процессы с участием растворителя, растворяющегося вещества и других компонентов того же раствора. Сольватацией называют процесс, в ходе которого частицы растворенного вещества связываются с молекулами растворителя, образуя новые соединения – сольваты (в водном растворе – гидраты). Наибольшее значение имеет сольватация ионов. Физическая сольватация обусловлена электростатическим взаимодействием ионов с дипольными молекулами растворителя, она проявляется в максимальной степени в полярных растворителях, химическая сольватация – образованием донорно-акцепторных связей. Поскольку молекулы практически всех растворителей имеют донорную электронную пару, химическая сольватация в большей степени характерна для катионов металлов – акцепторов электронной пары. Анионы сольватируются слабее. В результате химической сольватации катионы металлов в водных растворах присутствуют в виде аквакомплексов; наиболее устойчивые аквакомплексы образуют катионы переходных металлов, эти комплексы отличаются определенным стехиометрическим составом, обычно это октаэдрические комплексы $M(H_2O)_6^{z+}$.

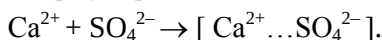
Образование раствора нередко сопровождается химическими реакциями, протекание которых приводит к появлению нескольких форм определяемого вещества X, между которыми устанавливается химическое равновесие. Какая именно форма преобладает в заданных условиях – это зависит от температуры и pH раствора, от общей кон-

центрации растворенного вещества, от присутствия некоторых посторонних веществ и от их концентрации.

Одновременное существование разных форм растворенного вещества определяется следующими процессами.

Диссоциация и ионизация. Так, в водном растворе сулемы часть ртути остается в форме нейтральных молекул HgCl_2 , а другая часть переходит в ионную форму и находится в форме гидратированных катионов Hg^{2+} . Чем выше температура раствора и чем ниже общая концентрация сулемы, тем больше доля «ионной» ртути.

Ассоциация и полимеризация. Например, в водном растворе хромата калия часть хрома(VI) находится в форме мономерных анионов CrO_4^{2-} , а часть – в форме димерных анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Чем выше pH раствора и чем ниже общая концентрация хрома(VI), тем больше в растворе доля мономерных анионов. Напротив, в сильноокислых концентрированных растворах доминируют димерные анионы. Отметим, что очень важна и природа растворителя. Так, в малополярных растворителях сольватированные катионы и анионы в значительной степени переходят в нейтральные ионные ассоциаты. Примером может быть спиртовой раствор сульфата кальция, где идет реакция:



Слабые электролиты и неэлектролиты в неполярных растворителях могут давать молекулярные ассоциаты. Да и сами молекулы растворителя в растворе находятся как в «свободном» состоянии, так и в форме ассоциатов. Ассоциация молекул растворителя идет за счет водородных связей и других межмолекулярных взаимодействий. Образование таких ассоциатов влияет на реакционную способность растворенных веществ и на скорость реакций.

Изомеризация. Растворенные вещества (как правило, органические) могут находиться в растворе в виде нескольких изомеров, непрерывно переходящих друг в друга. Между этими изомерами устанавливается равновесие. Такой вид изомерии называют *таутомерией*. В частности, переходы окраски кислотно-основных индикаторов нередко связаны со сдвигом равновесия между разными таутомерными формами при изменении pH раствора (см. раздел 4.4.3).

Кислотно-основные процессы. В результате взаимодействия с растворителем ионы или молекулы растворенного вещества могут частично перейти в новые формы – с большим или меньшим количеством протонов, чем в начальной форме. Эти формы обычно разли-

чаются и по своему заряду. Примером может быть водный раствор гидросульфида натрия. Взаимодействуя с молекулами воды, ионы HS^- частично переходят в более протонированную молекулярную форму (H_2S), а частично – в менее протонированную форму (S^{2-}). Какая из трех форм сероводорода доминирует в растворе, определяется в основном величиной pH.

Окислительно-восстановительные процессы. Один и тот же элемент в растворе может находиться в составе нескольких разных соединений, в которых степень окисления этого элемента различна. Например, в растворе нередко сосуществуют и находятся в равновесии катионы Fe^{2+} (восстановленная форма железа) и Fe^{3+} (окисленная форма). Какая из форм доминирует – зависит от наличия в том же растворе других окислителей и восстановителей.

Комплексообразование. Нередко в растворе одновременно находится «свободный» металл (точнее, сольватированные катионы металла) и ряд его комплексов разной степени насыщенности. Например, катионы Cu^{2+} и разные аммиачные комплексы меди: $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Доминирование тех или иных частиц в исследуемом растворе зависит от того, какова в этом растворе концентрация избыточного аммиака.

Есть и другие процессы, приводящие к одновременному существованию в растворе разных форм одного и того же вещества, например адсорбция.

Возможность существования одного вещества в разных его формах серьезно осложняла развитие химических методов анализа. Так, химики долго разрабатывали методики обнаружения хрома «вообще», еще не зная, что этот элемент может находиться в растворах в самых разных формах, совершенно различных по своим свойствам, а также может переходить из одной формы в другую. Характерные качественные реакции, предлагавшиеся для обнаружения хрома, давали положительный результат только в том случае, когда хром присутствовал в растворе в форме катионов Cr^{3+} . Если же хром в ходе анализа оказывался в форме комплексного иона или в форме CrO_4^{2-} -ионов, те же реакции давали отрицательный результат, что казалось непонятной ошибкой. Лишь в начале XX века в ходе качественного анализа стали учитывать степень окисления и закомплексованность элементов, т. е. их состояние в растворе. А в середине XX века аналитики научились рассчитывать, как меняются равновесные концентрации всех форм вещества при изменении pH, при введении различных по-

сторонних веществ и т. п. Сегодня подобные расчеты мгновенно выполняются с помощью специальных компьютерных программ, а результаты таких расчетов («распределительные диаграммы») используются не только в качественном, но и в количественном анализе.

Общие и равновесные концентрации. Обозначим символом C_x^0 начальную концентрацию (моль/л) вещества X в анализируемом растворе. В результате реакции X с R концентрация X снизится, новую (равновесную) концентрацию этого вещества, суммарно во всех его формах, будем обозначать символом C_x . Равновесную концентрацию некоторой формы X будем записывать в квадратных скобках. Так, запись $C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]$ указывает, что общая концентрация соединений железа в исследуемом растворе складывается из равновесных концентраций двух его катионных форм – восстановленной и окисленной, а других форм железа в растворе нет. Подобные записи называют уравнениями материального баланса.

Очевидно, концентрация любой формы вещества X составляет лишь часть суммарной концентрации всех форм X, она меньше общей концентрации X в данном растворе. Например,

$$[\text{Fe}^{2+}] = \alpha_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Fe}}; \quad [\text{Fe}^{3+}] = \alpha_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Fe}}.$$

Здесь $\alpha_{\text{Fe}^{2+}}$ и $\alpha_{\text{Fe}^{3+}}$ – мольные (молярные) доли соответствующих форм железа. В общем случае равновесная концентрация i -ой формы X равна:

$$[X_i] = \alpha_i C_x. \quad (3.1)$$

Некоторые методы анализа (например, потенциометрия) позволяют определить лишь равновесную концентрацию одной из форм растворенного вещества. Но, зная величину α , по формуле (3.1) легко рассчитать общую концентрацию определяемого вещества.

Для любой формы X величина α находится в интервале от 0 до 1. Сумма мольных долей всех форм X равна единице. Доминирующая форма имеет большее значение α , чем другие формы; нередко доля доминирующей формы почти равна 1.

Мольную долю любой формы X можно найти опытным путем или рассчитать по справочным данным. Для этого надо лишь знать, какие процессы привели к образованию разных форм растворенного вещества, а затем использовать константы соответствующих равновесий. Формулы, которые связывают значения α с условиями анализа и константами равновесия, выводятся из закона действия масс. В дальнейшем мы выведем такие формулы для отдельных частных

случаев. Преобразуя и используя эти формулы, можно будет рассчитать, в каких условиях молярная доля некоторой заданной формы принимает свое максимальное значение. Расчет покажет, как добиться перевода X в желаемую форму.

Состояние вещества X в растворе можно наглядно представить в виде распределительной, или ионной, диаграммы. Их обычно строят в координатах $\alpha_i - \lg C_R$, где α_i – молярная доля i -ой формы X , а C_R – концентрация реагента, участвующего в той реакции, которая приводит к образованию разных форм X . Распределение разных комплексов металла M с лигандом R характеризуют, откладывая по абсциссе значения $\lg[R]$. Если образование разных форм связано с кислотно-основными реакциями, то на оси абсцисс принято откладывать величину pH . Значения функции α_i рассчитывают для разных значений аргумента с помощью специальных компьютерных программ. Каждая форма X характеризуется своей кривой на распределительной диаграмме. Примером может быть ионная диаграмма, характеризующая состояние сероводорода в водных растворах (рис. 3.1).

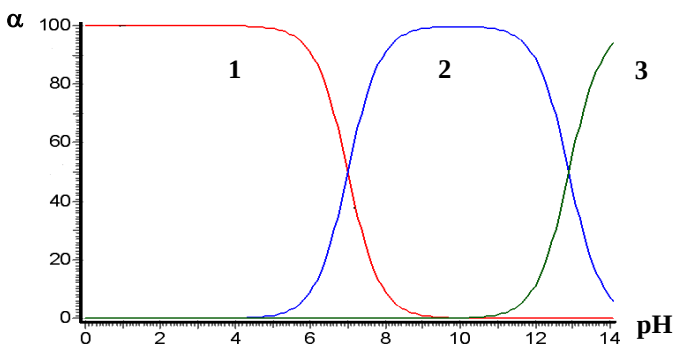


Рис. 3.1. Распределительная (ионная) диаграмма для водного раствора сероводорода: 1 – H_2S , 2 – HS^- , 3 – S^{2-}

Распределительная диаграмма показывает, при каких значениях $\lg C_R$ (или при каких значениях pH) доминирует та или иная форма. По распределительной диаграмме можно быстро определить условия, благоприятные для получения вещества преимущественно в требуемой форме. Так, образованию осадков сульфидов металлов должна благоприятствовать щелочная среда, поскольку именно в этой среде из всех форм сульфидной серы в растворе преобладает анион S^{2-} , который и входит в состав осадка.

Электростатические взаимодействия в растворах. Эти эффекты проявляются в полярных растворителях, в которых растворенное вещество – электролит – в значительной степени ионизировано. Взаимное влияние электрических полей ионов приводит к тому, что в растворе вокруг данного иона группируются ионы противоположного знака, создается *ионная атмосфера*. В результате изменяются условия движения и химического взаимодействия ионов, и свойства растворенного вещества в реальном растворе отличаются от раствора идеального (бесконечно разбавленного, в котором электростатическими взаимодействиями можно пренебречь). Состояние растворенных частиц при этом характеризует величина активности, а степень отклонения активности от концентрации – коэффициент активности. В аналитике состав растворов чаще всего выражают молярной концентрацией, и для некоторого i -го иона в растворе

$$a_i = f_i C_i, \quad (3.2)$$

где a_i – активность; f_i – коэффициент активности; C_i – концентрация, моль/л. Для молекул растворенного вещества $f_i \approx 1$ и $a_i \approx C_i$. Отклонение реальных систем от идеальных приводит к изменению таких свойств растворов, как температуры замерзания и кипения, электропроводность, растворимость и др.; на основании измерения этих величин экспериментально определяют коэффициенты активности. Теория, объясняющая свойства растворов электролитов, была разработана Дебаем и Хюккелем в начале XX века.

Обобщенной характеристикой электростатического взаимодействия ионов является *ионная сила* раствора I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2, \quad (3.3)$$

здесь z_i – заряд иона, а суммирование ведется по всем ионам, присутствующим в растворе. Коэффициент активности иона зависит от его заряда и радиуса, а также от ионной силы раствора и определяется по одному из приближений теории Дебая–Хюккеля:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad \text{при } I \leq 0,01, \quad (3.4)$$

$$\lg f_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad \text{при } I \leq 0,1.$$

В этих уравнениях константы A и B учитывают температуру и диэлектрическую проницаемость растворителя ($A = 0,511$, $B = 0,329$ для водного раствора при 298 К), константа a – размеры иона. При высоких ионных силах для расчета коэффициентов активности используют более сложные уравнения.

В сильно разбавленных растворах, приближающихся по свойствам к идеальным, $I \rightarrow 0$ и коэффициенты активности $f_i \rightarrow 1$. Для таких растворов можно считать, что активности ионов практически равны их концентрациям. По мере увеличения концентрации электролитов в растворе его ионная сила растет, и тогда коэффициенты активности начинают значительно отличаться от единицы. Влияние ионной силы особенно сильно сказывается на активности многозарядных ионов (рис. 3.2). Величины коэффициентов активности многих ионов, рассчитанные по уравнениям типа (3.4) в зависимости от ионной силы раствора, приводятся в справочной литературе, в том числе в справочнике Ю.Ю. Лурье.

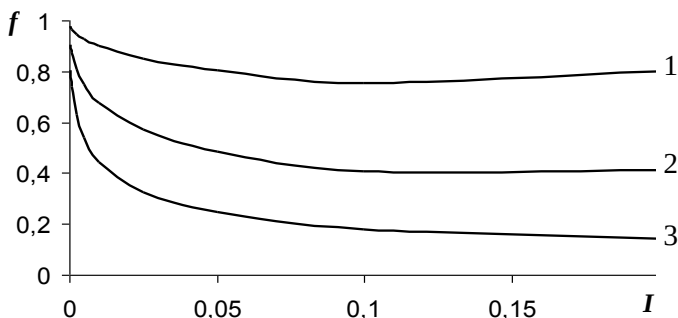


Рис. 3.2. Коэффициенты активности однозарядных (1), двухзарядных (2) и трехзарядных (3) ионов при разной ионной силе водного раствора

Влияние электростатических взаимодействий (ионной силы раствора) на протекание аналитических реакций проявляется гораздо слабее, чем влияние химических процессов, ведущих к изменению состояния веществ в растворе. Поэтому при оценке возможности проведения тех или иных аналитических реакций влиянием ионной силы зачастую пренебрегают, коэффициенты активности не учитывают. Результаты подобных расчетов не отличаются высокой точностью, но оказываются приемлемыми для предвидения условий анализа.

3.2. Химические равновесия в растворах и их характеристики

Условия проведения реакций выбирают на основе закономерностей химической термодинамики и кинетики¹. Напомним некоторые теоретические положения, которые необходимо знать для управления аналитическими реакциями.

Константы равновесия. Запишем уравнение аналитической реакции, протекающей в растворе, в следующем виде:



Через некоторый промежуток времени после смешивания реагентов в растворе установится равновесие между веществами А, В, D и Е. В условиях равновесия скорости прямой и обратной реакций равны между собой, состав системы остается неизменным, концентрации всех участников реакции далее не меняются. Закон действия масс (ЗДМ) связывает между собой активности участников реакции при установившемся равновесии. Отношение равновесных активностей называется *термодинамической константой равновесия*:

$$K^T = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}. \quad (3.5)$$

В выражение константы равновесия не входят равные единице активности веществ в их стандартном состоянии (твердые кристаллические вещества, растворитель).

Закон действия масс был выведен термодинамическим путем и многократно проверен на практике с использованием самых разных реакций. Оказалось, что для данной реакции и данного растворителя термодинамическая константа равновесия действительно зависит только от температуры и не зависит от начальных концентраций реагентов и присутствия посторонних веществ. Числовые значения K^T для разных реакций определяют опытным путем. Для стандартных условий (298 К) эти значения приводятся в справочной литературе, в том числе в справочнике Ю.Ю. Лурье. При необходимости константу равновесия какой-либо реакции можно рассчитать для любой другой температуры. Такой расчет основан на применении термодинамических функций (см. следующий подраздел).

¹ Термодинамика и кинетика химических процессов детально изучаются в курсе физической химии.

ЗДМ можно записать и в другой форме, через равновесные концентрации:

$$K^C = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}. \quad (3.6)$$

Выражение (3.6) и аналогичные ему выражения для других реакций называют *концентрационными константами равновесия*. Эти константы зависят не только от природы реагентов и температуры, но и от ионной силы раствора. Учитывая связь между активностью и концентрацией каждого реагента (3.2), величину K^C можно связать с величиной K^T через коэффициенты активности:

$$K^C = K^T \frac{f_A^a f_B^b}{f_D^d f_E^e}. \quad (3.7)$$

На практике для определения числового значения концентрационной константы какой-либо реакции вначале в справочниках надо отыскать термодинамическую константу равновесия этой реакции. Затем для каждого реагента, находящегося в ионной форме, определить коэффициенты активности по формулам Дебая–Хюккеля (3.4) (с учетом заряда иона и заданного значения ионной силы). Можно использовать готовые таблицы значений f . Подстановка найденных коэффициентов в формулу (3.7) позволяет получить «исправленное» значение константы равновесия, т. е. величину K^C . Она может отличаться от термодинамической константы в несколько раз. Однако очень часто влиянием ионной силы пренебрегают, считая, что $K^C \approx K^T$, т. е. пользуются формулами типа (3.6), но в качестве K^C подставляют в них значения термодинамических констант, взятые прямо из справочников. Результаты расчетов в таких случаях содержат некоторую систематическую погрешность, тем большую, чем выше ионная сила раствора, для которого проводился данный расчет.

Кроме константы, важной характеристикой равновесия является *степень протекания* реакции (τ). Ее можно определить опытным путем, если знать начальные концентрации исходных веществ и измерить какую-либо из равновесных концентраций. Так, для реакции



при стехиометрическом соотношении введенных реагентов (например, в точке эквивалентности при титровании вещества А реагентом В)

$$\tau = (C_A^0 - [A]) / C_A^0.$$

Вместе с тем степень протекания реакции можно определить чисто расчетным путем, но для этого надо знать величину K^C .

Термодинамические функции и их связь с константой равновесия реакции. В термодинамике для описания состояния химических систем используют функции состояния. Поскольку в анализе химических реакций проводят чаще всего в открытых системах при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ (изобарно-изотермические условия), важнейшей функцией состояния для характеристики таких процессов является энергия Гиббса G (или *изобарно-изотермический потенциал*). Изменение энергии Гиббса системы при ее переходе из одного состояния в другое определяется изменением энтальпии H и энтропии системы S :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.8)$$

Константа равновесия любой реакции однозначно определяет-ся изменением энергии Гиббса. Для реакций, идущих при постоянном давлении, можно записать:

$$\ln K^T = - \frac{\Delta G}{RT} = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (3.9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; ΔH – изменение энтальпии, равное тепловому эффекту реакции, взятому с обратным знаком; ΔS – изменение энтропии системы в ходе данной реакции. Величину ΔG относят к молю реагирующего вещества и выражают в Дж/моль.

Вышеприведенные формулы показывают, что на величину константы равновесия аналитической реакции влияют два фактора – энтальпийный и энтропийный. Первый характеризует энергию химических связей, второй – степень упорядоченности системы. Напомним, что самопроизвольно протекают те реакции, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, т. е. процессы, для которых $\Delta G < 0$. Чем более отрицательной является величина ΔG , тем выше будет константа равновесия реакции и степень ее протекания (при прочих постоянных условиях). Более полно должны протекать экзотермические реакции, особенно те, в которых упорядоченность системы снижается.

Величину ΔG можно вычислить, если известны энтальпии образования ΔH продуктов реакции и исходных веществ, а также энтропии этих веществ. Соответствующие данные (для стандартных условий) приводятся в справочниках физико-химических величин, а

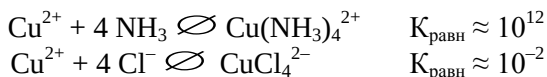
способы расчета – в учебниках физической химии. Проще вычислять значения ΔG (а следовательно, и константы равновесия) для стандартных условий, т. е. для «комнатной» температуры $T = 298 \text{ К}$. Зависимость константы равновесия от температуры описывает уравнение изобары:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (3.10)$$

Из уравнения (3.10) следует, что для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) с повышением температуры константа равновесия уменьшается, а для эндотермических ($\Delta H > 0$) – растет. Величина ΔH , в свою очередь, также зависит от температуры.

Связь константы равновесия и степени протекания реакции. Из формулы (3.6) следует, что при $K^C \gg 1$ равновесие реакции сминуто вправо. Это означает, что после установления химического равновесия равновесные концентрации исходных веществ ($[A]$ и $[B]$) будут намного меньше, чем равновесные концентрации полученных продуктов ($[D]$ и $[E]$). Степень протекания реакции окажется близкой к единице. Непрореагировавшей частью исходных веществ можно будет пренебречь, считая, что они полностью превратились в продукты реакции. Наоборот, при $K^C \ll 1$ равновесие сминуто влево. Равновесные концентрации полученных продуктов ($[D]$ и $[E]$) окажутся очень малыми по сравнению с концентрациями непрореагировавших исходных веществ. Степень протекания реакции при стехиометрическом соотношении реагентов будет близка к нулю.

Как уже подчеркивалось в начале этой главы, в химических методах анализа применимы только *количественно* протекающие реакции, т. е. такие, у которых $\tau \approx 1$. Чем выше константа равновесия, тем (при прочих равных условиях) ближе к единице степень ее протекания. Следовательно, *в анализе применимы только те реакции, для которых величина K^C достаточно высока*. Рассмотрим как пример две реакции комплексообразования:



Реакцию образования тетрааммиаката меди можно использовать для обнаружения или для количественного определения ионов Cu^{2+} , поскольку константа равновесия этой реакции достаточно высока. Напротив, реакция образования тетрахлорида меди имеет очень

малую константу равновесия, даже в концентрированных растворах эта реакция идет не количественно, а в разбавленных – практически не идет. Поэтому вторую реакцию в анализе не используют.

В некоторых учебниках указывается, что в анализе можно применять только такие реакции, у которых K^C больше 10^3 , иногда приводят и более жесткий критерий $K_{min} > 10^7$. На самом деле единого, строго определенного критерия быть не может: степень протекания реакции зависит не только от числового значения константы, но и от стехиометрии реакции и от начальной концентрации реагентов¹. Общие формулы, позволяющие рассчитать величину τ как функцию K^C и начальной концентрации реагентов, довольно сложны и не могут быть здесь рассмотрены. Но результаты подобных расчетов, получаемые с помощью специальных компьютерных программ, весьма интересны. Примером может быть табл. 3.1.

Таблица 3.1

Влияние константы равновесия и начальной концентрации реагента А на степень протекания реакции $A + B = D$

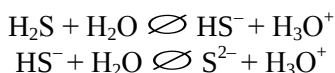
C^0_A , моль/л	Значения τ при разных lgK^C			
	$lgK^C = 0$	$lgK^C = 5$	$lgK^C = 10$	$lgK^C = 20$
10^{-2}	0,010	0,969	1	1
10^{-4}	< 0,01	0,730	0,999	1
10^{-6}	< 0,01	0,084	0,990	1
10^{-8}	< 0,01	< 0,01	0,905	1

Как видно из этих данных, реакции рассматриваемого типа в сильно разбавленных растворах протекают не количественно даже при $lgK^C = 10$. Если в ходе реакции число частиц уменьшается (например, из двух ионов образуется одна молекула), действует правило: *чем разбавленнее раствор, тем в меньшей степени протекает в нем данная реакция* (при прочих неизменных условиях). В теории титриметрического анализа специально разбирается вопрос, какие минимальные значения констант равновесия и начальных концентраций обеспечивают возможность титрования определяемого вещества с заданной точностью (см. разделы 4.4–4.7). Разумеется, решая задачу о пригодности той или иной реакции для ее применения в анализе,

¹ Этот вопрос специально исследован одним из авторов настоящей книги. См.: Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 11. – С. 1133.

надо учитывать не только константы равновесий, но и кинетические закономерности химических реакций, и их селективность, и другие факторы.

Общие и ступенчатые константы равновесия. Некоторые химические реакции протекают последовательно, ступенчато, при этом в следующей ступени процесса участвуют частицы, образовавшиеся на предыдущей ступени. Так, например, происходят кислотно-основные (протолитические) реакции с участием многопротонных кислот и оснований, реакции образования и диссоциации комплексных частиц, многие окислительно-восстановительные реакции. Каждую ступень такого процесса можно охарактеризовать определенным значением ступенчатой константы равновесия. Для обобщенного описания ступенчатого процесса применяют и общие (суммарные) константы равновесия. Например, в водном растворе сероводородной кислоты идут следующие процессы:



Можно записать и суммарную реакцию: $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$. Отметим, что эта запись неточно описывает реальный процесс: не учтено присутствие гидросульфид-аниона, а соотношение сульфид-ионов и катионов гидроксония на самом деле не будет равно 1:2.

Для первой реакции ступенчатая константа K_{a_1} равна $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$;

для второй реакции: $K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$.

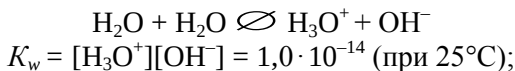
Для суммарной реакции: $K_{a_{1,2}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$.

Очевидно, $K_{a_{1,2}} = K_{a_1} \cdot K_{a_2}$.

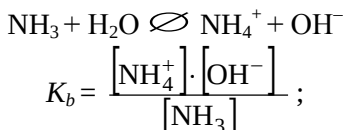
В других ступенчатых процессах общие константы равновесия также представляют собой произведение констант равновесия отдельных ступеней (см. раздел 3.4). Соответственно, логарифм общей константы равен сумме логарифмов ступенчатых констант.

Константы равновесий разного типа. Традиционно в описании реакций в растворах используют следующие константы равновесия¹:

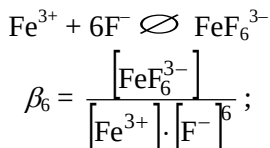
- для реакций кислотно-основного (протолитического) взаимодействия между молекулами растворителя – **константы автопротолиза**. Например, для водных растворов – ионное произведение воды (K_w):



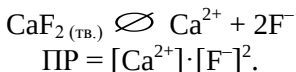
- для реакций кислотно-основного (протолитического) взаимодействия растворенного вещества с растворителем – **константы протолиза** (константы ионизации). Среди них выделяют *константы кислотности* (K_a) и *константы основности* (K_b). Примером могут быть ступенчатые константы кислотности сероводородной кислоты, приведенные в предыдущем подразделе, а также константа основности водного раствора аммиака:



- для реакций комплексообразования – общие (суммарные) **константы устойчивости** соответствующих комплексов (β). Например, для гексафторидного комплекса железа(III):



- для процессов осаждения-растворения с участием ионов применяют константы равновесия, имеющие особое название – **произведения растворимости** (ПР или K_s). Например, для процесса образования осадка фторида кальция:



¹ Уравнения ЗДМ здесь и далее приведены в концентрационной форме, наиболее удобной для выбора условий проведения аналитических реакций. Константы равновесия в этих уравнениях являются концентрационными, хотя соответствующий индекс для краткости записи опущен.

Числовые значения констант равновесия разного типа приводятся в соответствующих справочниках. А вот константы равновесия окислительно-восстановительных реакций в справочниках не приводятся, их рассчитывают, пользуясь справочными данными по стандартным потенциалам полуреакций (см. раздел 3.6).

Химические равновесия в сложных системах. Условные константы равновесий. Во многих случаях состав анализируемого раствора оказывается настолько сложным, что в нем одновременно могут протекать реакции разных типов, устанавливаться несколько равновесий. Так, участвующие в реакции комплексообразования лиганды одновременно могут проявлять свои кислотно-основные свойства. Катион металла, входящего в состав осадка, может одновременно вступать в реакцию комплексообразования с каким-либо лигандом и т. п. В результате этих взаимодействий в растворе оказывается несколько форм растворенного вещества.

Влияние побочных процессов, конкурирующих с основной аналитической реакцией, учитывают с помощью *условных (реальных) констант равновесия*. В соответствии с ЗДМ условная константа выражается как соотношение общих концентраций реагентов и продуктов реакции в условиях установившегося равновесия. Каждый сомножитель в выражении условной константы представляет суммарную концентрацию всех форм соответствующего вещества, которые появились в растворе за счет побочных реакций.

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$

$$K^{\text{усл}} = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}. \quad (3.11)$$

Можно установить связь между условной и концентрационной константами равновесия. С учетом соотношения (3.1) запишем, что равновесная концентрация той формы вещества А, которая участвует в интересующем нас процессе, из-за некоторого побочного процесса составляет только часть от общей концентрации А в растворе: $[A] = \alpha_A C_A$. Аналогично $[B] = \alpha_B C_B$, $[D] = \alpha_D C_D$ и т. п. После несложных алгебраических преобразований получаем:

$$K^{\text{усл}} = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_D^d \alpha_E^e} = K^C \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_D^d \alpha_E^e}. \quad (3.12)$$

В формулу (3.12) входят обозначаемые символом α мольные доли тех форм реагентов, которые принимают участие в основном процессе. Значения α вычисляются для заданных условий проведения реакции, при этом используются константы равновесия побочных процессов. Конкретные примеры будут рассмотрены в разделах 3.4 – 3.5.

Побочные процессы с участием исходных веществ приводят к сдвигу соответствующего равновесия влево, к ослаблению основного процесса, поскольку α_A или α_B в этом случае оказываются существенно меньше единицы, а $K^{ysl} < K^C$. Напротив, побочные реакции с участием продуктов основной реакции приведут к сдвигу равновесия вправо, в сторону более полного протекания основного процесса. В этих случаях $K^{ysl} > K^C$. К тому же результату можно прийти, применяя принцип Ле-Шателье.

Влияние химических факторов (т. е. побочных реакций, меняющих состояние реагентов в растворе) на положение равновесия проявляется в гораздо большей степени, чем влияние электростатического взаимодействия ионов. Если значения K^C обычно отличаются от K^T в несколько раз, то величина K^{ysl} может отличаться от K^C в тысячи и миллионы раз. Поэтому пренебрегать побочными процессами, не учитывать состояние реагентов в растворе нельзя.

3.3. Кисотно-основные процессы

Реакции между кислотами и основаниями широко используются в анализе. На этих реакциях основан самый известный титриметрический метод – метод нейтрализации. Кислотность раствора, характеризваемая величиной pH, – важнейший фактор, влияющий на аналитические реакции любого типа. Например, на скорость и равновесие реакций комплексообразования и окисления-восстановления, на процессы осаждения, экстракции, ионного обмена. Влияние pH раствора особенно важно при разделении и опознании ионов с использованием качественных реакций (см. раздел 4.2), при комплексонометрическом титровании (раздел 4.5), в фотометрическом анализе – при переводе определяемого вещества в окрашенное соединение (раздел 6.3), при экстракционном концентрировании микропримесей (раздел 7.2). В этих и многих других случаях необходимо управлять кислотно-основными процессами в растворах и эффективно исполь-

зовать их. Для разработки методик и осознанного проведения качественного и количественного анализа химик должен уметь:

- оценивать степень протекания кислотно-основной реакции по величине константы равновесия, с учетом концентрации реагентов;
- рассчитывать pH раствора заданного состава и, наоборот, подбирать состав раствора, обеспечивающий заданное значение pH;
- определять состояние растворенного вещества при разных pH (строить ионные диаграммы) и рассчитывать мольную долю любой формы этого вещества при заданном pH;
- подбирать значение pH, оптимальное для проведения какой-либо аналитической реакции, для перевода реагента в наиболее реакционноспособную форму.

Для решения всех этих задач нужна хорошо разработанная теория кислотно-основных процессов, пригодная как для водных, так и для неводных растворов.

Теории кислот и оснований. Представления о кислотно-основных свойствах веществ формировались постепенно, начиная со времен алхимии. В XVII–XIX веках начали складываться первые теории, связывающие кислотно-основные свойства веществ с их составом (Р. Бойль, А.Л. Лавуазье, Г. Дэви, Ж. Гей-Люссак, П. Дюлонг, И.Я. Берцелиус). В настоящее время используются:

- теория электролитической диссоциации (С. Аррениус, В. Оствальд),
- протолитическая теория (И. Бренстед, Т. Лоури),
- электронная теория (Г. Льюис).

Напомним, что, согласно *теории электролитической диссоциации*, кислотой называют вещество, которое при диссоциации в водном растворе из катионов образует только ионы H^+ , основанием – вещество, которое при диссоциации из анионов образует только ионы OH^- . По *протолитической теории* кислота – это частица (молекула или ион), которая способна отдавать ион H^+ («протон»), основание – частица, принимающая протон. В *электронной теории* кислота – это акцептор электронной пары при образовании донорно-акцепторной связи, а основание – донор электронной пары.

Естественно, реальные свойства вещества, его способность быть кислотой или основанием, не зависят от того, какую теорию мы выберем. Вещества классифицируют по *объективным* признакам. Так, к классу кислот относят вещества, определенным образом взаимодействующие с основаниями, металлами, спиртами; вызывающие

появление характерной окраски цветных индикаторов и т. п. Любая теория должна согласовываться с фактами, поэтому вещество, проявляющее вышеперечисленные признаки, например CH_3COOH в водном растворе, в рамках любой из названных теорий должно считаться кислотой. К сожалению, ни одну из известных теорий нельзя применить для прогнозирования кислотно-основных свойств *всех* веществ и *для любых условий*. Каждая теория имеет свои преимущества и ограничения.

Теория электролитической диссоциации, созданная еще в XIX веке и до сих пор используемая электрохимиками и школьными учителями, имеет хорошо разработанный математический аппарат. Но она рассматривает очень узкий круг кислот и оснований (только молекулы и ионные кристаллы типа NaOH). Она неприменима к неводным растворам и процессам, идущим в отсутствие растворителя. А в электронной теории Льюиса, часто используемой химиками-органиками, не находят объяснения амфотерные свойства веществ. Теория Льюиса (как и более поздние теории Усановича и Пирсона) рассматривает кислотно-основные процессы слишком обобщенно. Эти теории не дают количественного описания кислотно-основных равновесий, что необходимо для разработки методик анализа.

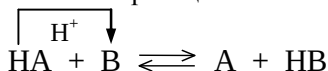
В аналитической химии наибольшее признание получила протолитическая теория Бренстеда–Лоури. По этой теории кислотные или основные свойства характерны не только для молекул, но и для других частиц, в том числе для ионов. В результате кислотно-основные свойства самых разных веществ описываются одним и тем же способом¹. Протолитическая теория позволяет легко рассчитывать кислотность неводных растворов и прогнозировать влияние растворителя. Недостатком этой теории является лишь невозможность объяснить с ее помощью кислотные свойства молекул, не содержащих атомов водорода.

Основные положения протолитической теории. Эта теория предложена практически одновременно (в 1923 г.) И. Бренстедом (Дания) и Т. Лоури (Великобритания), но в дальнейшем развивал ее именно Бренстед, поэтому нередко говорят: «теория Бренстеда». Ос-

¹ Заметим, что в теории электролитической диссоциации для объяснения поведения солей потребовалась особая концепция гидролиза. А для объяснения основных свойств аммиака пришлось постулировать образование гидроксида аммония (NH_4OH) и его последующую диссоциацию, хотя это соединение так и не было обнаружено в водных растворах аммиака.

новой постулат: *проявление кислотных или основных свойств какого-либо вещества требует участия другого вещества, с противоположной функцией. Реакция между ними обязательно включает передачу протонов от кислоты к основанию.* В результате реакции образуются новая кислота и новое основание. Такую реакцию называют протолитической. Ее участниками, как уже было сказано, могут быть любые частицы – молекулы и ионы.

Две частицы – кислота НА и основание А, отличающиеся по своему составу на один протон, образуют *сопряженную протолитическую пару* и могут в рамках теории Бренстеда рассматриваться как две формы одного и того же вещества. В ходе реакции кислотная форма одной сопряженной пары (НА) реагирует с основной формой (В) другой пары, при этом образуется основание А и кислота НВ. Общая схема протолитической реакции:

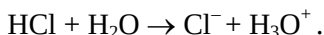


Например: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$.

Протолитическое равновесие может быть смещено в ту или иную сторону при добавлении посторонних веществ, реагирующих с каким-либо из участников основной реакции. В частности, равновесие смещается при изменении рН раствора.

Частный случай протолитической реакции – *протолиз*, т. е. взаимодействие частиц растворенного вещества с растворителем. Особую роль в реакциях протолиза играют протоны. Эти заряженные частицы имеют ничтожно малые размеры, а потому обладают сильнейшим электрическим полем. Поэтому изолированный протон H^+ в растворе не существует. Как и другие растворенные частицы, он сольватируется растворителем, образуя ионы H_3O^+ в воде, $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ в безводной уксусной кислоте и т. д. Перенос протона от кислот к основаниям идет не только при прямом столкновении соответствующих частиц, но и по сложному «эстафетному» механизму, в котором участвуют молекулы растворителя (см. дополнительную литературу). Это объясняет высокую скорость кислотно-основных реакций в растворах.

Поскольку растворитель – активный участник протолитического процесса, от него зависят свойства растворенного вещества. Например, в водном растворе хлороводородная кислота ведет себя как *сильная*, т. е. полностью и необратимо протолизующаяся кислота:



В среде растворителя, проявляющего кислотные свойства (*протогенного*), например, в среде ледяной уксусной кислоты, HCl ведет себя как *слабая* кислота. Протолиз идет обратимо, устанавливается равновесие:



Степень протекания этой реакции гораздо меньше единицы.

Таким образом, в рамках теории Бренстеда никакому веществу нельзя приписывать неизменных кислотно-основных характеристик; нельзя, например, считать, что соляная кислота всегда сильная, а уксусная – всегда слабая. Кислотно-основные свойства одного и того же вещества зависят от того, с чем оно реагирует, в каком растворителе это происходит. Можно сформулировать общее правило: *чем сильнее выражены кислотные свойства растворителя, тем слабее проявляются в этом растворителе кислотные свойства растворенных веществ и сильнее – их основные свойства*. Это правило позволяет целенаправленно регулировать свойства растворенного вещества, подбирая подходящий растворитель.

Если одним из компонентов протолитической пары является сильная кислота, то второй компонент пары не проявляет основных свойств, не влияет на pH раствора. Так, сильной (в водных растворах) кислоте HCl соответствует очень слабое основание – ион Cl⁻. Этот ион не вступает во взаимодействие с молекулами воды, не может «оторвать» от них протон. Значение pH водного раствора NaCl не зависит от концентрации хлор-ионов, оно определяется другим процессом (автопротолизом растворителя). Однако в безводной CH₃COOH HCl – слабая кислота, в этой среде Cl⁻ действительно является основанием, хотя и слабым.

Можно привести еще один пример. Такие водородсодержащие вещества, как метанол (CH₃OH) или аммиак (NH₃), в водных растворах не проявляют кислотных свойств, не отдают протон молекулам воды. Зато их сопряженные формы – анионы метилата (CH₃O⁻) или амида (NH₂⁻) в водной среде являются очень сильными основаниями.

Приведенные примеры можно обобщить и сформулировать следующее общее правило: чем более сильной кислотой является одна из сопряженных форм, тем более слабым основанием будет в том же растворителе другая. И наоборот. Это правило позволяет делать прогнозы, полезные для обоснования соответствующих методик анализа. Так, известно, что в водном растворе и уксусная, и борная

кислоты являются слабыми, но уксусная все же более сильная, чем борная. Сопряженные формы этих кислот – ацетаты и бораты – являются основаниями. С учетом выведенной закономерности, основные свойства ацетат-иона должны быть выражены намного слабее, чем у борат-иона. Действительно, ацетат-ионы в водном растворе не удастся оттитровать какой-либо сильной кислотой, а соли борной кислоты (например, бура) прекрасно титруются.

Протолитические свойства растворителей. Автопротолиз.

Шкала pH. По протолитическим свойствам растворители делят на несколько групп:

- *апротонные*, не содержащие подвижных протонов, малополярные (с очень низкой величиной диэлектрической проницаемости ϵ) и не способные к участию в протолитических реакциях. К их числу относятся углеводороды и их галогенпроизводные, например, C_6H_6 , CCl_4 , а также CS_2 и др.;
- *протогенные* (кислотные), легко отдающие протоны, но способные и к их присоединению (безводные CH_3COOH , $HCOOH$ и другие вещества);
- *протофильные* (основные), легко присоединяющие протоны, но способные и к их отдаче (этилендиамин $H_2N(CH_2)_2NH_2$ и другие амины, амиды, гидразин, жидкий аммиак);
- *амфипротные*, в равной степени способные присоединять и отдавать протоны (спирты).

Иногда выделяет и другие группы растворителей, в частности:

- *протоноакцепторные*, способные только к присоединению протонов (пиридин C_5H_5N);
- *диполярные апротонные* (ДАП) – более полярные ($\epsilon > 15$), чем другие апротонные растворители. Их кислотно-основные свойства слабо выражены. Примеры: ацетон $(CH_3)_2CO$, диметилформамид $(CH_3)_2NCHO$, диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$, ацетонитрил CH_3CN .

В среде растворителей, обладающих протолитическими свойствами (протогенных, протофильных и амфипротных), а также в некоторых диполярных апротонных растворителях происходит *автопротолиз* – перенос протонов от одних молекул растворителя HL к другим. Схематически процесс автопротолиза можно представить так:



Образующиеся при этом собственные ионы растворителя получили особые названия – *лионий* (H_2L^+) и *лиат* (L^-). Равновесие характери-

зует константа автопротолиза K_{HL} , постоянная для данного растворителя при данной температуре величина:

$$K_{\text{HL}} = a_{\text{H}_2\text{L}^+} a_{\text{L}^-} \approx [\text{H}_2\text{L}^+] [\text{L}^-]. \quad (3.13)$$

Переход от активностей к концентрациям связан с тем, что в малополярных неводных растворителях коэффициенты активности ионов можно считать равными единице. В справочной литературе приводятся обычно не сами константы автопротолиза, а их показатели (табл. 3.2). Здесь и далее оператор **p** (показатель) обозначает взятие десятичного логарифма и изменение его знака на противоположный. Так, $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, $\text{pK} = -\lg K$, $\text{p}K_{\text{HL}} = -\lg K_{\text{HL}}$.

Таблица 3.2

Свойства некоторых растворителей

Растворитель	Формула	$\text{p}K_{\text{HL}}$	ϵ	Тип растворителя
Вода	H_2O	14,0	81	Амфипротный
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	19,0	24,3	Амфипротный
Бутанол (третичный)	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	24,5	10,9	Амфипротный
Уксусная кислота (безв.)	CH_3COOH	14,4	6,2	Протогенный
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	15,3	12,5	Протофильный
Ацетонитрил	CH_3CN	33,3	38,0	ДАР

Процесс автопротолиза, идущий в водных растворах по уравнению



описывает ионное произведение воды $K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14}$, $\text{p}K_w = 14,00$ (при 25°C). Коэффициенты активности ионов гидроксония и гидроксила могут существенно отличаться от единицы; это надо учитывать при значительной ионной силе раствора. Однако в большинстве случаев высокая точность расчетов не требуется, и при описании кислотно-основных процессов принимают:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (3.14)$$

Кислотность растворов принято описывать с помощью введенного С. Серенсеном **водородного показателя (рН)**. Для водной среды

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (3.15)$$

Часто принимают, что $a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$, и рассчитывают рН водного раствора по приближенной формуле: $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$. Для произвольного протолитического растворителя определяют рН раствора по обобщенной формуле:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_2\text{L}^+]. \quad (3.16)$$

Величину рН раствора можно определить опытным путем, обычно используют потенциометрический метод (разд. 6.1.2). Однако, зная состав раствора, его рН можно предвидеть. Проще всего рассчитать рН растворов сильных кислот и оснований, сложнее – растворов слабых протолитов, еще труднее – рН смеси нескольких протолитов разной силы.

Характер среды (кислая, щелочная или нейтральная) определяется соотношением между равновесными концентрациями лиония и лиата. *В кислой среде концентрация лиония выше, чем концентрация лиата; в щелочной, наоборот, концентрация лиата выше, чем концентрация лиония; в нейтральной среде эти концентрации равны.*

В чистом растворителе и в растворах веществ, не обладающих протолитическими свойствами, $[\text{H}_2\text{L}^+] = [\text{L}^-] = \sqrt{K_{\text{HL}}}$. После логарифмирования получаем: $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HL}} / 2$. Это выражение характеризует *нейтральную* среду, независимо от природы растворителя. В нейтральном водном растворе $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{w}}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л, откуда $\text{pH} = \text{p}K_{\text{w}_2} = 7,00$ (при 298 К). В растворах кислот в результате протолитиза повышается концентрация ионов лиония (для водных растворов – гидроксония). В этом случае $[\text{H}_2\text{L}^+] > \sqrt{K_{\text{HL}}}$, а $\text{pH} < \text{p}K_{\text{HL}}/2$. В водных растворах кислот $[\text{H}_3\text{O}^+] > \sqrt{K_{\text{w}}}$ и $\text{pH} < 7$. В растворах оснований, напротив, $\text{pH} > \text{p}K_{\text{HL}}/2$, в частности, в водных растворах оснований $\text{pH} > 7$.

Границами шкалы рН в любом протолитическом растворителе считают значения рН, соответствующие 1 М растворам лиония и лиата, т. е. рН, равные 0 и $\text{p}K_{\text{HL}}$. В частности, при 298 К в водных растворах 1 М раствор сильной кислоты дает (без учета ионной силы) $\text{pH} = 0$, а 1 М раствор сильного основания $\text{pH} = 14$.

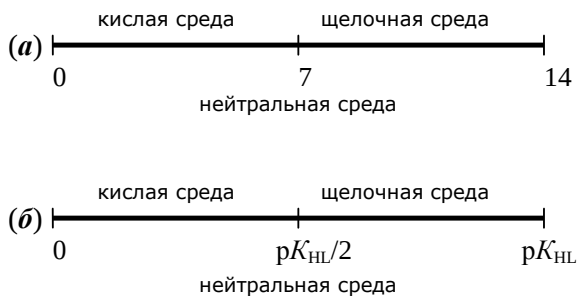


Рис. 3.3. Шкала pH в воде (а)
и в произвольном протолитическом растворителе (б)

При повышении температуры автопротолиз усиливается, K_{HL} растет, поэтому границы шкалы и точка нейтральности смещаются. Так, при 100 °С $pK_w = 12,26$, поэтому pH нейтрального водного раствора при этой температуре равен не 7,00, а 6,13.

Одно и то же числовое значение pH в разных растворителях может соответствовать разным средам. Так, pH = 9,5 в водном растворе – это слабощелочная среда, но в среде этанола ($pK_{HL} = 19$) – это нейтральная среда, а в среде бутанола ($pK_{HL} = 24,5$) – кислая. Стоит обратить внимание, что шкала pH для большинства неводных протолитических растворителей длиннее, чем в случае водных растворов. Это способствует раздельному титрованию нескольких кислот (или нескольких оснований) в неводных растворах.

Расчет pH растворов сильных протолитов. Введем следующие допущения:

- в растворе содержится только одно вещество, способное к протолизу;
- частица такого вещества присоединяет или отдает только один протон;
- протолиз идет необратимо и количественно (на 100 %);
- влиянием ионной силы раствора можно пренебречь;
- концентрация протолита достаточно высока по сравнению с концентрацией продуктов автопротолиза. Этому условию соответствуют водные растворы, если $C > 10^{-5}$ М.

При выполнении всех перечисленных условий по исходной (аналитической) молярной концентрации растворенного вещества C

сразу можно найти концентрацию ионов H_3O^+ или OH^- . А именно, в водном растворе сильной кислоты $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл}}$,

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{кисл}} = \text{p}C_{\text{кисл}}. \quad (3.17)$$

В водном растворе сильного основания (NaOH или CH_3ONa) $[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{C_{\text{осн}}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{осн}}}, \quad \text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}. \quad (3.18)$$

Для вычисления pH неводного раствора сильного основания в формулу (3.18) надо подставить соответствующее значение константы автопротолиза:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HL}} - \text{p}C_{\text{осн}}. \quad (3.19)$$

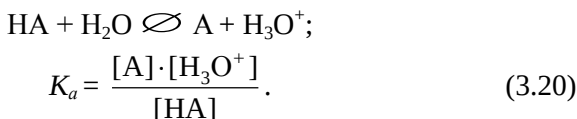
Пример 3.1. Рассчитать pH $5 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора KOH.

Решение. Величина pH этого раствора определяется присутствием сильного основания – ионов OH^- , катион K^+ не проявляет протолитических свойств. Используем формулу (3.18):

$$\text{pH} = 14 + \lg(5 \cdot 10^{-3}) = 11,7.$$

При выводе уравнений (3.17–3.19) не были учтены концентрации ионов H_3O^+ и OH^- , образующихся при автопротолизе воды. Поэтому при очень низкой ($< 10^{-5}$ М) концентрации сильного протолита эти формулы неприменимы. Так, формула (3.17) привела бы к тому, что 10^{-9} М водный раствор HCl оказался бы имеющим $\text{pH} = 9$, т. е. щелочным! Для точных расчетов pH, особенно в растворах с достаточно высокой ионной силой, следует находить pH по уравнению (3.15) с учетом коэффициента активности иона H_3O^+ . При расчете pH двупротонных сильных кислот и оснований (H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.) следует учитывать стехиометрию реакции протолиза и соответственно преобразовать расчетные формулы.

Константы равновесия протолитических реакций. Применим закон действия масс (в его концентрационной форме) к процессу протолиза слабой однопротонной кислоты HA в водном растворе:



Поскольку слабая кислота НА и сопряженное с ней основание А могут быть нейтральными молекулами, катионами или анионами, то заряды таких частиц в обобщенных схемах протолитиза опускают. Концентрационную константу равновесия (3.20) называют *константой кислотности*, кислотной константой или константой кислотной ионизации. Она характеризует не какую-либо отдельную частицу (например, НА), а сопряженную пару НА/А. При переходе к другому растворителю или другой температуре значение K_a для данной пары изменится. Экспериментально измеренные при 20–25 °С константы кислотности приводятся в справочниках. Как правило, там указаны не сами константы, а их показатели. Величина K_a зависит и от ионной силы раствора, но это влияние – довольно слабое, и на практике им пренебрегают, подставляя в соответствующие формулы значения pK_a , взятые прямо из справочной литературы, без поправок на ионную силу данного раствора.

Величина K_a тем выше, а pK_a тем меньше, чем сильнее протолитизируется кислота. Наиболее сильной кислотой в водном растворе является ион гидроксония, для него условно принимают $K_a = 1$ и $pK_a = 0$. Уксусная кислота (ее формулу можно записать в виде НАс) характеризуется величиной $pK_a = 4,76$, катион аммония имеет $pK_a = 9,24$ и т. д. Для сильных кислот величина K_a не определяется.

В водном растворе слабого однопротонного основания А протолитиз идет по схеме $A + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$. Силу такого основания характеризует константа основности K_b :

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A]}. \quad (3.21)$$

Чем сильнее основание, тем выше его K_b и ниже pK_b . Самое сильное основание, существующее в водном растворе, – это гидроксид-ион, для которого условно принимают $K_b = 1$ и $pK_b = 0$.

Константы кислотности и основности сопряженных протолитизов связаны; в этом можно убедиться, перемножив уравнения (3.20) и (3.21). Для водных растворов получим:

$$K_a K_b = K_w \quad pK_a + pK_b = 14. \quad (3.22)$$

Аналогично, для произвольного растворителя получаем:

$$K_a K_b = K_{HL} \quad pK_a + pK_b = pK_{HL}. \quad (3.22a)$$

Поэтому величину pK_a можно использовать как характеристику протолитической пары в целом: чем выше pK_a , тем слабее кислота и тем сильнее сопряженное основание (рис. 3.4):

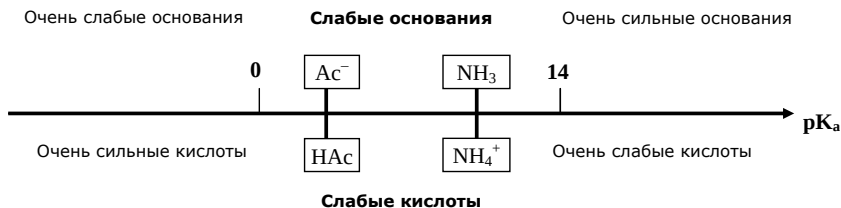
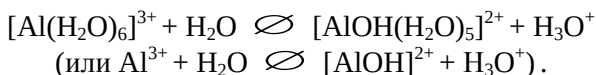


Рис. 3.4. Сила кислот и оснований в водном растворе в зависимости от величины pK_a сопряженных протолитических пар

На основании уравнений (3.22) и (3.23) в случае необходимости оценивают свойства одного из сопряженных протолитов, если в справочнике есть данные для другого. К сожалению, в справочниках нередко можно найти данные только для молекулярных протолитов. А ведь многие ионы тоже обладают кислотными или основными свойствами. В частности, катионы металлов, кроме щелочных и щелочноземельных, являются слабыми кислотами. Это происходит благодаря воздействию катиона на молекулы воды, содержащиеся в гидратной оболочке. Например:



Продукты протолитиза таких кислот – гидроксокомплексы соответствующего металла. Входящие в состав комплекса молекулы воды при записи обычно опускают.

Протолитиз многопротонных слабых кислот и оснований протекает ступенчато, в каждом из этих процессов происходит перенос только одного протона. Равновесие каждой ступени протолитиза характеризуется своим значением K_{a_i} или K_{b_i} , причем наиболее сильно протолитиз идет по первой ступени. Для многопротонных кислот характерно, что $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$, а для оснований – $K_{b_1} > K_{b_2} > K_{b_3}$.

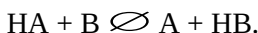
Протолитиз катиона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ на первой стадии идет примерно в той же степени, что и протолитиз молекул уксусной кислоты, но на

второй стадии лишь немногие частицы гидроксокомплекса алюминия отдают основаниям еще один протон:



Теоретически процесс протолиза может дойти и до $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Если в растворе, помимо растворителя, содержатся кислота и основание *разных* протолитических пар, между ними возможна химическая реакция. Полноту протекания такой реакции можно оценить по ее константе равновесия. Рассмотрим реакцию, идущую по схеме:



Растворитель в этой реакции непосредственно не участвует. Константа равновесия равна:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{A}][\text{HB}]}{[\text{HA}][\text{B}]}.$$

Предположим, процесс взаимодействия проходит в водном растворе. Выпишем константы кислотности обеих протолитических пар (см. уравнение 3.20).

$$K_{a_1} = \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]}[\text{H}_3\text{O}^+]; \quad K_{a_2} = \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}]}[\text{H}_3\text{O}^+].$$

Если разделить эти константы друг на друга, получится константа равновесия:

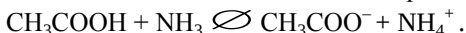
$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{[\text{A}][\text{HB}]}{[\text{HA}][\text{B}]} = K_{\text{равн}}.$$

После логарифмирования получаем важную расчетную формулу:

$$\lg K_{\text{равн}} = \text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1}. \quad (3.23)$$

Таким образом, величина константы равновесия реакции между основанием и кислотой (реакции нейтрализации) определяется разностью $\text{p}K_a$ протолитических пар, к которым принадлежат эти вещества.

Пример 3.2. Рассчитать константу равновесия для реакции между уксусной кислотой и аммиаком в водном растворе:



Решение. Найдем в справочной литературе значения показателей кислотных констант: для системы уксусная кислота/ацетат-ион в водном растворе $pK_{a1} = 4,76$; для системы ион аммония/аммиак $pK_{a2} = 9,25$. Константу равновесия рассчитываем по (3.23):

$$\lg K_{\text{равн}} = 9,25 - 4,76 = 4,49, \quad K_{\text{равн}} = 10^{4,49}.$$

Константа равновесия сравнительно невелика и не обеспечивает количественного протекания этой реакции. Именно поэтому реакцию (а также аналогичные ей) нельзя использовать в анализе.

Взаимодействие между двумя слабыми протолитами может характеризоваться еще меньшими константами равновесия. Так, в водном растворе реакция



характеризуется константой равновесия, равной $10^{-3,35}$. Судя по величине $K_{\text{равн}}$, эта реакция в растворе практически не идет.

Расчет pH растворов слабых протолитов. Степень протекания реакции протолитиза в растворе заданного состава называют *степенью протолитиза*. Обозначим ее величину символом α_τ ¹. Пусть протолитизу подвергается слабая кислота НА, продукт реакции – А. Тогда:

$$\alpha_\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{A}]}{C_{\text{кисл}}}. \quad (3.24)$$

Если же протолитизу подвергается слабое основание,

$$\alpha_\tau = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{осн}}} = \frac{[\text{НА}]}{C_{\text{осн}}}. \quad (3.25)$$

Константа равновесия и степень протолитиза связаны друг с другом соотношением, которое называют законом разбавления Оствальда. Выведем это уравнение на примере слабой кислоты, учитывая, помимо уравнения (3.21), условие материального баланса:

$$C_{\text{кисл}} = [\text{НА}] + [\text{A}]$$

$$K_a = \frac{[\text{A}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{НА}]} = \frac{\alpha_\tau^2 C_{\text{кисл}}^2}{C_{\text{кисл}}^2 - \alpha_\tau C_{\text{кисл}}} = \frac{\alpha_\tau^2 C_{\text{кисл}}}{1 - \alpha_\tau}. \quad (3.26)$$

¹ Часто используют символ α без дополнительного индекса, но так обозначают и мольную долю, а эти характеристики не всегда совпадают.

Для очень слабого протолита ($\alpha_\tau \ll 1$) формула (3.26) упрощается до $K_a = \alpha_\tau^2 \cdot C_{\text{кисл}}$. В таких случаях степень протолитиза приблизительно равна:

$$\alpha_\tau = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{кисл}}}}. \quad (3.27)$$

Аналогичным образом для протолитиза слабых оснований получаем:

$$\alpha_\tau = \sqrt{\frac{K_b}{C_{\text{осн}}}}. \quad (3.28)$$

В любом случае протолитиз слабых протолитов усиливается при разбавлении. Это приводит к изменению pH раствора.

Приближенную формулу для расчета pH раствора слабой кислоты можно вывести, комбинируя уравнения (3.24) и (3.27):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha_\tau \quad C_{\text{кисл}} = \sqrt{K_a C_{\text{кисл}}},$$

откуда

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}C}{2}. \quad (3.29)$$

Аналогично для водного раствора слабого основания из уравнений (3.25) и (3.28) получаем:

$$[\text{OH}^-] = \alpha_\tau \quad C_{\text{осн}} = \sqrt{K_b C_{\text{осн}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - \frac{\text{p}K_b + \text{p}C_{\text{осн}}}{2}. \quad (3.30).$$

Выведенные формулы применимы далеко не во всех случаях. Легко доказать, что упрощение, сделанное при выводе формулы (3.27) и вытекающих из нее уравнений (3.29) и (3.30), приведет к значительной ошибке при расчете pH, если не выполняются условия:

$$C_{\text{кисл}} > 10^2 K_a, \quad C_{\text{осн}} > 10^2 K_b. \quad (3.31)$$

Кроме того, точный расчет должен учитывать концентрации ионов H_3O^+ и OH^- , образовавшихся при автопротолитизе воды.

Пример 3.3. Рассчитать pH двух водных растворов – 0,10 М раствора муравьиной кислоты НСООН и 0,10 М раствора AlCl_3 .

Решение. Одноосновная муравьиная кислота в водном растворе является слабой ($\text{p}K_a = 3,75$). В таких случаях расчет pH следует вести по

формуле (3.29). Однако надо проверить, выполняется ли условие (3.31). В данном случае оно выполняется, поэтому рН раствора равен 0,5 ($3,75 + 1,0$) = 2,38. Влиянием автопротолиза можно пренебречь, так как, судя по найденной величине рН, протолиз муравьиной кислоты дает гораздо больше ионов H_3O^+ , чем автопротолиз растворителя.

По теории Бренстеда, катион алюминия – такая же слабая кислота, как уксусная или муравьиная. Рассчитывая рН раствора, содержащего гидратированные катионы алюминия по формуле (3.29), будем учитывать только первую ступень протолиза. Величина $\text{p}K_{a_1} = 3,0$, которую можно найти для иона Al^{3+} в некоторых справочниках, соответствует условию (3.31). Следовательно, рН раствора равен 0,5 ($3,0 + 1,0$) $\approx$ 2,0. На самом деле раствор AlCl_3 будет еще более кислым, так как протолиз идет не только по первой ступени.

Отметим, что, если константы протолиза катионных кислот типа иона алюминия не удастся найти в справочной литературе, их можно вычислить по известным константам устойчивости гидроксо-комплексов соответствующего металла.

Растворы многопротонных протолитов, амфолитов и смесей протолитов. Значения рН растворов многопротонных кислот и оснований можно рассчитать по ранее выведенным формулам (3.29) и (3.30), учитывая протолиз только по первой ступени (см. пример 3.3). Но такой расчет дает достаточно точные результаты только в том случае, если

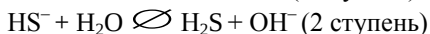
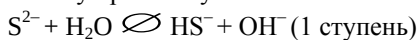
$$\text{p}K_{a_1} < \text{p}K_{a_2} - 3 \quad (\text{для кислот}) \quad (3.32)$$

$$\text{p}K_{b_1} < \text{p}K_{b_2} - 3 \quad (\text{для оснований}) \quad (3.33)$$

При невыполнении этих условий решение получают на основе уравнений ЗДМ и материального баланса (см. дополнительную литературу). Расчет довольно сложен и обычно выполняется с помощью компьютера.

Пример 3.4. Рассчитать рН 0,010 М водного раствора Na_2S .

Решение. Величина рН раствора определяется присутствием слабого двупротонного основания – иона S^{2-} ($\text{p}C = 2$). Эти ионы способны к ступенчатому протолизу:



Рассчитаем константы основности:

$$pK_b(S^{2-}) = 14,00 - pK_{a_2}(H_2S) = 14,00 - 12,60 = 1,40$$

$$pK_b(HS^-) = 14,00 - pK_{a_1}(H_2S) = 14,00 - 7,00 = 7,00.$$

Показатели ступенчатых констант различаются более чем на 3 единицы, т. е. условие (3.33) выполняется. Для расчета pH достаточно учесть лишь первую ступень протолиза, для которой $K_b = 0,040$. Если рассчитывать pH раствора по формуле (3.30), будет получено значение pH = 12,3. Следовательно, автопротолиз можно не учитывать, протолиз сульфид-ионов дает гораздо больше ионов OH⁻, чем автопротолиз воды. Но формула (3.30) в данном случае даст большую погрешность, поскольку сульфид-ион нельзя считать очень слабым основанием, условие (3.31) здесь не соблюдается. Решение найдем преобразованием выражения для основной константы (3.21) с учетом уравнения материального баланса и равенства $[OH^-] = [HS^-]$:

$$K_b(S^{2-}) = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{\text{осн}} - [OH^-]}.$$

Получаем квадратное уравнение относительно $[OH^-]$:

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_{\text{осн}} = 0.$$

Положительный корень этого уравнения:

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_{\text{осн}}}}{2} = \frac{-0,04 + \sqrt{0,04^2 + 4 \cdot 0,04 \cdot 0,01}}{2} =$$

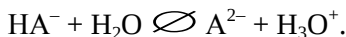
$$8,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$pH = 14 + \lg(8,3 \cdot 10^{-3}) = 11,92.$$

Заметим, что по формуле (3.31) мы получили бы значение pH = 12,3, отвечающее нереальной для данного раствора концентрации $[OH^-] = 0,02$ моль/л.

Применение специального программного обеспечения позволило бы найти точное решение: величина pH данного раствора равна 11,92.

Аминокислоты, кислые соли и некоторые другие вещества являются *амфолитами*. Протолиз этих веществ идет одновременно по кислотному и основному типу. Так, в растворе кислой соли МНА анион HA^- участвует сразу в двух реакциях:



Составляя уравнение электронейтральности и уравнение материального баланса, а затем проводя алгебраические преобразования на

основе ЗДМ, можно получить приближенную формулу для расчета pH, справедливую лишь при достаточно высокой концентрации соли:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}, \quad (3.34)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}). \quad (3.35)$$

Здесь $\text{p}K_{a_1}$, $\text{p}K_{a_2}$ – показатели кислотных констант для сопряженных пар $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}$ и HA/A , численно равные показателям ступенчатых констант диссоциации многопротонной кислоты, от которой происходит рассматриваемый амфолит. Из (3.35) следует, что pH раствора амфолита не зависит от его концентрации (во всяком случае, в первом приближении). Это подтверждает эксперимент. Водный раствор гидрокарбоната натрия имеет pH 8,34, что соответствует полусумме показателей кислотных констант угольной кислоты ($\text{p}K_{a_1} = 6,35$, $\text{p}K_{a_2} = 10,32$).

Формулу (3.35) можно использовать и для расчета pH раствора соли, состоящей из катионной кислоты и анионного основания, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4NO_2 и т. п. В этом случае в формулу подставляют значения $\text{p}K_a$ протолитических пар, к которым принадлежат катион и анион соли.

Пример 3.5. Рассчитать pH 0,1 М водного раствора NH_4NO_2 .

Решение. В растворе одновременно находятся слабая катионная кислота NH_4^+ и слабое анионное основание NO_2^- . Значит, растворенное вещество – амфолит, расчет pH ведут по формуле (3.35). Значения констант кислотности: $\text{p}K_a(\text{HNO}_2) = 3,16$; $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 14,00 - \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 14,00 - 4,76 = 9,24$. Подстановка в (3.35) дает $\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) = 0,5 \cdot (3,16 + 9,24) = 6,20$.

Если в растворе присутствует несколько протолитов одинаковой природы, то рассчитать pH такого раствора довольно сложно, так как степень протолиза каждого компонента смеси зависит от природы и концентрации других компонентов. Придется учитывать целый ряд равновесий, составлять и решать систему уравнений. Однако в некоторых случаях расчет существенно упрощается. А именно, если:

- раствор содержит несколько сильных кислот или несколько сильных оснований. Концентрации ионов H_3O^+ (или OH^-) можно найти суммированием концентраций компонентов смеси. Величина pH смеси сильных кислот определяется по очевидной формуле:

$$\text{pH} = -\lg \sum_{i=1}^n C_{\text{кисл}_i} . \quad (3.36)$$

Величину pH смеси сильных оснований находят аналогичным образом:

$$\text{pH} = 14 + \lg \sum_{i=1}^n C_{\text{осн}_i} . \quad (3.37)$$

- раствор содержит сильную и слабую кислоты или сильное и слабое основания в приблизительно равных концентрациях. Поскольку сильный протолит подавляет протолитиз слабого (сдвиг равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье), величину pH рассчитывают без учета присутствия слабого протолита.

Пример 3.6. Рассчитать pH водного раствора, 0,01 М по HCl и 0,05 М по HNO₃.

Решение. Раствор содержит смесь двух сильных кислот. Очевидно, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 + 0,05 = 0,06$ моль/л. $\text{pH} = -\lg 0,06 = 1,2$.

Ионные диаграммы и их интерпретация. В результате протекания кислотно-основных реакций в растворе любого слабого протолита одновременно существует несколько разных форм растворенного вещества. Состав таких растворов удобно представлять с помощью ионных (распределительных) диаграмм, показывающих, как меняется мольная доля отдельных форм растворенного вещества при изменении pH. В данном случае речь идет о молекулах и ионах, различающихся по степени протонированности. Так, в растворе однопротонного протолита – аммиака – присутствуют две формы: кислотная NH_4^+ и основная NH_3 . В растворе двухосновной сероводородной кислоты присутствуют три формы: молекулы H_2S , однозарядные анионы HS^- и двухзарядные анионы S^{2-} . А в растворе трехосновной орто-фосфорной кислоты, как и в растворе любой соли этой кислоты, присутствуют четыре подобных формы.

Для построения ионных диаграмм нужно связать мольную долю каждой формы с величиной pH. Соответствующие расчетные формулы выводятся из уравнений ЗДМ и условия материального баланса. Вначале рассмотрим раствор однопротонного протолита с общей концентрацией C (моль/л), в котором присутствуют два вида

частиц – слабая кислота НА и ее сопряженное основание А. Выпишем выражение для константы кислотности (3.20) и преобразуем его.

$$K_a = \frac{[A][H_3O^+]}{[HA]} [A] = \frac{K_a [HA]}{[H_3O^+]}$$

По определению, мольная доля кислотной формы равна $\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C}$, основной – $\alpha_A = \frac{[A]}{C}$. Запишем уравнение материального баланса: $C = [A] + [HA]$. Проведем необходимые подстановки:

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C} = \frac{[HA]}{[HA] + [A]} = \frac{[HA]}{[HA] + \frac{K_a [HA]}{[H_3O^+]}} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a},$$

$$\alpha_A = 1 - \alpha_{HA} = 1 - \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}. \quad (3.38)$$

Аналогичным образом могут быть выведены формулы для описания более сложных случаев (сосуществование 3 или более сопряженных форм растворенного вещества). Так, состояние двухосновной кислоты (например, сероводорода) описывается следующим образом:

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}},$$

$$\alpha_{HA} = \frac{K_{a_1} [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}}, \quad (3.39)$$

$$\alpha_A = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}}.$$

Ионные (распределительные) диаграммы для растворов слабых протолитов строят в координатах $\alpha_i - pH$ (рис. 3.1, 3.5). Точное построение таких диаграмм возможно при компьютерном расчете мольных долей каждой формы при изменении pH с заданным шагом. Но общий вид ионной диаграммы, особенно для сравнительно простых систем с 2–3 сопряженными формами, можно представить и без такого расчета. Рассмотрим однопротонную систему, например, вод-

ный раствор аммиака. Из уравнения (3.38) следует, что в сильноокислой среде, где $[H^+] \gg K_a$, $\alpha_{NH_4^+} \approx 1$, а $\alpha_{NH_3} \approx 0$. А в сильнощелочной области, где $[H^+] \ll K_a$, мольные доли составляют: $\alpha_{NH_4^+} \approx 0$, $\alpha_{NH_3} \approx 1$. Следовательно, при малых pH в растворе доминирует кислотная форма. Кривая, описывающая поведение этой формы, при $pH \ll pK_a$ идет горизонтально на уровне $\alpha_{NH_4^+} \approx 1$. Кривая начинает снижаться лишь за 1–2 единицы до $pH = pK_a$. Когда же величина pH станет на 1–2 единицы больше, чем pK_a , эта кривая вновь выйдет на горизонталь, но теперь она пойдет по оси абсцисс ($\alpha_{NH_4^+} \approx 0$).

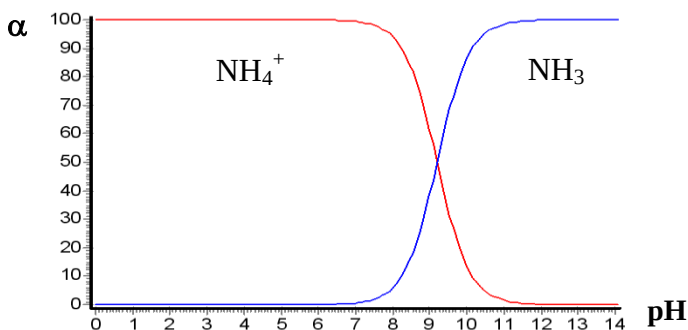


Рис. 3.5. Ионная диаграмма водного раствора аммиака ($pK_a = 9,24$)

Вторая кривая, описывающая поведение основной формы, идет симметрично первой (рис. 3.5). Из уравнений (3.38) и (3.39) следует, что при $pH = pK_a$ мольные доли обеих форм равны, каждая из них равна 0,5. Следовательно, обе кривые должны пересекаться в точке с абсциссой $pH = pK_a$ и ординатой $\alpha = 0,5$.

Для многопротонного протолита таким же образом строится участок диаграммы вблизи каждого значения $pH = pK_{a_i}$, описывающего равновесие между двумя сопряженными формами.

Построение ионных диаграмм позволяет понять, что наиболее протонированная форма растворенного вещества доминирует в растворе при $pH < pK_{a_1}$; следующая – при pH от pK_{a_1} до pK_{a_2} и так далее. Наименее протонированная форма А доминирует при pH , превышающем показатель последней константы. Для «промежуточной» по своей протонированности формы растворенного вещества кривая на ионной диаграмме проходит через максимум. Он находится при pH , приблизительно равном полусумме показателей констант, характери-

зующих переходы промежуточной формы в более протонированную и менее протонированную. Отметим, что ионная диаграмма, описывающая равновесия протолиза, сохранит свой вид при изменении общей концентрации растворенного вещества.

Пример 3.7. Определить, в каком интервале значений pH в растворе пиродифосфорной кислоты ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) будут доминировать ионы $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$.

Решение. Обозначим эту кислоту формулой H_4R и найдем в справочниках значения показателей констант кислотности (они совпадают с показателями констант диссоциации). В данном случае $\text{p}K_{a_1} = 0,91$; $\text{p}K_{a_2} = 2,10$; $\text{p}K_{a_3} = 6,70$; $\text{p}K_{a_4} = 9,32$. Очевидно, в сильноокислой среде, вплоть до pH 0,91, доминируют молекулы H_4R , в зоне pH от 0,91 до 2,10 – анионы H_3R^- , в зоне pH от 2,10 до 6,70 – ионы H_2R^{2-} , в зоне pH от 6,70 до 9,32 – те самые ионы HR^{3-} , о которых идет речь в условии задачи, а в сильнощелочной области при $\text{pH} > 9,32$ доминируют полностью депротонированные ионы R^{4-} . Максимальное значение мольной доли гидропиродифосфат-анионов будет наблюдаться в середине их зоны доминирования, т. е. при $\text{pH} = 0,5 \cdot (6,70 + 9,32) = 8,01$. Именно это значение pH надо создать в растворе, чтобы перевести любые пиродифосфаты, независимо от их начальной протонированности, в форму $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ -ионов. Для решения данной задачи построение ионной диаграммы с помощью соответствующей компьютерной программы не обязательно, но оно подтверждает сделанный вывод (рис. 3.6). Видно, что максимальное содержание ионов HR^{3-} в растворе (при pH 8) составляет около 90 %, т. е. полностью перевести пиродифосфорную кислоту в эту форму нельзя.

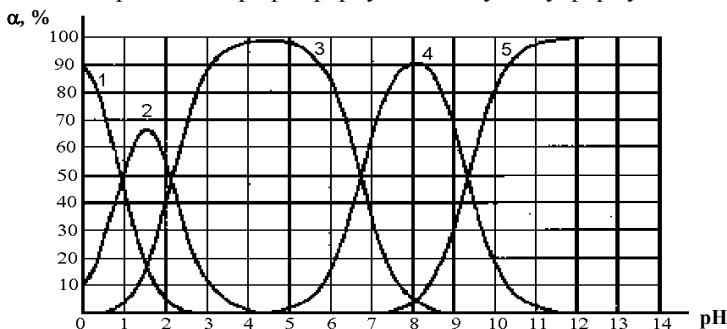
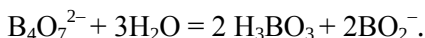


Рис. 3.6. Состояние пиродифосфорной кислоты в водном растворе: 1 – H_4R ; 2 – H_3R^- ; 3 – H_2R^{2-} ; 4 – HR^{3-} ; 5 – R^{4-}

Буферные растворы. Такие растворы используют для создания и поддержания необходимого значения pH, не меняющегося при разбавлении раствора и добавлении небольших количеств кислот и оснований. Буферными свойствами не обладают ни чистая вода, ни растворы сильных протолитов (кроме растворов очень высокой концентрации). Так, если к 1 л воды с pH = 7 добавить всего 10^{-4} моль сильной кислоты, pH раствора составит 4, т. е. изменится на 3 единицы. А если в 10^{-4} М раствор сильной кислоты ввести 10^{-3} моль сильного основания, то его pH возрастет примерно до 11.

Буферным называют раствор, который содержит слабую кислоту и ее сопряженное основание, причем их концентрации отличаются не более чем в 10 раз. К числу важнейших, наиболее часто используемых буферных систем, относятся ацетатная (CH_3COOH , CH_3COO^-), аммиачная (NH_3 , NH_4^+), фосфатная (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) и др. Для приготовления буферных растворов берут хорошо растворимые, доступные реактивы: слабые кислоты и их соли, слабые основания и их соли, смеси солей многопротонных кислот. Некоторые соли обладают буферным действием и в «индивидуальном» растворе: в ходе протолитиза они образуют пару сопряженных протолитов либо изначально содержат ион-амфолит. Примером солей первого типа является тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В ее водном растворе идет реакция:



Примером солей второго типа может быть гидрокарбонат натрия или гидротартрат калия (кислая соль винной кислоты).

Буферные растворы в лаборатории часто готовят путем неполной нейтрализации раствора слабого протолита рассчитанным количеством сильного протолита.

Необходимо уметь подбирать состав буферного раствора, обеспечивающего требуемое для проведения аналитической реакции значение pH, а также рассчитывать pH буферных растворов и предвидеть изменение их pH при добавлении протолитов.

Уравнение для pH буферного раствора легко вывести из выражения (3.20) путем его логарифмирования:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}]}; \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}]}{[\text{HA}]}.$$

Присутствие в растворе второго компонента сопряженной протолитической пары подавляет протолитиз данного протолита, поэтому

без большой погрешности можно приравнять равновесные концентрации слабых кислоты и основания в буферном растворе их аналитическим концентрациям, считая, что $[HA] \approx C_{\text{кисл}}$, $[A] \approx C_{\text{осн}}$. Тогда можно записать:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}}. \quad (3.40)$$

Полученное уравнение (3.40) (уравнение Гендерсона – Хасельбаха) очень широко применяется химиками, причем не только аналитиками. Оно показывает, какие значения pH могут быть созданы буферным раствором на основе данной протолитической пары.

Поскольку $0,1 \leq \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}} \leq 10$, величина pH данного буферного раствора

должна принадлежать интервалу $(\text{p}K_a \pm 1)$. Это и есть область буферного действия протолитической пары. Для приготовления раствора с данным pH выбирают протолитическую пару, $\text{p}K_a$ которой отличается от pH не более чем на единицу; затем, пользуясь уравнением (3.40), рассчитывают необходимое соотношение концентраций сопряженных кислоты и основания (пример 3.8).

Объясним механизм буферного действия смеси слабых сопряженных протолитов. Как следует из уравнения (3.40), разбавление такого раствора не должно влиять на его pH. Ведь при разбавлении концентрации кислоты и основания уменьшаются в одинаковое число раз, а отношение их концентраций останется постоянным¹. При добавлении сильных протолитов с ними реагирует один из компонентов буферного раствора, в результате чего взамен сильной кислоты в растворе образуется эквивалентное количество слабой кислоты, вместо сильного основания – слабое основание. В этом случае pH меняется, но это изменение незначительно, буферный раствор смягчает действие добавленного протолита. Рассчитать pH образовавшегося раствора можно, используя уравнение (3.40), которое удобно записать не через концентрации, а через количества веществ (компонентов буфера):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{осн}}}{n_{\text{кисл}}}.$$

¹ Это верно для не слишком разбавленных растворов; сильное разбавление может несколько сместить равновесие за счет побочных процессов.

При добавлении n молей сильной кислоты величина рН изменится:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{осн}} - n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{кисл}} + n_{\text{H}_3\text{O}^+}}.$$

При добавлении n молей сильного основания:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{осн}} + n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{кисл}} - n_{\text{OH}^-}}.$$

Устойчивость величины рН буферного раствора характеризует его буферная емкость π – отношение концентрации добавленного сильного протолита к изменению рН в результате добавления этого протолита:

$$\pi = \frac{dC_{\text{OH}^-}}{d\text{pH}} = - \frac{dC_{\text{H}_3\text{O}^+}}{d\text{pH}}. \quad (3.41)$$

Знак (–) учитывает уменьшение рН раствора при добавлении кислоты. Физический смысл буферной емкости: она равна числу молей сильного протолита, добавление которого к 1 л буферного раствора приведет к изменению рН на единицу. Расчет буферной емкости проводят по формуле:

$$\pi = 2,3 \frac{C_{\text{кисл}} C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}} + C_{\text{осн}}}. \quad (3.42)$$

Анализ уравнения (3.42) показывает, что буферная емкость максимальна (а значит, рН раствора меняется слабо) при равных концентрациях сопряженных протолитов $C_{\text{кисл}} = C_{\text{осн}}$, при этом $\text{pH} = \text{p}K_a$. Суммарная концентрация обоих протолитов должна быть достаточно большой. Это учитывают при приготовлении буферных растворов.

Пример 3.8. Найти рН раствора, полученного при смешивании равных объемов 1 М раствора аммиака и 0,75 М раствора сульфата аммония. Как изменится рН при добавлении к 1 л такого раствора 50 мл 0,2 М раствора соляной кислоты?

Решение. Для расчета используем уравнение (3.40). Величина $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 14,00 - \text{p}K_b(\text{NH}_3) = 14,00 - 4,76 = 9,24$. С учетом увеличения объема (вдвое) при смешивании растворов и соответствующего умень-

шения концентраций $C_{\text{осн}} = 0,5$ моль/л, $C_{\text{кисл}} = C(\text{NH}_4^+) = 2C(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,75$ моль/л.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}} = 9,24 + \lg \frac{0,5}{0,75} = 9,07.$$

1 л такого раствора содержит 0,5 моль NH_3 и 0,75 моль NH_4^+ . Добавлено $n_{\text{H}^+} = 0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ моль HCl . Рассчитаем pH получившегося раствора по уравнению (3.41):

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{осн}} - n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{кисл}} + n_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 9,24 + \lg \frac{0,5 - 0,01}{0,75 + 0,01} = 9,05.$$

При добавлении соляной кислоты pH раствора уменьшится незначительно, всего на 0,02 единицы pH.

Пример 3.9. Как приготовить буферный раствор с pH 5,00 и буферной емкостью не менее 1?

Решение. Прежде всего, необходимо подобрать протолитическую пару с $\text{p}K_a$ 4–6. Подходящей является, например, пара CH_3COOH , CH_3COO^- , для которой $\text{p}K_a = 4,76$. Соотношение концентраций компонентов раствора найдем по уравнению (3.40):

$$\lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}} = \text{pH} - \text{p}K_a = 5,00 - 4,76 = 0,24;$$

$$\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}} = 10^{0,24} = 1,74; \quad C_{\text{осн}} = 1,74 C_{\text{кисл}}.$$

Чтобы буферная емкость составила $\pi \geq 1$, решим неравенство:

$$\pi = 2,3 \frac{C_{\text{кисл}} C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}} + C_{\text{осн}}} = 2,3 \frac{1,74 C_{\text{кисл}}^2}{2,74 C_{\text{кисл}}} \geq 1; \quad C_{\text{кисл}} \geq 0,684 \text{ моль/л.}$$

Условию удовлетворяет раствор с $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,684$ моль/л и $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,684 \cdot 1,74 = 1,19$ моль/л, а также более концентрированные растворы, в которых $\frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}} = 1,74$. Приготовить такие растворы

можно, рассчитав и точно измерив объем концентрированной уксусной кислоты и навеску ацетата натрия.

3.4. Реакции комплексообразования и их применение в анализе

Общие сведения. Вначале реакции комплексообразования нашли свое применение в качественном анализе – образование или разрушение окрашенных комплексов позволяет обнаружить многие вещества, в частности, катионы переходных металлов (см. раздел 4.1). Позднее некоторые из этих реакций стали использовать и для количественного анализа: малорастворимые комплексные соединения могут быть осаждаемой и даже гравиметрической формой (раздел 4.2). Реакции образования комплексных соединений – основа метода комплексометрии, широко распространенного в практике титриметрического анализа (раздел 4.5). В фотометрическом анализе определяемые вещества переводят в поглощающие свет комплексы, а уже затем измеряют аналитический сигнал (раздел 6.3). Аналогичные реакции позволяют проводить экстракционное разделение и концентрирование микропримесей (раздел 7.2). Наконец, с помощью реакций комплексообразования можно целенаправленно регулировать кислотно-основные или окислительно-восстановительные свойства определяемых веществ.

Строение и состав комплексных соединений впервые были объяснены в рамках координационной теории А. Вернера на рубеже XIX и XX веков. Напомним, что любой комплекс должен включать центральный атом (комплексообразователь) и лиганды (молекулы или анионы). Они связаны ковалентными связями, образованными по донорно-акцепторному механизму. Получающуюся при таком взаимодействии устойчивую заряженную частицу можно рассматривать как внутреннюю сферу комплексного соединения, с которой слабо связаны ионы внешней сферы. Последние имеют заряд, противоположный заряду внутренней сферы, и удерживаются около нее ионными связями. Из раствора кристаллизуются именно такие – нейтральные – комплексные соединения. Примеры – $K_4[Fe(CN)_6]$ или $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Свойства выделенных из раствора нейтральных комплексных соединений изучают специалисты в области неорганической и координационной химии.

Несколько по-другому подходят к комплексообразованию аналитики. Они изучают и применяют реакции между комплексообразо-

вателем и лигандами, идущие в растворе. В водном растворе «внутренняя сфера» является самостоятельной частицей, ионы внешней сферы связаны с ней очень слабо, практически не влияя на важные для анализа характеристики. Поэтому аналитики считают комплексными соединениями продукты взаимодействия центрального атома с лигандами, независимо от наличия заряда у образующегося соединения и возможности его препаративного выделения. Соответственно, *комплексом* (комплексной частицей) они называют ион или молекулу, в состав которых входят более простые частицы, способные к самостоятельному существованию в растворе (или в составе кристалла). Примерами могут быть анионный комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$, нейтральный комплекс FeCl_3 или катионный комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. А вот сульфат-анион комплексом не является, так как атомы кислорода и серы в соответствующих степенях окисления не способны к самостоятельному существованию в растворе.

Способность комплексообразователя образовывать определенное число химических связей с лигандами характеризуют его *координационным числом*. Чаще всего оно равно 4 или 6. В анализе применяют устойчивые комплексные соединения переходных металлов, свинца, олова, алюминия, редкоземельных элементов и т. п. Однако широко используются и такие комплексы, в которых центральным атомом является неметалл (например, As или P).

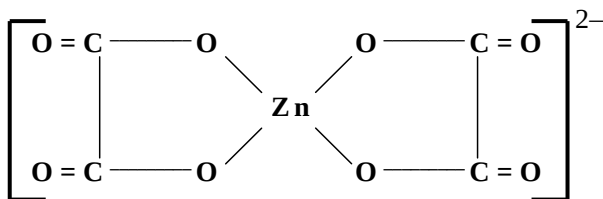
Число связей, которые единичный лиганд образует с комплексообразователем, называют *дентатностью*. Неорганические лиганды обычно монодентатны: аммиак, вода, фторид-, хлорид-, цианид-ион и др. Бидентатными лигандами являются некоторые двухзарядные анионы (например, сульфат SO_4^{2-}), бифункциональные органические соединения (диамины, многие аминокислоты и оксикислоты, оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и другие анионы двухосновных карбоновых кислот). Существуют и лиганды с более высокой дентатностью, соответствующие органические молекулы содержат 3–6 функциональных групп донорного характера, каждая из которых образует одну связь с центральным атомом. Эти функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и некоторые другие) имеют неподеленные электронные пары, обеспечивающие образование связи с комплексообразователем.

Наибольшую практическую значимость имеют такие комплексы, которые содержат один центральный атом, а вся его координационная сфера заполнена одинаковыми лигандами. Однако в анализе применяются и комплексы более сложной структуры. В частности:

- *полиядерные*, содержащие несколько комплексообразователей,
- *смешаннолигандные*, содержащие лиганды разного типа,
- *ненасыщенные*, т. е. такие, где часть мест в координационной сфере центрального атома занята молекулами растворителя.

Соотношение между координационным числом комплексообразователя и дентатностью лиганда определяет возможный состав комплекса. Так, катион Al^{3+} с координационным числом 6 может присоединить 6 монодентатных лигандов (пример – фторидный комплекс AlF_6^{3-}), или 3 бидентатных лиганда (оксалатный комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$), или 2 тридентатных лиганда. Учитываются и пространственные (стерические) факторы. Так, если молекула монодентатного лиганда очень велика по объему, и несколько таких молекул у одного и того же комплексообразователя не помещаются, то в координационной сфере центрального атома свободные места занимают молекулы растворителя или какого-либо другого лиганда.

Комплексы с полидентатными лигандами называют *хелатами*. Разные функциональные группы одного и того же лиганда захватывают центральный атом с разных сторон, как клешни краба (слово «хелат» в переводе с греческого обозначает клешню). Нередко молекула реагента превращается в лиганд, теряя атомы водорода, в этом случае раствор подкисляется. Примером может быть взаимодействие щавелевой кислоты с ионами цинка, в ходе которого образуется оксалатный комплекс:



Структура оксалатного комплекса цинка(II)

Традиционно используемые структурные формулы комплексных соединений имеют условный характер, на самом деле эти соединения имеют трехмерную, пространственную структуру, которую трудно передать схемой на плоскости.

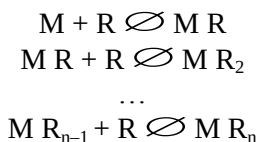
В структуре хелатов можно выделить циклические группы из нескольких атомов. В цикл входит и центральный атом. Образование

циклов увеличивает устойчивость комплексов (так называемый *хелатоэффект*). Особой прочностью отличаются комплексы с 5- или 6-членными циклами. В приведенной выше структуре комплекса цинка можно выделить два пятичленных цикла.

Наиболее широко в анализе используют реакции образования хелатных комплексов с участием *комплексонов* – полидентатных лигандов, обычно представляющих собой анионы полиаминополикарбоновых кислот (раздел 4.5).

Комплексные соединения классифицируют по равновесным и по кинетическим характеристикам. По величине константы равновесия выделяют *устойчивые* и *неустойчивые* комплексы (четкого количественного критерия здесь нет). По скорости образования и скорости разрушения выделяют *инертные* и *лабильные* комплексы. Условно граница между ними определяется временем достижения равновесия в реакции с участием 0,1 М растворов: если оно меньше 1 мин, то комплекс называют лабильным, если больше – инертным. Эти две классификации не связаны друг с другом. Наиболее желательный случай – когда комплексы являются и лабильными, и устойчивыми.

Константы равновесий комплексообразования. Координационное число центрального атома и дентатность лиганда часто не совпадают, тогда реакция образования комплексов происходит ступенчато. Обозначая катион металла символом М, а лиганд символом R (заряды опускаем), можно¹ записать равновесия комплексообразования следующим образом:



Образование комплекса в каждом из этих процессов характеризуется ступенчатой константой устойчивости (концентрационной):

¹ В действительности катион металла в водном растворе гидратирован, присутствует в виде аквакомплекса, и реакции комплексообразования с другими лигандами представляют собой реакции замещения молекул воды во внутренней координационной сфере.

$$K_1 = \frac{[\text{MR}]}{[\text{M}][\text{R}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{MR}_2]}{[\text{MR}][\text{R}]}; \quad K_n = \frac{[\text{MR}_n]}{[\text{MR}_{n-1}][\text{R}]}.$$

Иногда используют и константы обратных процессов, т. е. процессов диссоциации комплексов – *константы нестойкости* (пользоваться ими теперь не рекомендуется). Очевидно, что константа нестойкости комплекса – величина, обратная его константе устойчивости: $K_{\text{нест}} = 1/K_{\text{уст}}$. Чем прочнее образующийся комплекс, тем выше его константа устойчивости и меньше константа нестойкости.

Помимо констант отдельных ступеней комплексообразования, образование комплекса из металла и нескольких лигандов можно характеризовать суммарной, или общей, константой устойчивости β . Например, для комплекса MR_2 рассматривают процесс



константа равновесия которого равна:

$$\beta_2 = \frac{[\text{MR}_2]}{[\text{M}][\text{R}]^2}.$$

В общем случае для i -го комплекса

$$\beta_i = \frac{[\text{MR}_i]}{[\text{M}][\text{R}]^i}. \quad (3.43)$$

Очевидна связь между ступенчатыми и суммарными константами устойчивости:

$$\beta_1 = K_1; \quad \beta_2 = K_1 K_2; \quad \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n.$$

Логарифмы общих констант устойчивости равны сумме логарифмов соответствующих ступенчатых констант, что позволяет переходить от констант одного типа к другим. В справочниках обычно приводят величины $\lg \beta_i$ всех комплексов, образуемых данным металлом с данным лигандом в водном растворе.

Равновесия комплексообразования при протекании побочных реакций описывают *условными* константами устойчивости. Из формулы (3.12) следует:

$$\beta_i^{\text{усл}} = \frac{[\text{MR}_i]}{C_{\text{M}} C_{\text{R}}^i} = \beta_i \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{R}}^i. \quad (3.44)$$

М и R могут образовывать комплексы не только друг с другом, но одновременно с этим процессом и другими компонентами раствора. Они также могут образовывать малорастворимые соединения, вступать в протолитические и окислительно-восстановительные реакции. При протекании любой побочной реакции мольные доли α_M и α_R (или одна из них) оказываются меньше единицы, а условная константа устойчивости – меньше концентрационной. Говорят, что при протекании побочных реакций комплекс становится менее устойчивым, но это выражение не точно – прочность связей внутри комплекса не меняется, но побочные реакции снижают степень протекания основной реакции и мольную долю комплекса в суммарной концентрации всех форм М.

Очень важно предвидеть влияние рН. Многие лиганды участвуют в конкурирующих протолитических реакциях. Если лиганд представляет собой анион слабой кислоты, то он проявляет свойства слабого основания. Тогда в кислой среде будет идти конкурирующая реакция перехода R в HR. Величина β_i^{ysl} и степень образования комплекса будут снижаться тем сильнее, чем ниже величина рН. Вместе с тем для катионов М характерно образование гидроксокомплексов и малорастворимых гидроксидов. В наибольшей степени такие реакции происходят в щелочных средах. Величина β_i^{ysl} и степень образования комплекса в этом случае также снижаются тем сильнее, чем выше рН. Очевидно, зависимость β_i^{ysl} от рН имеет вид кривой с максимумом, но где он находится – в слабокислой, нейтральной или слабощелочной среде – определяется природой М и R. Зная константы равновесия всех побочных реакций, можно точно рассчитать, при каком рН процесс образования некоторого комплекса пойдет в максимальной степени. Качественно судить об этом можно с применением ионных диаграмм, показывающих состояние М и R при разных рН.

Обобщенной характеристикой процесса служит *функция закомплексованности*. Так называют отношение общей концентрации металла к равновесной концентрации свободных ионов M^{n+} :

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]}. \quad (3.45)$$

Величина Φ меняется в пределах от 1 (отсутствие комплексообразования) до очень высоких значений. При большом избытке лиганда и высоких значениях констант устойчивости значение Φ реально доходит до 10^{10} – 10^{20} , что указывает на практически полное связывание M в комплексные соединения.

Расчетную формулу для функции закомплексованности выведем из уравнения материального баланса по металлу:

$$C_M = [M] + [MR] + [MR_2] + \dots + [MR_n].$$

Равновесные концентрации разных комплексов выразим через $[M]$ и $[R]$ с учетом (3.43):

$$\begin{aligned} C_M &= [M] + \beta_1 [M][R] + \beta_2 [M][R]^2 + \dots + \beta_n [M][R]^n = \\ &= [M] (1 + \beta_1 [R] + \beta_2 [R]^2 + \dots + \beta_n [R]^n) = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [R]^i \right). \end{aligned}$$

Но, как следует из (3.45), $C_M = [M] \Phi$.

Сопоставив эти выражения, получаем искомую формулу:

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [R]^i. \quad (3.46)$$

Формула (3.46) показывает, что закомплексованность металла возрастает при увеличении концентрации свободного лиганда, причем возрастает нелинейно. Ту же формулу можно выразить в логарифмической форме:

$$\Phi = 1 + \sum_{i=1}^n 10^{\lg \beta_i - i pR}. \quad (3.47)$$

Формулу (3.45) можно использовать для расчета равновесной концентрации катиона металла и его мольной доли:

$$\alpha_M = \frac{1}{\Phi}; \quad (3.48)$$

$$[M] = \frac{C_M}{\Phi}. \quad (3.49)$$

Пример 3.10. Рассчитать равновесную концентрацию ионов Ag^+ в водном растворе, где концентрация $AgNO_3$ равна 0,01 моль/л, а аммиака – 1 моль/л.

Решение. Очевидно, в данном растворе возможно образование аммиачных комплексов серебра, поэтому концентрация ионов Ag^+ будет составлять лишь небольшую часть от общей концентрации серебра(I). Выпишем из справочника значения $\lg \beta_i$ для аммиачных комплексов серебра. Они равны $\lg \beta_1 = 3,32$; $\lg \beta_2 = 7,23$. Так как по условиям задачи аммиак введен в очень большом избытке, $[\text{NH}_3] \approx \text{C}(\text{NH}_3) = 1$ моль/л. Следовательно, входящая в формулу (3.47) величина pR равна $-\lg[\text{NH}_3] = 0$, что существенно упрощает расчет закомплексованности по формуле (3.47): $\Phi = 1 + 10^{3,32} + 10^{7,23}$. Очевидно, всеми слагаемыми, кроме последнего, можно пренебречь. $\Phi \approx 10^{7,23}$. Теперь можно найти равновесную концентрацию «свободных» (не связанных с аммиаком) катионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}}}{\Phi} \approx \frac{10^{-2}}{10^{7,23}} \approx 10^{-9,23} \approx 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Исключительно низкая концентрация ионов Ag^+ приведет к важным следствиям. В присутствии аммиака осадок Ag_2O не образуется даже в сильнощелочной среде. Не удастся обнаружить Ag^+ и с помощью многих других характерных реакций. В таких случаях говорят, что металл *замаскирован*.

Маскирование. При определении некоторого М химическими методами влияние мешающего компонента M^* стараются устранить без удаления M^* из исследуемого раствора, т. е. путем *маскирования*. Маскирующее вещество R должно реагировать с M^* , но не с М. Чаше всего для маскирования применяют реакции комплексообразования. Мешающие компоненты пробы переводят в достаточно прочные и хорошо растворимые комплексы. В результате равновесная концентрация ионной формы M^* снижается. Концентрацию R подбирают так, чтобы равновесная концентрация M^* снизилась до уровня, при котором M^* не мешает определению М. При выборе маскирующего реагента учитывают особенности методики анализа. Например, во многих случаях (в качественном анализе, в титриметрии, в фотометрии) надо, чтобы комплекс M^* с R был бесцветным. Некоторые методики анализа предполагают в дальнейшем *демаскирование*, т. е. разрушение комплекса с ранее замаскированным компонентом – в этом случае нельзя, чтобы комплекс был слишком устойчивым или инертным.

В качестве маскирующих реагентов-лигандов для катионов металлов часто используют аммиак, тиосульфат, фториды, полифосфа-

ты, а также комплексоны, оксикислоты (винная, лимонная и др.), соли этих кислот, полиамины и другие органические вещества. Обычно лиганд при маскировании вводят в избытке, чтобы получить наиболее насыщенный комплекс MR_n .

Если известно, какой должна оказаться равновесная концентрация металла $[M^*]$ (или его молярная доля, или функция закомплексованности) в результате маскирования, то минимально необходимую концентрацию маскирующего лиганда можно заранее рассчитать. Запишем уравнение ЗДМ для комплекса M^*R_n и преобразуем его. Для удобства записи далее не будем приводить индекс (*), уточняющий, что речь идет о мешающем, а не об определяемом металле.

$$\beta_n = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n}; \quad [R] = \sqrt[n]{\frac{[MR_n]}{\beta_n[M]}}.$$

При полном маскировании можно принять, что $[MR_n] \approx C_M$, и преобразовать последнее уравнение в одну из удобных для расчета форм:

$$[R] = \sqrt[n]{\frac{C_M}{\beta_n[M]}} = \sqrt[n]{\frac{\Phi}{\beta_n}} = \sqrt[n]{\frac{1}{\beta_n \alpha_M}}. \quad (3.50)$$

Те же формулы применяются для расчета концентрации реагента, предотвращающего образование осадков с участием определяемого металла.

Пример 3.11. Предложите способ, позволяющий предотвратить образование осадка гидроксида железа(III) в растворе с $pH = 6$. Общая концентрация железа(III) – 0,10 моль/л.

Решение. В растворе с $pH = 6$ концентрация $[OH^-]$ -ионов невелика ($10^{-8} M$), но вполне достаточна, чтобы в отсутствие маскирующих реагентов образовался осадок $Fe(OH)_3$. Исходя из величины PP осадка, определим, до какого уровня надо понизить концентрацию Fe^{3+} , чтобы осадок не выпадал:

$$PP_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38};$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{PP}{[OH^-]^3} = \frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{(10^{-8})^3} = 6,3 \cdot 10^{-14} M.$$

Таким образом, функция закомплексованности Φ должна составить

$$\Phi = \frac{0,10}{6,3 \cdot 10^{-14}} = 1,6 \cdot 10^{12}.$$

Для создания такой высокой закомплексованности необходимо перевести Fe^{3+} в достаточно прочные комплексы, например, фторидные. Допустим, что в растворе образуется только комплекс FeF_6^{3-} . Для него $\lg \beta_6 = 16,10$; $\beta_6 = 1,3 \cdot 10^{16}$. Концентрацию фторид-иона можно рассчитать по уравнению (3.50):

$$[\text{F}^-] = \sqrt[6]{\frac{\Phi}{\beta_6}} = \sqrt[6]{\frac{1,6 \cdot 10^{12}}{1,3 \cdot 10^{16}}} = 0,22 \text{ М}.$$

Очевидно, для маскирования в раствор необходимо ввести лиганд в количестве, отвечающем стехиометрии комплекса, плюс свободные фторид-ионы в рассчитанной концентрации. Общая концентрация фторидов (например, в виде фторида калия) в растворе должна составить

$$C_{\text{F}^-} > 6 \cdot 0,1 + 0,22 = 0,82 \text{ М}.$$

В растворе возможна конкурирующая реакция протолиза аниона F^- , однако при $\text{pH} = 6$ эта реакция протекает в незначительной степени, ее можно не учитывать.

Состав смеси комплексов при ступенчатом комплексообразовании. В таких случаях состояние M в растворе определить довольно сложно, поскольку одновременно присутствуют катион металла и комплексные частицы с разным соотношением $\text{M}:\text{R}$. Состав смеси характеризуют мольные доли отдельных форм и построенные на их основе распределительные диаграммы. Соответствующий математический аппарат был создан в 30-х гг. XX века скандинавскими химиками. Применение теории ступенчатого комплексообразования в аналитической химии – заслуга видного отечественного ученого А.К. Бабко и его школы (40–50-е гг.).

Мольная доля i -го комплекса в смеси разных форм M равна:

$$\alpha_{\text{MR}_i} = \frac{[\text{MR}_i]}{C_{\text{M}}}.$$

Концентрацию i -го комплекса выразим через $[\text{M}]$ с помощью формулы (3.43), а общую концентрацию металла – с помощью (3.49). После несложных алгебраических преобразований получаем искомую формулу:

$$\alpha_{MR_i} = \frac{\beta_i [R]^i}{\Phi}. \quad (3.51)$$

Распределительные диаграммы строят в координатах $\alpha_i = f[R]$ или $\alpha_i = f(pR)$ (где $pR = -\lg [R]$ – показатель концентрации лиганда) на основании формул (3.49) и (3.51). Каждому комплексу соответствует своя кривая на распределительной диаграмме.

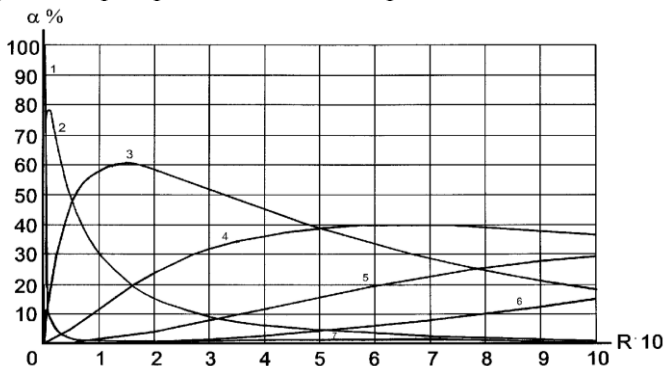


Рис. 3.7. Распределительная диаграмма для процесса образования роданидных комплексов железа(III)
1 – M ; 2 – MR_1 ; 3 – MR_2 ; 4 – MR_3 ; 5 – MR_4 ; 6 – MR_5 ; 7 – MR_6

Концентрация избыточного лиганда – это тот фактор, которым аналитик пользуется для смещения равновесий комплексообразования в нужном направлении. Чем больше эта концентрация, тем сильнее равновесие смещено в сторону образования насыщенного комплекса. Наоборот, при низкой концентрации в смеси продуктов реакции комплексообразования доминируют ненасыщенные комплексы, а то и несвязанные в комплекс ионы M .

Из формулы (3.51) следует, что состояние M в растворе не зависит от общей концентрации M . В первом приближении это действительно так, но при сильном снижении общей концентрации M (на несколько порядков) может сказаться влияние побочных процессов.

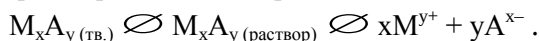
Часто для проведения анализа требуется не просто связать M в комплексные соединения, но и перевести M в определенный («единственный») комплекс. Добиваясь этого, создают условия, обеспечивающие для некоторого комплекса практически 100-процентный выход ($\alpha_i \approx 1$). Значение $[R]$, при котором наблюдается максимум соответствующей кривой, находят на распределительной диаграмме. Од-

нако можно ли будет в этих условиях пренебречь существованием остальных комплексов – зависит от соотношения ступенчатых констант устойчивости. В некоторых системах М–R это вообще невозможно, в других количественно может образовываться только наиболее насыщенный комплекс (при достаточно высокой концентрации избыточного лиганда). Образование ненасыщенного комплекса в качестве «единственного» возможно лишь в тех системах, где комплексы сильно различаются по устойчивости. Примеры соответствующих расчетов приведены в дополнительной литературе.

3.5. Процессы осаждения и их применение в анализе

Анализ многих объектов начинается с растворения пробы. В ходе пробоподготовки осадки получают и вновь растворяют, если хотят сконцентрировать микропримеси (соосаждение) или разделить какие-либо сложные смеси (удаление мешающих компонентов, разделение ионов в качественном анализе по систематическому методу и т. п.). Реакции осаждения используют для обнаружения индивидуальных веществ (качественные реакции). Те же процессы применяют и в химических методах количественного анализа: в гравиметрии (метод осаждения, раздел 4.2) и в титриметрии (осадительное титрование, раздел 4.6). Для эффективного использования всех этих методов надо знать закономерности процессов осаждения.

Равновесие в системе осадок-раствор. Произведение растворимости. Рассмотрим равновесие между малорастворимым твердым веществом M_xA_y с ионной кристаллической структурой и его насыщенным водным раствором. Обычно M_xA_y – соль или основание. Процесс растворения можно представить так:



В подавляющем большинстве случаев растворения неорганических веществ вторая стадия процесса протекает количественно, со стопроцентным выходом гидратированных ионов M^{y+} и A^{x-} . В этом случае равновесной концентрацией молекул M_xA_y можно пренебречь, считая, что растворенное вещество находится в насыщенном растворе только в ионной форме.

Константу равновесия осадок-раствор называют *произведением растворимости* и обозначают символом ПР. Уравнение закона действия масс для этого равновесия имеет вид:

$$\text{ПР}^T = a_M^x a_A^y = [M]^x [A]^y f_M^x f_A^y, \quad (3.52)$$

где ПР^T – термодинамическая константа. Заряды ионов здесь и в дальнейших выкладках не указываются. В уравнение ЗДМ не входит активность твердой фазы, равная единице.

В анализе обычно пользуются концентрационной константой ПР^C . Концентрационное произведение растворимости рассчитывают по справочным значениям ПР^T и коэффициентам активности ионов, входящих в состав вещества $M_x A_y$. Значения коэффициентов находят с учетом ионной силы насыщенного раствора.

$$\text{ПР}^C = [M]^x [A]^y = \frac{\text{ПР}^T}{f_M^x f_A^y}. \quad (3.53)$$

Так как коэффициенты активности обычно меньше единицы, $\text{ПР}^C \geq \text{ПР}^T$.

При невысокой ионной силе (малорастворимые осадки, отсутствие посторонних электролитов) можно считать коэффициенты активности f_M и f_A равными единице. В этом случае

$$\text{ПР}^C \approx \text{ПР}^T.$$

При протекании побочных реакций с участием ионов осадка (протолиз, комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции) равновесие сдвигается в сторону растворения осадка. В таких случаях это равновесие описывают с помощью условного произведения растворимости. Величину $\text{ПР}^{\text{усл}}$ находят, используя мольные доли соответствующих ионов в смеси продуктов побочной реакции:

$$\text{ПР}^{\text{усл}} = C_M^x C_A^y = \frac{\text{ПР}^C}{\alpha_M^x \alpha_A^y}. \quad (3.54)$$

Равенства (3.52)–(3.54) характеризуют состояние равновесия, т. е. насыщенный раствор вещества $M_x A_y$. В ненасыщенном растворе

$$[M]^x [A]^y < \text{ПР}^C. \quad (3.55)$$

В пересыщенном растворе

$$[M]^x [A]^y > \text{ПР}^C. \quad (3.56)$$

Условие (3.56) позволяет рассчитать концентрацию осадителя, необходимую для начала образования осадка в растворе с известной концентрацией осаждаемого иона (например, C_M). Для бинарного осадка MA эта концентрация должна быть равной:

$$[A]_{\text{нач}} > \text{ПР}^C / [M]_{\text{нач}} = \text{ПР}^C / C_M.$$

В анализе часто требуется удалить какие-либо ионы из раствора. Это может быть сделано путем осаждения. Но какая-то небольшая часть удаляемых ионов все же останется в растворе над отделяемым осадком, абсолютно нерастворимых веществ не бывает!

Растворимость осадков. В химическом анализе условия осаждения подбирают по величине растворимости.

Растворимостью S называют молярную концентрацию насыщенного раствора.

В отсутствие побочных реакций, учитывая стехиометрический состав осадка, можно считать, что $[M] = xS$ и $[A] = yS$. Подстановка этих соотношений в уравнение (3.53) дает

$$\text{ПР}^C = x^x y^y S^{x+y},$$

откуда следует важная расчетная формула:

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}^C}{x^x y^y}}. \quad (3.57)$$

В частности, для бинарного осадка МА:

$$S = \sqrt{\text{ПР}^C}. \quad (3.57a)$$

Формулу (3.57) применяют при расчете растворимости мало-растворимых веществ, если насыщенный раствор не содержит избыток какого-либо из ионов осадка или посторонние электролиты (например, при расчете растворимости осадка в чистой воде). Влиянием ионной силы в таких случаях пренебрегают и в формулу (3.57) подставляют значение ПР, взятое прямо из справочной литературы. Если же в насыщенном растворе создается значительная ионная сила, то в формулу (3.57) подставляют «исправленную» величину ПР^C , рассчитанную с учетом коэффициентов активности (3.52).

Формула (3.57) не учитывает влияния рН и влияния веществ, реагирующих с М или А, не учитывается также возможный избыток М или А в насыщенном растворе. Однако по величине произведения растворимости можно прогнозировать растворимость осадка и в этих случаях, понадобятся лишь иные формулы. И наоборот, определив опытным путем растворимость, можно рассчитать величину ПР

(именно так и были составлены таблицы ПР, приводимые теперь в справочной литературе).

Обычно полагают, что вещество с более низким значением ПР менее растворимо. Например, среди галогенидов серебра наименее растворим иодид ($\text{ПР} = 8,3 \cdot 10^{-17}$), выше растворимость бромид серебра ($\text{ПР} = 5,3 \cdot 10^{-13}$), еще выше – хлорида ($\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-10}$). Но сравнение растворимости разных осадков прямо по величинам ПР корректно только для осадков одинакового стехиометрического состава и только при растворении их в чистой воде. Для сопоставления растворимости разных веществ в других условиях необходимо рассчитывать величину растворимости, учитывая стехиометрию осадка, присутствие и концентрацию посторонних веществ, величину pH и другие факторы.

Пример 3.12. Сравнить растворимость в воде двух осадков – хлорида и хромата серебра.

Решение. По формуле (3.57), учитывая, что в первом случае $x = y = 1$, а во втором $x = 1$, $y = 2$, получаем:

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 3\sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{4}} = 3\sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

Несмотря на то, что ПР хромата серебра ниже, чем у хлорида серебра, растворимость хромата серебра оказывается выше. Это позволяет, например, использовать ионы хромата в качестве индикатора при осаждении хлорида серебром в методе аргентометрии (разд. 4.6).

Пример 3.13. Сравнить растворимость иодата лантана $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ в чистой воде и в 0,1 М растворе NaNO_3 .

Решение. Выпишем из справочника значение ПР^T иодата лантана. Оно равно $6,2 \cdot 10^{-12}$. Растворимость осадка в воде рассчитываем по уравнению (3.57):

$$S = \sqrt[1+3]{\frac{\text{ПР}_{\text{La}(\text{IO}_3)_3}}{1^1 \cdot 3^3}} = \sqrt[4]{\frac{6,2 \cdot 10^{-12}}{1^1 \cdot 3^3}} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

При расчете растворимости в присутствии постороннего сильного электролита следует учесть ионную силу раствора. В основном она создается именно теми ионами, которые входят в состав постороннего электролита – Na^+ и NO_3^- . По уравнению (3.3) находим

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,1.$$

Справочные данные для коэффициентов активности ионов осадка:
 $f_{\text{La}^{3+}} = 0,18$; $f_{\text{IO}_3^-} = 0,775$.

По уравнению (3.53) рассчитываем ПР^c :

$$\text{ПР}^c = \frac{\text{ПР}^r}{f_{\text{La}^{3+}} f_{\text{IO}_3^-}^3} = \frac{6,2 \cdot 10^{-12}}{0,18 \cdot 0,775^3} = 7,4 \cdot 10^{-11}.$$

Теперь можно рассчитать растворимость в присутствии постороннего электролита. Для этого в уравнение (3.57) подставляем найденное значение ПР^c : $S = \sqrt[4]{\frac{7,4 \cdot 10^{-11}}{1^1 \cdot 3^3}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$

Как видно из последнего примера, растворимость в присутствии инертного электролита возросла примерно в 2 раза. Рост растворимости в присутствии посторонних электролитов называют *солевым эффектом*. Он более выражен в случае осадков сложной стехиометрии, например, фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, содержащих многозарядные ионы. Механизм солевого эффекта связан с электростатическим взаимодействием ионов, содержащихся в растворе, с ионами из поверхностного слоя осадка. Это облегчает переход ионов осадка в раствор.

Влияние избытка осадителя. Если в насыщенный раствор малорастворимого вещества M_xA_y добавить хорошо растворимый сильный электролит, содержащий М или А, то равновесие растворения осадка сместится влево (в соответствии с принципом Ле-Шателье), растворимость понизится. При добавлении в раствор M_xA_y соли NaA можно считать, что общая концентрация ионов А в полученном растворе известна и равна $[\text{A}] = C_{\text{NaA}}$. Ионами А, переходящими в раствор из осадка, пренебрегаем, так как растворимость осадка мала. Ионы М поступают в раствор только из осадка, поэтому $[\text{M}] = xS$. Преобразуя уравнение (3.53), получим:

$$\begin{aligned} \text{ПР}^c &= x^x S^x [\text{A}]^y, \\ S &= \sqrt[x]{\frac{\text{ПР}}{x^x [\text{A}]^y}} = \frac{1}{x} \sqrt[x]{\frac{\text{ПР}}{[\text{A}]^y}} = \frac{1}{x} \left(\frac{\text{ПР}}{[\text{A}]^y} \right)^{\frac{1}{x}}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Аналогичным образом можно получить другую формулу¹ – для расчета растворимости в присутствии электролита, содержащего одноименный с осадком катион. Как правило, в растворе, содержащем сильный электролит, ионная сила оказывается значительной, и для повышения точности расчета в уравнение (3.58) можно подставить величину PP^C , «исправленную» с учетом коэффициентов активности.

Пример 3.14. Сравнить растворимость иодата лантана $La(IO_3)_3$ в чистой воде и в 0,1М растворе $NaIO_3$.

Решение. Растворимость этого осадка в воде уже была вычислена в предыдущем примере, она составляет $6,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Рассчитывая растворимость того же осадка в растворе $NaIO_3$, учитываем, что это сильный электролит, содержащий одноименный с осадком анион. Ионная сила этого раствора, как и в примере 3.13, составляет 0,1. Используя формулу (3.58) и подставляя в нее ранее найденную величину PP^C , получаем:

$$S = [La^{3+}] = \frac{PP^C}{[IO_3^-]^3} = \frac{7,4 \cdot 10^{-11}}{0,1^3} = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ М.}$$

В присутствии избытка одноименных ионов растворимость уменьшилась почти на 4 порядка по сравнению с растворимостью в воде.

Как видно из примеров 3.13. и 3.14, влияние избытка одного из ионов осадка на растворимость гораздо значительнее, чем влияние электростатического взаимодействия ионов. Поэтому расчет растворимости в присутствии избытка одного из ионов осадка (например, в присутствии избытка осадителя) обычно проводят без учета ионной силы раствора.

В примере 3.14 проявилась общая закономерность, которую можно сформулировать так: *избыток одного из ионов, входящих в состав осадка, уменьшает растворимость этого осадка*. Это учитывают в практике анализа – осадки всегда получают, вводя избыток осадителя. Обычно создают такую концентрацию осадителя, которая снизила бы концентрацию оставшихся в растворе осаждаемых ионов (или растворимость осадка) вплоть до 10^{-6} моль/л. Такой выбор критерия «количественного осаждения» объясняется двумя обстоятельствами:

¹ Запоминать подобные громоздкие формулы незначит. Достаточно понять, как они выводятся. В случае необходимости любую такую формулу легко вывести самостоятельно.

- пределы обнаружения большинства качественных реакций выше 10^{-6} моль/л. Следовательно, ионы, присутствующие в меньшей концентрации, не будут обнаружены сами и не мешают обнаружению других ионов (см. раздел 4.1);

- систематическая погрешность гравиметрического анализа, вызванная присутствием ионов определяемого вещества в растворе над осадком (и обусловленными этим потерями осадка), окажется незначимой по сравнению с погрешностями, вызванными другими факторами (см. 4.2).

Чтобы снизить растворимость бинарного осадка МА до 10^{-6} моль/л, надо создать более высокую концентрацию осадителя, чем концентрация $[A]_{\text{нач}}$, которая требовалась для начала образования осадка. Для количественного осаждения М потребуется концентрация осадителя, равная

$$[A]_{\text{полн}} > \text{ПР}^C / [M] = \text{ПР}^C / 10^{-6}.$$

Область концентраций осадителя $[A]_{\text{нач}} < [A] < [A]_{\text{полн}}$ называют зоной осаждения данного иона. При осаждении ионов металлов в виде малорастворимых гидроксидов осадителем являются ионы ОН^- . В этом случае границы зоны осаждения можно выразить в единицах рН.

В некоторых случаях удастся последовательно выделить из раствора разные ионы, постепенно увеличивая концентрацию одного и того же осадителя. Такой прием называют *дробным осаждением*. Его используют для разделения компонентов анализируемой пробы. Возможность дробного осаждения можно оценить, рассчитывая границы зоны осаждения для каждого из разделяемых ионов. Два иона М(1) и М(2) могут быть разделены¹ методом дробного осаждения, если их зоны осаждения не перекрываются, т. е. $[A]_{\text{полн М1}} < [A]_{\text{нач М2}}$.

Пример 3.15. Оценить возможность разделения катионов магния и железа(III) действием щелочи на раствор, в котором концентрация каждого из этих катионов равна 0,1 моль/л.

Решение. Выпишем из справочника числовые значения ПР соответствующих осадков и рассчитаем границы зон осаждения:

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}; \quad \text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,0 \cdot 10^{-10}.$$

¹ В действительности разделение может быть осложнено соосаждением иона, образующего более растворимый осадок с осадителем, на осадке, который выпадает первым. Процессы соосаждения рассматриваются в разд. 4.2.

$$[\text{OH}^-] \text{ начала осаждения } \text{Fe}(\text{OH})_3 = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{0,1}} = 8,6 \cdot 10^{-13} \text{ M},$$

pH начала осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 14,00 + \lg(8,6 \cdot 10^{-13}) = 1,93$.

$$[\text{OH}^-] \text{ полного осаждения } \text{Fe}(\text{OH})_3 = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}, \text{ pH полно-}$$

го осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 3,60$.

$$[\text{OH}^-] \text{ начала осаждения } \text{Mg}(\text{OH})_2 = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ M},$$

pH начала осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 9,89$.

$$[\text{OH}^-] \text{ полного осаждения } \text{Mg}(\text{OH})_2 = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \text{ pH полно-}$$

го осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 12,39$.

Из полученных данных следует, что при добавлении щелочи к исходному кислому раствору первым в осадок переходит Fe^{3+} , причем его полное осаждение будет достигнуто раньше (при более низкой концентрации осадителя и более низком pH), чем начнется осаждение гидроксида магния. Разделение этих металлов возможно при pH 4–9, в этом случае железо(III) практически полностью переходит в осадок, а ионы магния остаются в растворе. Если отфильтровать осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и добавить в раствор щелочь до pH > 12,4, можно будет полностью осадить катионы Mg^{2+} . Таким способом можно отделить друг от друга и количественно выделить из раствора оба компонента анализируемой смеси.

Как видно из рассмотренного примера, катион Fe^{3+} , как и другие катионы, дающие малорастворимые гидроксиды, можно обнаружить только в кислых растворах. Осаждение гидроксида железа(III) начинается уже при pH ≈ 2 , а при pH > 4 железо(III) количественно переходит в осадок. Удерживать железо(III), алюминий(III), олово(II), хром(III), цирконий(IV), титан(IV) и некоторые другие катионы металлов в нейтральном или щелочном водном растворе можно только в виде прочных комплексных соединений (некоторые металлы – в виде растворимых гидросокомплексов).

Факторы, влияющие на растворимость осадков. Растворимость веществ зависит от их природы, природы растворителя и температуры раствора. Как и другие типы констант равновесия, произведение растворимости связано со стандартным изменением энергии Гиббса в процессе растворения, в соответствии с уравнением (3.9). Для большинства соединений энтальпии растворения в воде положи-

тельны, их растворение – процесс эндотермический, $\Delta H_{\text{раств}} > 0$. Чем больше величина положительной энтальпии растворения, тем ниже ПР и растворимость. Повышение температуры в соответствии с уравнением (3.10) приводит к увеличению ПР и растворимости соответствующих осадков. При повышении температуры растет и энтропийная составляющая ПР, вследствие чего растворимость увеличивается еще более.

Если для продуктов растворения характерны высокие энтальпии сольватации (сольватация – экзотермический процесс), величина $\Delta H_{\text{раств}}$ может оказаться близкой к нулю или даже отрицательной. В этом случае при повышении температуры растворимость осадка будет снижаться.

Растворимость более крупных кристаллов, имеющих меньшую удельную поверхность, ниже, чем растворимость мелких кристаллов того же вещества. При выдерживании многих осадков в насыщенном растворе они постепенно и самопроизвольно переходят в более устойчивую крупнокристаллическую форму (*рекристаллизация* или *старение* осадка). Растворимость осадка снижается. Этот эффект используется в гравиметрическом анализе (раздел 4.2). Эффект старения может объясняться не только увеличением размера частиц, но и другими причинами.

Растворимость осадков сильно зависит от концентрации веществ, участвующих в побочных реакциях (например, лигандов R). Для многих осадков растворимость определяется прежде всего величиной pH насыщенного раствора. Если в состав осадка входит анион (А) слабой кислоты, то подкисление раствора будет способствовать связыванию А в НА. Эта побочная реакция приведет к повышению растворимости. Так, карбонаты, сульфиды и многие другие соли слабых кислот полностью растворяются в сильноокислых растворах.

Если же в состав осадка входит катион М, способный к комплексообразованию с каким-либо лигандом R, то повышение концентрации [R] будет способствовать переходу М в комплексные соединения вида MR_i . Этот эффект также будет способствовать повышению растворимости. Примером может быть осадок хлорида серебра, который полностью растворяется в избытке аммиака (за счет образования аммиачных комплексов серебра). В некоторых случаях таким «растворяющим» лигандом может быть и собственный анион осадка: небольшой избыток аниона за счет смещения равновесия приводит к понижению растворимости, а при более высокой концентрации этого

же аниона растворимость повышается вследствие образования растворимого комплекса.

Растворимость осадка в присутствии реагентов, взаимодействующих с катионом или анионом, находят по уравнению (3.57), подставляя в него $PR^{усл}$.

Пример 3.16. Рассчитать растворимость сульфида цинка при pH 4 с учетом протолиза сульфид-ионов. Сопоставить найденную величину с растворимостью той же соли в чистой воде.

Решение. Мольная доля S^{2-} определяется по уравнению (3.39). При pH 4 она составит:

$$\alpha_{S^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1} [H_3O^+] + [H_3O^+]^2} =$$

$$= \frac{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} + 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} + (1,0 \cdot 10^{-4})^2} = 2,5 \cdot 10^{-12}.$$

Мольная доля катионов цинка равна единице (в кислой среде ионы цинка не подвергаются протолизу с образованием гидроксокомплексов, это происходит лишь в щелочной среде). Вычисляя $PR^{усл}$, можно не учитывать ионную силу раствора, так как химические реакции влияют на растворимость намного сильнее. Условное PR при pH = 4 равно:

$$PR^{усл} = C_{Zn} C_S = \frac{PR^C}{\alpha_{Zn^{2+}} \alpha_{S^{2-}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-12}} = 1,0 \cdot 10^{-10}.$$

Растворимость сульфида цинка $S = C_{Zn^{2+}} = \sqrt{PR^{усл}}$ составит $1,0 \cdot 10^{-5}$ М. Протекание побочных реакций с участием аниона приводит к повышению PR и растворимости по сравнению с гипотетической ситуацией, когда эти реакции в насыщенном растворе не протекают. Расчет растворимости без учета протолиза, просто как $S = \sqrt{PR^T}$, привел бы к неверному результату $S = 1,6 \cdot 10^{-11}$ М.

Пример 3.17. Рассчитать растворимость сульфида цинка при pH 9 с учетом образования аммиачных комплексов, если концентрация молекул аммиака в растворе – 0,1 моль/л.

Решение. Как и в предыдущем случае, используем условное произведение растворимости. Мольную долю сульфид-анионов при pH 9 считаем приблизительно равной единице (на самом деле $\alpha_{S^{2-}} < 1$ и при pH 9, но в данном случае этим эффектом пренебрегаем, в соответствии с

условием задачи). Мольная доля Zn^{2+} в условиях комплексообразования может быть найдена из (3.48):

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{\Phi}.$$

Закомплексованность ионов цинка находим по формуле (3.47). При $[NH_3] = 0,1$ М величина $pR = pNH_3 = 1$. Находим в справочной литературе константы устойчивости аммиачных комплексов цинка и подставляем их в (3.47):

$$\begin{aligned}\Phi &= 1 + 10^{2,18-1} + 10^{4,43-2} + 10^{6,93-3} + 10^{9,08-4} + 10^{9,46-5} + 10^{12,75-6} = \\ &= 1 + 10^{1,18} + 10^{2,43} + 10^{3,93} + 10^{5,08} + 10^{4,46} + 10^{6,75} \approx 10^{6,8} \\ \alpha_{Zn^{2+}} &\approx 1/\Phi \approx 10^{-6,8} \approx 1,6 \cdot 10^{-7};\end{aligned}$$

$$PR^{усл} = \frac{PR^C}{\alpha_{Zn^{2+}} \alpha_{S^{2-}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{1,6 \cdot 10^{-7}} = 1,6 \cdot 10^{-15}.$$

Растворимость сульфида цинка в присутствии аммиака равна:

$$S = C_{S^{2-}} = \sqrt{PR^{усл}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}.$$

Очевидно, малорастворимый осадок сульфида цинка можно получить и в аммиачной среде (при pH 9), и в слабокислой среде (при pH 4). При этом растворимость, рассчитанная с учетом побочных реакций при pH 4 и 9, на несколько порядков превышает растворимость в воде.

Очень важно правильно выбрать процессы, которые наиболее сильно влияют на состояние вещества в растворе и могут протекать в заданных условиях. Обычно при расчете $PR^{усл}$ учитывают те побочные процессы, в которых образуются более устойчивые соединения. Нередко приходится учитывать сразу несколько процессов. Так, в приведенных примерах рассматривался только один побочный процесс (в примере 3.16 – протолиз сульфид-аниона, в примере 3.17 – связывание катиона цинка в аммиачные комплексы). Но на самом деле эти процессы идут одновременно! Кроме того, растворимость осадка в аммиачной среде могла увеличиться и из-за образования гидроксокомплексов цинка. При одновременном протекании нескольких побочных реакций расчет $PR^{усл}$ усложняется, но сама схема решения не меняется.

Отметим, что условные произведения растворимости используют не только при расчете растворимости, но и при определении концентрации осадителя, при оценке возможности разделения ионов, при расчете pH полного осаждения и во многих других случаях, связанных с выбором условий анализа.

Пример 3.18. Рассчитать значение pH, необходимое для полного осаждения карбоната бария 0,5 М раствором карбоната аммония.

Решение. Количественное осаждение будет достигнуто при $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-6} \text{ М}$, т. е. (из уравнения ЗДМ) при $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{4,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. При этом мольная доля карбонат-иона, участвующего в протолитических равновесиях в качестве слабого основания, должна составить:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{0,5} = 8,0 \cdot 10^{-4}.$$

Необходимую для этого концентрацию ионов гидроксония найдем по уравнению (3.39):

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 8,0 \cdot 10^{-4}.$$

Подставив значения констант и решая уравнение относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$, получим:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} + 4,5 \cdot 10^{-7} [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 8,0 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ М}; \quad \text{pH} = 7,27.$$

Полное осаждение BaCO_3 будет достигнуто при $\text{pH} \geq 7,3$.

3.6. Окислительно-восстановительные процессы в анализе

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) в растворах широко используют в анализе. На проведении ОВР основаны:

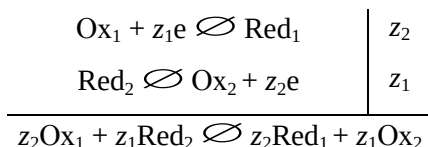
- разложение анализируемых материалов (растворение сплавов в азотной кислоте и т. п.);
- предварительное окисление или восстановление определяемого вещества;
- маскирование мешающих компонентов путем их перевода в другую степень окисления;
- некоторые реакции обнаружения в качественном анализе;

- редоксметрические методы (перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия и др.);
- многие электрохимические методы анализа (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия, разделение смесей путем электролиза при контролируемом потенциале).

Полуреакции и их потенциалы. Уравнение Нернста. Напомним, что окислительно-восстановительные реакции – это реакции переноса электронов. Любая ОВР может быть представлена суммой двух *полуреакций*. Общий вид любой полуреакции¹:



Первая полуреакция описывает присоединение электронов (восстановление) при переходе окислителя Ox_1 в его восстановленную форму Red_1 , вторая – отдачу электронов (окисление) при переходе восстановителя Red_2 в его окисленную форму Ox_2 . Суммируют полуреакции, уравнивая число отданных и принятых электронов.



Переходящие друг в друга окисленная и восстановленная частицы рассматриваются как две формы одного и того же вещества, составляющие редокс-пару. Для ОВР обязательно нужны две редокс-пары, различающиеся по своим характеристикам.

Окислительно-восстановительная реакция может протекать в растворе – при непосредственном столкновении частиц Ox_1 и Red_2 или в ходе сложного многостадийного процесса. Кроме того, полуреакции можно пространственно разделить, провести восстановление Ox_1 на одном электроде (катоде), а окисление Red_2 – на другом электроде (аноде). Такая возможность является специфической особенностью ОВР и отличает их, например, от кислотно-основных реакций, где пространственно разделить отдачу и присоединение протонов нельзя.

¹ Равновесие между двумя формами редокс-пары обычно записывают как процесс восстановления; в записи состава редокс-пары на первое место ставят окисленную форму.

Независимо от того, каким способом проводится окислительно-восстановительный процесс – прямо в растворе или на электродах, равновесие между обеими формами редокс-пары и соответствующую полуреакцию характеризует *окислительно-восстановительный потенциал (редокс-потенциал)*. Чем больше этот потенциал (E), тем больше сила окислителя из данной пары, его способность окислять другие вещества. И наоборот, чем меньше редокс-потенциал полуреакции, тем больше сила восстановителя¹.

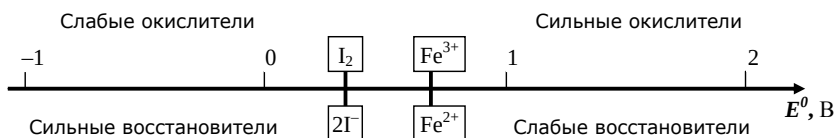


Рис. 3.8. Сила окислителей и восстановителей в водном растворе в зависимости от стандартного потенциала редокс-пар

Примером могут быть редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,771 \text{ В}$) и $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($E^0 = 0,545 \text{ В}$). Как известно из курса общей химии, окислитель из пары с более высоким потенциалом может окислить восстановитель из любой пары с меньшим потенциалом. В частности, ионы Fe^{3+} могут окислить иодид-ионы до молекулярного иода, но иод не может окислить ионы Fe^{2+} .

Таким образом, потенциал полуреакции – очень важная характеристика, и в справочной литературе можно найти значения таких потенциалов для разных редокс-пар. Естественно, все значения E приводятся там для одних и тех же *стандартных* условий, в этом случае они обозначаются символом E^0 . Значения E^0 можно вычислить по изменению энтальпии и энтропии данной системы, но обычно для измерений используют электрохимический метод. А именно, потенциал полуреакции считают равным равновесному потенциалу индикаторного платинового электрода, опущенного в раствор, содержащий одновременно и окисленную, и восстановленную форму.

Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода невозможно, но можно измерить разность потенциалов двух электро-

¹ Сходство рисунков 3.4 и 3.8 не случайно. Здесь проявляется глубокая аналогия двух процессов – протолиза (перенос протонов) и окисления-восстановления (перенос электронов).

дов, т. е. электродвижущую силу (э.д.с.) гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения, обладающего постоянным потенциалом. В качестве электрода сравнения при таких измерениях используют стандартный водородный электрод (СВЭ) из платины, покрытой слоем платиновой черни; электрод погружен в раствор соляной кислоты с $a_{\text{H}^+}=1$ и омывается потоком газообразного водорода при давлении 1 атм. Потенциал этого электрода, т. е. потенциал полуреакции $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{газ})$, условно принят за 0. На практике в качестве электрода сравнения обычно используют не СВЭ, а другие, более простые по конструкции и более удобные в работе электроды (хлоридсеребряный или насыщенный каломельный), потенциалы которых относительно СВЭ точно известны.

Таким образом, потенциал индикаторного электрода равен э.д.с. гальванического элемента, включающего этот электрод и стандартный водородный электрод. Если при замыкании гальванического элемента на индикаторном электроде самопроизвольно происходит восстановление окисленной формы (на водородном электроде при этом идет процесс окисления), то потенциалу исследуемой полуреакции приписывают знак «+» и наоборот.

Потенциал полуреакции связан с изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G = -zFE, \quad (3.59)$$

где z – число электронов; $F = 96486$ Кл/моль – постоянная Фарадея. Зависимость (3.59) позволила немецкому физико-химику Вальтеру Нернсту вывести уравнение, связывающее потенциал полуреакции с активностями (а следовательно, и с концентрациями) окисленной и восстановленной форм данной окислительно-восстановительной пары. Уравнение Нернста записывают в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (3.60)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T – температура (в кельвинах), E^0 – стандартный потенциал полуреакции, который измеряется в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$ (25°C), $p = 1 \text{ атм}$, $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$) и выражается в вольтах. Преобразуя натуральные логарифмы в десятичные и подставляя значения R , F и $T = 298 \text{ K}$, получаем уравнение Нернста в следующей форме:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} . \quad (3.61)$$

Так, для полуреакции

$$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad E = 0,771 + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} .$$

В уравнение Нернста, как и в выражения констант равновесия, не включают равные единицы активности веществ в стандартном состоянии, в том числе твердых веществ и молекул растворителя. Если в записи полуреакции перед символом какой-либо частицы стоит отличный от единицы стехиометрический коэффициент, то активность частицы в уравнение Нернста входит в степени, равной стехиометрическому коэффициенту. В условиях, когда влиянием ионной силы можно пренебречь и считать все коэффициенты активности равными единице, вместо активностей в уравнение Нернста подставляют равновесные концентрации соответствующих частиц.

Например, для полуреакции

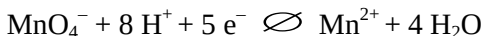
$$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} \quad E = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg [\text{O}_2] [\text{H}^+]^4 .$$

В данном случае символом $[\text{O}_2]$ характеризуют концентрацию растворенного в воде кислорода, и ее связь с потенциалом электрода позволяет потенциометрическим методом контролировать содержание кислорода в воде водоемов.

Отметим, что уравнение Нернста, как и другие закономерности химической термодинамики, не учитывает кинетику окислительно-восстановительных превращений. Измеренные в эксперименте электродные потенциалы могут не совпадать с рассчитанными по уравнению Нернста значениями E , если в соответствующих полуреакциях равновесие устанавливается медленно. К невыполнению уравнения Нернста приводят также термодинамическая необратимость соответствующих полуреакций и возникновение смешанных потенциалов. Термодинамически обратимы обычно системы, в которых происходит только перенос электронов, без перестройки химических связей в молекулах или ионах. Например, редокс-пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ обратима, в отличие от необратимой редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$.

Смешанные потенциалы возникают в системах, в которых превращение форм сопровождается переносом более чем одного электрона. Механизм такого процесса часто сложный, состоящий из ряда одно-

электронных стадий. В результате этого в растворе одновременно присутствует несколько редокс-пар, и экспериментально измеряется обусловленный ими смешанный потенциал, не совпадающий с теоретически предсказанным по уравнению Нернста. Например, полуреакция



идет по многоступенчатому механизму. Процесс сопровождается возникновением редокс-пар $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ и др. В результате измеряемый потенциал оказывается смешанным, он значительно ниже теоретического.

Константа равновесия ОВР. В отличие от других типов реакций в растворах, константы равновесия окислительно-восстановительных реакций не приводятся в справочниках, их рассчитывают по величинам стандартных потенциалов соответствующих полуреакций.

Запишем выражение концентрационной константы равновесия для некоторой реакции:

$$z_2 \text{Ox}_1 + z_1 \text{Red}_2 \rightleftharpoons z_2 \text{Red}_1 + z_1 \text{Ox}_2 : \\ K = \frac{[\text{Red}_1]^{z_2} [\text{Ox}_2]^{z_1}}{[\text{Ox}_1]^{z_2} [\text{Red}_2]^{z_1}}. \quad (3.62)$$

Пренебрегая влиянием ионной силы, выпишем уравнения Нернста для полуреакций:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}; \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}.$$

В условиях равновесия потенциалы обеих полуреакций равны:

$$E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}.$$

Приведем это уравнение к общему знаменателю (умножим на $z_1 z_2$) и сгруппируем слагаемые:

$$\frac{(E_1^0 - E_2^0) z_1 z_2}{0,059} = z_1 \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} - z_2 \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \lg \frac{[\text{Red}_1]^{z_2} [\text{Ox}_2]^{z_1}}{[\text{Ox}_1]^{z_2} [\text{Red}_2]^{z_1}}.$$

Легко заметить, что в полученном выражении под знаком логарифма находится константа равновесия ОВР, выраженная в (3.62) через равновесные концентрации реагентов. Следовательно, полуоче-

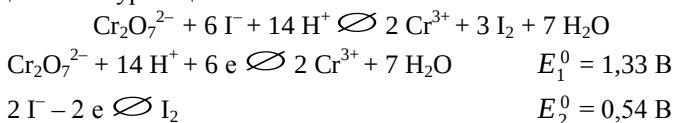
на искомая формула, связывающая константу равновесия со стандартными потенциалами полуреакций:

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)z}{0,059}. \quad (3.63)$$

В полученном равенстве величина z – общее число электронов, передаваемых в ОВР по вышеприведенному уравнению (произведение z_1 и z_2 , или их наименьшее общее кратное). Например, при $z_1 = 3$ и $z_2 = 1$ $z = 3$; при $z_1 = 2$ и $z_2 = 6$ $z = 6$. Знак логарифма константы равновесия определяется знаком разности $(E_1^0 - E_2^0)$. Первой полуреакцией считают ту, которая представлена в левой части уравнения ОВР своей окисленной формой. Из (3.63) следует, что при $E_1^0 > E_2^0$ $\lg K > 0$, $K > 1$, т. е. равновесие смещено вправо, реакция идет в заданном направлении. Напротив, при $E_1^0 < E_2^0$ $\lg K < 0$, $K < 1$, ОВР в заданном направлении не идет. Это правило важно для оценки возможности применения ОВР в анализе.

Пример 3.19. В ходе пробоподготовки надо окислить иодид-ионы до молекулярного иода. Можно ли использовать в качестве окислителя дихромат калия в кислой среде?

Решение. Запишем уравнение ОВР, полуреакции и стандартные потенциалы полуреакций:



В левой части уравнения ОВР окислителем является дихромат, следовательно, стандартный потенциал полуреакции с участием дихромата обозначен символом E_1^0 правильно. Теперь подставляем стандартные потенциалы полуреакций в формулу (3.63).

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)z}{0,059} = \frac{(1,33 - 0,54) \cdot 6}{0,059} = 80,3 \quad K = 10^{80,3}$$

Громадное значение константы равновесия говорит о том, что равновесие ОВР смещено в сторону образования продуктов, реакция проходит количественно. Следовательно, иодиды окислять дихроматом в кислой среде можно.

Оценивая возможность проведения ОВР с помощью формулы (3.63), следует помнить о двух важных ограничениях:

- формула (3.63) применима для оценки состояния равновесия только в стандартных условиях, в частности, в отсутствие посторонних веществ, вступающих в побочные реакции с окислителем и восстановителем, а также с продуктами ОВР. Если же условия отличаются от стандартных и ОВР осложнена побочными процессами (протолиз, комплексообразование и т. п.), то в уравнение (3.63) вместо стандартных потенциалов E_1^0 и E_2^0 следует подставлять формальные потенциалы и рассчитывать условную константу равновесия ОВР. Этот вопрос рассмотрен в следующем подразделе;

- многие ОВР не удается применить в анализе даже тогда, когда $\lg K^{\text{усл}} \gg 1$. Это обычно связано с замедленностью достижения равновесия или с одновременным протеканием нескольких реакций, т. е. образованием смеси продуктов.

Факторы, влияющие на силу окислителей и восстановителей. В условиях, отличных от стандартных, окислительно-восстановительные свойства веществ характеризуют с помощью *формальных потенциалов* (E^0). Так называют электродный потенциал платинового электрода, опущенного в раствор, где концентрации окисленной и восстановленной форм исследуемого вещества равны 1 моль/л, а концентрации всех других компонентов точно известны. Те же потенциалы иногда называют «кажущимися», реальными или реальными стандартными потенциалами. Последний термин наиболее точен по сути – формальный потенциал аналогичен стандартному, но измеряется не в стандартных, а в реальных условиях, в частности, в присутствии посторонних веществ. Как и стандартные потенциалы, формальные потенциалы измеряют относительно водородного электрода и выражают в вольтах. В отсутствие побочных процессов при нулевой ионной силе и 298 К формальный потенциал совпадает со стандартным потенциалом той же полуреакции: $E^{0'} = E^0$. Однако при добавлении в исследуемый раствор посторонних веществ, реагирующих с одним из участников данной полуреакции, а также при изменении pH или ионной силы измеренное значение $E^{0'}$ начинает отличаться от E^0 (рис. 3.9).

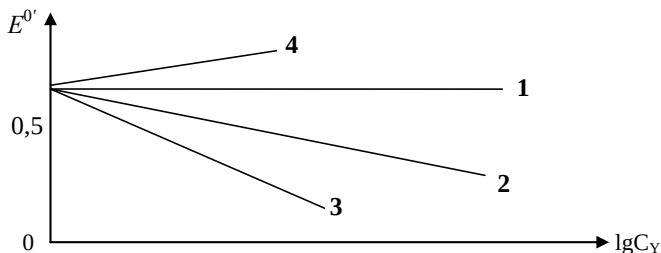


Рис. 3.9. Влияние некоторых посторонних веществ (Y) на формальный потенциал редокс-пары Fe(III) / Fe(II) в кислой среде:
1 – NaClO₄; 2 – Na₃PO₄; 3 – NaF; 4 – о-фенантролин

Величину $E^{0'}$ для любых заданных условий можно заранее вычислить, если известна константа равновесия побочной реакции или состояние вещества в растворе (молярная доля реакционноспособной формы). Такие вычисления фактически сводятся к внесению поправок к стандартным потенциалам. Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. *Поправка на ионную силу раствора* (например, из-за присутствия в растворе постороннего электролита с известной высокой концентрацией). Ее можно найти, если записать уравнение Нернста и выделить влияние коэффициентов активности в виде отдельного слагаемого. А именно:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \end{aligned}$$

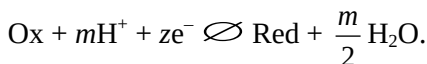
Если концентрации окисленной и восстановленной форм равны, третье слагаемое будет равно нулю. Измеренный в таких условиях потенциал полуреакции – это формальный потенциал. Следовательно,

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \quad (3.64)$$

Величина $E^{0'}$ зависит от соотношения коэффициентов активности окисленной и восстановленной форм. Различие между величинами $E^{0'}$ и E^0 обычно невелико, особенно при низкой ионной силе. Так, инертный электролит NaClO₄ почти не влияет на формальный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (кривая 1 на рис. 3.9 практически

горизонтальна). Стандартный потенциал этой полуреакции равен 0,771 В, а формальный потенциал при $I = 0,1$ равен 0,75 В. На практике влиянием ионной силы пренебрегают, считая, что $E^{0'} \approx E^0$.

2. *Поправка на величину pH раствора.* Изменение pH влияет лишь на те полуреакции, в которых участвуют ионы водорода или гидроксила. В практике анализа часто используют редокс-системы, в которых окисленной формой является кислородсодержащая частица, и ее восстановление происходит с участием ионов водорода (например, перманганат-, дихромат-, бромат-ион). Такие полуреакции можно записать в обобщенной форме:



Запишем уравнение Нернста для полуреакций данного типа и преобразуем его:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} = E^0 + \frac{0,059m}{z} \lg [\text{H}^+] + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

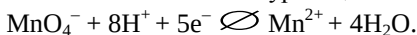
Если $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$, третье слагаемое обращается в 0. Но потенциал, измеренный при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм – это формальный потенциал $E^{0'}$.

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0,059m}{z} \lg [\text{H}^+] = E^0 - \frac{0,059m}{z} \text{pH}. \quad (3.65)$$

Значение $\text{pH} = 0$ отвечает стандартным условиям, в этом случае $E^{0'} = E^0$. При повышении pH величина $E^{0'}$ уменьшается, т. е. окислитель рассматриваемого типа становится слабее.

Пример 3.20. Рассчитать формальный потенциал восстановления перманганат-иона в кислой среде. Расчет провести для значений pH 1,0; 2,0 и 3,0.

Решение. Запишем полуреакцию:



Находим в справочной литературе величину стандартного потенциала. $E^0 = 1,51$ В. Поправку вносим по формуле (3.65). В данном случае $z = 5$, $m = 8$. Для раствора с $\text{pH} = 1$ получаем:

$$E^{0'} = E^0 - \frac{0,059m}{z} \text{pH} = 1,51 - \frac{0,059 \cdot 8}{5} \cdot 1 = 1,42 \text{ В}.$$

Расчет при $\text{pH} = 2$ дает $E^{0'} = 1,32$ В; при $\text{pH} = 3$ $E^{0'} = 1,23$ В. Очевидно, с ростом pH сила перманганата как окислителя уменьшается. Так,

при $\text{pH} = 2-3$, в отличие от более кислых растворов, перманганат не способен окислять хлориды, поскольку полуреакция окисления хлор-иона до молекулярного хлора имеет более высокий формальный потенциал ($E^{0'} = E^0 = 1,36 \text{ В}$, причем величина pH на формальный потенциал системы $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ не влияет).

3. *Поправка на процесс комплексообразования.* Присутствие в растворе лигандов влияет на те редокс-пары, в составе которых есть катионы металлов, способные реагировать с этими лигандами, образовывать комплексы. Как и в предыдущих случаях, чтобы вывести искомую формулу, надо записать уравнение Нернста, преобразовать его, а затем использовать условие равенства общих концентраций окисленной и восстановленной формы.

Рассмотрим случай, когда и окисленная, и восстановленная формы растворенного вещества могут связываться в комплексные соединения, а электроактивными являются именно несвязанные в комплекс частицы. Тогда из формулы (3.49) следует:

$$[\text{Ox}] = \frac{C_{\text{Ox}}}{\Phi_{\text{Ox}}}; \quad [\text{Red}] = \frac{C_{\text{Red}}}{\Phi_{\text{Red}}}.$$

Подставляем полученные выражения в уравнение Нернста в его концентрационной форме.

$$\begin{aligned} E &\approx E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \approx E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{\Phi_{\text{Ox}}} \frac{\Phi_{\text{Red}}}{C_{\text{Red}}} \approx \\ &\approx E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\Phi_{\text{Red}}}{\Phi_{\text{Ox}}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}. \end{aligned}$$

Если общие концентрации окисленной и восстановленной форм равны ($C_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}}$), то, как и в предыдущих случаях, измеренный потенциал является формальным, а третье слагаемое обращается в 0. Получаем:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\Phi_{\text{Red}}}{\Phi_{\text{Ox}}}. \quad (3.66)$$

Чем больше закомплексованность окисленной формы, тем ниже формальный потенциал полуреакции, т. е. соответствующий окислитель становится слабее, а восстановитель – сильнее. Именно это показывают кривые 2 и 3 на рис. 3.9: фосфаты и фториды связы-

вают железо(III) в прочные комплексы. Если в побочной реакции комплексообразования участвует восстановленная форма редокс-пары, то по мере увеличения концентрации лиганда окислитель становится сильнее, а восстановитель – слабее. Примером может быть кривая 4 на рис. 3.9, ее вид объясняется тем, что о-фенантролин дает прочные комплексы с ионами железа(II). Наконец, если комплексообразование с данным лигандом присуще и окисленной, и восстановленной форме, то характер изменения E^0 зависит от того, в каком случае образуются более прочные комплексы.

Пример 3.21. Рассчитать формальный потенциал полуреакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в растворе, содержащем избыток цианид-ионов ($[\text{CN}^-] = 0,1$ моль/л).

Решение. В данном случае формальный потенциал отличается от стандартного ввиду одновременного связывания обеих форм железа в цианидные комплексы. Используем формулу (3.66):

$$E^0 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{\Phi_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

Функции закомплексованности рассчитаем, пользуясь справочными значениями $\lg \beta$ цианидных комплексов железа. Более прочный комплекс дает окисленная форма. Из (3.47) следует:

$$\Phi_{\text{Fe}^{2+}} = 7,9 \cdot 10^{36}; \quad \Phi_{\text{Fe}^{3+}} = 7,9 \cdot 10^{43};$$

$$E^0 = 0,771 + 0,059 \lg 10^{-7} = 0,357 \text{ В}.$$

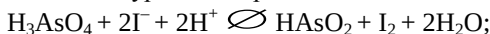
Формальный потенциал полуреакции стал существенно ниже стандартного, т. е. в присутствии цианидов железо(III) будет более слабым окислителем, а железо(II) – более сильным восстановителем. Этот способ регулировки силы окислителей и восстановителей можно использовать в практике титриметрического анализа, но для снижения потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ лучше брать более безопасные реагенты, например, связывать железо(III) в фосфатные комплексы.

Подобно комплексообразованию, на силу окислителей и восстановителей влияют и реакции осаждения, и другие побочные процессы. Можно дать общую рекомендацию: для увеличения силы окислителя следует связывать в устойчивое соединение (комплекс, осадок) восстановленную форму соответствующей редокс-пары, и наоборот, для увеличения силы восстановителя связывают в устойчивые соединения его окисленную форму.

Пользуясь формальными потенциалами, можно оценить возможность и степень протекания ОВР в любых заданных условиях. Для этого в формулу (3.63) вместо стандартных потенциалов полуреакций подставляют формальные потенциалы, «исправленные» с учетом заданных условий, как в приведенных примерах. Затем рассчитывают константу равновесия (пример 3.22), а затем, в случае необходимости, рассчитывают степень протекания реакции и равновесные концентрации всех реагентов. Для практики важны и задачи другого типа, суть которых – нахождение условий, в которых равновесие некоторой ОВР смещено в желаемую сторону. Такие задачи также решают с помощью формальных потенциалов (пример 3.23).

Пример 3.22. Оценить возможность окисления иодид-ионов мышьяковой кислотой при pH 7.

Решение. Выпишем уравнение реакции и потенциалы полуреакций:



$$E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4, \text{H}^+/\text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ В};$$

$$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,545 \text{ В}.$$

В стандартных условиях константа равновесия составит:

$$K = 10^{\frac{(0,56-0,545) \cdot 2}{0,059}} = 3,2.$$

Константа довольно мала, т. е. в стандартных условиях (pH = 0) реакция идет не до конца. Переход к pH = 7 не повлияет на полуреакцию, в которой участвуют иодид-ионы, но скажется на формальном потенциале полуреакции с участием мышьяковой кислоты.

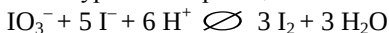
$$E^{0'} = E^0 - \frac{0,059 \text{ В}}{z} \text{ pH} = 0,56 - \frac{0,059 \cdot 2}{2} \cdot 7 = 0,147 \text{ В}.$$

$$K^{\text{усл}} = 10^{\frac{(0,147-0,545) \cdot 2}{0,059}} = 3,4 \cdot 10^{-14}.$$

Очевидно, в нейтральной среде окислить иодиды мышьяковой кислотой нельзя. Равновесие ОВР смещено в обратную сторону – в сторону окисления арсенит-ионов иодом. Последний процесс используют в титриметрическом анализе (иодометрическое титрование арсенитов при pH 7–8).

Пример 3.23. Определить, при каких значениях pH раствора иодиды можно окислять до молекулярного иода, применяя иодат калия в качестве окислителя.

Решение. Выпишем уравнение реакции и потенциалы полуреакций:



$$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \quad E_1^0 = 1,19 \text{ В}$$



$$E_2^0 = 0,54 \text{ В.}$$

Будем считать, что равновесие реакции смещено вправо при $K_{\text{равн}} > 1$ и влево, если $K_{\text{равн}} < 1$. Искомому «пограничному» значению рН в этом случае будет соответствовать величина $K_{\text{равн}} = 1$ (т. е. $\lg K = 0$). Используем формулу (3.63), но, поскольку условия отличны от стандартных, подставляем в нее не стандартные, а формальные потенциалы.

$$\lg K = \frac{(E_1^{0'} - E_2^{0'}) \cdot z}{0,059} = 0.$$

Из полученного уравнения следует, что искомому значению рН соответствует равенство формальных потенциалов двух полуреакций, $E_1^{0'} = E_2^{0'}$. Формальный потенциал первой полуреакции является функцией рН, а потенциал второй от рН не зависит. Из (3.65) следует, что

$$E^{0'} = E^0 - \frac{0,059m}{z} \text{pH} = 1,19 - \frac{0,059 \cdot 12}{10} \cdot \text{pH} = 1,19 - 0,071 \text{pH} = 0,54.$$

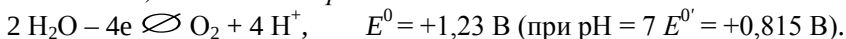
$$\text{Полученному равенству соответствует } \text{pH} = \frac{1,19 - 0,54}{0,071} = 9,1. \text{ В}$$

более кислой среде (при $\text{pH} < 9,1$) иодаты окисляют иодиды до свободного иода, в более щелочной – не окисляют. Наоборот, в щелочной среде иод взаимодействуют с водой, превращаясь в смесь иодидов и иодатов. Этот процесс называют *дисмутацией* или *диспропорционированием*.

Устойчивость водных растворов окислителей и восстановителей. Некоторые растворители способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, окисляя или восстанавливая растворенные вещества. В частности, при хранении водного раствора пробы некоторые компоненты пробы могут окисляться или восстанавливаться водой, что ведет к систематическим погрешностям анализа. Можно привести другой пример: концентрации рабочих растворов сильных окислителей и особенно восстановителей, используемых в качестве титрантов, постепенно снижаются. Из-за неустойчивости растворов приходится заново определять их точную концентрацию непосредственно перед проведением титрования.

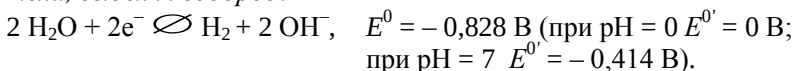
К неустойчивости водных растворов сильных окислителей и восстановителей ведут следующие процессы:

- *Вода может восстанавливать растворенные вещества-окислители, выделяя кислород.*



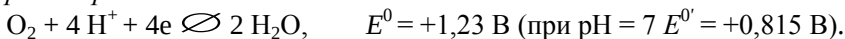
Водные растворы сильных окислителей, относящихся к редокс-парам с более высокими потенциалами ($> 1,23$ В в кислой среде, $> 0,815$ В в нейтральной среде), термодинамически неустойчивы. Примером могут быть водные растворы перманганата, сульфата кобальта(III), сульфата церия(IV). Выделение кислорода на холоду идет очень медленно, но ускоряется при нагревании раствора.

- *Вода может окислять растворенные вещества-восстановители, выделяя водород.*



Водные растворы сильных восстановителей, относящихся к редокс-парам с более низкими формальными потенциалами (< 0 В в кислой среде, $< -0,4$ В в нейтральной среде, $< -0,8$ В в щелочной среде), термодинамически неустойчивы. Примером может быть водный раствор гипофосфита. Правда, выделение водорода при восстановлении воды идет очень медленно.

- *Растворенный в воде кислород также может окислять растворы восстановителей.*



Эта полуреакция характеризует не только восстановительные свойства воды (см. выше), но и окислительные свойства растворенного в воде кислорода. Причем кислород – более сильный окислитель, чем вода, он может окислять и те вещества, которые водой не окисляются (например, соли железа(II) или иодида). Окисляются восстановленные формы всех редокс-пар, где $E^{0'} < 1,23 - 0,06$ pH. Особенно сильно проявляются окислительные свойства растворенного кислорода в кислой среде. Отметим, что взаимодействие кислорода с восстановителями идет с заметной скоростью. Вот почему растворы восстановителей лучше хранить в плотно закрытой посуде и на холоду.

- *Некоторые растворенные вещества, содержащие элемент в промежуточной степени окисления, могут самопроизвольно разлагаться (дисмутировать).* Часть молекул растворенного вещества при этом окисляется, а часть восстанавливается. Примером может быть диспропорционирование иода в щелочной среде (см. пример 3.23) или разложение пероксида водорода. Возможность подобных процессов, как и возможность любой другой ОВР, можно прогнозировать с помощью потенциалов соответствующих полуреакций.

Не надо думать, что неустойчивы водные растворы *любых* окислителей и восстановителей. Более устойчивы растворы окислителей. Растворы многих восстановителей также могут длительное время храниться без заметного изменения их концентрации. Это объясняется либо термодинамической невозможностью разложения раствора, либо замедленностью этого процесса, т. е. кинетическими факторами.

3.7. Кинетические факторы в химических методах анализа

В предыдущих разделах аналитические реакции рассматривались с позиций термодинамики, позволяющей выяснить принципиальную возможность реакции. Но для применения реакции в анализе недостаточно, чтобы она была термодинамически возможна, имела высокую константу равновесия. Аналитические реакции должны протекать с высокой скоростью, в противном случае анализ не просто окажется длительным и неудобным практически, но и может привести к значительным погрешностям. Например, если за время пробоподготовки не успеет установиться равновесие растворения, окисления и т. п., то найденная концентрация определяемого компонента окажется заниженной. Титрование с применением медленной реакции, вероятнее всего, приведет к перерасходу реагента-титранта, т. е. к завышенному результату анализа. Вместе с тем источниками погрешностей являются нежелательные процессы с участием определяемого вещества, например, его окисление кислородом. Мешают и процессы с участием других компонентов пробы, реагирующих подобно определяемому веществу. Скорость подобных процессов хотелось бы уменьшить. Таким образом, в ходе анализа приходится избирательно регулировать скорость химических реакций: увеличивать скорость аналитических и уменьшать скорость побочных реакций. Для этого необходимо знать и учитывать кинетические закономерности реакций.

По периоду полупревращения $\tau_{1/2}$ химические реакции условно делят на быстрые ($\tau_{1/2} < 10$ с) и медленные ($\tau_{1/2} > 10$ с). Реакции между ионами в растворе, как правило, относятся к быстрым реакциям. Так, очень быстрыми являются все кислотнo-основные реакции. Среди реакций комплексообразования известны и быстрые (образование и разрушение лабильных комплексов), и медленные реакции с уча-

ствием инертных комплексов. Скорость реакций в таких случаях определяется электронным строением комплексообразователя; инертны, например, многие комплексы Cr(III), Co(III), алюминия, никеля, платиновых металлов.

Несмотря на высокие значения констант устойчивости комплексов Cr^{3+} , Al^{3+} и некоторых других катионов металлов с комплексоном, их прямое комплексонометрическое титрование невозможно, поскольку соответствующие комплексы инертны. Однако это обстоятельство дает возможность более селективно определять другие металлы – те, что дают лабильные комплексы.

Реакции осаждения и органического синтеза идут медленно. Замедленное установление равновесия, характерное для образования осадков, препятствует применению большинства реакций осаждения в титриметрическом анализе, для титрования пригодны лишь немногие реакции этого типа.

Скорости разных окислительно-восстановительных реакций весьма различны. Имеют значение не столько условия проведения этих реакций, сколько природа реагентов. Быстро протекают те ОВР, в которых происходит только перенос электронов. При этом элементарные реакции (в них числа электронов в обеих полуреакциях равны) идут быстрее некомплементарных. Как правило, медленно устанавливается равновесие в реакциях с участием «необратимых» редокс-пар, в которых перенос электронов сопровождается перегруппировкой атомов, например, в реакциях с участием перманганата, дихромата, бромата, пероксида водорода. Скорость ОВР с участием иона перхлората в разбавленных растворах ничтожно мала, хотя, если судить по величине стандартного потенциала ($E^0 = 1,34 \text{ В}$), этот ион должен проявлять свойства сильного окислителя.

Факторы, влияющие на скорость реакции в растворе. Под скоростью гомогенной реакции понимают изменение концентрации вещества (реагента или продукта реакции) в единицу времени. Для реакции $\text{A} + \text{B} = \text{D} + \text{E}$ скорость реакции можно определить как

$$v = -\frac{dC_{\text{A}}}{dt} \text{ или } v = \frac{dC_{\text{D}}}{dt}.$$

Здесь C – равновесные (молярные) концентрации соответствующих веществ; знак (–) показывает, что концентрация реагента А в ходе реакции уменьшается. Известно, что скорость реакций в растворах зависит от начальных концентраций реагентов, температуры,

присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов. Скорость реакции меняется и во времени; по мере расходования реагентов и приближения системы к равновесию реакция замедляется.

Влияние концентраций реагирующих веществ отражает кинетическое уравнение реакции. Для реакции, идущей в соответствии с химическим уравнением $A + B = D + E$, кинетическое уравнение обычно имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B. \quad (3.67)$$

В некоторых случаях концентрации реагентов входят в кинетическое уравнение с соответствующими показателями степени. Для сложных, многостадийных реакций кинетическое уравнение не соответствует химическому уравнению суммарной реакции, оно отражает механизм самой медленной стадии этой реакции, так называемой лимитирующей стадии. Однако и в этих случаях повышение начальных концентраций реагентов ведет к увеличению скорости реакции.

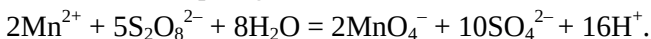
Замедленность реакций в разбавленных растворах приходится учитывать во многих методиках анализа, в частности, при фотометрическом определении микропримесей и при проведении редоксметрических титрований. Особенно заметно замедление реакции в конце титрования, вблизи точки эквивалентности. Чтобы добиться ускорения некоторой аналитической реакции, нельзя увеличивать концентрацию определяемого вещества. Можно ввести больший избыток реагента, однако интервал возможного варьирования концентраций реагента не слишком широк. Он ограничен растворимостью реагента и возможностью возникновения побочных эффектов. Да и влияние концентрации реагента оказывается недостаточно сильным. Для регулирования скорости аналитических реакций нужны более эффективные способы.

Самым простым способом является изменение температуры. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, увеличение температуры на каждые 10°C увеличивает скорость гомогенных реакций в 2–4 раза. Чем выше энергия активации реакции, тем сильнее влияние температуры на ее скорость. Изменение температуры раствора от 20 до 100°C может привести к увеличению скорости реакции в тысячи раз, т. е. на несколько порядков. Этим пользуются для ускорения пробоподготовки, а в химических методах анализа – и для ускорения основной реакции. В горячих растворах проводят некоторые реакции

обнаружения (особенно в качественном анализе органических веществ), титруют органические вещества перманганатом или хроматом, осаждают кристаллические и аморфные осадки в гравиметрическом анализе. Однако нагревание раствора – неселективный способ регулирования скорости, при нагревании раствора ускоряются все процессы, в том числе ведущие к возникновению погрешностей анализа.

На скорость химических реакций сильно влияет присутствие катализаторов и ингибиторов – веществ, ускоряющих или замедляющих реакцию. Концентрация катализатора в реакционной смеси остается неизменной. Обратите внимание: катализаторы в равной степени увеличивают скорости прямой и обратной реакций, они не влияют на константу равновесия, а только ускоряют достижение состояния равновесия. Механизм их действия при гомогенном катализе обусловлен образованием соединений катализатора с реагирующими веществами; эти промежуточные продукты реакционноспособны, они разлагаются с образованием продуктов реакции и регенерацией активной формы катализатора. В результате энергия активации реакции снижается, а скорость реакции возрастает. Действие катализаторов весьма избирательно, особенно, если это биологические катализаторы – ферменты. Поэтому *введение подходящих катализаторов является наиболее эффективным способом ускорения аналитических реакций.*

Каталитические процессы довольно широко используют в методиках качественного анализа. Так, для обнаружения ионов Mn^{2+} их окисляют до перманганат-ионов, раствор приобретает характерную фиолетовую окраску. Окислителем служит персульфат аммония в присутствии катализатора $AgNO_3$:



В отсутствие этого катализатора реакция практически не идет. Поэтому той же реакцией можно воспользоваться для обнаружения катализатора – ионов Ag^+ .

Другим примером может быть способ идентификации белков, основанный на введении ферментов, ускоряющих гидролиз белков определенного типа. Каталитическое действие ферментов в ряде случаев исключительно селективно, поэтому методики анализа, связанные с активностью ферментов, также отличаются высокой селективностью (см. раздел 4.8).

Отделение или связывание катализаторов, а также введение специальных ингибиторов («отрицательных катализаторов») – лучший способ замедлить нежелательные побочные реакции. Примером может быть процесс разложения растворов перманганата по реакции



Данный процесс нежелателен, так как для титриметрического анализа требуется раствор перманганата с точно известной и строго постоянной концентрацией. Детальное изучение кинетики разложения перманганата в водных растворах показало, что реакцию каталитически ускоряет один из ее продуктов MnO_2 . Если удалить первоначально образовавшийся осадок MnO_2 при помощи фильтрования, то в дальнейшем концентрация раствора перманганата калия меняться уже не будет, во всяком случае при комнатной температуре.

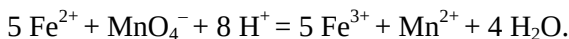
Кинетические эффекты в количественном анализе. Химическая индукция. Остановимся подробнее на методиках количественного анализа, в которых необходимо учитывать кинетические эффекты. Такие эффекты были впервые выявлены при титровании восстановителей перманганатом. В начале XX века они были детально изучены Н.А. Шиловым и другими исследователями. Во многих случаях был обнаружен так называемый «эффект первых капель». Это означает, что первые капли раствора перманганата, введенные в раствор вещества-восстановителя (например, щавелевой кислоты), обесцвечиваются очень медленно, можно даже подумать, что проба вовсе не содержит восстановителей. Но если вести титрование очень медленно, дожидаться, пока прореагирует (обесцветится) очередная порция титранта, то скорость реакции постепенно вырастет, и приливать раствор титранта можно будет быстро. Оказалось, что реакцию катализирует ее продукт – ионы Mn^{2+} . Подобные процессы называют *автокаталитическими*. После выяснения механизма процесса было рекомендовано заранее, еще до начала титрования, вводить в раствор пробы некоторое количество соли марганца(II), это позволяет ускорить анализ и повышает его точность.

Некоторые химические реакции протекают с заметной скоростью только при одновременном проведении другой (первичной) реакции с участием того же вещества. Этот загадочный эффект получил название *химической индукции*. Обычно первичная реакция $A + B = D$ – это быстро протекающее взаимодействие между определяемым веществом А и титрантом В. В этом случае индуцированная (вторич-

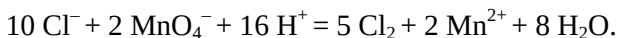
ная) реакция по схеме $A + B_1 = F$ приведет к неучтенному расходу определяемого вещества, результаты анализа будут заниженными. Если же индуцированная реакция отвечает схеме $A_1 + B = F$, итогом будет перерасход титранта, завышенные результаты анализа. Вещество, участвующее в обеих реакциях (первичной и индуцированной), называют *актором*; вещество, реагирующее с актором в первичной реакции – *индуктором*; вещество, реагирующее с актором только в присутствии индуктора, называют *акцептором*. Явление индукции родственно явлению катализа. Но в отличие от катализатора, индуктор расходуется в реакции, его концентрация постепенно уменьшается. Величина погрешности, возникающей из-за индукции, зависит от соотношения скоростей первичной и вторичной реакций. Чем быстрее идет вторичная (индуцированная) реакция по сравнению с первичной, тем больше погрешность анализа.

Причинами химической индукции являются сложный механизм первичной реакции и высокая реакционная способность веществ, образующихся в качестве продуктов на промежуточных стадиях первичной реакции. Как правило, именно эти вещества реагируют с акцептором. Концентрация таких веществ не постоянна, она зависит от скорости добавления индуктора и даже от способа перемешивания раствора. Поэтому эффект химической индукции плохо воспроизводим, он приводит не только к систематическим, но и к случайным погрешностям анализа. Наиболее часто химическая индукция наблюдается в ходе реакций с участием перманганата, дихромата и некоторых других окислителей из термодинамически необратимых редокс-пар. Можно рассмотреть конкретный пример.

Титрование ионов железа(II) в солянокислых растворах идет по уравнению



Одновременно с этой первичной реакцией протекает другая, индуцированная:



Судя по величинам стандартных потенциалов, перманганат-ион способен в сильноокислых средах окислять хлорид-ионы, но обычно реакция эта настолько медленная, что ею можно пренебречь. Индуцированная реакция идет с заметной скоростью только при перманганатометрическом титровании железа(II). Исследование механизма этих процессов показало, что в ходе первичной реакции об-

разуются неустойчивые промежуточные продукты – сильные окислители – марганец(III) (продукт восстановления MnO_4^- ионами Fe^{2+}) и железо(V) (продукт окисления Fe^{2+} перманганатом). Они-то и участвуют в индуцированной реакции с хлорид-ионами. Чтобы устранить индукцию, еще в XIX веке было предложено титровать железо(II) не в солянокислых, а в сернокислых растворах. Если же титрование приходится вести в солянокислой среде, то добавляют специальные защитные смеси, содержащие соли марганца(II) и фосфорную кислоту. В этом случае Mn^{3+} связывается в малоактивный фосфатный комплекс, а введение ионов Mn^{2+} снижает (согласно уравнению Нернста) равновесный редокс-потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и предотвращает образование железа(V).

Кинетические эффекты и описывающие их закономерности химической кинетики важны не только для титриметрического анализа. Они лежат в основе кинетических и ферментативных методов, в которых скорость реакции является аналитическим сигналом. Эти методы будут рассмотрены в разделе 4.8.

Контрольные вопросы

1. Какие требования предъявляют к химическим реакциям, чтобы их можно было использовать в анализе? К каким последствиям приведет несоблюдение каждого из этих требований? Реакции какого типа в наибольшей степени отвечают этим требованиям?

2. Перечислите процессы, которые могут происходить в водных растворах хлорида натрия; сульфата меди(II); силиката натрия. Для каждого из этих растворов укажите, какие частицы в результате этих процессов могут образовываться в растворе.

3. Как связаны общая (аналитическая) концентрация растворенного вещества и концентрации его отдельных форм? В каких расчетах необходимо учитывать эту связь?

4. Какие явления характеризуют с помощью коэффициентов активности? Как могут повлиять эти явления на скорость и равновесие аналитических реакций? В каких случаях коэффициенты активности можно считать равными единице? В каких случаях надо обязательно учитывать коэффициенты активности и как это делают?

5. Запишите выражения термодинамической, концентрационной и условной констант равновесия для следующих процессов, протекающих в водных растворах: а) растворение фосфата бария; б) протолиз цианид-

ионов; в) образование тетрароданидного комплекса железа(III). Какие возможные конкурирующие равновесия придется учитывать в каждом случае?

6. Дайте определения кислоты и основания с позиций: а) теории электролитической диссоциации; б) протолитической теории; в) теории Льюиса. Приведите примеры веществ, которые считают кислотами и основаниями: а) только в одной из этих теорий; б) с точки зрения любой из этих теорий.

7. На какие группы делят растворители по их протолитическим свойствам? Приведите примеры растворителей каждой группы и запишите соответствующие реакции протолиза.

8. Как в рамках теории Бренстеда охарактеризовать нейтральные, кислые и щелочные растворы в произвольном протолитическом растворителе? Как опытным путем определить характер среды?

9. Составьте таблицу, содержащую приближенные формулы для расчета pH растворов сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований, амфолитов. При каких условиях можно использовать эти формулы?

10. Придумайте несколько разных способов приготовления фосфатного буферного раствора с pH 7,0. Почему этот раствор будет поддерживать заданную величину pH даже при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания? Какие процессы пойдут в растворе в каждом из этих случаев?

11. Постройте ионную диаграмму для водного раствора карбоната натрия и определите, при каких значениях pH в растворе доминируют карбонат- и гидрокарбонат-ионы.

12. Дайте определения понятий: комплексное соединение; комплексообразователь; лиганд; координационное число; дентатность; хелат; комплексон. Приведите примеры лигандов разной дентатности и начертите схему строения комплексов с участием таких лигандов.

13. Составьте уравнения реакций, протекающих в водном растворе, который содержит катионы серебра и аммиак. Выпишите из справочника значения констант, описывающих эти равновесия, и постройте распределительную диаграмму. Сделайте общий вывод – как меняется состав смеси комплексов при изменении избыточной концентрации лиганда?

14. С какой целью в ходе анализа проводят маскирование? Какие реагенты используют в качестве маскирующих? Как подобрать маскирующий реагент и рассчитать его концентрацию?

15. Как рассчитать закомплексованность металла и как определить концентрацию лиганда, обеспечивающего заданную закомплексованность?

16. Почему при смешивании одних и тех же растворов соли металла и реагента-лиганда, но при разных pH образуются разные комплексы? Для каких лигандов характерно это явление?

17. Сформулируйте условия образования и растворения осадков. Где в практике анализа применяют процессы осаждения и растворения осадков?

18. Что называют растворимостью осадка? Выведите формулы для расчета растворимости по величине PR – в условиях избытка одного из ионов и без такого избытка.

19. Какие факторы и как влияют на растворимость веществ? Придумайте несколько способов увеличить растворимость некоторого осадка и, наоборот, уменьшить его растворимость.

20. Чем отличаются окислительно-восстановительные реакции от реакций других типов? Где в практике анализа используют ОВР? Какие окислители и восстановители наиболее часто применяют в химическом анализе?

21. Что характеризует силу окислителя: а) скорость реакции с его участием; б) глубина окисления им восстановителей (химизм реакции); в) количество разных восстановителей, с которыми этот окислитель может прореагировать? Какие числовые величины характеризуют силу окислителей и восстановителей в стандартных условиях и в условиях, отличных от стандартных?

22. Как можно повлиять на силу окислителей и восстановителей? Приведите примеры.

23. Какие процессы могут сделать неустойчивым водный раствор: а) окислителя; б) восстановителя? Приведите примеры устойчивых и неустойчивых растворов.

24. Какие приемы используют в анализе для повышения и понижения скорости реакций?

25. Что представляет собой химическая индукция? В чем причины этого явления?

Глава 4

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Все химические методы анализа основаны на добавлении к исследуемой пробе специально выбранного реагента R. Обычно пробу заранее переводят в раствор, создают подходящие условия для реакции (рН, температура и т. п.), добавляют вспомогательные реагенты (маскирующие вещества, индикаторы и др.), а затем вводят раствор основного реагента R. Его подбирают так, чтобы он взаимодействовал с определяемым компонентом (X) и по возможности не реагировал с другими компонентами пробы. Если символом Y обозначить продукты реакции, любой химический метод будет соответствовать общей схеме:



К группе химических относят прежде всего три «классических» метода – качественный анализ растворов с применением групповых реагентов и реакций обнаружения (раздел 4.1); гравиметрический анализ (раздел 4.2) и самый важный из всех химических методов – титриметрический анализ (разделы 4.3 – 4.7). Классические методы в свое время сыграли основную роль при изучении состава природных веществ, с их помощью была установлена атомно-молекулярная структура веществ, открыты основные химические законы. Классические методы и сегодня используют в контрольно-аналитических лабораториях, хотя реже, чем раньше. К числу химических относят также кинетические, ферментативные и иммунохимические методы (раздел 4.8), газовольюметрический анализ и некоторые другие методы, имеющие ограниченное применение.

Разумеется, химические реакции используют и в электрохимических, оптических, термических и других методах анализа, широко применяемых на практике. Но в этих случаях в ходе реакции или после ее окончания измеряют какое-то физическое свойство исследуемой системы, применяя соответствующие измерительные приборы, а не только аналитические весы и мерную посуду, как в гравиметрии и

титриметрии. Поэтому перечисленные выше методы нередко выделяют в особую группу физико-химических методов. Эти методы рассматриваются в главе 6 вместе с чисто физическими методами, не связанными с химическими реакциями.

Как уже указывалось в главе 3, для аналитических целей можно применять не любые химические реакции, а лишь те, которые:

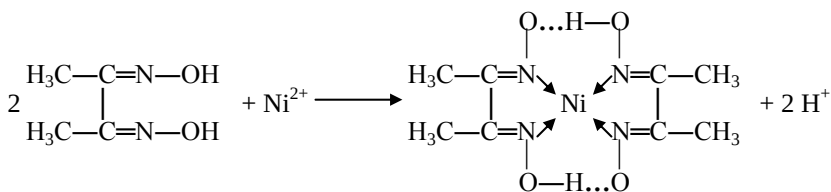
- протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении;
- селективны (избирательны). Это важно в случае анализа сложных смесей;
- быстро (за секунды или минуты) приводят к установлению химического равновесия;
- протекают *количественно*. Последний термин означает, что равновесие реакции сдвинуто вправо настолько, что при введении стехиометрического количества R практически весь X превращается в Y, даже при низкой начальной концентрации X. Для того чтобы в ходе анализа X полностью (со 100-процентным выходом) превращался в Y, константа равновесия реакции должна быть достаточно высокой. Данное условие особенно важно в количественном анализе, его невыполнение ведет к получению заниженных и плохо воспроизводимых результатов. В качественном анализе невыполнение того же условия приведет лишь к снижению чувствительности методик, т. е. малые количества X обнаружить не удастся.

4.1. Химические методы качественного анализа

Задачи качественного анализа, способы его проведения. Напомним, что основная цель качественного анализа – получение информации о том, какие именно компоненты входят в состав исследуемой пробы. В ходе *элементного* качественного анализа выясняют, какие элементы входят в состав пробы. В ходе *вещественного* анализа выясняют, в какой степени окисления присутствует каждый элемент, какие именно ионы он образует в растворе. Можно проверять наличие в пробе тех или иных молекул (*молекулярный качественный анализ*). Важно также установить, присутствуют ли в пробе какие-либо вещества, молекулы которых содержат заданные структурные элементы (*структурно-групповой качественный анализ*). Например, разработаны качественные реакции, позволяющие выявить наличие в пробе спиртов (или фенолов). Молекулы всех этих веществ содер-

жат гидроксильные группы и, следовательно, обладают общими химическими свойствами.

Результатом качественного анализа должна стать *идентификация* всех или некоторых компонентов исследуемого объекта, а иногда и отнесение самого этого объекта к определенному классу объектов. Компонент (или объект в целом) считают *идентифицированным* (*опознанным с требуемой надежностью*), если при исследовании пробы будут обнаружены признаки присутствия искомого компонента, его характеристические свойства, совпадающие со свойствами эталона. Допустим, раствор пробы реагирует с органическим реагентом — диметилглиоксимом — с образованием красного осадка. Известно, что точно так же реагирует с диметилглиоксимом эталонный раствор соли никеля, а никакой другой ион таким образом с диметилглиоксимом не реагирует¹, т. е. данная реакция специфична для ионов никеля:



Появление красного осадка при добавлении диметилглиоксима следует считать положительным результатом проверки. Можно сделать предварительный вывод о присутствии Ni^{2+} в пробе. Однако ионы Ni^{2+} считают идентифицированными только тогда, когда их присутствие будет подтверждено не по одному, а по целому ряду признаков.

Заметим, что *отрицательный результат качественной реакции нельзя считать доказательством отсутствия искомого компонента*; возможно, компонент присутствует, но его концентрация в данной пробе слишком мала, чтобы его можно было обнаружить данным способом. Возможна и другая причина: искомый компонент присутствует в достаточно высокой концентрации, но его обнаружению мешают какие-либо другие компоненты той же пробы, например, связывающие X в более прочные соединения, чем R.

¹ Сходным образом реагирует с диметилглиоксимом катион Fe^{2+} , присутствие которого в растворе пробы при открытии Ni^{2+} должно быть исключено (Fe^{2+} можно замаскировать, окисляя до Fe^{3+} пероксидом водорода).

В ходе качественного анализа возникают *идентификационные задачи* разного типа и разной сложности. В частности, такими задачами могут быть:

- подтверждение природы чистого вещества (проверка предполагаемого состава однокомпонентной пробы);
- установление состава чистого вещества (однокомпонентной пробы);
- проверка присутствия некоторых предполагаемых компонентов в пробе сложного состава;
- полный качественный анализ (обнаружение всех компонентов) смеси неизвестного состава;
- опознание неизвестного вещества сложного состава как индивидуального объекта.

Для решения идентификационных задач можно применять разные приемы, в частности:

✓ *исследовать пробу с помощью органов чувств* (оценить цвет, блеск, запах, вкус, растворимость в воде и т. п.), а затем сделать логические выводы. Например, если надо проверить, действительно ли на кухне в банке с надписью «соль» находится хлорид натрия, вовсе не обязательно использовать сложные приборы или химические реактивы, достаточно попробовать содержимое банки на вкус! Но это скорее исключение, чем правило; подобные способы проверки (*органолептические методы*) дают ненадежные результаты, а проверка веществ на вкус опасна;

✓ *определить с помощью соответствующих измерительных приборов некоторые обобщенные физические характеристики пробы и сопоставить их с табличными значениями, характеризующими те же свойства эталона (чистого вещества известного состава).* Допустим, химик-органик хотел синтезировать диэтиловый эфир, получил некоторую жидкость и убедился, что она содержит только одно соединение (т. е. не является смесью). Теперь можно и нужно измерить температуру кипения, показатель преломления, плотность и другие характеристики полученного продукта, а затем сопоставить результаты с табличными значениями тех же характеристик диэтилового эфира или прямо с эталоном. Совпадение всех проверяемых характеристик (с точностью до погрешности измерений) позволяет заключить, что продукт синтеза действительно является диэтиловым эфиром. Однако проверка по физическим свойствам пробы применима лишь для опознания чистых веществ, но не для анализа смесей;

✓ **применить инструментальные методы** (атомно-эмиссионный спектральный анализ, масс-спектрометрия, полярография, хроматография и др.). В данном случае надо измерять не обобщенные физические свойства пробы (как в предыдущем случае), а только те величины, которые являются *характеристическими свойствами* предполагаемых компонентов. Так, излучение света с длиной волны 589 нм характерно для атомов натрия, это признак присутствия натрия в исследуемой пробе. Инструментальные методы пригодны и для опознания чистых веществ, и для идентификации главных компонентов смеси, и для обнаружения микропримесей. Инструментальные методы качественного анализа будут рассмотрены в разделе 5.4;

✓ **использовать химические методы**, т. е. проводить *качественные реакции* на предполагаемые компоненты пробы. Примером может быть описанное выше обнаружение ионов никеля с применением диметилглиоксима. Такой вариант качественного анализа неорганических веществ будет рассмотрен в этом разделе.

В современных контрольно-аналитических лабораториях качественные реакции не используют для *полного* анализа пробы. Причины – малая чувствительность и низкая селективность этих реакций, а также длительность и трудоемкость соответствующих методик по сравнению с инструментальными методами. А вот для проверки наличия отдельных катионов или анионов в водных растворах качественные реакции достаточно широко применяют и сейчас. Есть и другие аналитические задачи, которые решают с применением качественных реакций – проверка присутствия альдегидов в алкогольных напитках или непредельных соединений в бензине, проверка результатов очистки сточной воды от соединений тяжелых металлов, проверка подлинности лекарственных препаратов и пищевых продуктов и т. п.

Разные методы качественного анализа хорошо дополняют друг друга. Решая конкретные задачи, надо уметь выбрать такой метод, который будет оптимален именно в данном случае, а для этого надо хорошо знать возможности разных методов.

Качественные реакции – исторический аспект. Химические методы качественного анализа неорганических веществ известны с давних времен. Еще в древнем Риме о присутствии железа в квасцах судили по окраске, возникающей при добавлении к раствору пробы настоя чернильных орешков. Лишь через два тысячелетия было установлено, что присутствующие в настое орешков фенольные соедине-

ния вступают в реакцию комплексообразования с ионами железа, это и приводит к появлению характерной окраски. В эпоху средневековья были случайно обнаружены и некоторые другие качественные реакции. Так, алхимики наблюдали образование красного налета на железном стержне, опущенном в исследуемый раствор (обнаружение соединений меди). Ятрохимики описали образование белого осадка при добавлении солей серебра к некоторым природным водам (обнаружение хлоридов).

В XVIII веке химики стали специально отыскивать и исследовать качественные реакции на разные элементы. Было найдено несколько сот подобных реакций. Однако обнаружить («открыть») тот или иной элемент в сложных объектах (например, в минералах) без дополнительных разделений, так называемым дробным методом, удавалось далеко не всегда, известные в то время качественные реакции были недостаточно селективны. Чтобы с помощью таких реакций можно было достоверно «открывать» элементы в любых объектах, были разработаны схемы систематического разделения смесей элементов (Г. Розе, К. Фрезениус). С помощью этих схем был установлен элементный состав множества сложных объектов. Те же схемы систематического анализа применялись для обнаружения еще неизвестных элементов, например, предсказанных Менделеевым галлия и германия.

В конце XIX века знаменитый немецкий физико-химик В. Оствальд доказал, что применяемые в неорганическом качественном анализе реакции разделения и обнаружения элементов являются ионными реакциями. Управлять ими и теоретически рассчитывать оптимальные условия их проведения можно, если знать константы соответствующих ионных равновесий и добиваться смещения равновесия в нужную сторону в соответствии с принципом Ле-Шателье. Таким образом, открылась возможность повышать чувствительность и селективность качественных реакций. Другим важным достижением химиков-аналитиков стало создание в первой половине XX века селективных и высокочувствительных органических реагентов для обнаружения различных ионов (Л.А. Чугаев, В.И. Кузнецов, С.Б. Саввин и др.). Такими реагентами стали: диметилглиоксим, нитрозонафтол, оксихинолин, купферрон, дитизон, арсеназо III и множество других органических соединений. К середине XX века химические методы качественного анализа приобрели свою окончательную форму. Теперь с их помощью можно было надежно установить полный каче-

ственный состав любого неорганического вещества. Однако примерно в то же время с качественными реакциями стали успешно конкурировать более чувствительные и менее трудоемкие инструментальные методы.

Классификация качественных реакций возможна как по их внешнему эффекту, так и по их химической сути. Напомним, что для визуального обнаружения какого-либо иона обычно к раствору пробы добавляют раствор реагента. В присутствии этого иона должны наблюдаться ярко выраженные внешние эффекты (табл. 4.1). По виду внешнего эффекта выделяют реакции, ведущие:

- к появлению, изменению или исчезновению видимой *окраски раствора*;
- к образованию или растворению *осадка*;
- к видимому *свечению* раствора (в частности, при облучении невидимым УФ-светом);
- к *выделению газа* с характерным запахом и особыми химическими свойствами.

Таблица 4.1

Примеры реакций обнаружения ионов

Химический процесс	Уравнение реакции	Внешний эффект
Протолиз	а) $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ б) $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	выделение газа, вызывающего помутнение известковой воды
	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$	растворение осадка
Комплексообразование	$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	красное окрашивание
	$6 \text{F}^- + \text{Fe}(\text{SCN})^{2+} = \text{FeF}_6^{3-} + \text{SCN}^-$	обесцвечивание раствора
Окисление/восстановление	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ox} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + \text{Red}$	фиолетовое окрашивание раствора
	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} \downarrow + \text{Zn}^{2+}$	появление красного осадка

Отдельную группу составляют качественные реакции, которые проводят «сухим путем», без перевода пробы в раствор. В этом слу-

чае наблюдают другие внешние эффекты – образование окрашенных расплавов (перлов) при сплавлении пробы с бурой, образование окрашенных порошков при растирании пробы с твердым реагентом. Но эти методики используют редко, поскольку они недостаточно чувствительны.

Реакции можно классифицировать и по их химической сути. В качественном анализе (как и в количественном) применяют реакции протолиза, окисления-восстановления, комплексообразования, а также некоторые реакции органического синтеза, например, диазотирование и азосочетание. Вероятно, чаще других применяют реакции комплексообразования.

Дополнительным приемом, повышающим надежность идентификации, является внесение пробы (в виде твердого вещества или водного раствора) в пламя газовой горелки или спиртовки. Соединения некоторых элементов при этом можно обнаружить просто «на глаз», поскольку они окрашивают бесцветное пламя горелки. Так, соли натрия вызывают желтое окрашивание пламени, соли калия – фиолетовое, соли стронция – карминово-красное, некоторые соли меди – голубое. Данный способ анализа не связан с применением реагентов.

Два способа классификации методик качественного анализа не связаны между собой. Например, реакции комплексообразования могут приводить и к появлению окраски, и к образованию осадка, и к другим внешним эффектам. Вместе с тем образование осадка может быть следствием и кислотно-основных, и окислительно-восстановительных реакций, и даже реакций комплексообразования.

Способы выполнения качественных реакций также различны. Обычно реакции проводят в пробирках, используя 0,1–1,0 мл раствора (*полумикрометод*), или реже на предметном стекле микроскопа, исследуя каплю объемом менее 0,1 мл (*микрометод*). Второй способ позволяет наблюдать образование кристаллов характерной формы (*микрокристаллоскопия*). Реакции проводят и капельным методом, на фильтровальной бумаге. Этот прием, предложенный австрийским исследователем Ф. Файглем и советским ученым Н.А. Тананаевым, позволяет повысить чувствительность реакций, а иногда и их селективность.

Чувствительность качественных реакций. В качественном анализе используют разные характеристики чувствительности. Все они показывают, насколько данная методика пригодна для обнару-

жения ионов в разбавленных растворах. Мерой чувствительности методики обычно служат:

- *открываемый минимум* $m_{\min}$ (в мкг) – наименьшая масса открываемого иона, которая может быть визуальным обнаружена по данной методике;

- *предельное разбавление* $V_{\text{пред}}$ (в мл/г) – наибольший объем раствора, при растворении в котором 1 г открываемого иона еще наблюдается внешний эффект качественной реакции.

Чем ниже открываемый минимум и чем выше предельное разбавление, тем более чувствительна методика. Обе характеристики зависят от величины $C_{\min}$, называемой *пределом обнаружения*. Это наименьшая концентрация раствора, при которой данный ион еще можно обнаружить по данной методике с требуемой надежностью (например, с вероятностью ошибки, меньшей 0,05)¹. Если ион в пробе присутствует, но его концентрация ниже предела обнаружения, качественная реакция даст отрицательный результат. Взаимосвязь между разными характеристиками чувствительности показывают формулы:

$$m_{\min} = C_{\min} V_{\min} 10^6, \quad (4.1)$$

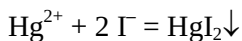
$$V_{\text{пред}} = 1 / C_{\min}, \quad (4.2)$$

где $V_{\min}$ – наименьший объем (в мл) раствора, в котором проводится данная реакция. Величина $C_{\min}$ выражена в г/мл.

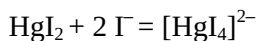
Необходимость обнаружения микропримесей в разных объектах заставляет аналитиков стремиться к созданию новых высокочувствительных качественных реакций (т. е. таких, у которых величина $C_{\min}$ как можно меньше), а также к повышению чувствительности уже известных реакций. Повысить чувствительность позволяют следующие приемы:

- *введение избытка реагента*. При смещении равновесия реакции в сторону образования продуктов усиливается внешний эффект. Заметим, что в некоторых случаях избыток реагента может помешать проведению качественной реакции. Например, избыток осадителя, который одновременно является и лигандом, может растворять первоначально образующийся осадок, открываемый катион металла не будет обнаружен:

¹ Та же характеристика используется и в инструментальных методах, см. раздел 5.3. Но способы оценки $C_{\min}$ в инструментальных и визуальных методах качественного анализа совершенно различны.



красный осадок



бесцветный раствор

- *повышение температуры раствора.* Такой прием всегда увеличивает скорость реакций, облегчает наблюдение их внешних эффектов, но неоднозначно влияет на смещение равновесия (например, способствует растворению многих осадков). Для повышения чувствительности этот прием применяют довольно редко;

- *выбор оптимального значения pH раствора.* Подбирают опытным или расчетным путем значение pH, которое обеспечивает наиболее полное протекание качественной реакции;

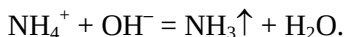
- *добавление органического растворителя.* В смешанной водно-органической среде растворимость большинства неорганических солей ниже, чем в воде. В осадок в таких условиях переходят даже те вещества, которые хорошо растворяются в чисто водном растворе. Так, реакцию открытия Ca^{2+} действием серной кислоты рекомендуют проводить при добавлении этанола или ацетона, что снижает растворимость CaSO_4 примерно на два порядка.

Анализ очень разбавленных растворов ($C_X < C_{\min}$) становится возможным, если провести предварительное концентрирование открываемого иона, т. е. перевести X из большого объема раствора пробы в малый объем концентрата. Для концентрирования ионов в качественном анализе используют упаривание раствора, соосаждение, сорбцию, ионный обмен, экстракцию и другие методы, описанные в главе 7.

Селективность качественных реакций. В классическом качественном анализе понятие «селективность» характеризует избирательность взаимодействия реагента с разными ионами¹. Селективность определяется числом ионов, которые реагируют с данным реагентом в заданных условиях, давая один и тот же внешний эффект. Неселективный реагент реагирует однотипным образом с многими ионами, селективный – лишь с немногими. С помощью недостаточно селективного реагента нельзя отличить один ион от другого, а тем более не удастся обнаружить их в сложной смеси. Наилучший по селективности реагент – *специфический* – дает заданный внешний эф-

¹ В инструментальных методах количественного анализа термин «селективность» используется в несколько ином смысле, см. раздел 5.3.

фект только с одним ионом. Специфической, например, является реакция открытия катиона NH_4^+ под действием щелочи:



Выделяющийся аммиак окрашивает в синий цвет влажную красную лакмусовую бумажку или его обнаруживают по запаху. Специфической является и реакция катионов меди(II) с водным раствором аммиака, приводящая к образованию сине-фиолетовой окраски (за счет образования тетрааммиаката меди). Наиболее селективные реакции используют для обнаружения X дробным методом – прямо в растворе пробы. Менее селективные реакции можно применять для обнаружения X после его отделения от мешающих веществ. Неселективные реагенты используют в качестве групповых (см. ниже).

Селективность можно повысить, если выбрать оптимальное значение pH раствора. Так, обнаружение Ba^{2+} в виде желтого осадка BaCrO_4 в присутствии Ca^{2+} и Sr^{2+} возможно, если проводить осаждение при $\text{pH} \approx 5$ (более растворимые осадки CaCrO_4 и SrCrO_4 при этом не образуются). Другой прием – экстрагирование продукта реакции в новую фазу. Например, при обнаружении иодид-ионов по реакции $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ в анализируемый раствор добавляют бензол, который экстрагирует образующийся иод. Органическая фаза приобретает фиолетовую окраску, ее наблюдению не мешают другие компоненты анализируемого раствора, остающиеся в водной фазе. Одновременно удается повысить чувствительность.

В анализе сложных смесей можно использовать даже неселективные реакции обнаружения, если предварительно удалить мешающие компоненты пробы или, наоборот, заранее выделить из нее искомый компонент. Еще более удобным приемом является *маскирование* мешающего компонента пробы, т. е. его перевод (с помощью подходящего вспомогательного реагента) в новую форму, не мешающую основной аналитической реакции. Мешающий компонент при этом остается в анализируемом растворе, его отделение не требуется, что упрощает и ускоряет анализ.

Чаше всего с целью маскирования проводят реакции комплексобразования (см. раздел 3.4), используют также окислительно-восстановительные реакции. Например, известно, что комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ дает синюю, а $[\text{FeSCN}]^{2+}$ – красную, причем гораздо более интенсивную окраску раствора. Поэтому ионы железа(III) ме-

шают открытию катиона кобальта(II) по реакции с роданидом калия (тиоцианатом). Однако ионы железа(III) можно заранее связать в прочные бесцветные фторидные комплексы или восстановить до железа(II) с помощью SnCl_2 . В обоих случаях железо(III) не мешает обнаружению кобальта.

Качественный анализ смесей. Качественный анализ обычно начинают с растворения пробы. По наличию соответствующих ионов в полученном растворе судят о наличии тех или иных элементов в исходной пробе. Для качественного анализа сложных объектов (смесей) после их растворения еще в XVIII веке стали применять два разных способа, хорошо дополнявших друг друга: а) дробный анализ, б) систематический анализ.

Дробный анализ не предполагает предварительного разделения компонентов пробы. Ионы пытаются обнаружить *в отдельных порциях исследуемого раствора*, добавляя соответствующие реагенты. В этом методе качественные реакции на разные ионы можно проводить в любом порядке. Анализ занимает немного времени. Но дробный анализ дает надежные результаты лишь при наличии специфических реакций на каждый предполагаемый компонент пробы (или хотя бы при наличии реакций, достаточно селективных для данной смеси и в данных условиях). Чем хуже селективность применяемых реакций и чем сложнее состав исследуемой смеси, тем больше вероятность получения ошибочных результатов анализа.

Специфичных реагентов весьма мало, поэтому для анализа сложных смесей стали использовать более длительный, более трудоемкий, но и гораздо более надежный метод – *систематический анализ с применением групповых реагентов*. В этом случае из пробы сложного состава последовательно выделяют более простые по составу фракции (группы). В зависимости от предполагаемого состава пробы используют разные способы фракционирования. Для анализа минералов, белков и некоторых других объектов применяют групповые реагенты-осадители. Нефтепродукты анализируют после их разгонки на фракции, различные по температуре кипения. Применяют также сложные схемы экстракционного или сорбционного разделения. Для любых смесей наиболее эффективным способом является хроматографическое разделение компонентов (см. главу 7).

Фракционирование не обязательно вести вплоть до полного разделения всех компонентов, достаточно отделить одни компоненты от других, мешающих их опознанию. Незачем разделять те ионы,

которые не мешают опознанию друг друга. Выделив группы и подгруппы предполагаемых компонентов, проверяют наличие каждого из возможных компонентов данной группы с помощью подходящих реакций обнаружения (в том числе не специфических).

Схемы систематического анализа наиболее разработаны для смесей катионов. Они предполагают применение групповых реагентов – кислот, щелочей, сероводорода, солей. В соответствии с осаждающим действием групповых реагентов все катионы делят на аналитические группы. Возможный состав каждой группы известен заранее.

Чтобы избежать ошибок «неоткрытия» или «переоткрытия» отдельных элементов, необходимо учитывать, какие ионы вносились в раствор в ходе пробоподготовки или в составе групповых реактивов, а какие могли быть потеряны в ходе этих операций. Например, при растворении твердой пробы в соляной кислоте в раствор попадают хлорид-ионы. Поэтому проверять наличие хлоридов в пробе надо заранее, растворив небольшую ее часть в другой кислоте (например, азотной). Вместе с тем при растворении пробы в соляной или азотной кислоте можно было потерять карбонаты, сульфиты и некоторые другие компоненты, переходящие в летучие соединения. Проверять наличие этих компонентов тоже следует заранее, в ходе предварительных испытаний.

Заранее проверяют и растворимость пробы в разных растворителях. Если проба растворима в воде, следует сразу же определить pH полученного раствора; эта информация позволит исключить присутствие в растворе некоторых катионов. Так, раствор с $\text{pH} \geq 5$ не может содержать катионы Hg^{2+} , Bi^{3+} и Fe^{3+} , дающие малорастворимые гидроксиды.

После завершения предварительных испытаний приступают к анализу раствора пробы систематическим методом. Исторически сложился ряд схем систематического анализа катионов – сероводородная, кислотнo-щелочная, аммиачно-фосфатная и др. Каждая схема имеет свой набор групповых реагентов. В сероводородной схеме это HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; в кислотнo-щелочной – HCl , H_2SO_4 , NH_3 , NaOH и другие вещества.

В любой схеме групповые реагенты должны отвечать некоторым *общим требованиям*:

- все ионы, входящие в состав данной группы, под действием группового реагента должны *полностью* переходить в осадок. Обыч-

но осаждение иона X считают полным, если $[X] < 10^{-6}$ М. Если это условие не выполняется, X окажется не только в осадке (вместе с другими ионами своей группы), но и в растворе вместе с ионами других групп. Это приведет к ошибкам в ходе качественного анализа других групп;

- осадок ионов одной группы не должен даже частично захватывать ионы других групп;

- в составе группового реагента не должно быть ионов, присутствие которых собираются проверять в ходе дальнейшего анализа;

- осадок, получаемый при введении группового реагента, должен легко *растворяться* при изменении pH. Так, в сероводородной схеме ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , образующие вторую группу катионов, отделяют от катионов щелочных металлов с помощью группового реагента – карбоната аммония. Образующийся осадок карбонатов кальция, стронция и бария отфильтровывают, а затем легко и полностью растворяют при подкислении;

- избыток группового реагента после отделения осадка должен легко *удаляться* из раствора. Тогда он не будет мешать исследованию состава этого раствора. Так, в качестве групповых нередко применяют реагенты, улетучивающиеся при кипячении раствора – аммиак, сероводород и др. Другим возможным выходом может быть применение таких групповых реагентов, которые не будут мешать дальнейшему анализу раствора;

- доступность, дешевизна, нелетучесть, безопасность использования реагентов. Этим требованиям, к сожалению, не отвечает самый известный групповой реагент – сероводород.

Групповые реагенты вводят в строго определенном порядке, в избытке по отношению к осаждаемым ионам. После отделения осадков (центрифугирование, фильтрование и т. п.) необходимо проверять полноту осаждения соответствующей группы. Для этого к полученному раствору добавляют новые порции осадителя и наблюдают, не появится ли осадок.

Сероводородная схема анализа смеси катионов (рис. 4.1) тщательно проработана, она позволяет надежно обнаружить любые катионы. Способ фракционирования смеси катионов в основном обусловлен разной растворимостью сульфидов: наименее растворимые сульфиды катионов 4-й и 5-й групп осаждаются даже в кислой среде;

лучше растворимые сульфиды катионов 3-й группы осаждаются лишь в щелочной среде, а сульфиды катионов 1-й и 2-й групп хорошо растворимы при любых значениях pH. Различия в растворимости на первый взгляд кажутся чисто эмпирическим признаком, однако они отражают фундаментальные характеристики катионов: их электронное строение, размеры и заряд. Эти характеристики связаны с положением элементов в Периодической системе элементов Менделеева. В каждую аналитическую группу входят, как правило, катионы одного электронного семейства, с близкими величинами ионных радиусов и сходным поляризующим действием¹ на анионы, что и определяет близкую растворимость сульфидов.

Основной недостаток сероводородной схемы – токсичность сероводорода. Кроме того, некоторые разделения идут недостаточно четко. Так, катионы Pb^{2+} осаждаются соляной кислотой не полностью, что в дальнейшем затрудняет анализ смеси катионов 4-й группы. А при осаждении катионов 3-й группы в осадок иногда могут попасть и катионы 2-й группы. Это связано с окислением сульфида аммония кислородом воздуха и последующим образованием малорастворимых сульфатов.

¹ Поляризующее действие катиона характеризуют величинами Z/R или Z^2/R , где Z – заряд, а R – радиус иона.

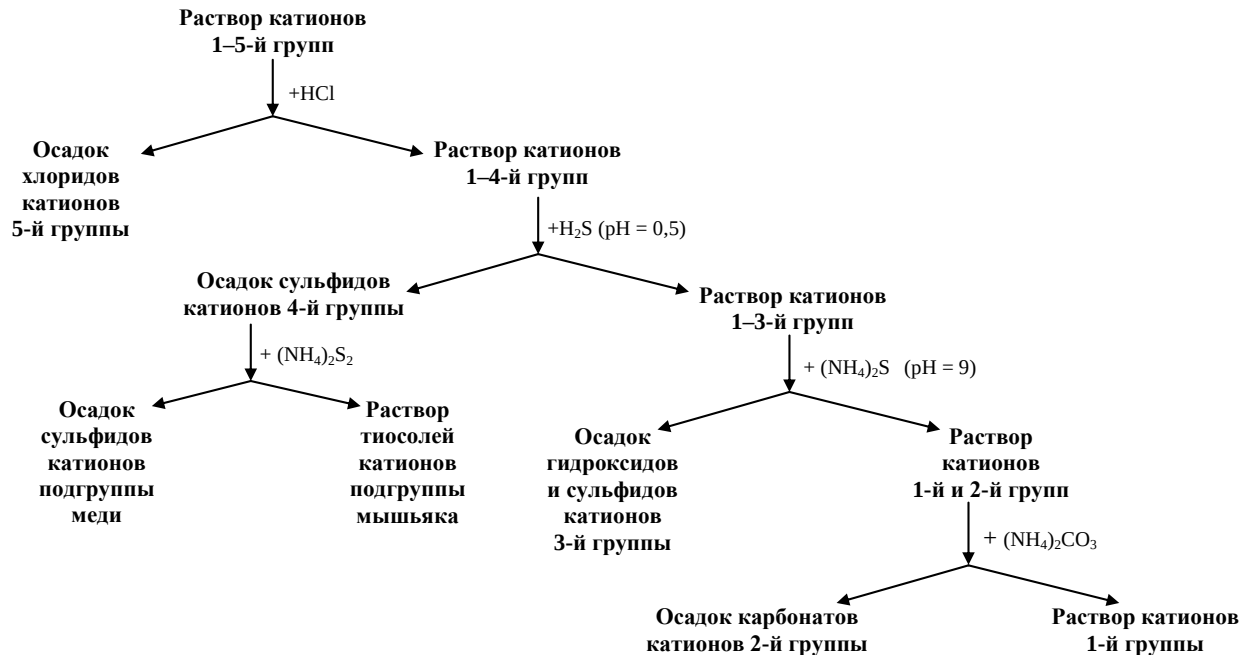


Рис. 4.1. Общая схема систематического анализа смеси катионов по сероводородному методу

Таблица 4.2

**Аналитическая классификация катионов
по сероводородному методу**

Группа	Катионы	Групповой реагент	Действие группового реагента
1	NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+}	—	—
2	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Образует осадки карбонатов MeCO_3
3	Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{IV} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{IV} , U^{VI} , Ga^{3+} , Y^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Tl^{3+} , Hf^{IV} , Ac^{3+} , Ce^{III} , Th^{IV}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ pH 7–9	Образует осадки гидроксидов ($\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Hf}(\text{OH})_4$, $\text{Ac}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Th}(\text{OH})_4$) и сульфидов (MnS , FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS , ZnS , Ga_2S_3 и др.)
4	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} (подгруппа меди) Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} , Au^{3+} , Ge^{IV} , Re^{IV} , Ir^{IV} , Pt^{IV} (под- группа мышьяка)	H_2S pH 0,5	Образует осадки (HgS , CuS , Bi_2S_3 , CdS , PdS), не растворяющиеся в полисульфиде аммония Образует осадки (SnS , SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , Au_2S_3 , GeS_2 , ReS_2 , IrS_2 , PtS_2), растворяю- щиеся в полисульфиде аммония
5	Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^+ , Au^+ , Tl^+	HCl (2 M)	Образует осадки хлори- дов (PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2 , CuCl , AuCl , TlCl)

После отделения какой-либо группы ионов полученный осадок растворяют (обычно в кислоте) и исследуют состав полученного раствора дробным методом, применяя селективные реагенты, прежде всего органические. В некоторых случаях найти их не удастся, тогда раствор, содержащий катионы одной аналитической группы, разделяют далее, выделяя подгруппы ионов. Так, осадок сульфидов катионов 3-й группы действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ делят на подгруппы меди и мышьяка. А осадок карбонатов катионов 2-й группы растворяют в уксусной кислоте, а затем последовательно разделяют смесь этих катионов (рис. 4.2).

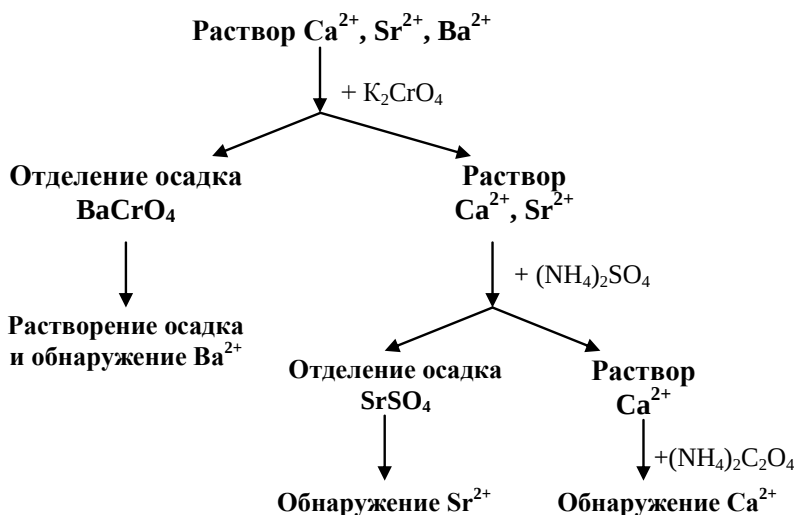


Рис. 4.2. Ход разделения смеси катионов второй группы

Кислотно-щелочная схема систематического анализа смеси катионов разработана менее детально и рассчитана на обнаружение меньшего числа ионов. Преимущества этой схемы – использование таких важных свойств неорганических соединений, как кислотно-основные свойства, амфотерность. Отнесение катионов к той или иной группе здесь также связано с электронной конфигурацией ионов и положением соответствующих элементов в таблице Менделеева (табл. 4.3). Но главное – метод не требует применения ядовитого сероводорода.

Таблица 4.3

**Аналитическая классификация катионов
по кислотно-щелочному методу**

Группа	Катионы	Групповой реагент	Действие группового реагента
1	NH_4^+ , Na^+ , K^+	—	—
2	Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+}	HCl (2 М)	Образует осадки хлоридов PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2
3	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	H_2SO_4 (1 М)	Образует осадки сульфатов MeSO_4
4	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^{V}	NaOH или KOH (избыток 2 М раствора)	Первоначально образовавшиеся осадки гидроксидов растворяются в избытке реагента, образуя $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и др.
5	Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{V}	NaOH или KOH (2 М, избыток)	Образует осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке реагента: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и др.
6	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+}	NH_3 (избыток 25 % раствора)	Образуются осадки гидроксидов, затем они растворяются в избытке NH_3 , образуя комплексы $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Кислотно-щелочная схема, как и сероводородная, не свободна от ошибок, вызванных неполным осаждением и соосаждением. Так, ионы Ca^{2+} осаждаются серной кислотой не количественно, оставшиеся в растворе ионы мешают последующему отделению других групп (см. рис. 4.3) и обнаружению других катионов. Выбор серной кислоты в качестве группового реагента вообще не очень удачен, так как осадок сульфатов щелочноземельных металлов очень трудно перевести в раствор для обнаружения отдельных ионов 3-й группы. Осадок приходится кипятить с насыщенным раствором Na_2CO_3 , сульфаты при этом переходят в карбонаты, которые затем растворяют в кислоте. Вся эта операция («содовая вытяжка») длительна и трудоемка. Катионы 1-й аналитической группы, остающиеся до конца анализа в

растворе, трудно открыть из-за значительного разбавления раствора в ходе анализа. Кроме того, их обнаружение в остающемся растворе теряет смысл, поскольку в ходе анализа добавляются реактивы, содержащие некоторые из этих катионов. Поэтому катионы 1-й группы обычно открывают вне схемы систематического анализа, из отдельных небольших порций анализируемого раствора, т. е. дробным методом. Мешающее влияние катионов других групп устраняют, заранее осаждая их (в виде карбонатов, гидрокарбонатов, гидроксидов) действием карбонатов натрия или калия.

Обнаружение анионов. Анионный состав материалов не столь разнообразен, как катионный. Поэтому систематический анализ смесей анионов с выделением групп и подгрупп обычно не проводят. Групповые реагенты (BaCl_2 и AgNO_3) нужны лишь для выяснения, анионы каких групп присутствуют в пробе. К первой группе относят анионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} и другие, осаждаемые катионами бария. Если при добавлении BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде осадок не образуется, все перечисленные анионы считают не обнаруженными. Ко второй группе относят анионы Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , осаждаемые AgNO_3 в азотнокислой среде. К третьей – анионы NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , не осаждаемые ни солями серебра, ни солями бария. Отдельные анионы открывают дробным методом, создавая условия для предотвращения влияния других ионов. Если этому мешают катионы металлов, их заранее удаляют путем ионного обмена (см. главу 7). При пропускании раствора пробы через колонку с катионитом в H^+ -форме катионы металлов поглощаются, а в раствор поступает эквивалентное количество катионов H^+ , не мешающих открытию анионов.

Еще до поиска отдельных анионов проверяют pH раствора пробы, а также проводят испытания на присутствие окислителей (реактив – $\text{KI} + \text{крахмал}$) и восстановителей (реактив – KMnO_4). Если известно, что проба не содержит ни окислителей, ни восстановителей, ее качественный анализ значительно упрощается. То же происходит и в том случае, когда уже выяснен катионный состав пробы – тогда при поиске анионов можно учесть растворимость соответствующих солей.



Рис. 4.3. Общая схема систематического анализа смеси катионов по кислотно-щелочному методу

4.2. Гравиметрический анализ

История и принцип метода. Гравиметрия – классический метод количественного химического анализа, который используется с давних времен. До середины XX века его называли *весовым анализом*, поскольку метод основан на взвешивании. Аналитическим сигналом в этом методе является масса вещества, как правило – масса некоторого продукта химической реакции.

Р. Бойль в конце XVII века стал разделять исследуемые вещества до далее не разложимых составных частей (он называл их элементами), а затем взвешивал их. По результатам взвешивания можно было рассчитать относительное содержание элемента в исходной пробе. Например, содержание золота или воды, которую Бойль тоже считал элементом. Но такой вариант весового анализа (*метод выделения*) возможен далеко не всегда. В конце XVIII века были разработаны другие варианты – *метод осаждения* (его создал шведский ученый Т. Бергман для анализа минералов) и *метод отгонки*, предложенный знаменитым французским химиком А. Лавуазье для анализа органических веществ. В обоих случаях искомый элемент выделяли и взвешивали не в свободном виде, а в виде некоторого соединения точно известного состава.

В начальный период развития химии гравиметрия была основным способом количественного анализа. Именно гравиметрическим методом химики получали экспериментальные данные, на основании которых на рубеже XVIII и XIX веков были созданы основные законы химии. В частности, закон сохранения суммарной массы веществ в ходе химических реакций (А. Лавуазье), закон эквивалентов (И. Рихтер), закон постоянства состава (Ж. Пруст) и другие. Результаты огромного множества анализов, выполненных гравиметрическим методом, позволили установить количественный состав и химические формулы всевозможных веществ, а также определить атомные массы большинства элементов (Й.Я. Берцелиус). Гравиметрию использовали и в качестве способа аналитического контроля в промышленности, хотя такому ее применению всегда мешала длительность и трудоемкость соответствующих методик анализа.

Еще в первой половине XIX века развитие теоретических основ и техники гравиметрического анализа привело к значительному повышению его точности. Этому также способствовало совершенствование аналитических весов. Абсолютная погрешность взвешивания

снизилась до 0,0001 г, а в отдельных случаях – еще на 1–2 порядка. В настоящее время гравиметрия является одним из самых точных (правильных и воспроизводимых) методов количественного анализа. Нередко относительная погрешность результата гравиметрического анализа не больше 0,01 %. Предотвратить систематические погрешности помогает хорошо развитая теория этого метода.

Гравиметрия – универсальный метод, пригодный и для элементного, и для молекулярного, и для фазового анализа. Но практическое применение гравиметрии в настоящее время сократилось. Теперь так проводят анализ, если необходима высокая точность результатов, а длительность и трудоемкость методик не имеют принципиального значения. Гравиметрию используют для точного определения основных компонентов и важнейших примесей ($> 0,1\%$) в минералах, почвах, органических веществах, нефтепродуктах, химических реактивах и других объектах. Гравиметрическим методом выполняют особо ответственные анализы (арбитраж, определение драгоценных металлов), определяют состав стандартных образцов химического состава (см. раздел 2.4), стандартизуют исходные растворы для других, менее точных методов (титриметрия, фотометрия) или в ходе научных исследований.

Существуют три основных варианта гравиметрии: методы выделения, методы отгонки и методы осаждения. Последняя группа методов имеет наибольшую практическую значимость.

Методы выделения и методы отгонки. В *методах выделения* пробу переводят в раствор, из которого выделяют определяемый элемент в свободном виде, в виде осадка простого вещества. Примером может быть методика анализа горных пород, в которой золото переводят в солянокислый раствор (там оно существует в форме $[\text{AuCl}_4]^-$), а затем восстанавливают:



Осадок отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

Другой пример – определение серебра, меди и некоторых других металлов. Их соединения восстанавливают электрическим током на платиновом катоде: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$. Этот вариант гравиметрии, получивший особое название – *электрогравиметрический анализ*, подробно рассмотрен в разделе 6.1.

Методы отгонки включают термообработку пробы и/или обработку ее кислотами. Определяемый компонент превращается в ка-

кое-либо летучее соединение (химическая реакция в данном случае не обязательна). В *прямых методах* массу этого соединения находят по привесу сосуда, содержащего поглотитель, т. е. реагент, взаимодействующий с улавливаемым летучим соединением. Так, для определения карбонатов их переводят в углекислый газ, который отгоняют, а затем поглощают натронной известью (смесь NaOH и CaO). Прямые методы применяют также при определении фтора, мышьяка и некоторых других элементов. Тот же принцип лежит в основе важнейшего метода элементного анализа органических соединений, так называемого СН-анализа. Навеску вещества сжигают в токе кислорода (иногда с добавкой других окислителей и специальных катализаторов). Продукты сгорания поступают в последовательно расположенные поглотительные трубки. В одной из них количественно и селективно поглощается образовавшийся углекислый газ. В другой, содержащей $Mg(ClO_4)_2$, поглощается вода. Массу углерода и водорода в исходной навеске рассчитывают по привесу соответствующих поглотителей.

Косвенные методы основаны на измерении убыли массы пробы после отгонки летучего компонента. Например, взвешивая пробу до и после нагревания при определенной температуре, определяют влажность почвы, кристаллизационную воду в кристаллогидратах, фракционный состав или зольность нефти.

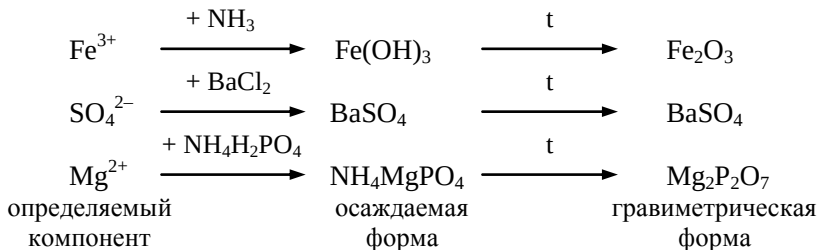
Методы осаждения. В этом случае методика анализа включает следующие операции:

- взвешивание пробы (взятие навески);
- растворение навески;
- добавление избытка осадителя (получение *осаждаемой формы* определяемого вещества);
- промывание и фильтрование полученного осадка;
- высушивание или прокаливание этого осадка (перевод анализа в *гравиметрическую форму*);
- взвешивание гравиметрической формы.

Выполнение всех операций должно обеспечивать количественное (т. е. не сопровождающееся потерями) превращение определяемого компонента в гравиметрическую форму. Полноту осаждения X и полноту удаления примесей из осадка при его промывании проверяют с помощью подходящих качественных реакций. Промытый на фильтре осадок высушивают или прокаливают вместе с фильтром до тех пор, пока масса не перестанет уменьшаться. Доведение до постоянной массы свидетельствует о полном удалении воды и летучих

примесей, а в случае прокаливания – о полноте сгорания фильтра и полноте перевода X в гравиметрическую форму.

Гравиметрическое определение некоторых ионов можно представить такими схемами:



Расчет результата анализа. Аналитический сигнал в гравиметрии – это измеренная на аналитических весах масса получаемой в ходе данного анализа гравиметрической формы определяемого вещества – $m(\text{ГФ})$. Независимо от того, какой вариант анализа используют в том или ином случае, результаты рассчитывают с помощью гравиметрического фактора F . Это масса определяемого вещества, точно соответствующая одному грамму гравиметрической формы. Если молярная масса гравиметрической формы равна $M(\text{ГФ})$, а определяемого вещества – $M(\text{X})$, то величину F рассчитывают по формуле:

$$F = \frac{M(\text{X})}{M(\text{ГФ})} \frac{a}{b}. \quad (4.3)$$

При этом учитывают стехиометрию реакции осаждения. Берут такие коэффициенты a и b , чтобы уравнивать количества атомов элемента X в определяемом веществе и в гравиметрической форме. Например, при определении железа в виде Fe_2O_3 гравиметрический фактор равен:

$$F(\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,847}{159,69} = 0,6994.$$

Точность вычисления величины F и результата анализа должна соответствовать точности взвешивания, поэтому расчет ведут с использованием как можно более точных значений молярных масс. Их выражают числами, содержащими не менее четырех значащих цифр. Такой же должна быть и величина F . Для распространенных методик гравиметрического анализа величину фактора F можно найти в справочниках.

Зная F , можно рассчитать результат анализа – массовую долю определяемого компонента X в анализируемой пробе – по формуле:

$$\varpi_x = \frac{m_x}{m_{\text{пробы}}} = \frac{m(\Gamma\Phi) \cdot F}{m_{\text{пробы}}} . \quad (4.4)$$

Выбор осадителя. Реагенты-осадители выбирают с учетом свойств определяемого вещества и состава пробы. Учитывают также свойства осаждаемой и гравиметрической форм, которые можно получить с применением каждого возможного осадителя.

Требования к осаждаемой форме.

1. *Селективность действия осадителя.* Если это требование не выполняется, т. е. в осадок может перейти не только определяемый компонент, но и другие компоненты пробы, то для получения правильного результата анализа придется маскировать либо предварительно удалять мешающие вещества, а также регулировать величину рН в процессе осаждения.

2. *Полнота осаждения.* Допустимая концентрация X в растворе над осадком должна быть не более 10^{-6} моль/л. В этом случае потери X за счет неполного осаждения не превысят 0,0002 г – обычную погрешность взвешивания на аналитических весах. Столь малыми потерями можно пренебречь. Если осаждаемая форма – ионный осадок бинарного типа, а избыточная концентрация осадителя взята на уровне 10^{-2} моль/л, то осаждаемая форма должна отвечать условию $PR < 10^{-8}$. Для осадков более сложного состава PR должно быть еще ниже.

3. *Быстрое отделение осадка от раствора.* Осадки легко фильтруются, если они образуются в крупнокристаллической форме. Аморфные осадки также стараются получить в плотной, компактной форме. Для образования осадков с такими свойствами необходимо создавать специальные условия их получения.

4. *Осадок должен быть чистым*, т. е. не должен содержать никаких примесей, либо примеси должны легко удаляться при промывании и прокаливании. Основной примесью обычно является избыточный осадитель, поэтому в качестве осадителей следует использовать те соединения, которые при прокаливании легко разлагаются и полностью удаляются.

5. *Осадок должен количественно, без потерь, превращаться в гравиметрическую форму постоянного состава.* Поэтому нельзя применять осадки, вступающие в химические реакции с углеродом, образующимся при обугливание бумажного фильтра в ходе прокали-

вания осадка. Фильтрование, промывание и прокаливание осадков с сильными окислительными свойствами проводят с использованием стеклянных фильтрующих тиглей.

Требования к гравиметрической форме.

1. *Постоянный состав*, строго соответствующий определенной химической формуле. Так, в качестве гравиметрической формы не могут быть использованы гидроксиды металлов, содержащие неопределенное количество воды, и другие соединения переменного состава.

2. *Химическая устойчивость* по отношению к кислороду воздуха и водяным парам. Если гравиметрическая форма не отвечает этому требованию (например, CaO), ее взвешивают в плотно закрытом тигле, а охлаждают в эксикаторе, содержащем вещества, поглощающие воду.

3. *Как можно большая величина молярной массы* (т. е. как можно меньшая величина гравиметрического фактора F). В этом случае погрешность результата анализа уменьшится. Например, определять фосфор можно, получая разные гравиметрические формы: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($F = 0,2783$) или $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ ($F = 0,01639$). При одинаковой погрешности взвешивания погрешность определения фосфора по второй методике окажется в 17 раз меньше, чем по первой.

Понятно, почему в качестве осадителей часто используют органические вещества с большой молярной массой (табл. 4.4). Этот способ дает весьма чистые крупнокристаллические осадки. Органические осадители к тому же более селективны, чем неорганические.

Таблица 4.4

Примеры гравиметрических определений

Осадитель	Определяемые вещества	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
NH_3 (водн.)	Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{IV}	$\text{M}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$	M_xO_y
H_2SO_4	Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}	MSO_4	MSO_4
HCl	Ag^+	AgCl	AgCl
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca^{2+}	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaO
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}	$\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$
тетрафенилборат натрия $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$	NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BM}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BM}$
8-оксихинолин (HR)	Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+}	MR_2 или MR_3	MR_2 или MR_3

Известны также гравиметрические методики определения некоторых органических соединений. Например, галогенсодержащие вещества переводят в галогениды серебра, а вещества лигандного характера (например, аминокислоты, амины, фенолы и др.) осаждают солями металлов с образованием малорастворимых комплексных соединений.

Выбор условий анализа.

1. *Расчет массы исходной навески.* При слишком малой навеске пробы аналитик не сумеет добиться необходимой точности, при слишком большой – потратит слишком много времени на проведение анализа. Эмпирически установлено, что оптимальная масса гравиметрической формы при получении кристаллического осадка составляет $\approx 0,5$ г, при получении аморфного осадка $\approx 0,1$ г. Чтобы рассчитать оптимальную навеску ($m_{\text{пробы}}$) по формуле (4.4), необходимо заранее знать ω – содержание определяемого компонента, хотя бы примерно.

2. *Расчет необходимого количества осадителя.* Такой расчет ведут по уравнению реакции; при этом, как и в предыдущем случае, надо знать ориентировочное содержание X в пробе, а также массу исходной навески. Для обеспечения полноты осаждения обычно используют полуторакратный избыток осадителя по сравнению с его стехиометрическим количеством.

3. *Оценка полноты осаждения и потеря осадка* при его получении и промывании. Осаждение можно считать полным, а потери – не превышающими допустимый уровень, если масса потерянной гравиметрической формы не превышает погрешности взвешивания на аналитических весах (10^{-4} г). Потери рассчитывают, исходя из растворимости осадка (S , моль/л), объема раствора (V , л), из которого проводили осаждение, и объема промывных вод. Учитывают также молярную массу гравиметрической формы $M(\Gamma\Phi)$:

$$m_{\text{(потерь)}} = M(\Gamma\Phi) S V. \quad (4.5)$$

Растворимость S рассчитывают с учетом стехиометрии и величины ПР осадка, а также состава насыщенного раствора, как описано в разделе 3.5.

4. *Минимальную величину рН* для осаждения гидроксидов и солей слабых кислот рассчитывают, исходя из табличных значений ПР этих соединений (см. раздел 3.5) и учитывая, что растворимость образующегося в ходе анализа осадка составляет примерно 10^{-6} моль/л.

Максимальную величину рН определяют, исходя из недопустимости протекания побочных процессов.

5. *Выбор температуры высушивания или прокаливания осадка.* При разработке методик гравиметрического анализа исследуют зависимость массы осадка от изменяющейся температуры. Для этого используют специальные приборы (термовесы или дериватографы), которые автоматически записывают *термогравиметрические кривые* в координатах $m = f(T)$. В качестве примера на рис. 4.4 приведена кривая, зарегистрированная при постепенном высушивании и прокаливании кристаллогидрата оксалата кальция. Горизонтальные участки указывают на области существования разных соединений кальция, которые последовательно превращаются друг в друга при нагревании ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaC_2O_4 , CaCO_3 , CaO). Изломы на кривой соответствуют температурам, при которых идет превращение одного соединения в другое. Любое из этих соединений может быть выбрано в качестве гравиметрической формы, тогда температуру прокаливания осадка выбирают в пределах соответствующего горизонтального участка.

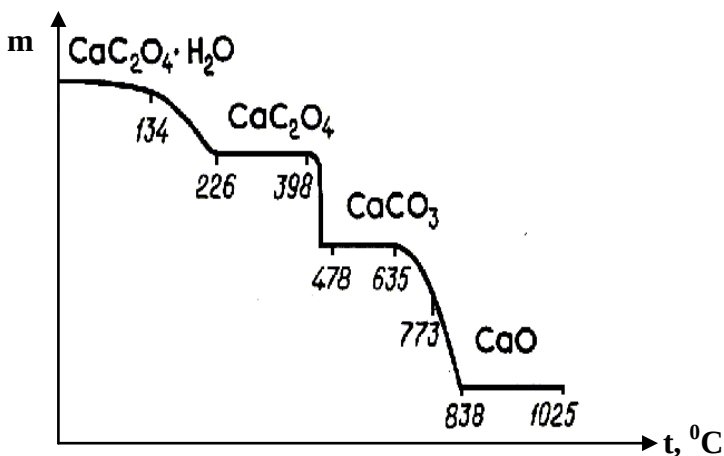


Рис. 4.4. Термогравиметрическая кривая разложения навески оксалата кальция

6. Весьма важно правильно выбрать *концентрацию раствора осадителя, скорость его прибавления* к анализируемому раствору, а также температуру раствора при осаждении. Соответствующие рекомендации, известные под названием «правил Тананаева», различны

для методик, связанных с получением крупнокристаллических и аморфных осадков:

- *кристаллические осадки* следует получать, медленно добавляя горячий разбавленный раствор осадителя к горячему разбавленному раствору пробы. Полученный осадок перед фильтрованием рекомендуется выдерживать несколько часов в маточном растворе;
- *аморфные осадки* следует получать из концентрированных горячих растворов, быстро смешивая их и сразу же отфильтровывая получаемый осадок.

Пользуясь этими правилами, получают более точные результаты анализа. Чтобы обосновать эти правила, кратко рассмотрим механизмы образования и загрязнения осадков.

Образование кристаллических осадков. Образование осадка начинается с формирования центров кристаллизации (зародышевых кристаллов), состоящих всего из нескольких ионов. Этот процесс идет, если концентрация пересыщенного раствора превысит некоторый предел S^* (*сверхрастворимость*), который обычно в несколько раз выше, чем равновесная растворимость, вычисленная по величине ПР. Возможно и образование центров кристаллизации на посторонних твердых частицах и стенках сосуда. Это нежелательно, так как приводит к мелкодисперсным осадкам. Экспериментально доказано, что крупные кристаллы получают лишь при высокой степени чистоты реагентов и посуды. Дальнейшее формирование осадка может идти двумя разными способами: 1) через образование все новых и новых центров кристаллизации; 2) путем роста ранее возникших зародышевых кристаллов. Скорость и первого, и второго процесса зависит от относительного пересыщения. А именно:

$$v_1 = k_1 \left(\frac{Q - S}{S} \right)^n; \quad (4.6)$$

$$v_2 = k_2 \left(\frac{Q - S}{S} \right). \quad (4.7)$$

Здесь $\frac{Q - S}{S}$ – относительное пересыщение; Q – концентрация растворенного вещества в пересыщенном растворе; S – равновесная растворимость; k_1 и k_2 – константы, причем $k_1 < k_2$, показатель степени $n \approx 4$. Формуле 4.6 отвечает кривая, формуле 4.7 – прямая.

Как показано на рис. 4.5, при низких величинах относительного пересыщения $v_2 > v_1$, т. е. доминирует рост первичных кристаллов. Полученный в таких условиях осадок будет содержать в основном крупные кристаллы. При высоких значениях $\frac{Q-S}{S}$ $v_1 > v_2$, в растворе будет преобладать процесс образования все новых и новых центров кристаллизации (зародышей), а не рост ранее образовавшихся. Полученный в таких условиях осадок состоит из мельчайших плохо сформированных кристалликов.

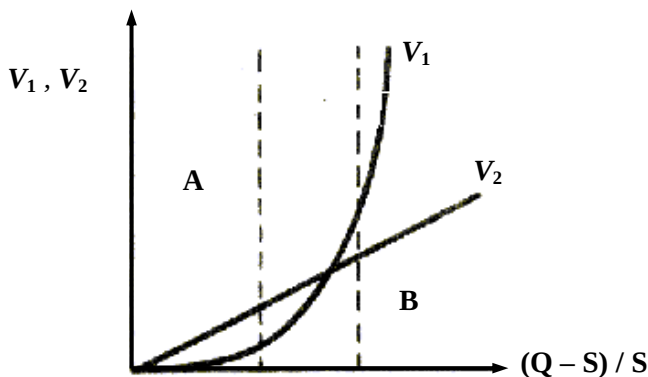


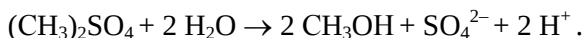
Рис. 4.5. Влияние относительного пересыщения на скорость кристаллообразования:

A — область роста крупных кристаллов,
B — область формирования множества мелких кристаллов

Для образования крупнокристаллического осадка необходимо уменьшать $\frac{Q-S}{S}$, т. е. повышать растворимость осадка (S) и снижать концентрацию пересыщенного раствора (Q). Повышение растворимости (за счет повышения температуры, снижения pH, добавления маскирующих лигандов) особенно важно в начале образования осадка. Еще важнее уменьшать величину Q . Именно для того, чтобы не создавать местных пересыщений, анализируемый раствор и раствор осадителя разбавляют, а осадитель добавляют медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании. Получаемый в таких условиях осадок все же содержит некоторое количество мелких кристаллов, поэтому его оставляют в маточном растворе для *старения* (пе-

рекристаллизации). Мелкие кристаллы растворяются (их равновесная растворимость выше), за их счет растут более крупные кристаллы. Кроме того, формируется более правильная структура осадка, а примеси, захваченные путем соосаждения, частично переходят в маточный раствор. Иногда в ходе старения осадка менее устойчивые кристаллические модификации переходят в более устойчивые.

Очевидно, осадки, характеризующиеся очень низкими значениями ПР, получить в крупнокристаллической форме трудно. Эти осадки имеют низкую равновесную растворимость и, следовательно, даже при добавлении разбавленного осадителя по каплям раствор будет иметь высокое относительное пересыщение. Однако в гравиметрическом анализе существует интересный способ получения осадков без непосредственного прибавления раствора осадителя. Это *метод возникающих реактивов*, или, как его еще называют, осаждение из гомогенного раствора. Реагент-осадитель при этом образуется в растворе из какого-то другого вещества в результате реакции, медленно протекающей во всем объеме раствора. Обычно это реакция гидролиза. Примером может быть гидролиз органического соединения – диметилсульфата:



Постепенно образующиеся в растворе ионы SO_4^{2-} становятся осадителем для ионов Ba^{2+} . Осадитель расходуется по мере его образования, не накапливаясь в растворе; пересыщение раствора минимальное. Формируется более крупнокристаллический осадок BaSO_4 , чем при обычном сливании двух растворов. Аналогичным способом можно получать и другие осадки.

Аморфные осадки. Вещества с очень низкими ПР (гидроксиды, сульфиды тяжелых металлов и др.) обычно получают в виде аморфного осадка. В аморфном состоянии осаждаются и те вещества, у которых сверхрастворимость мало отличается от растворимости, т. е. уровень сверхрастворимости легко превысить. Так, осадки BaSO_4 и AgCl имеют близкие ПР ($1,1 \cdot 10^{-10}$ и $1,8 \cdot 10^{-10}$ соответственно), но для BaSO_4 уровень сверхрастворимости примерно в 30 раз превышает равновесную растворимость, а для AgCl – всего вдвое. Поэтому осадок BaSO_4 обычно получают в кристаллической форме, а осадок AgCl – аморфный.

Образование аморфных осадков происходит через стадию образования коллоидных растворов, в результате их коагуляции. Кол-

лоиды образуются, если при добавлении осадителя возникает очень много центров кристаллизации. Частицы коллоидной системы, имеющие размер 1–100 нм, проходят через поры фильтровальной бумаги; при неполной коагуляции коллоидного раствора возможны потери осадка. Устойчивость коллоидного раствора обусловлена зарядом его частиц (мицелл), возникающим за счет адсорбции собственных ионов, присутствующих в избытке, а также ионов противоположного знака (противоионов). Коагуляция коллоидов требует наличия в растворе каких-либо электролитов. В этом случае заряд коллоидных частиц уменьшается, происходит их слипание и образование аморфного осадка. Действие электролита тем сильнее, чем выше заряды его ионов и их концентрация. В практике гравиметрического анализа приходится учитывать загрязнение осадка добавляемым электролитом, поэтому обычно в ходе осаждения аморфных осадков специально добавляют летучие электролиты (часто – соли аммония), а не сильно адсорбирующиеся нелетучие электролиты с многозарядными ионами. Коагуляции способствует нагревание раствора.

Аморфные осадки имеют большую удельную поверхность и сильно загрязняются адсорбирующимися примесями. Уменьшению адсорбции примесей способствуют: повышение температуры; уменьшение поверхности осадка (более плотные осадки получают при быстром осаждении из концентрированных растворов); снижение концентрации примеси в растворе (к полученному осадку приливают большой объем горячей воды, при этом происходит десорбция).

Таким образом, рекомендуемые «правилами Тананаева» условия получения аморфных осадков нацелены не на формирование частиц большего размера, а на сдвиг равновесия адсорбции примесей, на уменьшение загрязнения осадка.

Загрязнение осадков и борьба с ним. Образующийся в растворе осадок всегда содержит примеси, что искажает результаты анализа. Если осадок захватывает посторонние вещества, масса гравиметрической формы оказывается завышенной, таким же будет и результат анализа. Причины загрязнения осадков:

- *Совместное осаждение.* Допустим, в исследуемом растворе одновременно находятся определяемый компонент X и постороннее вещество X^* . Оба вещества реагируют с добавляемым осадителем R , образуя малорастворимые соединения. Произведения концентраций ионов в обоих случаях выше соответствующих ПР. Тогда идет про-

цесс совместного осаждения, образование смеси осадков XR и X*R. Такую возможность легко предвидеть.

- *Последующее осаждение.* Этот процесс также идет в тех системах, где произведения концентраций ионов выше соответствующих ПР. Однако примесь склонна к образованию устойчивого пересыщенного раствора, ее осаждение более медленное и идет на поверхности уже образовавшегося основного осадка. Например, у поверхности осадка CaC_2O_4 за счет адсорбции ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ создаются условия для последующего осаждения более растворимого MgC_2O_4 .

- *Соосаждение.* Так называют загрязнение осадка примесями, которые в данных условиях сами не образовывали бы осадок, для них произведение концентраций ионов X^* и R ниже величины ПР. Известны различные виды соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфная сокристаллизация. Адсорбция характерна для аморфных осадков, а загрязнение кристаллических осадков происходит в основном за счет окклюзии, иногда – изоморфной сокристаллизации.

Адсорбция – это поглощение ионов и молекул поверхностью осадка. В первую очередь на осадке адсорбируются те его собственные ионы, которые присутствуют в растворе в избытке, а затем противоионы, как и при формировании коллоидной частицы. Если в растворе есть разные противоионы, то преимущественно адсорбируются высокозарядные ионы, особенно те, которые присутствуют в большей концентрации. Из ионов равного заряда и равной концентрации преимущественно адсорбируется ион, который образует с ионом кристаллической решетки менее растворимое соединение или связь с большей степенью ковалентности. Сильнее адсорбируются ионы, близкие по размеру к ионам кристаллической решетки. Учитывая эти простые правила, известные как правила Панета–Фаянса–Гана, аналитики выбирают такой состав раствора и такой порядок сливания реагентов, чтобы при формировании аморфного осадка преимущественно адсорбировались летучие вещества, легко удаляющиеся при прокаливании этого осадка.

Загрязнение осадка адсорбированными примесями можно снизить при его промывании. Промывать осадки чистой водой вообще не рекомендуется: в случае кристаллических осадков это приводит к растворению части осадка, в случае аморфных – к вымыванию электролита-коагулянта и частичной пептизации осадка, т. е. его переходу в коллоидный раствор. Поэтому кристаллические осадки промывают растворами, содержащими ион-осадитель, аморфные – растворами элек-

тролитов. На поверхности осадков при этом происходит обменная адсорбция: ранее адсорбированные ионы замещаются ионами из состава промывной жидкости. Важно, чтобы захватываемое при этом вещество было летучим. На практике для промывания осадков часто используют соли аммония или летучие кислоты (если их добавление не приводит к растворению осадка). Более эффективно промывание методом декантации. Для этого осадок перемешивают с промывной жидкостью и дают отстояться; через фильтр сливают прозрачный раствор, а осадок остается в стакане. Операцию повторяют несколько раз.

Окклюзия – загрязнение осадка примесями в процессе роста и объединения кристаллов. Причины окклюзии: 1) адсорбция ионов на поверхности растущего кристалла; 2) механический захват маточного раствора в полости и трещины осадка (инклюзия). Окклюдируемые осадком примеси при промывании не удаляются. Уменьшению загрязнения способствует старение осадка – при этом значительная часть примесей, адсорбированных и инклюдированных мелкими кристаллами, переходит в маточный раствор. Помогает и переосаждение: осадок растворяют в подходящем растворителе (например, кислоте), а затем вновь осаждают. Так как при повторном осаждении концентрация примесей в маточном растворе будет меньше, чем при первом, новый осадок будет содержать меньше примесей.

Изоморфная сокристаллизация – образование смешанных кристаллов (твердых растворов) за счет замещения ионов кристаллической решетки. Это происходит при одинаковых зарядах и близких радиусах иона осадка и иона-примеси, а также при одинаковой симметрии кристаллических решеток. Например, известно образование смешанных кристаллов PbSO_4 и BaSO_4 (а также SrSO_4 , RaSO_4); MgKPO_4 и MgNH_4PO_4 ; ZnNH_4PO_4 и MnNH_4PO_4 . При близких суммах радиусов катиона и аниона возможно замещение пары ионов, например, осадок BaSO_4 захватывает KMnO_4 . Количественно изоморфное соосаждение описывает закон распределения, установленный В.Г. Хлопиным в 20-х гг. XX века. В соответствии с этим законом (см. дополнительную литературу) доля соосажденной примеси в осадке тем выше, чем больше ее концентрация в растворе и чем ниже ПР образованного ею осадка. Зная коэффициент распределения примеси, можно рассчитать, какая ее часть перейдет в тех или иных условиях из раствора в состав осадка. Так можно даже концентрировать микропримеси с высоким коэффициентом распределения, но этот прием уже не связан с гравиметрическим анализом.

Таким образом, чтобы устранить загрязнение осадка приме-сью X^* , независимо от механизма этого процесса, надо заранее уда-лить X^* из анализируемого раствора или подобрать реагент для се-лективного маскирования X^* . Если же механизм загрязнения извес-тен или можно обоснованно предполагать, каким он будет в данном случае, для получения чистых осадков применяют и другие приемы. При адсорбции (аморфные осадки) – промывают осадок и вытесня-ют нежелательные примеси, при окклюзии (кристаллические осад-ки) – проводят повторное осаждение или выдерживают полученный осадок в маточном растворе (для перекристаллизации). При изо-морфной сокристаллизации примесь распределена по всему объему осадка, поэтому промывание и переосаждение неэффективны. Это самый опасный вид соосаждения.

На основе всего изложенного можно расширить ранее сделан-ные рекомендации по получению разных осадков. Удобно привести их в табличной форме (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Условия получения осадков в гравиметрии

Фактор	Кристаллические осадки	Аморфные осадки
Концентрация раствора	Горячие разбавленные растворы определяе-мого компонента и осадителя	Горячие концентрирован-ные растворы определяемо-го компонента и осадителя
Скорость добав-ления осадителя	Медленно, по каплям	Быстро
Перемешивание	Непрерывное	Непрерывное
Температура	70–80 °С	70–80 °С
Добавляют вещества	Повышающие растворимость	Электролиты – коагулянты
Фильтрование	После старения осадка	Сразу после осаждения
Состав промыв-ной жидкости	Летучий разбавленный электролит, содержа-щий ион-осадитель	Летучий разбавленный электролит-коагулянт

4.3. Титриметрический анализ. Общие вопросы

4.3.1. История и принцип метода

Титриметрический анализ (титриметрия) – важнейший из химических методов анализа. Он возник в XVIII веке, вначале как эмпирический способ проверки качества различных материалов, например, уксуса, соды, отбеливающих растворов. На рубеже XVIII и XIX веков были изобретены бюретки и пипетки (Ф. Декруазиль). Особое значение имели труды Ж. Гей-Люссака, который ввел основные термины этого метода: *титрование*, *титрант* и другие, происходящие от слова «титр». Титр – это масса растворенного вещества (в граммах), содержащаяся в одном миллилитре раствора. Во времена Гей-Люссака результаты анализа вычисляли именно с помощью титров. Однако титр как способ выражения концентрации раствора оказался менее удобным, чем другие характеристики (например, молярные концентрации), поэтому в современной аналитике расчеты с применением титров ведут довольно редко. Напротив, различные термины, произведенные от слова «титр», применяют очень широко.

В середине XIX века немецкий химик К. Мор обобщил все созданные к тому времени титриметрические методики и показал, что в основе любой методики лежит один и тот же принцип. К раствору пробы, содержащей определяемый компонент X, прибавляют раствор с точно известной концентрацией реагента R (титрант). Этот процесс и называют титрованием. Проводя титрование, аналитик следит за протеканием химической реакции между X и добавляемым R. По достижении точки эквивалентности (т.экв.), когда число молей эквивалентов введенного R точно сравняется с числом молей эквивалентов находившегося в пробе вещества X, титрование прекращают и измеряют объем затраченного титранта. Момент окончания титрования называют конечной точкой титрования (к.т.т.), ее, как и т.экв., выражают в единицах объема, обычно в миллилитрах. В идеальном случае $V_{\text{к.т.т}} = V_{\text{т.экв}}$, но на практике точное совпадение по разным причинам не достигается, титрование заканчивают чуть раньше или, наоборот, чуть позже, чем будет достигнута т.экв. Естественно, условия титрования следует выбирать так, чтобы различие между $V_{\text{т.экв}}$ и $V_{\text{к.т.т}}$ было бы как можно меньшим.

Поскольку массу или концентрацию X рассчитывают по объему титранта, затраченному на титрование пробы (по $V_{\text{к.т.т}}$), в прошлом

титриметрию называли *объемным анализом*. Это название нередко используют и сегодня, но термин *титриметрический анализ* более точен. Дело в том, что операция постепенного прибавления реагента (титрование) характерна для любой методики этого типа, а расход титранта можно оценивать не только путем измерения объема, но и другими способами. Иногда добавляемый титрант взвешивают (измерение массы на аналитических весах дает меньшую относительную погрешность, чем измерение объема). Иногда измеряют время, за которое будет введен титрант (при постоянной скорости его ввода).

С конца XIX века титриметрические методики стали применять и в исследовательских, и в заводских, и в учебных лабораториях. С помощью нового метода оказалось возможным определять миллиграммовые и даже микрограммовые количества самых разных веществ. Широкому использованию титриметрии способствовали простота метода, невысокая стоимость и универсальность оборудования. Особенно широко титриметрию стали применять в 50-х гг. XX века, после создания швейцарским аналитиком Г. Шварценбахом нового варианта этого метода (комплексометрия). Одновременно началось широкое применение инструментальных методов контроля к.т.т. К концу XX века значение титриметрии несколько снизилось в связи с конкуренцией более чувствительных инструментальных методов, но и сегодня титриметрия остается очень важным методом анализа. Она позволяет быстро, легко и достаточно точно определять содержание большинства химических элементов, отдельные органические и неорганические вещества, суммарное содержание однотипных веществ, а также обобщенные показатели состава (жесткость воды, жирность молока, кислотность нефтепродуктов).

4.3.2. Виды титриметрического анализа

Классифицировать титриметрические методики можно по нескольким независимым признакам: а именно: 1) по типу реакции между X и R; 2) по способу проведения титрования и расчета результатов; 3) по способу контроля т.экв.

Классификация по типу химической реакции – наиболее важная. Напомним, что далеко не все химические реакции можно использовать для проведения титрований. *Во-первых*, как и в других химических методах, определяемый компонент (аналит) должен количественно реагировать с титрантом. До т.экв. в титруемом раство-

ре не должен накапливаться непрореагировавший R, а после т.экв. не должен оставаться непрореагировавший X. В т.экв. в растворе не должно быть ни X, ни R, допустимы лишь их следы, которыми аналитик сможет пренебречь. Если константа равновесия реакции между X и R окажется недостаточной, резкого изменения состава раствора вблизи т.экв. не будет, точно определить момент окончания реакции не удастся. Критические значения $K_{\text{равн}}$ зависят от стехиометрии реакции и от начальной концентрации X, но, как правило, они не менее 10^7 . *Во-вторых*, надо, чтобы равновесие реакции устанавливалось как можно быстрее. Реакции, в которых после добавления очередной порции титранта установление равновесия требует хотя бы нескольких минут, в титриметрии применять затруднительно или вообще невозможно. *В-третьих*, реакция должна отвечать единственному и заранее известному стехиометрическому уравнению. Если реакция ведет к смеси продуктов, состав этой смеси будет меняться в ходе титрования и зависеть от условий проведения реакции. Зафиксировать точку эквивалентности будет очень трудно, а результат анализа окажется неточным. Совокупности указанных требований отвечают реакции прототипа (нейтрализации), многие реакции комплексообразования и окисления-восстановления, а также некоторые реакции осаждения. Соответственно, в титриметрическом анализе выделяют: метод нейтрализации, комплексометрию, редоксметрические методы и т. д. Внутри каждого метода выделяют отдельные его варианты (табл. 4.6). Их названия происходят от наименований реагентов, используемых в каждом из вариантов в качестве титранта (перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия и т. п.).

Классификация по способу титрования. Обычно выделяют три способа: прямое, обратное и заместительное титрование. *Прямое титрование* предполагает непосредственное прибавление титранта R к раствору пробы. Иногда применяют другой порядок смешивания реагентов – к известному количеству R постепенно добавляют раствор пробы, в котором хотят определить концентрацию X; но это тоже прямое титрование. В обоих случаях расчет результатов анализа ведут по одним и тем же формулам, основанным на законе эквивалентов.

В точке эквивалентности

$$v(^{1/z} X) = v(^{1/z} R), \quad (4.8)$$

где $v(^{1/z} X)$ и $v(^{1/z} R)$ – количества молей эквивалентов X и R; $^{1/z}$ – факторы эквивалентности. Расчетные формулы, основанные на соотношении (4.8), а также примеры расчетов приведены в разделе 4.3.4.

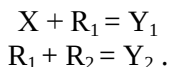
Таблица 4.6

**Классификация титриметрических методик
по типу используемой химической реакции**

Реакция	Метод	Реагент (титрант)	Вариант метода	Определяе- мые вещества
Протолиз	Метод нейтра- лизации	HCl, HClO ₄ , HNO ₃	Ацидиметрия	Основания
		KOH, NaOH и др.	Алкалиметрия	Кислоты
Комплексо- образование	Ком- плексо- метрия	ЭДТА и другие реагенты- комплексоны, дающие поли- дентатные ли- ганды	Комплексоно- метрия	Металлы и их соединения
		NaF, KCN и другие соли, дающие низко- дентатные ли- ганды	Фторидомет- рия, цианидо- метрия и др.	Некоторые металлы, орга- нические ве- щества
Окисление- восстанов- ление	Редокс- метрия	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , NaVO ₃ , KBrO ₃ и другие сильные окислители	Перманганато- метрия, хроматомет- рия, ванадо- метрия и т. п.	Восстановите- ли
		KI и Na ₂ S ₂ O ₃	Иодометрия	Восстановите- ли, окислите- ли, кислоты
		Аскорбиновая кислота, гидра- зин и другие сильные восста- новители	Аскорбино- метрия, гидра- зинометрия и другие	Окислители
Осаждение	Седи- метрия	AgNO ₃	Аргентомет- рия	Галогениды
		Hg ₂ (NO ₃) ₂	Меркуримет- рия	
		KSCN	Роданометрия	Некоторые металлы
		Ba(NO ₃) ₂	Бариметрия	Сульфаты

Прямое титрование – удобный и самый распространенный вариант титриметрии. Он более точен, чем другие. Ведь случайные погрешности в основном возникают при измерении объема растворов, а в данном способе титрования объем измеряют только один раз. Однако прямое титрование возможно далеко не всегда. Многие реакции между X и R идут недостаточно быстро, и после добавления очередной порции титранта в растворе не успевает установиться равновесие. Иногда прямое титрование невозможно из-за побочных реакций или ввиду отсутствия подходящего индикатора. В подобных случаях применяют более сложные схемы обратного или заместительного титрования. Они включают не менее двух химических реакций.

Обратное титрование проводят по двухстадийной схеме:



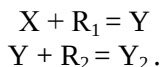
Вспомогательный реагент R_1 вводят в точно известном количестве. Объем и концентрацию раствора R_1 выбирают так, чтобы R_1 после завершения реакции с X остался в избытке. Затем непрореагировавшую часть R_1 оттитровывают титрантом R_2 . Примером может быть перманганатометрическое титрование органических веществ. Титровать многие вещества перманганатом «напрямую» не удастся из-за замедленности их окисления и по другим причинам. Но можно сначала добавить к анализируемой пробе известное (избыточное) количество KMnO_4 , подкислить и нагреть полученный раствор. Это приведет к полному и быстрому завершению окисления органических веществ. Затем оттитровывают оставшийся перманганат каким-либо активным восстановителем, например, стандартным раствором SnCl_2 или FeSO_4 .

Поскольку при обратном титровании реагент R_1 реагирует и с определяемым компонентом X, и с титрантом R_2 , количество вещества X в пробе определяют по разности:

$$v \left(\frac{1}{z} X \right) = v \left(\frac{1}{z} R_1 \right) - v \left(\frac{1}{z} R_2 \right). \quad (4.9)$$

Объемы в данном случае измеряют два раза (сначала объем раствора реагента R_1 , затем объем титранта R_2), поэтому случайная погрешность результата анализа несколько выше, чем при прямом титровании. Особенно сильно возрастает относительная погрешность анализа при малом избытке вспомогательного реагента (см. пример 7 в главе 2).

Заместительное титрование также включает две реакции, но основано на другой схеме:



Сначала к пробе прибавляют раствор вспомогательного реагента R_1 , при этом, в отличие от обратного титрования, устанавливать точную концентрацию R_1 и точно измерять объем его раствора не требуется. Надо только, чтобы R_1 оказался в избытке по отношению к X . В этом случае количество образующегося продукта Y будет эквивалентно количеству X в пробе. Когда первая реакция закончится, ее продукт Y оттитровывают титрантом R_2 . Расход титранта будет пропорционален количеству X в пробе:

$$v \left(\frac{1}{z} X \right) = v \left(\frac{1}{z} Y \right) = v \left(\frac{1}{z} R_2 \right). \quad (4.10)$$

Соотношение (4.10) позволяет вывести формулы для расчета массовой доли или концентрации X в пробе. Они совпадают с формулами, используемыми при проведении прямого титрования.

Классификация по способу выявления т.экв. Известно несколько таких способов. Самый простой – безиндикаторное титрование, самый распространенный – титрование с цветными индикаторами, а самые точные и чувствительные – инструментальные варианты титриметрии.

Безиндикаторное титрование основано на применении реакций, которые сопровождаются изменением видимых свойств титруемого раствора. Как правило, один из реагентов (X или R) имеет видимую окраску. Ход такой реакции контролируют без специальных приборов и без добавления реактивов-индикаторов. Так, бесцветные восстановители титруют в кислой среде фиолетовым раствором окислителя – перманганата калия (KMnO_4). Каждая порция добавляемого титранта будет сразу же обесцвечиваться, превращаясь под действием восстановителя в ионы Mn^{2+} . Так будет продолжаться вплоть до т.экв. Однако первая же «лишняя» капля титранта окрасит титруемый раствор в розово-фиолетовый цвет, окраска не исчезнет и при перемешивании раствора. При появлении не исчезающей окраски титрование прекращают и измеряют объем затраченного титранта ($V_{\text{к.т.}}$). Конец титрования можно зафиксировать не только по появлению окраски титруемого раствора, как в рассмотренном примере, но и по обесцвечиванию ранее окрашенного раствора пробы, а также по появлению какого-либо осадка, его исчезновению или изменению

внешнего вида. Безындикаторное титрование применяют довольно редко, так как лишь немногие реакции сопровождаются изменением видимых свойств раствора.

Использование приборов. За протеканием реакции между X и R можно следить не просто «на глаз» (визуально), но и с помощью приборов, измеряющих некоторое физическое свойство раствора. Варианты инструментальной титриметрии различают, смотря по тому, какое именно свойство раствора контролируется. Можно использовать любое свойство, зависящее от качественного и количественного состава титруемого раствора. А именно: измерять электропроводность раствора (этот вариант называют *кондуктометрическим* титрованием), потенциал индикаторного электрода, опущенного в титруемый раствор (*потенциометрическое* титрование), поглощение света титруемым раствором (*фотометрическое* титрование) и т. п. Прекратить титрование можно тогда, когда будет достигнуто некоторое заранее выбранное значение измеряемого свойства. Например, титруют раствор кислоты щелочью до тех пор, пока не будет достигнуто значение $pH = 7$. Однако чаще поступают по-другому – выбранное свойство раствора многократно (или даже непрерывно) измеряют по мере ввода титранта, причем не только до, но и после ожидаемой т.экв. По полученным данным строят графическую зависимость измеренного свойства от объема добавленного титранта (*кривую титрования*). Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение состава и свойств титруемого раствора, а на кривой титрования регистрируется скачок или излом, по положению которого оценивают т.экв. Такой вариант анализа более трудоемок и длителен, чем обычное титрование, но дает более точные результаты. За одно титрование можно определить по отдельности концентрации целого ряда компонентов.

Известно более десятка вариантов инструментальной титриметрии. В их создании важную роль сыграл американский аналитик И. Кольтгоф. Соответствующие методики различаются по измеряемому свойству раствора, по используемой аппаратуре и по аналитическим возможностям, но все они чувствительнее и селективнее, чем индикаторные или безындикаторные визуальные варианты титриметрии. Инструментальный контроль особенно важен, когда нельзя применять индикаторы, например, при анализе мутных или интенсивно окрашенных растворов, а также при определении микропримесей и при анализе смесей. Однако инструментальная титриметрия

требует оснащения лаборатории специальными приборами, желательно – самопишущими или полностью автоматизированными, что не всегда экономически целесообразно. Во многих случаях достаточно точные и надежные результаты могут быть получены более простым и дешевым способом, основанным на применении индикаторов.

Использование индикаторов. К титруемой пробе можно заранее добавить небольшое количество специального реактива – *индикатора*. Изменение окраски любого индикатора происходит благодаря химическому взаимодействию индикатора с титрантом, приводящему к переходу индикатора в новую форму. Титрование надо будет прекратить в тот момент, когда индикатор под действием введенного титранта изменит видимую окраску, это и будет конечной точкой титрования. Важно, чтобы изменение окраски происходило не постепенно, а в результате добавления всего одной «лишней» капли титранта. В некоторых случаях индикатор меняет не окраску, а растворимость или характер свечения. Однако такие индикаторы (адсорбционные, флуоресцентные, хемилюминесцентные) применяют намного реже, чем цветные индикаторы. Свойства индикаторов необходимо рассмотреть более детально.

4.3.3. Индикаторы

В аналитических лабораториях применяют несколько сот цветных индикаторов разного типа (кислотно-основные, металлохромные, адсорбционные и т. п.). Когда-то в качестве индикаторов использовались настойки, полученные из растений – из цветов фиалки или из особого вида лишайников (лакмус). Впервые такие индикаторы стал применять еще Р. Бойль. Поскольку они всегда являются смесью разных веществ, переход их окраски выражен недостаточно четко. В настоящее время природные индикаторы не используют. Современные индикаторы – это специально синтезированные индивидуальны́е органические соединения. Как правило, индикаторами являются соединения ароматического ряда, молекулы которых содержат несколько функциональных групп (заместителей). Известно множество подобных соединений, но только некоторые из них можно применять в качестве цветных индикаторов. Предполагаемый индикатор должен отвечать ряду требований:

- хорошо растворяться, давая растворы, устойчивые при хранении;

- существовать в растворе в нескольких формах, различных по структуре молекулы. Между формами должно устанавливаться химическое равновесие. Например, кислотная форма индикатора переходит в основную и обратно, окисленная – в восстановленную (и обратно); металлохромный индикатор обратимо связывается в комплекс с ионами металла;

- цветной индикатор должен интенсивно поглощать свет в видимой области спектра. Окраска раствора должна быть различима даже при очень низкой концентрации (10^{-7} – 10^{-6} моль/л). В этом случае можно вводить в титруемый раствор очень малые количества индикатора, что будет способствовать получению более точных результатов анализа;

- разные формы индикатора должны быть различны по своей окраске, т. е. по спектру поглощения в видимой области. В таком случае в ходе титрования будет наблюдаться контрастный цветовой переход. Например, переход окраски индикатора из розовой в изумрудно-зеленую хорошо заметен на глаз. Зафиксировать же конечную точку титрования (к.т.т.) по переходу розовой окраски в оранжевую или фиолетовую гораздо труднее. Очень важно, насколько различны спектры поглощения двух форм индикатора (см. раздел 6.3). Если одна из форм индикатора максимально поглощает свет с длиной волны λ_1 , а другая – с длиной волны λ_2 , то разность $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ характеризует контрастность цветового перехода. Чем больше $\Delta\lambda$, тем лучше воспринимается на глаз переход окраски индикатора. Для повышения визуальной контрастности цветового перехода иногда используют смеси разных индикаторов или к индикатору добавляют посторонний инертный краситель;

- переход индикатора из одной формы в другую при изменении состава раствора должен проходить очень быстро, за доли секунды;

- переход должен вызываться единственным фактором, одним и тем же у всех индикаторов данного типа. Так, изменение окраски кислотно-основного индикатора не должно происходить за счет взаимодействия с окислителями, или ионами металлов, или белками! Напротив, редокс-индикаторы должны менять свою окраску только вследствие взаимодействия с окислителями и восстановителями, и происходить это должно при определенном потенциале, специфическом для каждого редокс-индикатора. Окраска этих индикаторов и потенциал перехода не должны зависеть от pH раствора. К сожалению,

нию, на практике потенциал перехода многих редокс-индикаторов зависит от pH раствора.

Чтобы ослабить влияние побочных процессов, иногда индикатор не вводят в титруемый раствор, а, наоборот, в ходе титрования периодически отбирают каплю титруемого раствора, смешивают ее на часовом стекле с каплей раствора индикатора и наблюдают, какая окраска получается. Такой прием позволяет использовать необратимо реагирующие индикаторы. С «внешним индикатором» удобнее работать, если заранее пропитать им бумагу.

Конечная точка титрования, фиксируемая по переходу окраски индикатора, может не совпадать с точкой эквивалентности. Несовпадение $V_{к.т.т}$ и $V_{т.экв}$ приводит к систематической погрешности результата анализа. Величина погрешности определяется природой данного индикатора, его концентрацией и составом титруемого раствора. Несовпадение может вызываться несколькими причинами.

1. На превращение индикатора в новую форму в ходе титрования всегда расходуется какое-то количество «лишнего» титранта. Положительная систематическая погрешность будет тем большей, чем больше индикатора изначально ввели в титруемый раствор. Вот почему стараются добавлять как можно меньшее количество индикатора, а если это невозможно – проводят холостой опыт. Объем титранта, затраченного в холостом опыте, при расчете результатов анализа вычитают из объема, затраченного в тех же условиях на титрование раствора пробы.

2. Другой источник погрешностей связан с кинетическими факторами. Пусть в ходе титрования параллельно протекают две реакции:



Реакция 2 может идти слишком медленно и закончиться позже, чем будет достигнута т.экв. в быстрой реакции 1. Не увидев в точке эквивалентности перехода окраски, аналитик будет продолжать титрование. Изменение окраски индикатора наступит позднее, когда в раствор попадет избыток титранта. Результаты анализа окажутся завышенными. Чтобы снизить погрешность, надо ускорить замедленную реакцию с участием индикатора, а для этого вести титрование в горячем растворе, или в другом растворителе, или при другом pH. Можно также ввести в титруемый раствор подходящий катализатор.

3. Несовпадение момента перехода индикатора с точкой эквивалентности может быть связано с соотношением констант равнове-

сий реакций 1 и 2. Это наиболее важный источник систематических погрешностей («индикаторных ошибок»). Например, выбранный аналитиком кислотно-основной индикатор может оказаться слишком сильной или, наоборот, слишком слабой кислотой по сравнению с той кислотой X, которую определяют, титруя ее основанием R. В подобных случаях не поможет ни холостой опыт, ни изменение температуры – необходимо сменить неверно выбранный индикатор.

Принцип подбора индикаторов очень прост и универсален: *характеристика перехода индикатора (показатель титрования, потенциал перехода и т. п.) должна соответствовать составу раствора в точке эквивалентности*. Так, если аналитик титрует водный раствор сильной кислоты сильным основанием, в точке эквивалентности раствор будет иметь $\text{pH} = 7$. Следовательно, надо использовать кислотно-основной индикатор, который меняет свою окраску приблизительно при $\text{pH} 7$ (бромтимоловый синий и т. п.). Необходимые сведения о показателях титрования для индикаторов разного типа есть в справочной литературе.

Показатель титрования нередко зависит не только от природы индикатора, но и от других факторов. Это, в частности, характерно для одноцветных индикаторов типа фенолфталеина или дифениламина, у которых одна из форм поглощает свет не в видимой области спектра, а в УФ- или ИК-области. Показатель титрования в подобных случаях зависит от концентрации индикатора и может не совпадать со своим табличным значением. Правила подбора индикаторов в дальнейшем будут конкретизированы для разных вариантов титриметрии – для метода нейтрализации, комплексонометрии и т. п.

4.3.4. Расчет результатов титриметрического анализа

Результаты титриметрического анализа не рекомендуется рассчитывать непосредственно по уравнению реакции, например, с помощью пропорций. Такой «школьный» способ решения расчетных задач нерационален и, как правило, не дает требуемой точности. Результаты титриметрического анализа рассчитывают по одной из нескольких готовых алгебраических формул, выведенных на основании закона эквивалентов. Исходными данными будут объем затраченного титранта (в миллилитрах) и концентрация титранта (в моль/литр), их надо установить с необходимой точностью.

Способ расчета не зависит от типа химической реакции, протекающей в ходе титрования, и от способа контроля точки эквивалентности (индикатор, прибор и т. п.). Выбор расчетной формулы определяется тем, какой способ титрования (прямое, обратное, заместительное) применяют в ходе анализа. Выбирая формулу, следует различать два случая: а) расчет концентрации раствора X ; б) определение массовой доли компонента (процентного содержания X в пробе).

Наиболее просто выглядят расчетные формулы, если концентрации определяемого компонента и титранта выражают числом молей их эквивалентов в литре соответствующих растворов, т. е. используют молярные концентрации эквивалента определяемого компонента $C^{1/z} X$ и титранта $C^{1/z} R$. В лабораториях такие концентрации обычно называют нормальными (см. разд. 2.1). В комплексонометрии, где 1 моль определяемого вещества X всегда реагирует с 1 молем титранта, нормальные концентрации совпадают с обычными молярными концентрациями $C(X)$ и $C(R)$, а поэтому при расчете результатов анализа нормальные концентрации и эквиваленты применять незачем.

В отличие от молярной концентрации, нормальная концентрация раствора определяется с учетом химизма реакции, протекающей в ходе титрования. Полезно запомнить, что нормальная концентрация раствора либо равна его молярной концентрации, либо превосходит ее в z раз.

Из формулы (4.8) следует, что масса оттитрованного X при прямом или заместительном титровании равна (в мг):

$$m(X) = C^{1/z} R \cdot V(R) \cdot M^{1/z} X, \quad (4.11)$$

где $M^{1/z} X$ – молярная масса эквивалента X , соответствующая одному протону (в кислотно-основных реакциях), одному электрону (в окислительно-восстановительных реакциях) и т. п.; $M^{1/z} X = 1/z \cdot M(X)$; $V(R)$ – объем титранта (в мл). В комплексонометрии массу определяемого вещества (в мг) лучше рассчитывать по формуле, в которую входит молярная масса X :

$$m(X) = C(R) \cdot V(R) \cdot M(X). \quad (4.12)$$

Из (4.11) получаем, что массовая доля X в навеске пробы, выраженная в %, равна:

$$\omega(X), \% = C^{1/z} R \cdot V(R) \cdot M^{1/z} X \cdot 100 \% / m_{\Sigma}, \quad (4.13)$$

где m_{Σ} – масса навески в мг.

Обычно результат титрования навески пробы не зависит от того, в каком объеме воды растворили эту навеску перед титрованием, и этот объем в расчетах не учитывают. Если же титруют не всю навеску, а некоторую ее часть (аликвоту), то надо учесть дополнительный коэффициент, равный отношению V_0 – объема раствора, в который перевели навеску и из которого отбирали аликвоты, к $V_{\text{аликв}}$ – объему одной аликвоты:

$$m(X) = C(^{1/z} R) \cdot V(R) \cdot M(^{1/z} X) \frac{V_0}{V_{\text{аликв}}} . \quad (4.14)$$

При расчете концентрации по способу прямого (или заместительного) титрования применяют простую формулу, непосредственно следующую из закона эквивалентов:

$$C(^{1/z} X) \cdot V(X) = C(^{1/z} R) \cdot V(R). \quad (4.15)$$

При проведении *обратного титрования* учитывают объем и концентрацию раствора вспомогательного реагента R_1 , который вводят в избытке. Из (4.9) можно вывести удобные формулы для расчета массы X и массовой доли X в пробе

$$m(X) = M(^{1/z} X) [C(^{1/z} R_1) \cdot V(R_1) - C(^{1/z} R_2) \cdot V(R_2)], \quad (4.16)$$

$$\omega(X), \% = M(^{1/z} X) [C(^{1/z} R_1) \cdot V(R_1) - C(^{1/z} R_2) \cdot V(R_2)]/m_{\Sigma}. \quad (4.17)$$

Как и в предыдущих случаях, считаем, что все массы выражены в миллиграммах, а объемы – в миллилитрах. При определении концентрации раствора X по способу обратного титрования следует использовать соотношение:

$$C(^{1/z} X) = [C(^{1/z} R_1) \cdot V(R_1) - C(^{1/z} R_2) \cdot V(R_2)]/V(X). \quad (4.18)$$

Приведенных формул вполне достаточно для расчета результатов титриметрического анализа, однако в заводских лабораториях пользуются и другими способами вычислений. В частности, применяют поправочные коэффициенты, рассчитывают титры и т. п. Особенно распространен и действительно удобен способ расчета, в котором применяют так называемый «условный титр рабочего раствора» или «титр по определяемому веществу». Величина $T(R/X)$ показывает¹, какая масса X (в мг) соответствует одному миллилитру титранта.

¹ Не следует путать понятия «титр раствора» (масса R в каждом миллилитре титранта) и «титр по определяемому веществу» (масса X , реагирующая с каждым миллилитром титранта)!

Если заранее установить эту величину, то масса X в пробе определяется очень легко:

$$m(X) = T(R/X) \cdot V(R). \quad (4.19)$$

Титр по определяемому веществу можно рассчитать теоретически. Подставляя $V(R) = 1$ мл в формулу (4.11), получаем искомую величину (в мг/мл):

$$T(R/X) = C^{1/z R} \cdot M^{1/z X}. \quad (4.20)$$

На практике величину $T(R/X)$ нередко устанавливают эмпирически, не применяя нормальных концентраций. Для этого после приготовления рабочего раствора титруют им несколько различных навесок вещества X (или лучше стандартных образцов с известным содержанием X). Зная $m(X)$ и $V(R)$, рассчитывают $T(R/X)$ по формуле (4.19) и усредняют полученные значения. При анализе проб с неизвестным содержанием X подставляют найденную величину $T(R/X)$ в формулу (4.19) и рассчитывают $m(X)$, а затем и содержание X в исследуемом материале.

Относительную погрешность результата титриметрического анализа можно априорно оценить по формулам суммирования элементарных погрешностей (см. раздел 2.6). В частности, при использовании формул (4.11) или (4.12) случайная относительная погрешность составит:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_M}{M}\right)^2}. \quad (4.21)$$

Погрешности исходных данных следует оценивать с учетом способа их измерения. Часто в качестве нижнего предела погрешности берут единицу последнего разряда величины (это справедливо только при правильной записи данных). Так, за S_V принимают цену деления бюретки. На самом деле случайная погрешность измерения объема может быть и меньше, и больше цены деления бюретки. Как правило, оценка погрешности измерения объема по цене деления ведет к несколько заниженным оценкам погрешности анализа.

При расчетах в титриметрическом анализе используют точные, неокругленные значения молярных масс эквивалентов, и погрешностью их определения при вычислениях по формуле (4.21) пренебрегают. Доминирующей обычно является погрешность измерения объема титранта; при расходе титранта 25 мл она составит $0,1/25 = 0,004$,

или 0,4 %. Относительная погрешность результата анализа будет не менее этой величины. Ясно, что измерение меньших объемов даст еще более высокую относительную погрешность, что следует учитывать при выборе условий титрования. Если титруют не всю пробу, а аликвоту, в (4.21) появятся новые слагаемые – относительные погрешности двукратного измерения объемов, и неточность результата анализа в целом увеличится. По той же причине ухудшится точность и в случае обратного титрования.

4.3.5. Техника титриметрического анализа

Применяемые в титриметрическом анализе рабочие растворы точно известной концентрации в лабораториях готовят несколькими способами:

- *по точной навеске химического реактива*, взятой на аналитических весах. Навеску растворяют в небольшом количестве растворителя, а затем в мерной колбе доводят объем полученного раствора до метки. Полученные растворы называют стандартными, а соответствующие реактивы – первичными стандартами. Лишь немногие вещества могут быть первичными стандартами – это должны быть чистые химические реактивы постоянного и точно известного состава, твердые при комнатной температуре, устойчивые на воздухе, не гигроскопичные и не летучие. Примерами могут быть дихромат калия, комплексон III, щавелевая кислота. Напротив, по навеске нельзя приготовить стандартный раствор соляной кислоты (реактив «соляная кислота» – жидкость с неточно известным составом), хлорида двухвалентного железа (быстро окисляется на воздухе), едкого натра (гигроскопичен, реагирует с CO_2) и ряда других веществ.

- *из фиксаналов*. Этим термином называют запаянную стеклянную ампулу, в которой содержится определенное количество реагента, обычно 0,1000 моль эквивалента. Фиксаналы готовят в заводских условиях. Если в лаборатории количественно перенести содержимое фиксанала в мерную колбу на 1 000 мл и довести растворителем до метки, получится литр точно децинормального раствора (0,1000 моль/л). Приготовление фиксанальных растворов не только экономит время аналитика, но и позволяет готовить растворы с точно известной концентрацией из таких веществ, которые не обладают свойствами первичных стандартов (например, растворы соляной кислоты, аммиака или иода).

- из веществ, не обладающих свойствами первичных стандартов, готовят стандартизованные растворы. Рассчитывают массу химического реактива (например, едкого натра), необходимого для приготовления заданного объема титранта, с учетом требуемой его концентрации. Навеску реактива берут на технических весах. Можно также отмерить заранее рассчитанный объем концентрированного раствора реактива (например, аммиака или соляной кислоты). Реактив растворяют в приблизительно известном количестве растворителя и перемешивают. Затем титруют приготовленным раствором точно известное количество другого вещества, обладающего свойствами стандартного вещества, его навеску берут на аналитических весах. По объему, пошедшему на титрование, рассчитывают точную концентрацию ранее приготовленного раствора (титранта). Эту операцию называют *стандартизацией* титранта. Можно провести ее и иначе: взять известный объем приготовленного раствора и оттитровать его подходящим стандартным или фиксальным раствором другого вещества.

Концентрация раствора титранта не должна самопроизвольно изменяться при хранении. Заранее приготовленные (стандартные или стандартизованные) устойчивые растворы можно использовать для проведения титрований без каких-либо дополнительных операций. Однако некоторые титранты неустойчивы из-за гидролиза растворенного вещества, его окисления кислородом воздуха, адсорбции на внутренней поверхности стеклянной посуды и др. Чем более разбавлен раствор, тем он менее устойчив при хранении. Поэтому рабочие растворы с низкой концентрацией, как правило, не готовят заранее. Их готовят лишь по мере надобности, в день употребления. Для этого исходные (стандартные, фиксальные или стандартизованные) растворы разбавляют чистым растворителем в точно известное число раз. Обычно раствор разбавляют в 5 или 10 раз, а если требуются еще более разбавленные растворы, то операцию повторяют. Например, из 0,1 М раствора готовят 0,01 М, из него – 0,001 М и т. д.

Приготовление растворов с точно известной концентрацией требует использования набора специальной мерной посуды, позволяющей измерять объемы с требуемой точностью. Это – мерные колбы, пипетки и бюретки. В руководствах к лабораторным работам приводятся описания мерной посуды и правила работы с ней. Там же описаны методики калибровки мерной посуды. Обычно калибровку (проверку вместимости) проводят путем точного взвешивания воды.

По результатам калибровки бюреток составляют таблицу поправок. Эта несложная операция иногда позволяет существенно повысить точность титриметрического анализа.

Метод отдельных навесок и метод аликвот. Для уменьшения влияния случайных погрешностей титрование обычно повторяют несколько раз, а затем усредняют результаты. Повторные анализы можно проводить двумя разными способами: по методу отдельных навесок и по методу аликвот. Оба способа используют и при стандартизации рабочих растворов, и непосредственно в анализе реальных объектов.

Метод отдельных навесок, как ясно из его названия, предполагает, что для титрования берут несколько навесок анализируемого материала. Массы их должны быть приблизительно равны. Размер навески выбирают с учетом желаемого расхода титранта на одно титрование (не более одного объема бюретки) и с учетом концентрации титранта.

Пример 4.1. Для стандартизации раствора щелочи по методу отдельных навесок собираются титровать чистую щавелевую кислоту ($M(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 126,02 = 63,01 \text{ г/моль}$) приблизительно 0,1 М раствором КОН, пользуясь бюреткой на 25 мл. Определить желательную массу каждой навески. Рассчитать точную концентрацию КОН по данным табл. 4.7.

Решение. Если используется бюретка на 25 мл, то навески берут так, чтобы на титрование каждой шло 15–20 мл титранта. Меньшие объемы будут измеряться с большей относительной погрешностью, а для отмеривания больших объемов надо повторно наполнять бюретку, что тоже увеличит погрешность. Ориентировочную массу навески определяют по формуле (4.11):

$$m = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,015 \text{ л} \cdot 63 \text{ г/моль} \approx 0,1 \text{ г} .$$

Таблица 4.7

**Пример расчета результатов анализа
по методу отдельных навесок**

Номер навески	Масса навески, мг	Объем титранта, мл	Найденная концентрация КОН, моль/л
1	95,7	14,9	0,102
2	106,9	16,2	0,105
3	80,8	12,7	0,101
Средний результат анализа $C(\text{КОН}) = 0,103 \text{ моль/л}$			

Разумеется, нет необходимости добавлять твердую щавелевую кислоту на чашку весов так, чтобы навеска имела массу, точно равную 0,1000 г. Достаточно, если она будет находиться в интервале 0,05–0,15 г. Но совершенно необходимо, чтобы масса каждой навески была бы точно установлена и записана с точностью до 0,0001 г.

Пусть взяты три навески щавелевой кислоты, массы которых указаны в табл. 4.7. По данным каждого титрования вычисляют (по отдельности!) концентрацию КОН. Для расчета снова используют формулу (4.11), но теперь в нее подставляют реальные массы, объемы и точные значения эквивалентов. Затем усредняют концентрации. Объемы, затраченные на титрование разных навесок, усреднять нельзя!

Суть *метода аликвот* видна из следующего примера.

Пример 4.2. Для стандартизации раствора щелочи по методу аликвот взяли навеску 1,3056 г чистой щавелевой кислоты, растворили ее в мерной колбе на 200 мл, а затем титровали аликвоты полученного раствора (по 20,0 мл) стандартизуемым раствором КОН. Рассчитать точную концентрацию КОН в стандартизуемом растворе, если на титрование пяти аликвот соответственно затрачено 19,6; 20,2; 19,9; 20,0 и 19,8 мл этого раствора.

Решение. Средний объем титранта – 19,9 мл. Рассчитываем точную концентрацию раствора КОН по формуле (4.14), причем массу навески выражаем в мг, а объем титранта – в мл:

$$C = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{аликв}}}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{КОН}) \cdot V_0} = \frac{13056 \cdot 20}{63,01 \cdot 19,9 \cdot 200} = 0,104 \text{ (М)}.$$

Метод отдельных навесок и метод титрования аликвот используют не только при прямом титровании, как это показано в приведенных примерах, но и при обратном, и при заместительном титровании. Выбирая способ титрования, следует учесть, что метод отдельных навесок дает более точные результаты, но он более трудоемкий и требует большего объема расчетов. Поэтому для стандартизации рабочих растворов лучше применять метод отдельных навесок, а для серийно выполняемых анализов – более экспрессный метод аликвот.

4.3.6. Моделирование процесса титрования

Разрабатывая методику титриметрического определения некоторого вещества или начиная использовать известную методику для анализа нового объекта, химик стремится получить ответ на ряд практически важных вопросов:

- будут ли резко меняться состав и свойства титруемого раствора вблизи т.экв. при использовании данной реакции в намеченных условиях ее проведения?
- в каких условиях надо проводить титрование, чтобы такие изменения наблюдались?
- какую наименьшую концентрацию должен иметь раствор, чтобы в нем можно было бы оттитровать компонент X с требуемой точностью?
- с каким индикатором вести титрование, чтобы погрешность не превысила допустимый предел?
- если в растворе будет присутствовать смесь однотипных веществ, то можно ли будет путем титрования определить их концентрации порознь? Удастся ли оттитровать сумму этих веществ и считать их суммарное содержание?

Перечень подобных вопросов можно продолжить. Чтобы получить на них теоретически обоснованные ответы, процесс титрования *моделируют*, т. е. представляют его в виде набора алгебраических формул или в виде графической зависимости, связывающей между собой разные характеристики процесса. В частности, заранее рассчитывают, как будет меняться состав или некоторое физическое свойство титруемого раствора при добавлении разных объемов титранта. Результаты подобных расчетов представляют графически, в виде *кривых титрования*. По кривой, построенной с учетом предполагаемых условий титрования, подбирают подходящий индикатор. По той же кривой судят о возможности проведения анализа с требуемой точностью, о возможности раздельного или совместного титрования компонентов смеси и т. п. Сопоставляя вид однотипных кривых титрования, рассчитанных для разных условий, находят оптимальные условия проведения титрования, а также оценивают минимальную концентрацию определяемого вещества. Таким образом, моделирование процесса в виде кривых титрования позволяет дать рекомендации, необходимые для проведения анализа и получения наиболее полной и точной информации о составе исследуемого объекта.

Расчет кривой титрования проводят в рамках некоторой модели. Это означает, что следует заранее определить, каким реальным процессам и условиям их проведения должны будут соответствовать результаты расчета. Надо решить, какие факторы учитываются, а какие – не учитываются в ходе расчетов; какие значения может принимать каждый фактор. До начала моделирования необходимо выяснить, имеются ли достаточно надежные справочные данные о константах равновесия химических реакций, протекающих в ходе титрования. Иногда (очень редко) в ходе расчетов учитывают и константы скорости этих реакций.

Для построения единичной кривой нужно задать начальную концентрацию X (в моль/л), а затем рассчитать равновесные концентрации участников реакции (достаточно и одного) при некоторых значениях объема добавленного титранта. От равновесных концентраций можно будет перейти к другим характеристикам состава (рН, рМ) или вычислить ожидаемые значения свойств титруемого раствора (потенциал, электропроводность, светопоглощение и т. п.). Вместо многократного повторения расчетов для разных моментов титрования лучше заранее вывести алгебраические формулы, непосредственно связывающие характеристики состава или свойств титруемого раствора с объемом добавленного титранта.

Сами расчеты ведут, исходя из уравнений материального баланса, являющихся следствием закона сохранения массы веществ. В ходе расчетов используют и другие химические законы: закон действия масс, закон эквивалентов и т. п., а также законы химической термодинамики. Полученные результаты расчета и сделанные на их основе рекомендации проверяют в ходе реальных экспериментов. В частности, можно получить кривую титрования, измеряя значения рН раствора (или потенциал, или другое свойство раствора) в разные моменты процесса. При этом удобно использовать самопишущую аппаратуру. Рассчитанную и реальную кривые титрования сопоставляют.

Чем большее число факторов будет учтено в ходе моделирования кривых титрования, тем лучше совпадут с реальностью результаты расчетов, тем точнее и полезнее для практики будут полученные рекомендации. Однако невозможно учесть все факторы, влияющие на ход титрования, да и на любой другой сложный химический процесс. Надо отобрать наиболее значимые, наиболее сильно влияющие факторы, причем действующие независимо друг от друга, а остальными пренебречь. Естественно, этот отбор можно провести по-разному.

му, т. е. для одного и того же процесса титрования можно создать несколько разных моделей. При учете многих факторов получают более точную модель, но тогда в ходе расчетов придется преодолевать немалые математические трудности. Каждое титрование моделируют отдельно, при этом используют компьютеры и специальные программы. Если же собираются учитывать всего 2–3 фактора, можно вывести и применять простые алгебраические формулы, описывающие целый ряд однотипных титрований. Именно так принято поступать при моделировании кривых титрования в ходе изучения курса аналитической химии.

Что же именно учитывают и чем обычно пренебрегают при расчете кривых титрования? Обычно используют следующую, весьма упрощенную модель.

1. Титрование идет в водном растворе при постоянной температуре (например, при 25 °C). Выделением или поглощением тепла в ходе реакции пренебрегают. Пренебрегают также отличием ионной силы от нуля. Это позволяет для расчета равновесных концентраций пользоваться справочными данными, не внося в них каких-либо поправок.

2. Концентрации реагентов меняются только вследствие химического взаимодействия между ними. Увеличением объема раствора за счет добавления титранта и связанным с этим эффектом разбавления пренебрегают.

3. После добавления каждой порции титранта раствор идеально перемешивается и в нем немедленно устанавливается химическое равновесие. Таким образом, предполагается бесконечно большая скорость всех химических реакций, а реальными скоростями и сложным механизмом реакций пренебрегают.

4. Взаимодействие между определяемым веществом и титрантом в любой момент титрования проходит количественно, т. е. со 100 %-м выходом продуктов. В реальных же процессах, где константа равновесия достаточно велика, но не бесконечна, 100 %-й выход продуктов не достигается, особенно при титровании очень разбавленных растворов.

Не всегда, но достаточно часто при моделировании аналитики вводят еще одно упрощение – они пренебрегают побочными процессами, т. е. любыми химическими реакциями, кроме взаимодействия X с R по единственному (основному) уравнению. Соответственно, не учитывают присутствие посторонних веществ, а в ряде случаев – и величину pH титруемого раствора.

Несмотря на очевидную условность такой модели, ее применение обычно приводит к расчетным кривым, похожим на те кривые, которые регистрируются приборами при реальном проведении титрования (в соответствующих условиях). Правильными оказываются и качественные рекомендации, которые получают на основе этой модели (например, для выбора индикатора, для раздельного или совместного титрования компонентов смеси и др.).

Форма кривых титрования разного типа. Независимо от того, какая реакция протекает в титруемом растворе, процесс титрования графически представляют двумя способами – в виде либо линейной, либо логарифмической кривой титрования.

1. *Линейная кривая титрования* – это зависимость равновесной концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, от объема добавленного титранта или от степени оттитрованности (f). Такая кривая состоит из двух ветвей (прямолинейных или кривых), пересекающихся вблизи т.экв. Вид кривой может быть различным, в зависимости от того, что именно откладывают по оси ординат – концентрацию определяемого вещества X , реагента R или продукта реакции Y . Вместо равновесной концентрации можно откладывать пропорциональную ей величину аналитического сигнала (физического свойства титруемого раствора). Если известны начальные концентрации и свойства реагентов, линейную кривую титрования можно заранее рассчитать. Допустим, непрерывно измеряют сигнал – оптическую плотность титруемого раствора. В зависимости от того, какой из участников реакции поглощает свет на выбранной длине волны и создает аналитический сигнал, полученная расчетным путем кривая фотометрического титрования может иметь разную форму (рис. 4.6).

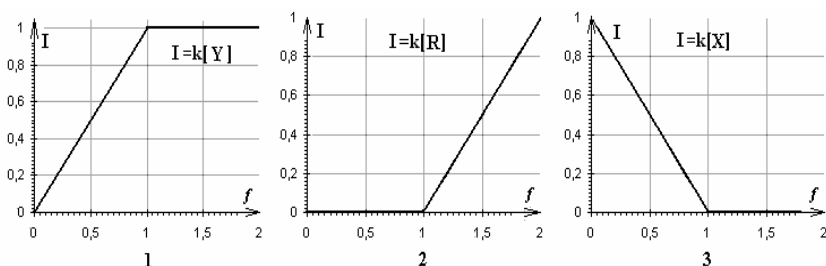


Рис. 4.6. Вид линейных кривых титрования для реакции $X + R = Y$:
1 – поглощает только Y ; 2 – поглощает только R ; 3 – поглощает только X

Аналогичным образом меняется в ходе титрования диффузионный ток (при амперометрическом контроле реакции) и многие другие физико-химические свойства титруемого раствора. Для построения кривых можно использовать и такие свойства, которые линейно связаны с равновесными концентрациями сразу нескольких реагентов, например, электропроводность раствора. Следует отметить, что за счет неполного протекания реакции и постепенного увеличения объема титруемого раствора линейность обеих ветвей кривой титрования нарушается, излом сглаживается или даже смещается относительно т.экв., что может привести к ошибкам анализа.

2. *Логарифмические кривые титрования* используют гораздо чаще, чем линейные. Такие кривые представляют графическую зависимость логарифма равновесной концентрации одного из реагентов от объема добавленного титранта. Так, по оси ординат откладывают величину pH раствора и другие аналогичные показатели (например, $\text{pAg} = -\lg[\text{Ag}^+]$), а также величину тех физико-химических свойств титруемого раствора, которые линейно зависят от логарифмов равновесных концентраций. Примером может быть электродный потенциал (E). В зависимости от того, какая величина откладывается на оси ординат, а также от порядка смешивания реагентов (что чем титруют), логарифмическая кривая может быть восходящей или нисходящей.

Если в растворе содержится только одно вещество, реагирующее с титрантом, причем реакция описывается единственным химическим уравнением (т. е. проходит не ступенчато), а начальные концентрации реагентов и константа равновесия реакции достаточно велики, на логарифмической кривой наблюдается почти вертикальный участок, называемой скачком титрования. Напротив, участки кривой вдали от т.экв. близки к горизонтальным. Примером могут быть зависимости pH растворов от объема добавленного титранта, показанные на рис. 4.7 (кривые А и Б), а также зависимости потенциала индикаторного электрода от объема добавленного титранта (кривые Г и Д). Если в титруемом растворе содержатся в сопоставимых концентрациях несколько однотипных веществ ($X_1, X_2, X_3 \dots$) или одно вещество реагирует ступенчато – на логарифмической кривой титрования могут проявиться несколько скачков (кривая В).

Отметим, что несколько скачков при титровании смеси можно наблюдать лишь при определенных соотношениях между константами равновесия соответствующих реакций. Если компоненты смеси близки по свойствам и константы равновесий их реакций с титрантом

приблизительно равны, на логарифмической кривой титрования будет наблюдаться единственный скачок. По его положению можно установить лишь суммарную концентрацию компонентов смеси. Если же константы равновесия соответствующих реакций не равны, но их различие не очень велико, скачки на кривой титрования плохо выражены, точно определить положения т.экв. не удастся. В этом случае невозможно ни раздельное определение компонентов смеси, ни определение их суммарной концентрации. Примером может быть кривая Ж на рис. 4.7.

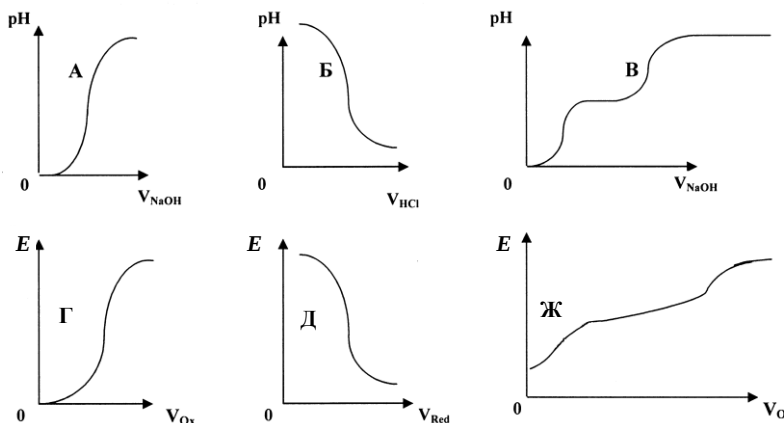


Рис. 4.7. Логарифмические кривые
для разных случаев кислотно-основного (вверху)
и окислительно-восстановительного (внизу) титрования:

А – титрование кислоты щелочью, Б – титрование щелочи кислотой;
В – титрование смеси двух кислот разной силы щелочью; Г – титрование
восстановителя окислителем; Д – титрование окислителя восстановителем;
Ж – титрование смеси двух восстановителей, близких по силе, окислителем

Степень оттитрованности и высота скачка. При моделировании кривых титрования на оси абсцисс часто откладывают объем титранта. Более обобщенные выводы получают, используя вместо объема титранта пропорциональную ему величину f , так называемую степень оттитрованности. По определению, величина f в любой момент титрования равна отношению числа молей эквивалентов введенного R к числу молей эквивалентов X в исходной (титруемой) пробе. Степень оттитрованности – безразмерная величина, но ее можно выражать и в процентах. В т.экв. f равна единице (или 100 %). К сожалению, термин «степень оттитрованности» не совсем удачен,

он не всегда показывает, какая часть X прореагировала с титрантом и превратилась в продукты. Так, за т.экв. $f > 100 \%$, хотя в реакцию не может вступить более 100% X ! Чтобы избежать путаницы, лучше было бы величину f называть «соотношением реагентов», однако термин «степень оттитрованности» общепринят.

Высоту скачка на логарифмической кривой титрования можно оценить расчетным путем, еще до проведения анализа. В качестве границ скачка выбирают точки, отстоящие по абсциссе от т.экв. на допустимую погрешность титрования, обычно на 1% или на $0,1 \%$. Соответственно, скачок титрования – это изменение ординаты кривой титрования (величины pH , pM или E) при переходе от $f = 99 \%$ к $f = 101 \%$ (или, при более строгих требованиях к точности анализа, от $f = 99,9 \%$ к $f = 100,1 \%$). Если скачок слабо выражен, невелик по высоте – титрование даст неточные результаты, либо реакцию вообще нельзя будет использовать для определения состава раствора.

4.4. Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации)

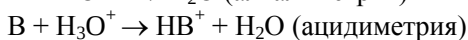
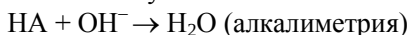
4.4.1. Принцип метода

Метод нейтрализации основан на проведении кислотно-основных (протолитических) реакций. В ходе такого титрования меняется значение pH раствора. Кислотно-основные реакции наилучшим образом подходят для титриметрического анализа: они протекают по строго определенным уравнениям, без побочных процессов и с очень высокой скоростью, а реакции с участием сильных кислот и оснований – с высокими константами равновесия. Для обнаружения к.т.т. существует удобный и хорошо изученный способ – кислотно-основные индикаторы. Используют и инструментальные методы, особенно для неводных или окрашенных растворов.

Метод нейтрализации включает два варианта – *ацидиметрию* (титрант – раствор сильной кислоты) и *алкалиметрию* (титрант – раствор сильного основания). Эти методы, соответственно, применяют для определения оснований и кислот, в том числе ионных и многопротонных. Возможность титрования сильных протолитов определяется их концентрацией; титрование возможно, если $C_x > 10^{-4}$ М. В ходе такого титрования в водном растворе идет реакция:



Титрование слабых кислот и слабых оснований в водных растворах соответствует схемам:



Как правило, титрование слабых протолитов возможно лишь в относительно концентрированных растворах (10^{-1} – 10^{-2} М). Необходимо учесть не только концентрацию соответствующего протолита, но и его константу кислотности (K_a). Существуют количественные критерии, по которым оценивают возможность титрования слабых протолитов с заданной точностью (формулы 4.26 и 4.27). Вещества, не удовлетворяющие критериям (очень слабые протолиты и некоторые другие соединения), невозможно определить прямым титрованием, но для некоторых из них разработаны методики заместительного титрования. Например, ионы NH_4^+ , обладающие в водном растворе свойствами очень слабой кислоты, напрямую оттитровать не удастся. Однако эти ионы количественно реагируют с избытком формальдегида (вспомогательный реагент), образуя уротропин и выделяя эквивалентное количество сильной кислоты:



Выделившуюся сильную кислоту титруют стандартным раствором щелочи.

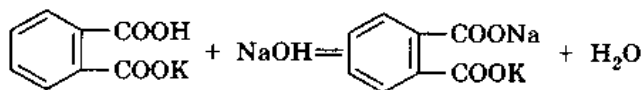
Другим примером может быть определение очень слабой (в водных растворах) борной кислоты. Ее заранее переводят в борно-глицериновый эфир, являющийся довольно сильной кислотой, а затем оттитровывают полученный раствор стандартным раствором щелочи.

Примеры практического применения кислотно-основного титрования:

- определение кислотности пищевых продуктов, почв и природных вод (алкалиметрическое титрование водных растворов с индикатором фенолфталеином);
- определение кислотности нефтепродуктов (алкалиметрическое титрование неводных растворов с инструментальным контролем к.т.т.);
- определение карбонатов и гидрокарбонатов в минералах и строительных материалах (ацидиметрическое титрование водных растворов с двумя индикаторами);

- определение азота в солях аммония и в органических веществах (метод Кьельдаля). В этом случае органические азотсодержащие вещества разлагают кипячением с концентрированной серной кислотой в присутствии солей ртути, аммонийный азот отгоняют действием щелочи при нагревании, аммиак поглощают стандартным раствором HCl , взятым в избытке. Затем щелочью титруют непрореагировавшую часть HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого. В данной методике используют и принцип замещения, и способ обратного титрования.

Титранты. При ацидиметрическом титровании водных растворов в качестве титрантов берут растворы сильных кислот (HCl , реже HNO_3 или H_2SO_4). В алкалиметрии титранты – растворы NaOH или KOH . Все эти реагенты не обладают свойствами первичных стандартов (твердые щелочи гигроскопичны и всегда содержат примеси карбонатов, сильные кислоты представляют собой не чистые вещества, а растворы с неточно известной концентрацией). Поэтому вначале готовят раствор титранта с приблизительно известной концентрацией, а потом стандартизуют его. Растворы кислот стандартизуют по безводному карбонату натрия Na_2CO_3 (соде) или по тетраборату натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буре). Буря при растворении взаимодействует с водой: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{BO}_2^-$. Образуется метаборат – довольно сильное основание, его титруют кислотой: $\text{BO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_3\text{BO}_3$. Молярная масса эквивалента буры равна $M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,71$ г/моль; высокая молярная масса эквивалента – преимущество буры как стандарта. Растворы щелочей стандартизуют по гидрофталату калия, который обладает свойствами слабой кислоты:



В качестве стандартов используют также бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие слабые органические кислоты (твердые, чистые, устойчивые вещества). Стандартные 0,1000 М растворы кислот и оснований в лабораториях обычно готовят из фиксаналов. Приготовленный раствор кислоты можно использовать для стандартизации раствора щелочи и наоборот. Стандартизованные растворы кислот устойчивы и могут долго храниться без изменения концентрации. Растворы щелочей менее устойчивы, их рекомендуется хранить в парафинированной или фто-

ропластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо учитывать, что растворы щелочей поглощают CO_2 из воздуха, при хранении их защищают с помощью трубки, заполненной негашеной или натронной известью.

4.4.2. Кривые кислотно-основного титрования

Титрование сильных протолитов. Кривые кислотно-основного титрования (кривые нейтрализации) строят в координатах $\text{pH} - f$, где f – степень оттитрованности, прямо пропорциональная объему добавленного титранта. Для упрощения расчетов пренебрегают изменением объема раствора в ходе титрования. Это упрощение искажает величину pH всего на 0,1–0,2 единицы. Пренебрегают также отличием коэффициентов активности от 1. Предполагают, что в растворе есть лишь одно вещество, которое реагирует с титрантом *количественно* (со 100 %-м выходом продукта). Исходную концентрацию этого вещества (однопротонной сильной кислоты или сильного основания) обозначают символом C . Концентрации ионов H^+ и OH^- в разные моменты титрования можно вычислить как функции аргументов f и C , пользуясь уравнениями для расчета pH растворов сильных кислот и сильных оснований (см. раздел 3.3). Полученные формулы приведены в табл. 4.8. Используя их, рассчитаем (табл. 4.9) и построим (рис. 4.8) кривые титрования кислот для разных начальных концентраций.

Кривые титрования сильных оснований рассчитывают аналогичным способом, но они будут не восходящими, как в случае кислот, а нисходящими (см. рис. 4.7Б). При титровании любых сильных протолитов в отсутствие посторонних веществ среда в т.экв. будет нейтральной.

Таблица 4.8

Формулы для расчета кривых титрования сильных протолитов

Стадия титрования	Степень оттитрованности	Формула для расчета pH	
		Титрование кислот	Титрование оснований
до титрования	$f = 0$	$\text{p}C$	$\text{p}K_w - \text{p}C$
до т.экв.	$0 < f < 1$	$\text{p}C - \lg(1-f)$	$\text{p}K_w - \text{p}C + \lg(1-f)$
в т.экв.	$f = 1$	$\frac{1}{2} \text{p}K_w$	$\frac{1}{2} \text{p}K_w$
после т.экв.	$f > 1$	$\text{p}K_w - \text{p}C + \lg(f-1)$	$\text{p}C - \lg(f-1)$

Таблица 4.9

**Расчет кривых титрования водных растворов HCl
при разной начальной концентрации**

<i>f</i>	Значение pH			
	Общая формула	pC=1	pC=2	pC=3
0	pC	1	2	3
0,5	pC + 0,3	1,3	2,3	3,3
0,9	pC + 1	2	3	4
0,99	pC + 2	3	4	5
0,999	pC + 3	4	5	6
1	$\frac{1}{2} pK_w$	7	7	7
1,001	$pK_w - pC - 3$	10	9	8
1,01	$pK_w - pC - 2$	11	10	9
1,1	$pK_w - pC - 1$	12	11	10
2	$pK_w - pC$	13	12	11

Для расчета границ скачка титрования примем, что допустимо отклонение от т.экв., равное $\pm 0,1 \%$, т. е. $\pm 0,001$. Если подставить $f = 0,999$ и $f = 1,001$ в формулы, приведенные в табл. 4.9, окажется, что при титровании сильных кислот высота скачка должна составить:

$$\Delta pH_{\pm 0,1\%} = pH_{1,001} - pH_{0,999} = pK_w - 2pC - 6. \quad (4.22)$$

Та же формула определит высоту скачка при титровании сильных оснований.

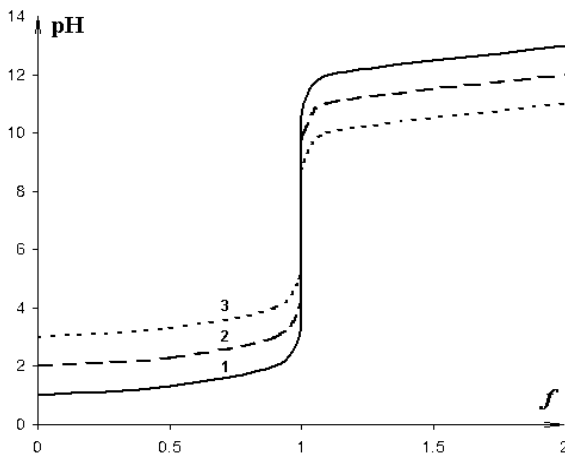


Рис. 4.8. Кривые нейтрализации сильной кислоты:
1 — 0,1 М; 2 — 0,01 М; 3 — 0,001 М

Для водного раствора при комнатной температуре $pK_w = 14$, и формула (4.22) упрощается:

$$\Delta pH_{\pm 0,1\%} = 8 - 2 pC. \quad (4.23)$$

При моделировании титрования сильных протолитов при других температурах или в неводных средах в формулу (4.22) надо подставить показатель соответствующей константы автопротолиза, отличающийся от 14. Из (4.22) следует, что чем выше показатель константы автопротолиза растворителя и чем выше концентрация титруемого раствора, тем больше высота скачка и, следовательно, тем точнее окажутся результаты анализа. Напротив, при повышении температуры, когда константа автопротолиза растворителя возрастает, высота скачка и точность результатов титрования уменьшаются.

Для обнаружения к.т.т. с цветным индикатором необходимо, чтобы высота скачка была больше, чем ширина интервала перехода индикатора, которая обычно составляет около двух единиц pH. Из формулы (4.23) следует неравенство: $\Delta pH_{\pm 0,1\%} = 8 - 2pC \geq 2$. Решение неравенства относительно pC дает искомый *критерий возможности титрования* сильных кислот и оснований с погрешностью, по абсолютной величине не превышающей 0,1 %. Должно выполняться условие $pC \leq 3$. Если же считать допустимой погрешность до 1 %, то получаем менее строгий критерий: $pC \leq 4$. Таким образом, нижняя граница определяемых концентраций составляет $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л. Это соответствует экспериментальным данным о погрешностях титрования сильных электролитов при их разной начальной концентрации.

Титрование слабых протолитов. Расчет кривых титрования слабых протолитов будем вести в рамках той же модели, что и для сильных протолитов. Но в этом случае надо будет учитывать не только концентрацию, но и константу кислотности или основности (K_a или K_b) растворенного протолита, поэтому расчеты усложняются.

До начала титрования исследуемый раствор содержит только слабую кислоту (или слабое основание), pH этого раствора рассчитывают по формулам (3.29) или (3.30). Затем вплоть до точки эквивалентности титруемый раствор содержит одновременно два компонента сопряженной пары. Например, недотитрованную слабую кислоту и продукт реакции – сопряженное с ней слабое основание. Соотношение их концентраций постепенно меняется, кислоты становится все меньше, а сопряженного с ней основания все больше. Но в любой момент, вплоть до т.экв., титруемый раствор представляет

собой буферную смесь, рН которой можно рассчитать по формуле (3.40). Последнюю формулу легко преобразовать, связав рН с величиной f (табл. 4.11). Отметим, что вблизи т.экв. (например, при $f = 0,999$) вычисление рН по формулам буферных растворов дает несколько неточные результаты, поскольку состав раствора не соответствует допущениям, сделанным при выводе формулы (3.40).

В т.экв. в растворе содержатся лишь продукты реакции, и рН раствора определяется слабым основанием А или слабой кислотой НВ, концентрации которых равны исходной концентрации титруемого протолита С. *При титровании слабых протолитов в т.экв. среда не является нейтральной!* После достижения т.экв. титруемый раствор содержит смесь однотипных протолитов: слабого (продукта реакции) и сильного (избыточного титранта) в концентрации С ($f - 1$). Сильный протолит подавляет протолитиз слабого, и рН раствора за т.экв. определяется именно концентрацией избыточного титранта, как и при титровании сильных протолитов.

Таблица 4.10

Формулы для расчета кривых титрования слабых протолитов

Стадия титрования	Степень оттитрованности	Формула для расчета рН	
		Титрование кислот	Титрование оснований
до начала титрования	$f = 0$	$\frac{1}{2}(pK_a + pC)$	$pK_w - \frac{1}{2}(pK_b + pC)$
до т.экв.	$0 < f < 1$	$pK_a + \lg \frac{f}{1-f}$	$pK_w - pK_b + \lg \frac{1-f}{f}$
в т.экв.	$f = 1$	$pK_w - \frac{1}{2}(pK_b + pC)$	$\frac{1}{2}(pK_a + pC)$
после т.экв.	$f > 1$	$pK_w - pC + \lg(f - 1)$	$pC - \lg(f - 1)$

Расчетные формулы¹ приведены в табл. 4.10, а на рис. 4.9 показаны результаты, полученные с помощью этих формул, – расчетные кривые титрования кислот с различными величинами pK_a . Из

¹ Эти формулы легко вывести самостоятельно. Запоминать их вовсе не обязательно! Ими удобно пользоваться для подбора индикаторов и в других случаях.

рисунка видно, что высота скачка на кривой нейтрализации слабых кислот зависит от величины pK_a . Чем слабее кислота (чем больше величина pK_a), тем меньше при прочих равных условиях будет высота скачка.

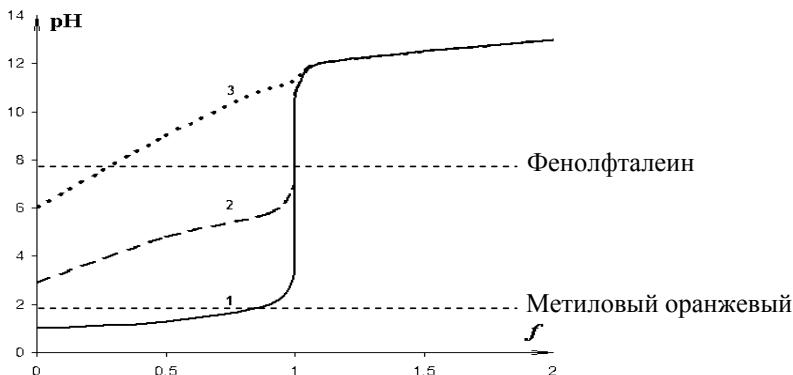


Рис. 4.9. Кривые нейтрализации 0,1 М растворов кислот разной силы:
1 – соляная кислота; 2 – уксусная кислота ($pK_a = 4,8$);
3 – синильная кислота ($pK_a = 9,2$)

Если границы скачка соответствуют значениям $f = 0,99$ и $1,01$, то его высота будет приблизительно равна:

$$\Delta pH_{\pm 1\%} = pH_{1,01} - pH_{0,99} = (pK_w - pC - 2) - (pK_a + 2) = pK_w - pK_a - pC - 4. \quad (4.24)$$

Для титрования оснований таким же образом получаем:

$$\Delta pH_{\pm 1\%} = (pK_w - pK_b - 2) - (pC + 2) = pK_w - pK_b - pC - 4. \quad (4.25)$$

Очевидно, чем выше показатель константы автопротолиза растворителя, чем сильнее титруемая кислота (или основание) и чем выше концентрация кислоты (или основания), тем больше высота скачка, а значит, выше точность титрования.

Высота скачка должна быть больше ширины зоны перехода индикатора. Поэтому, как и в случае сильных протолитов, критерий возможности титрования слабого протолита с 1 %-й ошибкой можно вывести из условия $\Delta pH_{\pm 1\%} \geq 2$, подставив его в формулу (4.24). Для водного раствора слабой кислоты получаем искомый критерий в следующей форме:

$$pK_a + pC \leq 8. \quad (4.26)$$

При $pC = 2$ критическое значение pK_a равно 6. Это соответствует виду кривых на рис. 4.9. Для синильной кислоты, в отличие от соляной и уксусной, на кривой титрования скачок не заметен. Рассуждая аналогичным образом, получаем, что при титровании водных растворов слабых оснований критерием наличия скачка будет условие

$$pK_b + pC \leq 8. \quad (4.27)$$

Из (4.27) следует, что при $pC = 2$ оттитровать с погрешностью порядка 1 % можно только те основания, у которых $pK_b \leq 6$. При невыполнении условий (4.27) и (4.26) точное кислотно-основное титрование слабых протолитов с индикаторами невозможно. Например, в 0,1 М водном растворе нельзя оттитровать ортоборную кислоты ($pK_{a1} = 9,15$), анилин ($pK_b = 9,37$), ионы аммония ($pK_a = 9,25$) и другие вещества, являющиеся в этой среде очень слабыми протолитами. Титрование таких веществ ведут в среде неводных растворителей либо по методу замещения.

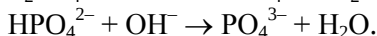
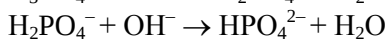
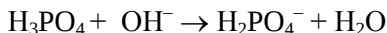
Титрование смесей и многопротонных протолитов. В смешанных растворах сильные кислоты подавляют протолитиз более слабых. То же наблюдается в растворах, содержащих смесь оснований разной силы. При добавлении к такой смеси титранта прежде всего оттитровывается более сильный протолит, а уже затем с титрантом реагирует более слабый. Однако число скачков, наблюдаемых на кривой титрования смеси, зависит не только от числа присутствующих протолитов, но и от абсолютных значений соответствующих констант кислотности (основности), а также от их соотношения. Критерием возможности получения отдельных скачков на кривой титрования смеси протолитов является так называемое «правило четырех единиц»:

$$pK_{a_2} - pK_{a_1} \geq 4. \quad (4.28)$$

Кроме того, для получения скачков титрования, отвечающих каждому из компонентов смеси, должны соблюдаться условия (4.26) или (4.27).

Многопротонные протолиты реагируют с титрантами ступенчато, сначала по первой ступени, затем по второй и т. д., если константы кислотности различаются в соответствии с условием (4.28). При расчете кривых титрования многопротонные протолиты можно рассматривать как смеси разных протолитов. В качестве примера проанализируем возможность ступенчатого титрования такого прак-

тически важного вещества, как ортофосфорная кислота. Показатели ступенчатых констант кислотности H_3PO_4 составляют 2.15; 7.21; 12.30. Разности ΔpK_a превышают 4 единицы, т. е. достаточны для появления трех отдельных скачков, соответствующих реакциям:



Однако гидрофосфат-ион – слишком слабая кислота ($pK_{a3} = 12,30$). Условие (4.26) не выполняется, третьего скачка на кривой титрования не должно быть. На реальной кривой титрования его действительно нет (рис. 4.10), фосфорная кислота титруется как одноосновная или как двухосновная, в зависимости от используемого индикатора. Титрование H_3PO_4 с метиловым оранжевым заканчивается на стадии образования H_2PO_4^- . С фенолфталеином титрование ведут до HPO_4^{2-} (вторая точка эквивалентности).

Аналогично при титровании карбонат-ионов (двупротонное слабое основание) сильными кислотами на кривой титрования следует ожидать двух отдельных скачков титрования, соответствующих превращению карбоната в гидрокарбонат, а затем в угольную кислоту.

Раздельное титрование смесей протолитов в водных средах затруднено, поскольку редко выполняются одновременно условия (4.27) или (4.28) и (4.29). В водной среде удастся раздельное титрование только двухкомпонентных смесей, содержащих сильную кислоту и умеренно слабую кислоту ($\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) или сильное основание и умеренно слабое основание ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$); титрования проводят с двумя разными индикаторами (рис. 4.11).

При титровании смеси двух сильных кислот, смеси двух одинаково слабых кислот или смеси двух оснований с близкими pK_b двух отдельных скачков на кривой титрования нет. Однако определить концентрацию компонентов таких смесей по отдельности все же вполне возможно. Эти задачи успешно решают, используя дифференцирующие неводные растворители.

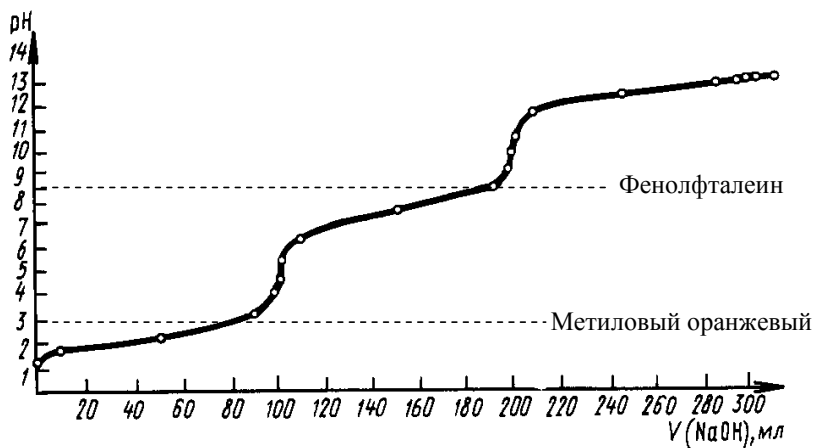


Рис. 4.10. Кривая титрования ортофосфорной кислоты щелочью (пунктиром показаны рТ индикаторов)

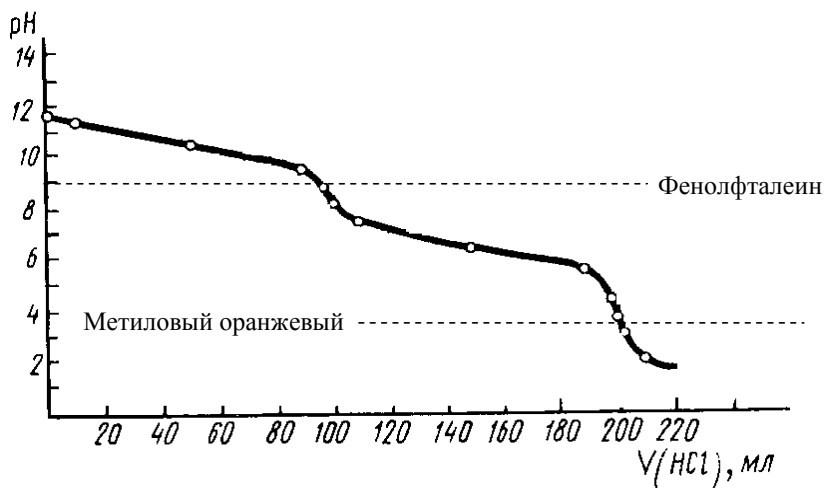


Рис. 4.11. Кривая титрования смеси карбонат- и гидрокарбонат-ионов раствором HCl

4.4.3. Кислотно-основные индикаторы и их выбор

Для обнаружения к.т.т. в методе нейтрализации традиционно используют кислотно-основные индикаторы – синтетические органические красители, являющиеся слабыми кислотами или основаниями и меняющие видимую окраску в зависимости от pH раствора. Примеры некоторых (наиболее часто применяемых в лабораториях) кислотно-основных индикаторов приведены в табл. 4.11. Строение и свойства индикаторов приведены в справочниках. Важнейшими характеристиками каждого кислотно-основного индикатора являются интервал перехода и показатель титрования (рТ). Интервал перехода – это зона между двумя значениями pH, соответствующими границам зоны, внутри которой наблюдается смешанная окраска индикатора. Так, водный раствор метилового оранжевого наблюдатель охарактеризует как чисто желтый при $\text{pH} < 3,1$ и как чисто красный при $\text{pH} > 4,4$, а между этими граничными значениями наблюдается смешанная, розово-оранжевая окраска разных оттенков. Ширина интервала перехода обычно составляет 2 единицы pH. Экспериментально определенные интервалы перехода индикаторов в некоторых случаях меньше или больше двух единиц pH. Это, в частности, объясняется различной чувствительностью глаза к разным участкам видимой области спектра. Для одноцветных индикаторов ширина интервала зависит и от концентрации индикатора.

Зная характеристики разных индикаторов, можно теоретически обоснованно подбирать их, чтобы получить правильные результаты анализа. Придерживаются следующего правила: *интервал перехода индикатора должен лежать в области скачка на кривой титрования*. При выполнении этого условия индикаторная ошибка, вызванная несовпадением к.т.т. с т.экв., не превысит предельную погрешность, заданную при определении границ скачка.

При выборе индикаторов для титрования слабых протолитов необходимо учитывать, что т.экв. и скачок титрования смещены в слабощелочную среду при титровании кислоты и в слабокислую среду – при титровании основания. Следовательно, *для титрования слабых кислот подходят индикаторы, меняющие свою окраску в слабощелочной среде (например, фенолфталеин), а для титрования слабых оснований – индикаторы, меняющие окраску в слабокислой среде (например, метиловый оранжевый)*. Если же титровать слабую ки-

слоту с метиловым оранжевым или слабое основание с фенолфталеином, – результаты анализа окажутся сильно заниженными, появятся индикаторные ошибки.

Таблица 4.11

Важнейшие кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал перехода ΔpH_{Ind}	pT	$pK_a(HInd)$	Изменение окраски
Тимоловый синий (1-й переход)	1,2 – 2,8	2,0	1,65	Красная – желтая
Метиловый желтый	2,9 – 4,0	3,0	3,1	То же
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	4,0	3,5	То же
Бромкрезоловый зеленый	3,8 – 5,4	4,5	4,9	Желтая – синяя
Метиловый красный	4,2 – 6,2	5,5	5,0	Красная – желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2 – 6,8	6,0	6,4	Желтая – фиолетовая
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	7,0	7,3	Желтая – синяя
Феноловый красный	6,8 – 8,4	7,5	8,0	Желтая – красная
Тимоловый синий (2-й переход)	8,0 – 9,6	8,5	9,2	То же
Фенолфталеин	8,2 – 10,0	9,0	9,5	Бесцветная – красная
Тимолфталеин	9,4 – 10,6	10,0	9,6	Бесцветная – синяя
Ализариновый желтый	9,7 – 10,8	11,0	10,1	Желтая – фиолетовая

Кривые титрования сильных протолитов характеризуются скачками, значительно большими по высоте, чем в случае титрования слабых протолитов (см. рис. 4.9). Для такого титрования подойдут самые разные индикаторы, по крайней мере, когда титруют достаточно концентрированные растворы сильных кислот или щелочей. Но по мере перехода к разбавленным растворам тех же веществ высота скачка на кривой титрования уменьшится, и все труднее будет подбирать подходящие индикаторы. При титровании 0,001 М растворов границы скачка ($\Delta pH_{1\%}$) соответствуют 5 и 9 единицам pH. Интервалы перехода фенолфталеина или метилового оранжевого уже не окажутся внутри этих границ, ошибка титрования с этими индикаторами превысит 1 %. А при титровании 10^{-4} М растворов в границы скачка (от 6 до 8 единиц pH) попадут зоны перехода немногих редко применяемых индикаторов (бромтимоловый синий).

При подборе индикаторов надо учитывать, что интервал перехода (а также величина рТ) зависят не только от строения молекулы индикатора, но и от применяемого растворителя, температуры, ионной силы раствора, концентрации растворенного диоксида углерода, присутствия белков и коллоидов. Использование табличных данных по интервалам перехода разных индикаторов без учета состава титруемого раствора может привести к серьезным ошибкам анализа.

Показатель титрования кислотно-основного индикатора (рТ) – это значение рН, при котором наблюдатель наиболее отчетливо замечает изменение окраски индикатора и именно в этот момент считает титрование законченным. Очевидно, $pT = pH_{к.т.}$. *Выбирая подходящий индикатор, надо стремиться к тому, чтобы величина рТ была бы как можно ближе к теоретически рассчитанной величине $pH_{т.экв.}$* . Обычно значение рТ близко к середине интервала перехода. Но рТ – плохо воспроизводимая величина. Разные люди, проводящие одно и то же титрование с одним и тем же индикатором, получают существенно различные значения рТ. К тому же величина рТ зависит от порядка титрования, т. е. от направления изменения окраски. При титровании кислот и оснований с одним и тем же индикатором значения рТ могут различаться. Для одноцветных индикаторов (фенолфталеин и др.) рТ зависит и от концентрации индикатора.

Ионно-хромофорная теория индикаторов. Природу изменения окраски индикаторов при изменении рН объясняет *ионно-хромофорная теория*, созданная И. Кольтгофом в 20-х гг. XX века. Она объединила более ранние теории, рассматривавшие индикаторы с позиций физической химии (В. Оствальд) или органической химии (А. Ганч). Окраска индикатора обусловлена наличием в его молекуле *хромофорных* групп, содержащих кратные связи и обеспечивающих поглощение видимого света из-за сравнительно легкого возбуждения электронов π -связи: $-N=N-$, $>C=S$, $-N=O$, хиноидная структура и др. Светопоглощение хромофоров изменяется в присутствии в молекуле *ауксохромных* групп (NH_2- , $OH-$ и др.), которые влияют на распределение электронной плотности в молекуле и на оттенок или интенсивность окраски.

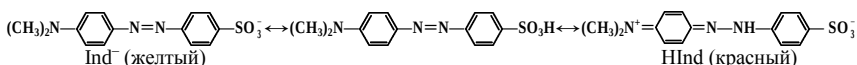
В растворе индикатора устанавливается протолитическое равновесие:



¹ Заряды у частиц произвольного индикатора опущены.

Перенос протона сопровождается перестройкой хромофорных групп, следовательно, кислотная (HInd) и основная (Ind) формы индикатора имеют разную окраску. Для многих кислотно-основных индикаторов характерно существование ряда таутомерных форм, поэтому превращения и соответствующие изменения окраски происходят не мгновенно.

Индикатор метиловый оранжевый – соль диметиламиноазобензолсульфокислоты $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$. В водном растворе анион этой кислоты присоединяет протон и переходит в кислоту по схеме:



Окраска объясняется наличием азогруппы в составе основной формы индикатора и хиноидной группировки – в составе одной из таутомерных форм кислоты HInd.

Равновесие в растворе индикатора характеризует константа кислотности $K_a(\text{HInd})$, а влияние pH на соотношение форм индикатора (как в любом растворе, содержащем слабые сопряженные кислоту и основание) отражает уравнение

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HInd}) + \lg \frac{[\text{Ind}]}{[\text{HInd}]}.$$

Если интенсивность поглощения (интенсивность окраски) обеих форм индикатора примерно одинакова, то человеческий глаз воспринимает окраску доминирующей формы индикатора тогда, когда концентрация этой формы примерно в 10 раз превышает концентрацию другой формы. Это означает, что если отношение $[\text{Ind}]/[\text{HInd}]$ близко к 10:1 или больше, то цвет раствора воспринимается как цвет основной формы Ind, а если отношение $[\text{Ind}]/[\text{HInd}]$ близко к 1:10 или меньше, то цвет раствора воспринимается как цвет кислотной формы HInd. В интервале отношений $0,1 < [\text{Ind}]/[\text{HInd}] < 10$ наблюдается смешанная окраска двух форм индикатора. Соответствующий интервал значений pH и будет интервалом перехода окраски индикатора

$$\Delta \text{pH}_{\text{Ind}} = \text{p}K_a(\text{HInd}) \pm 1. \quad (4.29)$$

Формула (4.29) объясняет, почему интервал перехода большинства индикаторов составляет примерно две единицы pH.

Как видно из табл. 4.11, величина pT , лежащая вблизи середины перехода, примерно соответствует $pK_a(HInd)$.

Индикаторные ошибки в методе нейтрализации. Мы уже отмечали, что при правильном выборе индикатора значение pT должно совпадать с $pH_{T.экв}$, однако на практике это требование выполняется довольно редко. Как правило, индикатор меняет свою окраску либо незадолго до т.экв., либо уже после нее. Из-за этого израсходованный в ходе титрования объем титранта R не соответствует количеству определяемого вещества X . Несовпадение pT с $pH_{T.экв}$ приводит к появлению систематической погрешности, которую называют *индикаторной ошибкой*. Индикаторная ошибка – это выраженное в процентах отношение количества X , не оттитрованного в к.т.т. (или количества избыточного R) к исходному количеству X .

Знак индикаторной ошибки зависит не только от значений pT и $pH_{T.экв}$, но и от того, в какую сторону меняется величина pH в ходе титрования. Пусть титруют сильную кислоту щелочью с индикатором фенолфталеином. Очевидно, $pH_{T.экв} = 7$. Фенолфталеин меняет свою окраску приблизительно при pH 9. Так как в ходе данного титрования pH все время возрастает, сначала (при pH 7) будет достигнута т.экв., а затем, при pH 9, будет наблюдаться переход окраски фенолфталеина (из бесцветного раствор станет малиновым), что и будет сигналом к окончанию титрования. При этом получают завышенный расход титранта (положительную систематическую погрешность). Но если бы с тем же индикатором титровали щелочь кислотой – получили бы заниженные результаты анализа, отрицательную погрешность. Величина индикаторной ошибки (в %) зависит от того, насколько сильно различаются pT и $pH_{T.экв}$: чем больше это различие, тем больше и погрешность анализа. Во многих случаях влияет и начальная концентрация титруемого протолита: индикаторные ошибки выше при титровании разбавленных растворов.

Исходя из природы и силы протолита, присутствующего в растворе в к.т.т., рассчитывают индикаторные погрешности («ошибки») разных типов.

Водородная ошибка $X_{H_3O^+}$. Вызвана присутствием избытка ионов водорода в к.т.т. вследствие недотитрования сильной кислоты либо перетитрования основания сильной кислотой. В первом случае ошибка отрицательная, во втором – положительная. При титровании сильной кислоты концентрации C объемом V_0 ее исходное

количество равно CV_o . Поскольку в к.т.т. $pH = -\lg[H_3O^+] = pT$, $[H_3O^+]_{\text{к.т.т.}} = 10^{-pT}$, количество недотитрованных ионов H_3O^+ составляет $10^{-pT}(V_o + V_T)$, где V_T – объем добавленного титранта. Тогда водородная ошибка равна

$$X_{H_3O^+} = \pm \frac{10^{-pT}(V_o + V_T)}{CV_o} \cdot 100\%. \quad (4.31)$$

Водородную ошибку получают, в частности, когда в водных растворах титруют сильную кислоту или сильное основание с такими индикаторами, как метиловый оранжевый ($pT < 7$).

Гидроксидная ошибка X_{OH^-} . Возникает при наличии избытка гидроксид-ионов OH^- в к.т.т. вследствие недотитровывания сильного основания кислотой (отрицательная ошибка) либо перетитровывания кислоты сильным основанием (положительная ошибка). Поскольку в к.т.т. $[OH^-] = 10^{-(14-pT)}$, аналогично предыдущему выводу гидроксидную ошибку можно определить следующим образом:

$$X_{OH^-} = \pm \frac{10^{-(14-pT)} \cdot (V_o + V_T)}{CV_o} \cdot 100\%. \quad (4.32)$$

Гидроксидная ошибка допускается, например, когда в водных растворах титруют сильную кислоту или сильное основание с такими индикаторами, как фенолфталеин ($pT > 7$).

Кислотная ошибка X_{HA} . Вызвана присутствием в растворе в к.т.т. недотитрованной слабой кислоты. Величина кислотной ошибки в процентах, без учета разбавления раствора в ходе титрования:

$$X_{HA} = - \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} 100\% = - \frac{100\%}{1 + [A]/[HA]}.$$

Из уравнения константы кислотности запишем: $\frac{[A]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$.

Учитывая, что $K_a = 10^{-pK_a}$ и $[H_3O^+]_{\text{к.т.т.}} = 10^{-pT}$, получаем: $[A]/[HA] = 10^{pT-pK_a}$. Искомая формула:

$$X_{HA} = - \frac{100\%}{1 + 10^{pT-pK_a}}. \quad (4.33)$$

Отсюда можно получить условие выбора индикатора, обеспечивающего заданную величину кислотной ошибки, например, чтобы ошибка была не более 0,1 %: $pT > pK_a + 3$.

Основная ошибка X_B . Обусловлена недотитрованным слабым основанием, присутствующим в растворе в к.т.т. Аналогично предыдущему можно вывести:

$$X_B = - \frac{100\%}{1 + 10^{14-pT-pK_b}}. \quad (4.34)$$

Основная ошибка будет менее 0,1 %, если индикатор отвечает условию: $pT < 11 - pK_b$. Следует обратить внимание, что и кислотная, и основная ошибки титрования отрицательны. Именно ошибки этих типов, появляющиеся при титровании слабых кислот и оснований, могут в случае неудачного выбора индикатора достигать величины 10 % и более.

4.4.4. Кислотно-основное титрование в неводных средах

Независимо от типа взаимодействия вещества X с реагентом R, титрование в неводной среде проводят, если:

- анализируемая проба нерастворима в воде (нефтепродукты и т. п.);
- определяемые компоненты вступают в нежелательные реакции с водой;
- в водном растворе константа равновесия реакции между X и R недостаточно велика или реакция идет слишком медленно;
- в водном растворе однотипные компоненты анализируемой смеси титруются совместно, а требуется установить содержание каждого из них по отдельности.

В качестве среды для проведения титрования (т. е. в качестве растворителя) можно взять любую жидкость или смесь жидкостей, лишь бы компоненты пробы достаточно хорошо растворялись в этом растворителе. Растворитель не должен мешать взаимодействию X и R. Важны и практические соображения (доступность, стоимость, токсичность, экологическая безопасность, возможность взрыва или пожара, летучесть при комнатной температуре, запаха).

Наиболее часто неводные растворители используют в методе нейтрализации. В этом случае важны и другие свойства растворителя: способность к автопротолизу, влияние на кислотно-основные

свойства растворенного вещества, неучастие в окислительно-восстановительных реакциях. Влияние неводных растворителей на реакции других типов недостаточно изучено, а потому в соответствующих титриметрических методах такие растворители применяют редко.

Кислотно-основное титрование в среде неводных растворителей позволяет определять концентрацию протолитов, слишком слабых для титрования в водной среде, а также дает возможность раздельно определить концентрации протолитов, которые в водном растворе имеют близкие кислотно-основные свойства (как говорят аналитики, в неводном растворе удастся «раститровать» смесь однотипных кислот или оснований). Титрантом обычно служит раствор хлорной кислоты (HClO_4) в подходящем растворителе, а также неводные растворы органических соединений, проявляющих свойства сильных оснований (например, производные тетраалкиламмония). В качестве растворителей в титриметрии используют органические растворители, смешивающиеся с водой (спирты, кетоны, карбоновые кислоты, амины и амиды) или смеси этих растворителей с водой. Изредка используют и несмешивающиеся с водой апротонные растворители – углеводороды, их галоидпроизводные, эфиры и т. п. Но, как правило, применяют протолитические растворители.

При титровании слабых кислот или оснований необходимо усилить их протолиз, что достигается применением растворителя с противоположными кислотно-основными свойствами. Для титрования слабых оснований применяют протогенные растворители, для титрования слабых кислот – протофильные (табл. 4.12). Например, в водной среде прямое титрование фенола (очень слабой кислоты, $\text{p}K_a=10,0$) невозможно. Фенол титруют в среде протофильного растворителя (этилендиамин), титрантом служит метилат натрия. Протекающие химические реакции можно записать в виде следующей схемы в анализируемом растворе:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+,$$
 в растворе титранта:



в процессе титрования:



Отметим, что в процессе титрования молекулы растворителя этилендиамина регенерируются. Реальные процессы идут сложнее, чем показано на этой схеме, так как в растворах с невысокой ди-

электрической проницаемостью (ϵ) образующиеся в ходе реакций ионы разного заряда объединяются в ионные пары.

Не удается оттитровать в водном растворе и очень слабое основание – анилин ($pK_b = 9,37$). Его титруют хлорной кислотой в среде протогенного растворителя – ледяной уксусной кислоты. Этот растворитель резко усиливает основные свойства анилина. При выборе растворителя учитывают не только его кислотно-основные свойства, но и растворяющие свойства растворителей, их полярность (диэлектрическую проницаемость ϵ), степень чистоты, стоимость и т. п.

Таблица 4.12

Применение титрования в неводных средах

Растворители	Титранты	Определяемые вещества
Протогенные: CH_3COOH (безв.) и ее смеси с амфипротными и апротонными растворителями	HClO_4 CH_3COONa	Слабые основания: амины, амиды, аминокислоты, анионы сильных кислот Сильные кислоты в их смесях
Амфипротные (спирты: изопропанол, трет-бутанол) Диполярные апротонные (ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$, KOH , CH_3ONa HCl , HClO_4	Слабые кислоты в их смесях Слабые основания в их смесях
Протофильные: этилендиамин, бутиламин и др. Протоноакцепторные: пиридин	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	Слабые кислоты: фенолы, моно- и поликарбоновые кислоты

Дифференцирующий и нивелирующий эффекты растворителей. Поскольку кислотно-основное титрование в водных средах недостаточно селективно, для анализа смесей протолитов используют неводные растворители, обладающие дифференцирующими свойствами (табл. 4.13). Они усиливают различия в силе растворенных кислот (или оснований) сравнительно с водным раствором. Величина $\Delta pK_{a_2} = pK_{a_2} - pK_{a_1}$ увеличивается. Тем самым создаются условия для получения раздельных скачков на кривой титрования (выполняется критерий (4.28)), компоненты смеси удастся определить по-

рознь. Например, на кривой титрования щелочью смеси соляной и трихлоруксусной кислот в водной среде существует лишь один скачок, определяется суммарное содержание обеих кислот. В ацетоне $\Delta pK_a = 3,8$, и эти кислоты определяются по отдельности.

Таблица 4.13

Некоторые дифференцирующие растворители

Растворитель	pK_{HL}	ϵ
Изопропанол $CH_3CH(OH)CH_3$	20,8	18,3
Трет-бутанол $(CH_3)_3COH$	24,5	11
Метилэтилкетон $CH_3COC_2H_5$	26	18
Ацетонитрил CH_3CN	33	38
N,N-диметилформамид $(CH_3)_2NCHO$	25	37
Диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$	36	45

В отдельных случаях требуется определение суммарного содержания нескольких однотипных протолитов. Для этого используют *нивелирующие растворители*, они уменьшают различия в силе кислот или оснований по сравнению с водным раствором.

Дифференцирующее действие растворителей определяется сочетанием таких их свойств, как показатель константы автопротолиза pK_{HL} , полярность, кислотный или основной характер. Протогенные растворители увеличивают силу растворенных оснований, причем многие из них при этом нивелируются. Например, в среде безводной CH_3COOH сильными являются все основания, имеющие в водной среде $pK_b < 4,5$. Силу растворенных кислот протогенный растворитель уменьшает, при этом сильные в водной среде кислоты становятся слабыми и дифференцируются. Кислоты, слабые в водной среде, в протогенном растворителе протолизуются еще слабее, их титрование оказывается невозможным. Таким образом, протогенные растворители подходят для раздельного определения сильных кислот в их смеси и для определения общего содержания оснований. Наоборот, протофильные растворители нивелируют многие растворенные в них кислоты и дифференцируют сильные органические основания¹.

При прочих равных условиях дифференцирующее действие растворителей тем сильнее, чем менее полярен растворитель (меньше

¹ Невозможно раздельное кислотно-основное титрование веществ, содержащих одно и то же основание OH^- , например, $NaOH$ и KOH .

ε) и чем слабее выражен его автопротолиз (выше pK_{HL}). Наилучшими дифференцирующими свойствами по отношению к смесям слабых протолитов обладают растворители, не проявляющие ярко выраженных кислотно-основных свойств (амфипротные и диполярные апротонные), но имеющие высокие значения pK_{HL} (табл. 4.13).

Шкала pH в среде такого растворителя намного шире, чем в воде. Несмотря на уменьшение силы растворенных протолитов (в менее полярной среде ухудшаются условия диссоциации ионных пар), в среде таких растворителей получаются раздельные и отчетливые скачки титрования. Большая величина pK_{HL} способствует увеличению высоты скачка (формулы 4.24–4.25).

Техника кислотно-основного титрования в неводных средах существенно отличается от титрования водных растворов. Растворители должны иметь достаточную степень чистоты. При необходимости их дополнительно очищают непосредственно в аналитической лаборатории путем перегонки, сорбции, экстракции или другими способами. Например, примесь воды в CH_3COOH связывают, добавляя уксусный ангидрид $(CH_3CO)_2O$, или нейтрализуют хлорной кислотой (напомним, что в среде CH_3COOH вода является довольно сильным основанием!). Анализируемый раствор и титрант обычно готовят на одном и том же растворителе. Часто применяют смеси растворителей. Для уменьшения расхода неводных растворителей принято проводить неводные титрования, пользуясь малыми объемами титруемого раствора и титранта. Последний обычно отмеряют из микробюретки на 1–2 мл с точностью до 0,01 мл. Титрование проводят обязательно под тягой. Как правило, раствор перемешивают не вручную, а с помощью магнитной мешалки или пропуская через раствор пузырьки инертного газа. Отработанные растворы не следует выливать в канализацию: это небезопасно и невыгодно, такие растворы собирают, а затем неводные растворители регенерируют для повторного использования.

Для выявления к.т.т. в ходе неводного титрования индивидуальных протолитов используют индикаторы, но интервалы их перехода в этом случае иные, чем в водной среде. Смеси раститровывают с инструментальным контролем процесса, чаще всего потенциометрическим. В среде дифференцирующего растворителя возможен анализ смесей, содержащих до 5–6 однотипных компонентов. Такой прием широко применяют (наряду с хроматографическим анализом) при определении состава лекарственных препаратов, нефтепродуктов и в других случаях.

4.5. Комплексометрия

4.5.1. История и принципиальные основы метода

Процессы комплексообразования в титриметрическом анализе применяют почти так же часто, как реакции нейтрализации. Такой вариант анализа называют *комплексометрией*. К раствору, содержащему катионы определяемого металла М (комплексообразователя), постепенно прибавляют титрант, содержащий подходящие лиганды (R). И наоборот, определяя вещества лигандного характера (аминокислоты, оксикислоты, фториды), пробу титруют стандартным раствором соли переходного металла. В обоих случаях происходит реакция, отвечающая схеме: $M + n R \leftrightarrow MR_n$.

Аналитики начали разрабатывать такие методы еще в начале XIX века (Ю. Либих), задолго до появления самого понятия «комплексное соединение». Реакции комплексообразования с участием моно- или бидентатных лигандов легли в основу следующих методов:

- *меркуриметрия*. Титрант – $Hg(NO_3)_2$; определяемые вещества – анионы Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- . Возможно титрование даже сильно разбавленных растворов. В качестве индикатора обычно используют дифенилкарбазон $C_6H_5-NH-NH-CO-N=N-C_6H_5$, образующий за т.экв. сине-фиолетовый комплекс с катионами ртути;

- *фторидометрия*. Титрант – NaF; определяемые вещества – катионы Al^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ca^{2+} . Индикаторы – вещества, образующие окрашенные комплексы с катионами металлов, например ализарин. В к.т.т. раствор обесцвечивается;

- *цианидометрия*. Титрант – KCN; определяемые вещества – катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и др. Индикатор – суспензия AgI, которая растворяется при добавлении лишней капли титранта.

Однако множество других реакций комплексообразования применить в титриметрическом анализе не удавалось. Причины этого были выявлены лишь в 30-х гг. XX века. Оказалось, что из-за ступенчатого характера комплексообразования при титровании металлов моно- и бидентатными лигандами обычно образуется смесь комплексов разной насыщенности (MR , MR_2 и другие). А ведь процесс титрования должен идти с образованием единственного продукта!

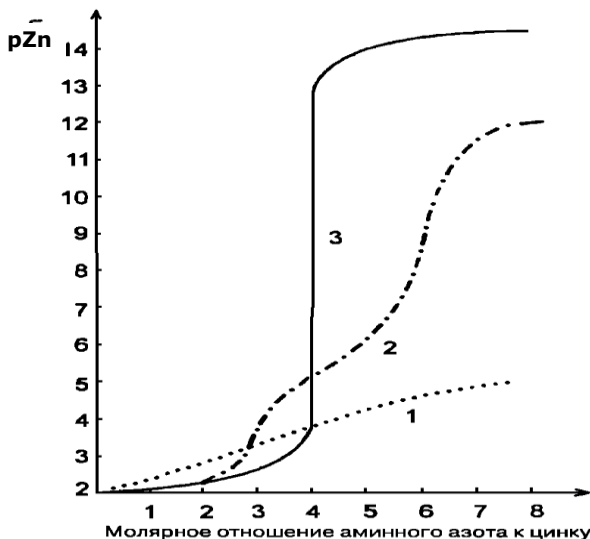


Рис. 4.12. Кривые титрования катионов цинка аммиаком (1), этилендиамином (2) и триэтилентетрамином (3)

На рис. 4.12 сопоставлены кривые титрования катионов Zn^{2+} (координационное число – 4) азотсодержащими лигандами разной дентатности. Использование монодентатного лиганда (аммиака) ведет к образованию смеси четырех комплексов (от MR до MR_4), постепенно переходящих друг в друга. Поэтому на кривой титрования нет скачка (кривая 1). Реакция с бидентатным лигандом (этилендиамином) дает смесь двух продуктов (MR и MR_2), в этом случае заметны два размытых скачка (кривая 2). Взаимодействие же катиона цинка с полидентатными лигандами (например, триэтилентетрамином) ведет к образованию единственного продукта – комплекса MR . На кривой титрования наблюдается единственный отчетливо выраженный скачок (кривая 3). Положение к.т.т. можно определить весьма точно. Важно и то, что комплексообразование металлов с полидентатными лигандами ведет к возникновению прочных циклических структур (хелатов). Поэтому титрование возможно даже в разбавленных растворах.

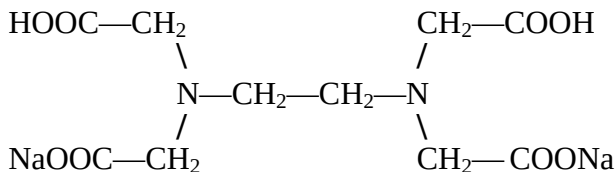
Таким образом, в качестве титрантов при определении комплексообразователей (катионов металлов) лучше всего использовать вещества, молекулы которых являются полидентатными лигандами.

Чаще всего применяют *комплексоны* – органические вещества, содержащие в молекуле несколько карбоксильных и аминных групп. Соответствующий метод – *комплексометрия* – разработан швейцарским исследователем Г. Шварценбахом в 40-х гг. XX века.

4.5.2. Комплексонометрия

В аналитических лабораториях комплексонометрия стала основным методом определения макроколичеств ($>0,1\%$) многих металлов, важным способом анализа горных пород, сплавов, строительных материалов, технологических растворов, почв, биологических объектов и др. В настоящее время так определяют более 30 металлов. Катионы, дающие лабильные комплексы, определяют путем прямого титрования. Катионы, медленно реагирующие с комплексоном (Al^{3+} , Cr^{3+}), обычно определяют с помощью обратного титрования: добавляют к пробе избыток комплексона, а его непрореагировавшую часть оттитровывают стандартным раствором соли магния (цинка, меди). Обратным или заместительным титрованием определяют и некоторые анионы, образующие осадки с катионами металлов. Так, фосфаты осаждают в виде NH_4MgPO_4 , сульфаты – в виде BaSO_4 , а затем оттитровывают избыток катионов металла комплексом.

В комплексонометрии титрантом обычно служит этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), или, как его еще называют, комплексон III. Структурная формула ЭДТА:



ЭДТА – кислая соль слабой четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты. Этот реагент используют и в других методах анализа, в частности, как маскирующий реагент. ЭДТА применяют в технике (устранение жесткости воды, очистка поверхностей от накипи) и даже в медицине (растворение камней в почках и т. п.).

В уравнениях химических реакций формулу ЭДТА обычно записывают в виде $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. Раствор ЭДТА готовят по точной навеске кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или из фиксанала. При необходимости раствор стандартизуют по $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или по навеске металли-

ческого цинка, растворенной в HCl. При хранении титрант устойчив. Особенность ЭДТА – одинаковая стехиометрия (1:1) реакций с любыми катионами металлов. Поэтому при расчете результата анализа не следует использовать молярную концентрацию эквивалента ЭДТА¹, рассчитывают обычные молярные концентрации.

В растворе ЭДТА в результате прототиза образуется смесь форм разной протонированности²: H_2Y^{2-} , H_3Y^- , H_4Y , HY^{3-} , Y^{4-} . Между ними устанавливается равновесие. Доминирование той или иной формы определяется значением pH раствора. Лигандом, непосредственно входящим в состав комплексов с металлами, обычно является анион Y^{4-} , хотя в реакции принимают участие и другие формы ЭДТА. Комплексы ЭДТА с металлами, как и сам реагент, хорошо растворимы в воде. Устойчивость комплексов разных металлов различна (табл. 4.14).

Таблица 4.14

Устойчивость комплексов некоторых металлов с ЭДТА

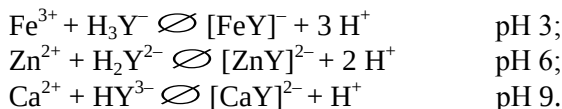
М	lgβ	М	lgβ	М	lgβ	М	lgβ	М	lgβ	М	lgβ
Na	1,8	Ba(II)	7,8	U(IV)	10,4	Zn(II)	16,3	Ni(II)	18,6	Fe(III)	24,2
Li	2,8	Be(II)	8,4	Ca(II)	10,6	Cd(II)	16,5	Cu(II)	18,8	Bi(III)	27,4
Tl(I)	6,5	Sr(II)	8,8	Mn(II)	14,0	Pb(II)	18,0	Hg(II)	21,8	Zr(IV)	29,5
Ag	7,3	Mg(II)	9,1	La(III)	15,5	Sn(II)	18,3	Cr(III)	23,4	Co(III)	40,6

В комплексах с металлами молекула ЭДТА образует две связи с помощью неподеленных электронных пар атома азота, а еще 4 – за счет карбоксильных групп. Таким образом, ЭДТА – гексадентатный лиганд. В структуре комплекса появляется несколько циклов, включающих атом металла. Все формы ЭДТА реагируют с катионами металлов одинаковым образом, давая комплексы состава 1:1, при этом вытесняются ионы натрия и водорода.

¹ Если концентрацию титранта ЭДТА все же выражают как молярную концентрацию эквивалента, то этому веществу приписывают $f_{\text{эkv}} = 1/2$, соответственно, $C(\text{ЭДТА}) = 1/2 C(1/2 \text{ ЭДТА})$.

² В сильноокислой среде существуют и катионные формы H_5Y^+ и H_6Y^{2+} , образующиеся за счет протонирования атомов азота в молекуле ЭДТА.

Если в растворе при выбранном значении pH доминирует какая-то одна форма ЭДТА, а маскирующие реагенты отсутствуют, можно записать уравнение основной реакции, протекающей в ходе титрования, в традиционном виде. Например,



В соответствии с принципом Ле-Шателье подкисление раствора сдвигает такие равновесия влево, выдержать подкисление могут только самые прочные комплексы.

Условные константы устойчивости комплексов ЭДТА*. Чтобы найти оптимальную величину pH для титрования какого-либо металла, оценить возможность его определения в заданных условиях или подобрать подходящий индикатор, табличных значений констант устойчивости (термодинамических или концентрационных) недостаточно. В таких случаях проводят несложные расчеты, в которых используют *условные константы устойчивости* (раздел 3.4).

Рассмотрим процесс титрования катионов какого-либо металла раствором ЭДТА при постоянном pH и постоянной концентрации других компонентов раствора (например, маскирующих веществ). В этом процессе участвуют как разные по протонированности формы ЭДТА, так и разные формы металла («свободные» катионы M^{n+} , гидроксокомплексы $\text{M}(\text{OH})_i$, а также комплексы М с маскирующими веществами). Запишем этот процесс схематически, в общем виде:



Равновесие рассматриваемого процесса в целом характеризуется условной константой β' :

$$\beta' = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}]' \cdot [\text{Y}]'}. \quad (4.32)$$

В формуле (4.32) символом $[\text{M}]'$ обозначена равновесная концентрация всех (суммарно) форм металла, не связанных с ЭДТА. $[\text{Y}]'$ – равновесная концентрация всех (суммарно) форм ЭДТА, не связанных с М и отличающихся друг от друга по протонированности. $[\text{MY}]$ – равновесная концентрация продукта реакции – комплекса MY. Заряды частиц здесь и далее для упрощения записи опущены. Как показано в разделе 3.2, условную константу можно связать с обычной (концентрационной) константой, используя мольные доли реакционноспособных форм реагентов:

$$[M] = \alpha_M [M]', \quad (4.33)$$

$$[Y] = \alpha_Y [Y]', \quad (4.34)$$

где α_M – мольная доля свободных катионов металла, зависящая от pH, природы и концентрации маскирующих веществ, α_Y – мольная доля анионов Y^{4-} , непосредственно входящих в комплекс с М. Подстановка (4.33) и (4.34) в (4.32) позволяет найти для данной системы связь между условной константой β' и табличным значением константы (β):

$$\beta' = \frac{[MY]}{[M]' \cdot [Y]'} = \frac{[MY] \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y}{[M] \cdot [Y]} = \beta \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y.$$

После логарифмирования получаем удобную расчетную формулу:

$$\lg \beta' = \lg \beta - p\alpha_Y - p\alpha_M. \quad (4.35)$$

Так как мольные доли α_M и α_Y меньше единицы, их показатели ($p\alpha_Y$ и $p\alpha_M$) положительны. Поэтому вычисленные по формуле (4.38) условные константы устойчивости меньше концентрационных. Это понятно – побочные реакции маскирования М или протонирования Y снижают образование комплекса MY. Значения $\lg \beta$ можно брать непосредственно из справочников, пренебрегая сравнительно небольшим влиянием ионной силы. Показатели $p\alpha_Y$ и $p\alpha_M$ можно рассматривать как поправки к $\lg \beta$ на протонирование ЭДТА и на маскирование металла.

Мольная доля α_Y не зависит от общей концентрации ЭДТА и возрастает с повышением pH раствора. Ее можно рассчитать по формуле (4.36), аналогичной выведенным в разделе 3.3 формулам для кислот меньшей основности:

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{K_1 K_2 K_3 K_4 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 [H^+]^3 + [H^+]^4}, \quad (4.36)$$

где K_1 – K_4 – ступенчатые константы кислотности ЭДТА. Значения α_Y , вычисленные по формуле (4.36), приведены в табл. 4.15. Мольная доля α_M не зависит от общей концентрации М, но зависит от pH и концентрации маскирующих веществ (в том числе компонентов буферного раствора). Для любых условий поправку на маскирование можно вычислить по формуле $p\alpha_M = -\lg \Phi$, а для некоторых условий – найти в литературе, например, в книге В.И. Вершинина, Т.В. Антоновой и С.В. Усовой «Практикум по аналитической химии» (Омск: ОмГУ, 2005. – С. 150).

Таблица 4.15

Мольная доля анионов Y^{4-} в растворах с разными значениями pH

pH	α_Y	$p\alpha_Y$	pH	α_Y	$p\alpha_Y$
1	$2,1 \cdot 10^{-18}$	17,68	8	0,0054	2,27
2	$3,7 \cdot 10^{-14}$	13,43	9	0,052	1,28
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,60	10	0,35	0,46
4	$3,6 \cdot 10^{-9}$	8,44	11	0,85	0,07
5	$3,5 \cdot 10^{-7}$	6,46	12	0,98	0,01
6	$2,2 \cdot 10^{-5}$	4,66	13	1	0
7	$4,8 \cdot 10^{-4}$	3,32	14	1	0

Возможность титрования М при данном pH. Выбор pH. Возможность титрования того или иного металла при заданном pH в основном определяется величиной условной константы (β'). Известно, что при комплексометрическом титровании 0,01 М растворов результат анализа можно получить с погрешностью, не превышающей 1 %, если $\lg \beta' \geq 8$ (формула 4.41). При титровании более разбавленных растворов или при $\lg \beta' < 8$ погрешность результата анализа окажется более 1 % или титрование будет вообще невозможно. Но величина $\lg \beta'$ зависит от pH, поскольку от этого фактора зависят поправки $p\alpha_Y$ и $p\alpha_M$. Проверяя возможность точного определения металла при заданном pH, надо рассчитать соответствующую величину $\lg \beta'$ и сравнить ее с вышеуказанным критерием.

Пример 4.3. Можно ли при pH 3 в отсутствие маскирующих веществ оттитровать 0,01 М раствор Ca^{2+} раствором ЭДТА? Можно ли таким же образом оттитровать ионы железа(III)?

Решение. Величина $\lg \beta$ для комплекса Ca-ЭДТА равна 8,7 (см. табл. 4.14). Поправка $p\alpha_Y$ для pH 3 равна 10,6 (см. табл. 4.15). Поскольку маскирующие вещества отсутствуют, $p\alpha_M = 0$. По формуле (4.35) находим показатель условной константы устойчивости комплекса Ca-ЭДТА при pH 3: $\lg \beta' = 8,7 - 10,6 = -1,9$. Отрицательное значение $\lg \beta'$ означает, что ионы Ca^{2+} с ЭДТА при pH 3 практически не реагируют, титрование невозможно. Достаточно большие значения $\lg \beta'$ достигаются только в щелочной среде, при $pH \geq 10$. Для раствора Fe^{3+} аналогичные расчеты приводят к $\lg \beta' \approx 15$, что больше критического значения, равного 8. Следовательно, ионы железа(III) при pH 3 оттитровать можно. Точное определение ионов железа возможно даже в более кислых средах.

Серия подобных расчетов (для одного и того же металла, но при разных значениях pH) позволяет построить с помощью компьютера графическую зависимость $\lg \beta'$ от pH. В большинстве случаев она представляет собой кривую с максимумом. Положение максимума указывает на оптимальные условия титрования. При $\text{pH} < \text{pH}_{\text{опт}}$ титрованию мешает протонирование лиганда, при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{опт}}$ – образование гидроксокомплексов металла. Но значения $\text{pH}_{\text{опт}}$ для разных металлов неодинаковы; *разные металлы надо титровать при разных значениях pH*. Те металлы, которые дают более прочные комплексы, обычно титруют в более кислых средах. Так, катионы Fe^{3+} , V^{3+} , Zr^{4+} , для которых $\lg \beta = 20\text{--}30$, титруют при pH 1–3. Менее прочные комплексы других элементов в сильнокислых растворах не образуются, поэтому присутствие таких элементов (например, Ca^{2+}) не повлияет на результат определения железа или висмута. Титрование ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и других двухзарядных ионов d-элементов, для которых $\lg \beta = 15\text{--}20$, проводят при pH 4–10. Катионы щелочноземельных металлов, магния и серебра дают малопрочные комплексы ($\lg \beta = 8\text{--}10$), титровать их можно только в щелочной среде. Наконец, катионы щелочных металлов ($\lg \beta = 1\text{--}3$) реагируют с ЭДТА лишь в незначительной степени. Оттитровать их не удастся (независимо от pH), титрованию других катионов они не мешают.

Селективность комплексонометрического титрования. В целом ЭДТА – неселективный реагент. Во многих случаях комплексонометрическим методом определяют лишь суммарное содержание нескольких металлов. Например, жесткость воды – суммарную концентрацию катионов кальция и магния, а также некоторых других примесей. Жесткость воды определяют, титруя пробу раствором ЭДТА в присутствии аммиачного буферного раствора (pH 10), обычно с индикатором эриохром черный Т.

Раздельно определить катионы разных металлов в их смеси можно в следующих случаях.

1) *При значительном различии констант устойчивости.* Титрование металла, образующего более устойчивый комплекс, проводят при более низком pH, а при более высоком значении pH оттитровывают сумму металлов. Анализируя смеси металлов, дающих комплексы разной прочности, конечные точки титрования отдельных компонентов можно выявить и при постоянном pH. Но тогда потребуются либо селективные индикаторы, либо подходящий инструментальный метод, чтобы непрерывно регистрировать изменение состава раствора.

2) Если компоненты смеси сильно различаются по скорости реакции с ЭДТА, то можно «раститровать» и такие металлы, у которых комплексы одинаково устойчивы. Катионы, образующие лабильные комплексы (например, цинк), можно оттитровать при комнатной температуре в присутствии ионов Al^{3+} или Cr^{3+} . А в горячем растворе (или методом обратного титрования) можно будет потом определить суммарную концентрацию разных металлов.

3) При наличии реагента, маскирующего мешающий ион. Для маскирования металлов используют комплексообразование с фторидами, тартратами, тиосульфатом и др., а также окислительно-восстановительные реакции. Так, при титровании солей циркония в сильнокислой среде мешающее вещество – ионы Fe^{3+} – маскируют, восстанавливая их до Fe^{2+} .

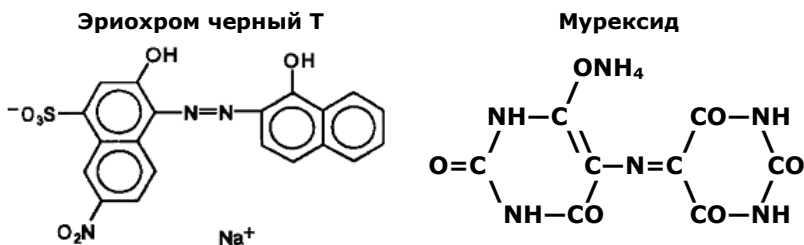
4) Иногда в качестве реагента используют не ЭДТА, а его комплексы с магнием или цинком. В обменную реакцию с ними вступают только те металлы, комплексы которых прочнее. Титрование катиона M ведут, используя схему: $\text{M}^{2+} + \text{MgY} \rightarrow \text{MY} + \text{Mg}^{2+}$. Затем титруют раствором ЭДТА ионы магния, высвободившиеся (в эквивалентном количестве) после ввода MgY в анализируемую пробу. Так же определяют ионы, блокирующие индикатор.

5) Вместо ЭДТА можно применять другие, более селективные комплексоны. Уже много лет химики пытаются синтезировать органические вещества, которые бы давали с металлами столь же прочные и лабильные комплексы, как ЭДТА, но реагировали лишь с некоторыми из них (например, только щелочноземельными или только переходными). Синтезировать такие вещества (селективные комплексоны) можно, но они весьма дороги и по экономическим соображениям в контрольно-аналитических лабораториях применяются крайне редко.

Если не удастся подобрать подходящий прием улучшения селективности, мешающий компонент заранее удаляют из анализируемого раствора (осаждение, экстракция и др.).

Металлохромные индикаторы. Некоторые катионы металлов титруют раствором ЭДТА в присутствии специфических индикаторов, дающих с данным катионом окрашенные соединения; например, индикаторы на катионы Fe^{3+} – тиоцианат-ион или сульфосалициловая кислота. Для контроля к.т.т. используют также инструментальные методы (потенциометрию, кондуктометрию и др.). Однако большинство методик комплексонометрического и некото-

рые методики осадительного титрования основаны на применении *металлохромных индикаторов* (табл. 4.16). Это – органические соединения, содержащие хромофорные структуры (например, бензольные кольца) и комплексообразующие группы (гидроксильные или аминные). Например:



Такие индикаторы образуют комплексы с металлами, хотя и менее прочные, чем ЭДТА. Важнейшие металлохромные индикаторы принадлежат к группе азокрасителей (эриохром черный Т и др.), трифенилметановых красителей (ксиленоловый оранжевый и др.), используют индикаторы и других типов: мурексид, дитизон, ализарин и др. В любом случае комплекс металла с индикатором имеет окраску, отличную от окраски свободного индикатора. Титруемый раствор меняет окраску из-за смещения равновесия: $M + \text{Ind} \rightleftharpoons \text{MInd}$. Заряды ионов здесь для простоты опущены. Существование интервала перехода металлохромных индикаторов, как и интервала перехода кислотно-основных индикаторов, обусловлено особенностями нашего цветовосприятия. Оценим ширину интервала перехода индикатора, считая, что его границы соответствуют 10-кратному избытку той или иной формы индикатора:

$$\beta_{\text{MInd}} = \frac{[\text{MInd}]}{[\text{M}][\text{Ind}]}, \quad [\text{M}] = \frac{[\text{MInd}]}{\beta_{\text{MInd}} [\text{Ind}]},$$

$$\text{pM} = -\lg [\text{M}] = \lg \beta_{\text{MInd}} - \lg \frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]},$$

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{MInd}} \pm 1. \quad (4.37)$$

Ширина интервала перехода металлохромных индикаторов составляет около двух единиц pM. Индикатор может использоваться только при определенных значениях pH, при которых не образуются другие (в разной степени протонированные) формы индикатора, су-

существует лишь свободный индикатор и его комплекс с металлом. Процессы, происходящие при титровании катиона металла в присутствии индикатора, можно описать так.

1) До начала титрования в анализируемый раствор вводят буферную систему и немного индикатора. В результате реакции $M + Ind \rightleftharpoons MInd$ индикатор полностью связывается в комплекс, раствор приобретает окраску комплекса M-Ind. Например, при определении жесткости воды с эриохромом черным Т при pH 10 до начала титрования раствор имеет красную окраску.

2) В процессе титрования к исследуемому раствору постепенно добавляют ЭДТА, идет реакция $M + Y \rightleftharpoons MY$. С комплексом M-Ind изменений не происходит, окраска сохраняется.

3) В конце титрования, когда в растворе почти не остается свободных ионов М, происходит реакция $MInd + Y \rightleftharpoons MY + Ind$. Комплекс металл-индикатор (менее прочный, чем комплекс с ЭДТА) разрушается, титруемый раствор от одной лишней капли приобретает окраску свободного индикатора (в случае эриохром черного Т – голубую). Это и есть к.т.т. Очевидно, заканчивать титрование надо не при смешанной окраске, отвечающей присутствию в растворе Ind и MInd (еще не все катионы металла прореагировали с ЭДТА), а при достижении чистой окраски свободного индикатора. Последние капли титранта вводят медленно.

Таблица 4.16

Свойства некоторых металлохромных индикаторов

Индикатор	Катион	$\lg\beta_{MInd}$	pH	Изменение окраски при прямом титровании раствором ЭДТА
Эриохром черный Т	Mg^{2+}	7,0	10	красная – синяя
	Mn^{2+}	9,6	8–10	красная – синяя
	Zn^{2+}	12,9	7–10	красная – синяя
Ксиленоловый оранжевый	Zn^{2+}	6,1	5–6	розовая – желтая
	Bi^{3+}	5,5	1–3	розовая – желтая
Мурексид	Ca^{2+}	5,0	12–13	красная – фиолетовая
	Cu^{2+}	17,9	4	оранжевая – красная
	Ni^{2+}	11,3	8,5–11,5	желтая – пурпурная

При выборе металлохромного индикатора учитывают следующие требования:

1) комплекс катиона металла с индикатором должен быть достаточно устойчивым, но менее прочным, чем комплекс этого металла с ЭДТА. Условные константы устойчивости этих комплексов должны различаться на 1–4 порядка;

2) комплекс катиона металла с индикатором должен быстро (в течение нескольких секунд) образовываться и быстро разрушаться под действием ЭДТА;

3) интервал перехода индикатора должен входить в пределы скачка на кривой титрования данного катиона;

4) окраски свободного индикатора и комплекса должны быть контрастными.

Несоблюдение первого или второго требований (излишняя прочность или инертность комплекса индикатора с металлом) ведет к блокировке индикатора. В этом случае изменение окраски произойдет уже после т.экв., титрование даст систематическую погрешность.

4.5.3. Кривые комплексонометрического титрования*

Кривую комплексонометрического титрования металла строят в координатах $pM - f$, где f – степень оттитрованности (достигнутое к данному моменту титрования молярное соотношение Y и M). Исходную молярную концентрацию титруемого металла (во всех его формах) обозначим символом C ; разбавлением раствора и изменением pH в ходе титрования пренебрегаем. В рамках такой модели: до начала титрования $[M] = \alpha_M [M]^* = \alpha_M C$.

До т.экв. концентрация титруемого катиона постепенно уменьшается: $[M] = C \alpha_M (1 - f)$.

В т.экв. общие концентрации $[M]^*$ и $[Y]^*$ равны, а концентрация комплекса практически равна исходной концентрации металла, т. е. $[MY] \approx C$. Из уравнения (4. 37) получаем:

$$\beta' = \frac{[MY]}{[M]^* \cdot [Y]^*} = \frac{C}{[M]^{*2}}; \quad [M]^* = \sqrt{\frac{C}{\beta'}};$$

$$[M]_{\text{т.экв}} = [M]^* \alpha_M = \alpha_M \sqrt{\frac{C}{\beta'}}. \quad (4.38)$$

После т.экв. в растворе растет концентрация свободного титранта $[Y]^* = C(f - 1)$, а концентрация комплекса остается практически неизменной, $[MY] = C$. Преобразуем выражение для β' и найдем из него $[M]$:

$$\beta' = \frac{[MY]}{[M]^* \cdot [Y]^*} = \frac{[MY]}{[M]^* \cdot C \cdot (f - 1)} = \frac{1}{[M]^* (f - 1)};$$

$$[M]^* = \frac{1}{\beta'(f - 1)}; \quad [M] = \alpha_M [M]^* = \alpha_M \frac{1}{\beta'(f - 1)}.$$

После логарифмирования всех полученных выражений получаем расчетные формулы для построения кривых титрования (табл. 4.17).

Если маскирующие вещества в титруемом растворе отсутствуют, а гидролизом титруемого металла можно пренебречь, то $[M]^* = [M]$; $\alpha_M = 1$, $\rho\alpha_M = 0$. В этом случае выведенные формулы упрощаются. Отметим, что приведенные в табл. 4.17 формулы нельзя применять для моделирования кривых титрования смесей нескольких металлов. В этом случае расчеты резко усложняются, для них нужны специальные компьютерные программы и алгоритмы, основанные на условии материального баланса. Форма полученных кривых будет значительно сложнее (кривая титрования смеси N металлов может содержать от одного до N скачков, а может не иметь ни одного).

Таблица 4.17

**Формулы для расчета кривых
комплексометрического титрования**

Стадия титрования	Степень оттитрованности	Формула для расчета рМ	
		С учетом маскирования М	Без учета маскирования
до титрования	$f = 0$	$pC + \rho\alpha_M$	pC
до т.экв.	$0 < f < 1$	$pC - \lg(1-f) + \rho\alpha_M$	$pC - \lg(1-f)$
в т.экв.	$f = 1$	$\frac{1}{2} (\lg\beta' + pC) + \rho\alpha_M$	$\frac{1}{2} (\lg\beta' + pC)$
после т.экв.	$f > 1$	$\lg\beta' + \lg(f-1) + \rho\alpha_M$	$\lg\beta' + \lg(f-1)$

Используем выведенные формулы для расчета кривых титрования 0,1 М однокомпонентных растворов Mg^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} раствором ЭДТА при рН 10. Результаты приведены в табл. 4.19 и на рис. 4.13.

Среда с рН 10 создается с помощью аммиачного буферного раствора при общей концентрации аммиака $C(NH_3) = 0,1$ М. Для катиона Mg^{2+} $\rho\alpha_M = 0,08$ (из-за образования гидроксокомплексов); для Cu^{2+} $\rho\alpha_M = 8,2$ (этот ион маскируется аммиаком, дает довольно прочные аммиачные комплексы); для Ni^{2+} $\rho\alpha_M = 3,8$. Поправка $\rho\alpha_M$ при рН 10 равна 0,46. Значения $\lg\beta'$ находим по формуле (4.35):

$$Mg^{2+}: \quad \lg\beta' = 9,12 - 0,08 - 0,46 = 8,58;$$

$$Cu^{2+}: \quad \lg\beta' = 18,80 - 8,2 - 0,46 = 10,14;$$

$$\text{Ni}^{2+}: \quad \lg \beta' = 18,62 - 3,8 - 0,46 = 14,36.$$

Расчет показывает, что все три металла дают хорошо выраженные скачки на кривых титрования, все они наблюдаются при молярном соотношении $Y : M = 1 : 1$, но высоты скачков не одинаковы (рис. 4.13). Наибольший скачок можно ожидать для никеля, наименьший – для магния. Неодинаковы будут и значения $pM_{T.ЭКВ}$. Это надо учитывать при выборе подходящего индикатора, так как переход окраски индикатора должен проходить при значениях pM , лежащих в пределах скачка и по возможности ближе к $pM_{T.ЭКВ}$.

Таблица 4.18

Значения pM для построения кривых титрования

f	Расчетная формула	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
0	$pC + p\alpha_M$	1,1	9,2	4,8
0,5	$pC + p\alpha_M + 0,3$	1,4	9,5	5,2
0,9	$pC + p\alpha_M + 1$	2,1	10,2	5,8
0,99	$pC + p\alpha_M + 2$	3,1	11,2	6,8
0,999	$pC + p\alpha_M + 3$	4,1	12,2	7,8
1	$\frac{1}{2} (\lg \beta' + pC) + p\alpha_M$	4,9	13,8	11,5
1,001	$\lg \beta' + p\alpha_M - 3$	5,7	15,3	15,2
1,01	$\lg \beta' + p\alpha_M - 2$	6,7	16,3	16,2
1,1	$\lg \beta' + p\alpha_M - 1$	7,7	17,3	17,2
2	$\lg \beta' + p\alpha_M$	8,7	18,3	18,2

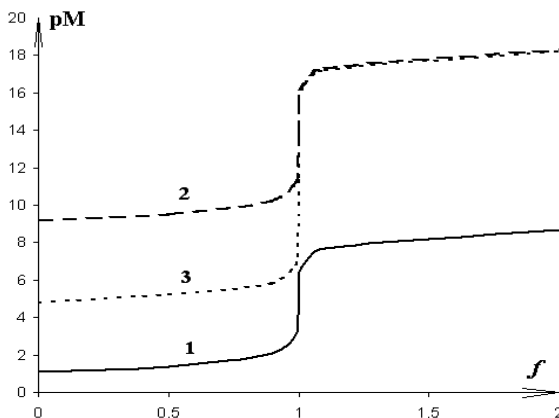


Рис. 4.13. Кривые комплексометрического титрования растворов Mg^{2+} (1); Cu^{2+} (2) и Ni^{2+} (3)

Пользуясь формулами из табл. 4.18, рассчитаем высоту скачка для отклонения от т.экв. на 1 %:

$$\Delta pM_{1\%} = pM_{1,01} - pM_{0,99} = (\lg \beta' + p\alpha_M - 2) - (pC + p\alpha_M + 2) = \lg \beta' - pC - 4. \quad (4.39)$$

Из формулы (4.39) видно, что на высоту скачка комплексометрического титрования влияют:

- *устойчивость комплекса* катиона металла с ЭДТА; чем выше константа устойчивости этого комплекса β , тем больше высота скачка;
- *концентрация титруемого раствора* – чем она выше, тем больше высота скачка;
- *природа и концентрация маскирующих веществ*. Чем более прочные комплексы дает маскирующее вещество с металлом и чем больше введено маскирующего вещества, тем больше поправка $p\alpha_M$, тем меньше условная константа комплекса, а значит, и меньше высота скачка;
- *pH раствора*. Влияние pH отражают поправки $p\alpha_Y$ и $p\alpha_M$ (см. 4.35). С ростом pH $p\alpha_Y$ уменьшается, что приводит к увеличению скачка титрования. Если титруемый катион образует устойчивые гидроксокомплексы, то при повышении pH $p\alpha_M$ увеличивается, и скачок титрования снова уменьшается. Кривые, показывающие, как меняется высота скачка при изменении pH, обычно проходят через максимум, соответствующий оптимальным условиям титрования.

Обычно интервал перехода металлохромного индикатора, согласно формуле (4.37), составляет примерно 2 единицы pM. Этот переход должен проходить в границах скачка, вычисленных с учетом допустимой погрешности анализа. Следовательно, минимальная высота скачка на кривой комплексометрического титрования составляет две единицы pM. Из неравенства (4.39) следует:

$$\lg \beta' - pC \geq 6. \quad (4.40)$$

Это – условие возможности титрования с погрешностью, не превышающей 1%. Подставляя в (4.40) $pC = 2$, получаем уже упоминавшийся критерий возможности точного титрования 0,01 М растворов:

$$\lg \beta' \geq 8. \quad (4.41)$$

Критическая величина $\lg \beta'$ возрастает, когда требуется, чтобы погрешность титрования была на уровне $\pm 0,1$ % и менее, либо когда титруют не 0,01 М растворы, а более разбавленные,

Неравенство (4.40) можно перевернуть, определяя минимальную концентрацию ионов металла, которую теоретически можно оттитровать с заданной погрешностью ($\pm 1\%$). Очевидно:

$$pC_{\min} < \lg \beta' - 6. \quad (4.42)$$

Но эта формула в ряде случаев (особенно при образовании прочных комплексов) дает неверные, слишком оптимистичные прогнозы. Формула (4.42) не учитывает многих факторов, влияющих на нижнюю границу определяемых содержаний (скорость реакций, наличие примесей в реагентах и растворителе, индикаторные погрешности). На практике комплексонометрическое титрование с металлохромными индикаторами дает достаточную точность лишь при концентрации больше 10^{-4} М. Использование инструментальных методов для выявления точки эквивалентности позволяет снизить $C_{\min}$ еще на 1–2 порядка.

4.6. Осадительное титрование. Аргентометрия

Процессы осаждения отвечают требованиям титриметрического анализа в меньшей степени, чем реакции комплексообразования. Осложнения здесь могут возникнуть не только из-за нестехиометрического или неколичественного протекания реакций, но и вследствие соосаждения. Важно и то, что реакции осаждения сопровождаются образованием пересыщенных растворов, равновесие устанавливается слишком медленно. Поэтому осадительное титрование в контрольно-аналитических лабораториях применяют реже, чем методы нейтрализации или комплексометрии. Поскольку скачок на кривой осадительного титрования выражен тем больше, чем меньше растворимость образующегося осадка, для титрования можно использовать лишь реакции и условия, ведущие к образованию наименее растворимых соединений. Это галогениды серебра, сульфаты бария и свинца, фосфаты и гексацианоферраты ряда металлов, а также соединения, образованные органическими осадителями (оксихинолин и др.). Из всех осадительных методов наибольшее значение имеет аргентометрия, созданная в 30-х гг. XIX века знаменитым французским химиком Ж. Гей-Люссаком для определения серебра. Позднее нитрат серебра стали применять в качестве титранта при определении галогенидов и некоторых других анионов. Используют и другие титранты – $Hg_2(NO_3)_2$ (меркурометрия), $K_4[Fe(CN)_6]$ (гексацианоферратометрия), $BaCl_2$ и H_2SO_4 (сульфатометрия).

С появлением комплексонометрии (гораздо более надежного и чувствительного, хотя и менее селективного метода) осадительное титрование почти перестали применять для определения металлов, но метод сохранил свое значение при определении неметаллов и ор-

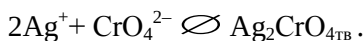
ганических веществ. Способы контроля к.т.т. в осадительном титровании весьма разнообразны, мы рассмотрим их далее на примере метода аргентометрии.

Аргентометрическое титрование. Титрантом служит раствор AgNO_3 , обычно 0,1–0,01 М. Определяемые вещества – хлорид, бромид, иодид, тиоцианат (роданид) и некоторые другие анионы. Аргентометрическое титрование однозарядных анионов X^- соответствует схеме: $\text{X}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgX} \downarrow$. Аргентометрическим методом анализируют химические реактивы, природные и сточные воды, пищевые продукты, лекарственные препараты и др. С помощью того же титранта по методу замещения определяют галогенсодержащие органические соединения. Известны также аргентометрические методы определения карбоновых кислот, а также некоторых фосфор- и серосодержащих органических веществ.

Нитрат серебра в растворе может восстанавливаться примесями органических веществ, а также подвергаться фотохимическому разложению. Поэтому приготовленный раствор AgNO_3 стандартизуют по точной навеске предварительно перекристаллизованного и высушенного хлорида натрия. Стандартизованный раствор AgNO_3 хранят в склянке темного стекла в защищенном от света месте.

Способы обнаружения конечной точки титрования. В аргентометрии, как и в осадительном титровании в целом, используют индикаторы разного типа, в частности, осадительные, металлохромные и адсорбционные. Визуальные методы контроля к.т.т. в аргентометрии назвали по фамилиям первооткрывателей.

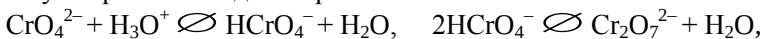
- Аргентометрическое титрование по методу Мора основано на применении осадительного индикатора хромата калия, образующего вблизи т.экв. красный осадок хромата серебра:



В этом методе важен правильный выбор концентрации индикатора: изменение цвета осадка должно происходить в пределах скачка титрования, как можно ближе к т.экв. Например, при титровании хлоридов значение в т.экв. $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\text{PP}_{\text{AgCl}}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ М. Если считать, что именно в этот момент должно начаться образование индикаторного осадка Ag_2CrO_4 , можно найти, какую концентрацию индикатора (хромат-ионов) следует создавать в ходе титрования:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} / [\text{Ag}^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-12} / (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

На практике готовят 5 %-й раствор индикатора K_2CrO_4 и добавляют его к анализируемому раствору до концентрации $\approx 0,005$ М. По методу Мора определяют прямым титрованием только хлорид и бромид при pH 6,5–10,3. В кислых средах образованию Ag_2CrO_4 препятствует протолиз индикатора:



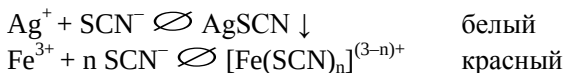
а в щелочных средах титрант разлагается с образованием коричневого осадка Ag_2O :



Требуемое значение pH обычно поддерживают добавлением $NaHCO_3$.

- Метод Фаянса основан на применении адсорбционных индикаторов (флуоресцеин, эозин и др.). Адсорбционные индикаторы представляют собой слабые органические кислоты. Анионы индикатора в растворе и в адсорбированном состоянии на поверхности осадка имеют различную окраску (так, флуоресцеин в растворе желто-зеленый, а в адсорбированном состоянии придает осадку розовый цвет). Анионы – хлорид, бромид, иодид, цианид, тиоцианат, селенит – по методу Фаянса определяют прямым титрованием стандартным раствором нитрата серебра. До т.экв. поверхность осадка AgX заряжена отрицательно вследствие адсорбции анионов X^- , находящихся в растворе в избытке. Отрицательный заряд поверхности осадка препятствует адсорбции анионов индикатора, осадок остается неокрашенным. После т.экв. добавление лишней капли титранта приводит к адсорбции на поверхности осадка катионов Ag^+ , происходит перезарядка поверхности. Теперь на положительно заряженной поверхности осадка адсорбируются анионы индикатора, поверхностный адсорбционный комплекс этих анионов с катионами серебра придает осадку окраску – таким образом фиксируется к.т.т. Выбор среды для титрования определяется кислотной константой индикатора, его способностью образовать в растворе достаточное количество анионов: с более слабой кислотой флуоресцеином титруют при pH 6,5–10,3, с индикаторами – более сильными кислотами (эозин и др.) – при pH 2–10,3.

- В argentометрическом методе Фольгарда в качестве титранта для ионов Ag^+ используют стандартный раствор тиоцианата (роданида) калия, в качестве индикатора – раствор железозаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($\sim 0,01$ М); ион Fe^{3+} образует красный тиоцианатный комплекс при добавлении лишней капли титранта:



Прямым титрованием по методу Фольгарда определяют катионы серебра, обратным титрованием (титруя тиоцианатом непрореагировавший остаток AgNO_3) – многие анионы: хлорид, бромид, иодид, тиоцианат, карбонат, фосфат, сульфид, хромат, цианид, оксалат, арсенат и др. При определении хлоридов возможен перерасход тиоцианата, связанный с частичным переходом осадка AgCl в менее растворимый AgSCN : $\text{AgCl} \downarrow + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$. Поэтому перед титрованием необходимо первоначально образовавшийся осадок AgCl отфильтровать или изолировать от раствора добавлением тяжелого несмешивающегося с водой растворителя (нитробензола). Титрование по методу Фольгарда проводят в кислых средах, иначе индикатор неприменим (осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Все визуальные методы аргентометрии не очень чувствительны и мало селективны. При титровании разбавленных растворов или смесей чаще применяют инструментальные методы обнаружения к.т.т., например, потенциометрию с индикаторным серебряным электродом, потенциал которого линейно зависит от величины $p\text{Ag}$.

Кривые аргентометрического титрования*. Кривые титрования в аргентометрии строят в координатах $p\text{Ag} - f$ (или $pX - f$). Для расчета $p\text{Ag}$ в разные моменты титрования используют ту же упрощенную модель, что и в других вариантах титриметрии (не учитывают разбавление раствора, ионную силу, скорость установления равновесия и т. п.). В рамках этой модели можно вывести расчетные формулы для прогнозирования величины $p\text{Ag}$ (см. табл. 4.18). Способ их вывода аналогичен тем, которые были использованы в разделах 4.4 и 4.5.2. Если ионы Ag^+ или X^- участвуют в побочных реакциях, вместо концентрационного ИП используют условное, которое находят с учетом поправок на маскирование, аналогичных поправкам α_X и α_M в комплексонометрии. Обычно, однако, влияние побочных процессов на аргентометрическое титрование незначительно. По формулам, приведенным в табл. 4.18, можно построить кривые титрования однокомпонентных модельных растворов разных галогенидов (рис. 4.17). Для определения границ скачка приемлемую погрешность равной 1 %. Тогда:

$$\Delta p\text{Ag}_{1\%} = p\text{Ag}_{0,99} - p\text{Ag}_{1,01} = p\text{IP} - 2pC - 4. \quad (4.43)$$

Формулы для расчета кривых аргентометрического титрования

Стадия титрования	Степень оттитрованности	pAg
до ТЭ	$0 < f < 1$	$pPP - pC + \lg(1-f)$
в ТЭ	$f = 1$	$\frac{1}{2} pPP$
после ТЭ	$f > 1$	$pC - \lg(f-1)$

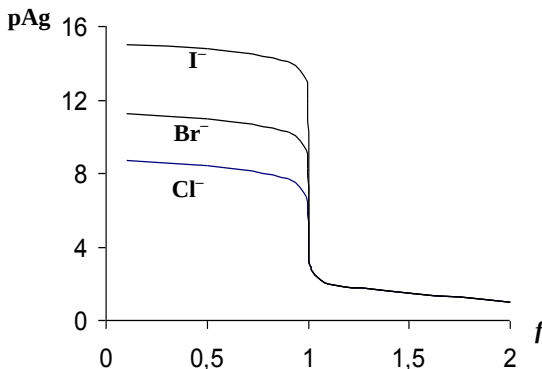


Рис. 4.14. Кривые аргентометрического титрования 0,1 М растворов Cl^- , Br^- и I^-

Чем менее растворим образующийся осадок (выше pPP) и чем выше концентрация титруемого раствора, тем больше высота скачка и, следовательно, тем выше точность титрования. В аргентометрии следует избегать повышения температуры и присутствия веществ, образующих с ионами серебра растворимые комплексные соединения. Для понижения PP нередко осадительное титрование ведут в смешанных водно-органических средах. Так, в 50 %-м этаноле для осадка $AgCl$ $pPP = 10,93$ (в воде 9,75).

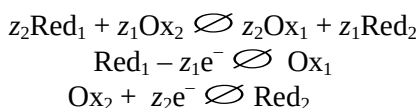
Раздельное аргентометрическое определение нескольких анионов в смеси удастся только при значительном различии PP образующихся осадков. Так, теоретически возможно последовательное титрование трех галогенид-ионов раствором $AgNO_3$: вначале осаждается иодид, дающий наименее растворимый осадок, затем бромид и хлорид. На практике при таком титровании возможны систематические погрешности, связанные с адсорбцией и соосаждением ионов.

4.7. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрические методы)

Еще в конце XVIII века в объемном анализе стали использовать реакции, которые теперь принято называть окислительно-восстановительными. С тех пор было разработано довольно много разных редоксметрических методов, и все они основаны на одном и том же принципе: восстановители титруют стандартными растворами окислителей и наоборот. Но растворы восстановителей могут окисляться кислородом воздуха (раздел 3.6), их необходимо стандартизировать непосредственно перед применением. Поэтому методы, основанные на применении титрантов-восстановителей (титанометрия, аскорбинометрия и др.), менее распространены. В качестве титрантов обычно используют более устойчивые растворы окислителей (перманганатометрия, хроматометрия, иодометрия, цериметрия, броматометрия, ванадатометрия и др.).

4.7.1. Кривые редоксметрического титрования. Редокс-индикаторы

Запишем реакцию титрования, а также обе ее составляющие (полуреакции):



Исходную молярную концентрацию титруемого вещества Red_1 обозначим символом C . Рассчитаем кривую титрования, как зависимость равновесного редокс-потенциала (E) от степени оттитрованности (f). Для расчета используем уравнение Нернста. В условиях равновесия потенциал можно рассчитывать по любой из полуреакций ($E_1 = E_2$). Удобнее до т.экв. вести расчет по первой полуреакции, отвечающей титруемому веществу, а за т.экв. – по второй полуреакции.

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}, \quad (4.44)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}. \quad (4.45)$$

В начальный момент титрования расчет равновесного потенциала невозможен, так как в растворе присутствует лишь одно веще-

ство (восстановленная форма Red_1). До т.экв. концентрация восстановленной формы определяемого вещества уменьшается: $[\text{Red}_1] = C(1 - f)$, а окисленной формы растёт: $[\text{Ox}_1] = C f$. Подставляя эти выражения в формулу (4.44), получаем:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{f}{1 - f}. \quad (4.46)$$

Из (4.46) следует, что наполовину оттитрованный раствор ($f = 0,5$) характеризуется равновесным потенциалом, равным стандартному потенциалу титруемой редокс-пары.

Теперь выведем формулу для расчета E в т.экв.¹ Для этого умножим уравнение (4.44) на z_1 , (4.45) на z_2 , а затем сложим полученные выражения:

$$(z_1 + z_2)E_{\text{т.экв.}} = z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}.$$

Непрореагировавшие остатки веществ Red_1 и Ox_2 в т.экв. находятся в растворе в количествах, эквивалентных друг другу. Отношение их концентраций равно отношению стехиометрических коэффициентов: $\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} = \frac{z_1}{z_2}$. Для продуктов выполняется аналогичное со-

отношение: $\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_2]} = \frac{z_2}{z_1}$. Поэтому $\lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]} = \lg 1 = 0$. Получаем важную расчетную формулу:

$$E_{\text{т.экв.}} = \frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2}. \quad (4.47)$$

Для тех реакций, где $z_1 = z_2$:

$$E_{\text{т.экв.}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}. \quad (4.47a)$$

Нередко титрование ведут в условиях, отличающихся от стандартных. Поскольку на величину равновесного потенциала многих

¹ Формулы (4.45–4.48), собранные в табл. 4.20, не предназначены для запоминания. При решении расчетных задач их без особого труда можно самостоятельно вывести из уравнения Нернста.

полуреакций влияют рН раствора и реакции комплексообразования, вместо стандартных потенциалов следует использовать формальные (реальные) потенциалы полуреакций (значения $E^{0'}$), вычисленные, как описано в разделе 3.6.

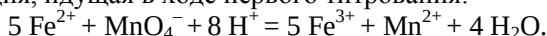
После т.экв. в растворе растет концентрация избыточного титранта. Концентрация продукта Red_2 при этом остается неизменной, она определяется исходной концентрацией титруемого вещества и стехиометрическими коэффициентами. После подстановки в (4.45) получаем:

$$[\text{Ox}_2] = \frac{z_1}{z_2} C(f-1); \quad [\text{Red}_2] = \frac{z_1}{z_2} C.$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg(f-1). \quad (4.48)$$

Выведенные формулы собраны в табл. 4.20. Воспользуемся ими, чтобы построить кривые перманганатометрического титрования двух восстановителей – железа(II) и пероксида водорода в стандартных условиях ($\text{pH} = 0$).

Реакция, идущая в ходе первого титрования:



Реакция, идущая в ходе второго титрования:

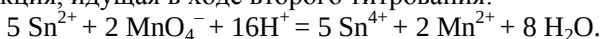


Таблица 4.20

Формулы для расчета кривых редоксметрического титрования

Стадия титрования	Степень оттитрованности	E
до т.экв.	$0 < f < 1$	$E_1^0 + \frac{0,059}{z_1} \lg \frac{f}{1-f}$
в т.экв.	$f = 1$	$\frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2}$
после т.экв.	$f > 1$	$E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \lg(f-1)$

Для редокс-пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ стандартные потенциалы, соответственно, равны 0,77 В, 0,15 В и 1,51 В. Результа-

ты подстановки приведены в табл. 4.21, а сами кривые показаны на рис. 4.15.

Таблица 4.21

Данные для построения кривых редоксиметрического титрования

f	Расчетная формула	Значения E в ходе реакции	
		Окисление Fe(II)	Окисление Sn(II)
0,5	E_1^0	0,77	0,15
0,9	$E_1^0 + \frac{0,059}{z_1}$	0,83	0,18
0,99	$E_1^0 + \frac{0,12}{z_1}$	0,89	0,21
1	$\frac{z_1 E_1^0 + z_2 E_2^0}{z_1 + z_2}$	1,31	1,11
1,01	$E_2^0 - \frac{0,12}{z_2}$	1,49	1,49
1,1	$E_2^0 - \frac{0,059}{z_2}$	1,50	1,50
2	E_2^0	1,51	1,51

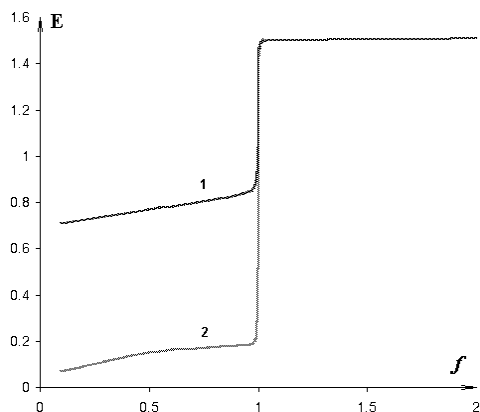


Рис. 4.15. Перманганатометрическое титрование двух восстановителей разной силы: 1 – ионы железа(II); 2 – ионы олова(II)

Кривые редоксметрического титрования могут быть несимметричны. Если для полуреакций $z_1 \neq z_2$, т.э.кв. находится не посередине скачка (в рассматриваемом примере – ближе к его верхней границе). Для погрешности $\pm 1\%$ высота скачка титрования теоретически равна:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\pm 1\%} &= E_{1,01} - E_{0,99} \approx \left(E_2^0 - \frac{0,12}{z_2}\right) - \left(E_1^0 + \frac{0,12}{z_1}\right) = \\ &= E_2^0 - E_1^0 - \left(\frac{0,12}{z_2} + \frac{0,12}{z_1}\right).\end{aligned}\quad (4.49)$$

Реальная высота скачка на кривой титрования несколько меньше из-за необратимости редокс-системы окислителя. Но характер изменений высоты скачка выведенная формула показывает правильно. А именно, из (4.49) следует:

1) высота скачка тем больше, чем выше разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя. Это видно и из рис. 4.15: в случае олова(II) скачок выше, чем для железа(II);

2) на высоту скачка влияет число электронов, участвующих в полуреакциях. Высота скачка меньше в том случае, когда $z_1 = z_2 = 1$;

3) высота скачка редоксметрического титрования, в отличие от других вариантов титриметрии, не зависит от начальной концентрации титруемого раствора¹. Поэтому возможно титрование более разбавленных растворов (иногда удается титровать даже 10^{-6} М растворы). Однако при титровании растворов с очень низкими концентрациями трудно установить положение к.т.т., да и скорость реакции зачастую недостаточна для титрования.

Ширина интервала перехода типичного редокс-индикатора примерно равна 0,12 В. Это значит, что высота скачка на кривой титрования должна быть не менее 0,12 В. Решение неравенства

$$E_2^0 - E_1^0 - \frac{0,12}{z_2} - \frac{0,12}{z_1} \geq 0,12$$

позволяет получить критерий возможности «одноэлектронного» редоксметрического титрования с погрешностью, не превышающей 1 %:

$$E_2^0 - E_1^0 > 0,36 \text{ В.} \quad (4.50)$$

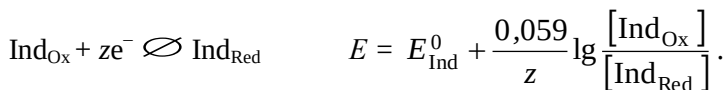
¹ Если число частиц окисленной и восстановленной форм в полуреакции различно (например, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$), формула (4.49) неверна, а высота скачка зависит от концентрации.

Если число электронов в одной из полуреакций больше единицы, то для успешного титрования достаточно будет и меньшей разности стандартных потенциалов.

Определение конечной точки титрования. Процесс редокс-метрического титрования можно контролировать инструментальными методами (потенциометрия, амперометрия, биамперометрия, фотометрия и др.). Для нахождения к.т.т. используют и визуальные способы:

- в перманганатометрии – безындикаторное титрование прекращают при появлении бледно-розовой, не исчезающей в течение минуты окраски, которую дает избыток титранта;
- в иодометрии – специфический индикатор крахмал, дающий синюю окраску с иодом;
- в хроматометрии и многих других методах – универсальные редокс-индикаторы;

Редокс-индикаторы – это органические красители, в растворе которых в равновесии находятся окисленная и восстановленная формы, имеющие разную окраску:



Равновесие смещается при добавлении окислителей и восстановителей. Так, бесцветная восстановленная форма индикатора дифениламина окисляется до фиолетового дифенилбензидина. Наблюдаемая окраска зависит от равновесного потенциала раствора (E). Изменение окраски редокс-индикатора происходит в некотором интервале значений потенциала. Его границы соответствуют 10-кратному избытку той или иной формы индикатора. Из уравнения Нернста следует, что границами будут следующие значения потенциала:

$$E = E_{\text{Ind}}^0 \pm \frac{0,059}{z}. \quad (4.51)$$

Обычно в процессе восстановления (или окисления) одной молекулы индикатора участвуют 1–2 электрона, т. е. $z = 1$ или $z = 2$. Это означает, что интервал перехода окраски индикатора, расположенный вокруг стандартного потенциала E_{Ind}^0 , составляет всего 0,12 В (при $z = 1$) или даже 0,06 В (при $z = 2$). Индикатор подбирают таким образом, чтобы его интервал перехода полностью входил в пределы

скачка титрования. В справочниках чаще приводят не интервалы перехода, а стандартные потенциалы индикаторов (E_{Ind}^0). Так, переход окраски индикатора ферроина из красной (восстановленная форма) в бледно-голубую (окисленная форма) характеризуется стандартным потенциалом $E_{\text{Ind}}^0 = 1,11$ В. Для дифениламина эта величина равна 0,76 В, для метиленового синего – 0,53 В и т. д. Значение E_{Ind}^0 должно не только входить в пределы скачка титрования, но и быть как можно ближе к потенциалу раствора в т.экв.

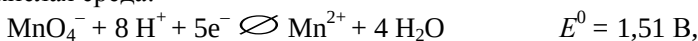
Так как в процессах, изменяющих состояние редокс-индикаторов, обычно участвуют и ионы H^+ , то интервал перехода окраски индикатора, как правило, зависит от рН. В этом случае при выборе индикатора используют реальный потенциал $E_{\text{Ind}}^{0'}$, характеризующий поведение индикатора при заданном значении рН. Для одноцветных индикаторов (одна из форм не окрашена) интервал перехода зависит и от общей концентрации индикатора.

4.7.2. Практическое применение редоксметрического титрования

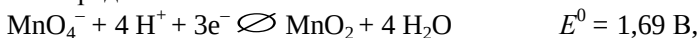
Из множества редоксметрических методов далее будут рассмотрены три наиболее распространенных – перманганатометрия, иодометрия и дихроматометрия.

Перманганатометрия. Перманганат калия – сильный окислитель. Восстановление перманганат-иона в различных средах приводит к образованию разных продуктов:

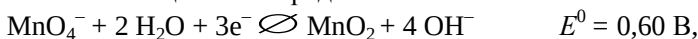
сильнокислая среда:



слабокислая среда:



нейтральная и слабощелочная среда:



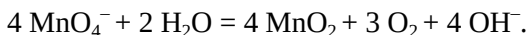
сильнощелочная среда:



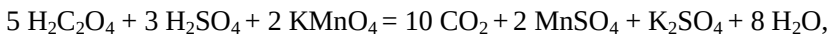
В аналитической практике прямое перманганатометрическое титрование восстановителей чаще всего проводят в сильнокислой среде (рН 0–3), которую создают добавлением H_2SO_4 . В сильнокис-

лой среде к.т.т. находят без индикатора¹: ионы MnO_4^- в ходе титрования восстанавливаются до бесцветного Mn^{2+} , а лишняя капля титранта окрашивает бесцветный раствор в бледно-розовый цвет. При проведении титрования в сильноокислой среде молярная масса эквивалента KMnO_4 в пять раз меньше молярной массы этого соединения.

Обычно используют 0,1 М или 0,05 М ($1/5 \text{ KMnO}_4$) растворы перманганата калия. Они не очень устойчивы, концентрация перманганата постепенно уменьшается из-за реакции с водой:

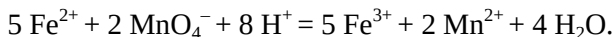


Эта реакция ускоряется на свету, при добавлении кислот, щелочей, а также в присутствии Mn^{2+} и MnO_2 . Поэтому вначале готовят раствор KMnO_4 с приблизительно известной концентрацией, дают ему отстояться несколько дней в темном месте и фильтруют через стеклянный фильтр для отделения от осадка MnO_2 , катализирующего разложение KMnO_4 . Полученный раствор стандартизуют по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или по оксалату натрия. Для этого, например, титруют в горячем серноокислом растворе навеску щавелевой кислоты:



а по расходу титранта рассчитывают точную концентрацию раствора KMnO_4 . Стандартизованный раствор хранят в склянке темного стекла.

Раствором перманганата можно оттитровать многие восстановители: соединения железа(II), мышьяка(III), сурьмы(III), олова(II), титана(III), марганца(II), ванадия(IV), молибдена(III), а также пероксид водорода и множество органических соединений. В соответствии с критерием (4.51) такие методики могут дать достаточно точные результаты, если формальный потенциал полуреакции с участием определяемого вещества в условиях анализа не превышает 1,0–1,1 В. Примером является реакция:



Как уже отмечалось в разделе 3.7, механизм взаимодействия перманганата с восстановителями довольно сложен, включает каталитические и индукционные процессы. Для достижения хороших результатов титрования в некоторых случаях приходится вводить катализаторы или ингибиторы. Примером может быть титрование

¹ Безиндикаторное перманганатометрическое титрование возможно при условии, что бесцветны титруемый восстановитель и продукт его окисления.

ионов Fe^{2+} в солянокислом растворе, куда заранее добавляют защитную смесь Циммермана–Рейнгарда, содержащую H_2SO_4 , H_3PO_4 и MnSO_4 . Компоненты этой смеси предотвращают сопряженное окисление хлорид-ионов перманганатом, что привело бы к получению завышенных результатов анализа. Кроме того, образование бесцветного фосфатного комплекса железа(III) улучшает условия визуального обнаружения к.т.т. (не появляется и не мешает желтая окраска хлоридных комплексов железа).

При определении ряда органических веществ – оксикислот, карбоновых кислот, фенолов, спиртов и др. – результаты прямого титрования оказываются неудовлетворительными, так как восстановители слишком медленно реагируют с KMnO_4 . Их определяют обратным титрованием: добавляют к пробе избыток стандартного раствора перманганата и нагревают раствор, при этом органическое вещество окисляется. Затем в подкисленный серной кислотой раствор вводят избыток щавелевой кислоты, остаток которой титруют перманганатом.

По методу обратного титрования определяют и содержание окислителей (например, растворенного хлора). А именно: к анализируемому раствору добавляют избыток вспомогательного стандартного раствора восстановителя (обычно железа(II)), а остаток восстановителя оттитровывают перманганатом.

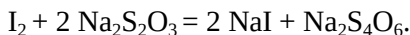
Метод замещения применяют для определения катионов Ca^{2+} и других металлов, образующих малорастворимые соли щавелевой кислоты (оксалаты). Их количественно осаждают, осадок оксалата металла отделяют на фильтре от избытка осадителя, промывают и растворяют в серной кислоте. В растворе появляется щавелевая кислота в количестве, эквивалентном определяемому катионам. Ее и оттитровывают перманганатом. Последний пример показывает, что перманганатометрию можно использовать для определения даже тех веществ, которые не проявляют окислительно-восстановительных свойств.

Иодометрия. Иод – окислитель средней силы. В иодометрии используют полуреакцию:



Оттитровать раствором иода можно только наиболее сильные восстановители, с $E^0 < 0,2 \text{ В}$ (например, H_2S , SO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SnCl_2). Более слабые восстановители раствором иода оттитровать не удастся. Однако восстановительные свойства I^- позволяют определять многие

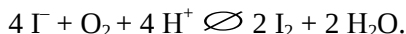
окислители ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.). Для этого к пробе добавляют избыток KI , а выделяющийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия по реакции:



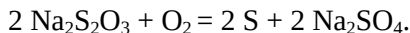
Растворимость иода в воде ($\sim 10^{-3} \text{ M}$) недостаточна для приготовления титранта, к тому же концентрация водного раствора постепенно снижается из-за летучести иода. Растворы иода требуемой концентрации (0,1 или 0,05 M ($\frac{1}{2}\text{I}_2$)) готовят с добавлением иодида калия; образуется трийодидный комплекс, более растворимый в воде и менее летучий.



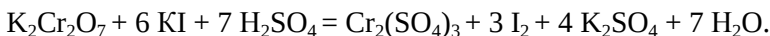
Раствор готовят по точной навеске иода, очищенного от примесей возгонкой, и трехкратного молярного количества KI . При необходимости раствор иода стандартизуют по предварительно стандартизованному раствору тиосульфата натрия, иногда – по As_2O_3 . Стандартный раствор иода хранят в темном месте, избегая добавления к нему кислот. В кислой среде иодид-ионы могут окисляться кислородом, что приводит к повышению концентрации раствора иода:



Помимо раствора иода, в иодометрии в качестве титранта используют стандартный раствор тиосульфата натрия. Это вещество не обладает свойствами первичного стандарта, поскольку кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ постепенно выветривается. В растворе, как и другие сильные восстановители, тиосульфат окисляется кислородом воздуха:



Возможны также самопроизвольное разложение тиосульфата в кислых средах и его переработка в результате деятельности тиобактерий. Все эти нежелательные процессы протекают достаточно медленно, тем не менее раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимо стандартизовать. Обычно стандартным веществом служит дихромат калия. В этом случае к навеске дихромата калия в сернокислой среде добавляют избыток раствора иодида калия:



Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия и по результатам титрования рассчитывают точную концентрацию тиосульфата.

Тиосульфат окисляется иодом до тетраионат-иона по схеме:



Реакция количественно проходит в слабокислых и нейтральных средах (рН 2–10). Возможность титрования в широком интервале рН – важное преимущество иодометрии. В сильнощелочных средах титрование невозможно, так как иод диспропорционирует:



В иодометрии индикатором служит крахмал, суспензия которого с трииодидным комплексом образует синее адсорбционное соединение. Иодкрахмальная реакция отличается высокой чувствительностью: голубая окраска заметна в $\sim 10^{-5}$ М растворе иода, благодаря чему точно обнаруживается к.т.т. При использовании этого индикатора надо соблюдать следующие условия: раствор крахмала должен быть свежеприготовленным; недопустимо повышение температуры раствора; в растворе обязательно присутствие не только молекулярного иода, но и избытка иодид-ионов. Крахмал не следует подвергать воздействию большого количества иода – при этом происходит необратимое окисление индикатора. Поэтому титрование иода тиосульфатом вначале ведут без добавления индикатора. Крахмал вводят только после того, как большая часть иода прореагирует, и окраска раствора станет светло-желтой. После добавления крахмала синий раствор дотитровывают тиосульфатом до полного обесцвечивания.

Иодометрия – наиболее универсальный из методов редоксметрии. Причины популярности этого метода: а) обратимость системы $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$, а следовательно, отсутствие побочных реакций и высокая скорость установления равновесия; б) высокая чувствительность специфического индикатора (крахмала); в) универсальность иодометрии как аналитического метода, применяемого при определении любых окислителей и восстановителей, а также многих веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, например кислот. Известны различные варианты иодометрии: прямое титрование восстановителей иодом, обратное титрование избытка иода тиосульфатом (при определении неустойчивых восстановителей), заместительное титрование тиосульфатом иода, вытесненного из иодида определяемыми окислителями, и т. п.

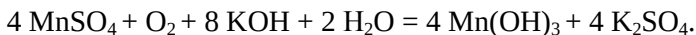
• Иодометрическим методом определяют органические восстановители: альдегиды, кетоны, спирты, азот- и серосодержащие соединения и др. Чаще всего используют обратное титрование: проводят реакцию аналита с избытком иода в слабощелочной среде, затем раствор подкисляют и оставшийся после реакции иод титруют тиосульфатом. Примеры определяемых веществ:

формальдегид $\text{HCHO} + \text{I}_2 + 3 \text{KOH} = \text{HCOOK} + 2 \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$,

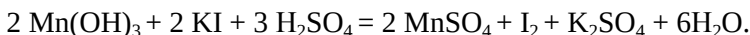
ацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3 \text{I}_2 + 4 \text{KOH} = \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{COOK} + 3 \text{KI} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Так же определяют глюкозу, аскорбиновую кислоту, тиомочевину, некоторые витамины.

• Определение окислителей. Определение большинства окислителей прямым титрованием раствором тиосульфата натрия невозможно, поскольку реакции нестехиометричны, приводят к образованию различных продуктов (SO_4^{2-} , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ и др.). Окислители в иодометрии определяют по методу замещения, подобно тому, как стандартизируют тиосульфат по дихромату: к анализируемому раствору добавляют избыток иодида калия, а выделившийся иод (заместитель) титруют раствором тиосульфата натрия. По такой схеме определяют свободный хлор и хлорсодержащие окислители («активный хлор»), медь(II) и др. Интересен метод Винклера, предложенный для определения растворенного в воде кислорода. Его связывают сульфатом марганца(II):

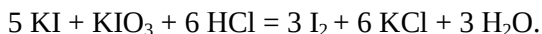


Затем к раствору добавляют иодид калия и серную кислоту:



Выделившийся иод (его количество эквивалентно количеству кислорода в пробе воды) титруют тиосульфатом натрия. Этот метод применяют в контроле состояния водоемов (недостаток растворенного кислорода ведет к гибели рыбы).

• Определение сильных кислот основано на реакции кислоты с избытком иодида и иодата:



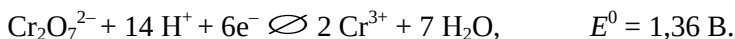
Реакция между иодид- и иодат-ионами протекает только в присутствии сильных кислот и прекращается при уменьшении концентрации ионов H^+ . Используя уравнение Нернста для реагирующих веществ, можно рассчитать, что окисление иодида иодатом становится невоз-

можным при $\text{pH} > 9$ (см. пример 3.23). Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом.

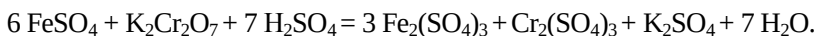
- Разработаны методики иодометрического определения катионов металлов, образующих малорастворимые хроматы, например, бария и свинца. Катионы металла осаждают, осадок растворяют в кислоте, а содержание образующихся дихромат-ионов находят иодометрически (по тем же реакциям, которые используются при стандартизации тиосульфата).

- Важное практическое применение иодометрии – определение воды, как примеси в органических веществах. Пробу титруют реактивом Фишера, который представляет собой раствор диоксида серы, иода и пиридина в метаноле. Химизм происходящих процессов довольно сложен, но в результате их на 1 моль воды расходуется 1 моль иода. Конечную точку обнаруживают по появлению от лишней капли титранта красно-коричневой окраски, присущей раствору иода.

Дихроматометрия. В этом методе титрантом служит раствор дихромата калия – сильного окислителя, используемого в кислой среде. Восстановление дихромата дает единственный продукт – катионы Cr^{3+} :



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – первичный стандарт; 0,1 М или 0,05 М растворы ($\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) дихромата готовят по точной навеске перекристаллизованной и высушенной при 130–150 °С соли. Титрант, не требующий стандартизации, удобнее в применении, чем перманганат или иод. Для обнаружения к.т.т. в дихроматометрии используют редокс-индикаторы. Так, при титровании железа(II) дихроматом при $\text{pH} 0$ протекает реакция:



Границы скачка составляют: $E_{0,99} = E_1^0 + \frac{0,12}{z_1} = 0,77 + 0,12 = 0,89 \text{ В;}$

$$E_{1,01} = E_2^0 - \frac{0,12}{z_2} = 1,36 - 0,02 = 1,34 \text{ В.}$$

В качестве индикатора для такого титрования подходит, например, фенилантраниловая кислота ($E_{\text{Ind}}^0 = 1,08 \text{ В}$). Самый извест-

ный редокс-индикатор дифениламин ($E_{\text{Ind}}^0 = 0,76 \text{ В}$) неприменим – с ним раствор будет недотитрован. Использование дифениламина, однако, становится возможным при добавлении в титруемый раствор фосфорной кислоты. Образование фосфатного комплекса железа(III) снижает реальный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, в результате скачок титрования начинается при более низком потенциале, и интервал перехода индикатора входит в его границы.

Прямым титрованием раствором дихромата калия определяют восстановители, например, сульфид, иодид, арсенит, аскорбиновую кислоту, метанол. Для определения окислителей (нитрата, хлората, перманганата и др.) используют обратное титрование: избыток стандартного раствора железа(II), не вступившего в реакцию с окислителем, титруют дихроматом. Также обратным титрованием, по количеству дихромата, затраченного при нагревании на реакцию с подкисленной пробой природной или сточной воды, находят суммарное содержание восстановителей. Эту характеристику в гидрохимическом анализе называют «химическое потребление кислорода» (ХПК). Оценить загрязненность воды различными восстановителями, прежде всего органическими, можно и перманганатометрическим титрованием (метод Кубеля), но дихромат быстрее и более полно окисляет органические вещества, а поэтому с его помощью загрязненность воды определяют точнее.

Характеристики других редоксметрических методов (цериметрии, ванадатометрии, броматометрии, аскорбинометрии и т. п.) можно найти в дополнительной литературе.

Методы предварительного окисления и восстановления определяемых веществ. Зачастую раствор пробы содержит определяемый компонент в форме, не подходящей для титрования имеющимся титрантом. Например, при определении в рудах и минералах железа пробу вначале растворяют в кислотах-окислителях. В полученном растворе железо будет находиться в окисленной форме (в виде катионов Fe^{3+}). Этот слабый окислитель невозможно оттитровать раствором перманганата или дихромата, а реакция катионов Fe^{3+} с иодид-ионами идет незначительно. В таких случаях требуется *предварительное восстановление или окисление* определяемого компонента, в результате чего определяемое вещество будет переведено в удобную для титрования форму. В частности, ионы Fe^{3+} можно перевести в ионы Fe^{2+} , которые затем легко оттитровать перманганатом или дихроматом.

Вопрос о необходимости предварительного окисления или восстановления определяемого вещества решают, смотря по формальному потенциалу редокс-системы определяемого вещества. Для составления соответствующей методики удобно использовать приведенную ниже схему. Так, для иодометрии сильными восстановителями, которые можно оттитровать иодом напрямую, будут те, у которых реальный потенциал $< 0,54$ В. Слабые восстановители (с формальным потенциалом $> 0,54$ В) так определить нельзя, но их можно предварительно окислить, превратив в сильные окислители, а последние легко определяются методом обратного титрования.

Для предварительного восстановления (или окисления) определяемого компонента в пробу вводят избыток вспомогательного реагента-восстановителя (или окислителя). Остаток вспомогательного реагента, а иногда и продукты превращения этого реагента надо удалять из анализируемого раствора, чтобы они не мешали получению точных результатов основного титрования. Поэтому в качестве вспомогательных реагентов используют неустойчивые или легко отделяемые вещества. Например, неустойчивые окислители H_2O_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, разлагающиеся при кипячении раствора, либо твердый висмутат натрия, который перед титрованием отфильтровывают. При кипячении раствора из него можно удалить летучий восстановитель SO_2 .

Окислители	Восстановители
Сильные окислители  определяют обратным титрованием. Возможно и заместительное титрование	Слабые восстановители требуют предварительного окисления
Слабые окислители  требуют предварительного восстановления	Сильные восстановители обычно определяют прямым титрованием. Возможно обратное или заместительное

Для предварительного восстановления компонентов пробы наиболее удобен редуктор Джонса. Это бюретка, заполненная гранулированным металлом – цинком, кадмием или алюминием. Металл заранее амальгамируют, пропуская через редуктор раствор Hg^{2+} . Образуемая на поверхности гранул амальгама делает их устойчивее в

кислых средах, предотвращает растворение металла в кислоте. Через редутор пропускают анализируемый раствор. Происходит реакция: $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Zn} = 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$. Вытекающий из редутора раствор собирают и оттитровывают. Важно, что избыток твердого восстановителя Zn(Hg) в анализируемый раствор не попадает, а ионы Zn^{2+} не мешают перманганатометрическому (дихроматометрическому) титрованию ионов Fe^{2+} .

4.8. Кинетические и биохимические методы анализа*

4.8.1. Кинетические методы

Первые работы, в которых содержание какого-либо вещества в растворе находили по скорости реакции, протекающей с участием этого вещества, появились в 30-х гг. XX века. В 50–60-х гг. была разработана теория нового метода, разработаны и опубликованы сотни методик. Решающую роль в создании кинетических методов анализа сыграл советский ученый К.Б. Яцимирский. В настоящее время кинетические методы используются довольно часто, преимущественно при определении микрограммовых количеств тяжелых металлов и биологически активных органических веществ.

В отличие от классических методов химического анализа (гравиметрия, титриметрия и др.), в кинетических методах аналитический сигнал измеряют в динамических условиях, т. е. используют системы, движущиеся к равновесию. Кинетические методы основаны на зависимости скорости реакции $m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow p\text{C} + q\text{D}$, протекающей в растворе, от концентрации одного из реагентов. В случае, когда в реакции участвует катализатор, скорость реакции зависит и от концентрации катализатора:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n \cdot C_{\text{кат}}, \quad (4.52)$$

где k – константа скорости реакции; C_A , C_B и $C_{\text{кат}}$ – текущие концентрации реагирующих веществ и катализатора соответственно; m и n – коэффициенты (в простейшем случае – стехиометрические коэффициенты m и n).

Реакцию, скорость которой зависит от концентрации определяемого вещества, называют индикаторной. Скорость этой реакции в кинетических методах является аналитическим сигналом.

Скорость индикаторной реакции (v) рассчитывают по изменению концентрации одного из реагентов в единицу времени. Обычно начальные концентрации всех реагентов известны, поэтому для нахождения скорости достаточно определять текущую (меняющуюся во времени) концентрацию

одного из них. Можно следить за уменьшением концентрации какого-либо из исходных веществ или за увеличением концентрации одного из продуктов реакции. Вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости индикаторной реакции, называют индикаторным¹. Для наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества во времени, как правило, используют инструментальные методы. А именно: реагирующие вещества смешивают в подходящем сосуде и затем непрерывно или в определенные моменты времени измеряют какое-либо физическое свойство раствора, функционально связанное с концентрацией индикаторного вещества.

Индикаторная реакция должна отвечать определенным требованиям:

а) концентрация определяемого компонента не должна существенно изменяться за время наблюдения. Для катализатора это условие выполняется всегда, так как он не расходуется в процессе реакции. Если же определяемым является одно из реагирующих веществ, то с достаточной точностью его концентрацию можно определять в тот начальный период реакции, в течение которого его концентрация изменяется не более чем на 5 %;

б) необходимо наличие быстрого, простого и доступного метода наблюдения за скоростью индикаторного процесса, т. е. за изменением концентрации индикаторного вещества во времени;

в) скорость индикаторной реакции должна находиться в определенных пределах. Обычно время наблюдения за скоростью индикаторного процесса составляет 5–15 мин. Очень медленные реакции использовать нецелесообразно, так как удлиняется время анализа; а для измерения скорости очень быстрых реакций требуются сложные и не очень точные методы. Следует, однако, отметить, что с развитием методов изучения быстрых процессов в качестве индикаторных стали использовать и реакции, протекающие в течение нескольких секунд.

Способы определения концентрации по кинетическим данным.

Если текущую концентрацию индикаторного вещества – продукта реакции – обозначить через x , то скорость реакции можно выразить как

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n. \quad (4.53)$$

Если концентрация хотя бы одного из реагирующих веществ за время наблюдения за скоростью реакции заметно (более чем на 10 %) изменяется, то между концентрацией индикаторного вещества и временем реакции существует довольно сложная (например, логарифмическая) зависимость. Ее можно использовать для расчета скорости реакции. Соответствующие варианты кинетических методов называют *интегральными*.

¹ Не следует смешивать такие вещества с индикаторами, используемыми в титриметрическом анализе!

Если же за время наблюдения концентрации исходных реагентов А и В не успевают заметно измениться, их можно считать постоянными величинами. Тогда, проинтегрировав уравнение (4.53), получим

$$x = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n \cdot t = K t. \quad (4.54)$$

Формула (4.54) показывает, что в начальный момент реакции концентрация индикаторного вещества (продукта реакции) возрастает во времени линейно. Тангенс угла наклона прямой в координатах $x - t$ ($\operatorname{tg} \alpha$) прямо пропорционален скорости реакции. Кинетические методы, основанные на использовании уравнения (4.54), называют *дифференциальными*.

Существуют три основных способа определения неизвестной концентрации одного из реагентов (например, вещества А) по данным кинетических измерений: способ тангенсов, способ фиксированного времени и способ фиксированной концентрации.

Способ тангенсов предусматривает построение серии кинетических кривых в координатах $x - t$. Каждая кривая отвечает некоторой концентрации аналита (рис. 4.16а). Прочие условия измерений одинаковы. Затем строят графическую зависимость величины tga от концентрации определяемого вещества (градуировочный график). Определяют tga для раствора пробы и находят концентрацию аналита по градуировочному графику.

Способ фиксированного времени заключается в том, что при строго фиксированном времени протекания реакции определяют концентрацию образовавшегося за это время индикаторного вещества. Это делают несколько раз в присутствии проб, содержащих разные известные концентрации определяемого соединения. Градуировочный график строят в координатах: *концентрация индикаторного вещества при фиксированном времени реакции* – концентрация аналита (рис. 4.16б). Часто при работе способом фиксированного времени индикаторную реакцию останавливают через определенный промежуток времени резким изменением кислотности раствора, охлаждением, добавлением вещества-ингибитора или другим способом.

В *способе фиксированной концентрации* в присутствии различных проб, содержащих известные концентрации определяемого соединения, проводят индикаторную реакцию до строго фиксированной концентрации индикаторного вещества, например, до полного обесцвечивания раствора. Градуировочный график строят в координатах *величина, обратная времени достижения фиксированной концентрации*, – концентрация определяемого соединения (рис. 4.16в). Все три описанных способа применимы для дифференциального варианта кинетических методов. В интегральном варианте способы определения неизвестной концентрации вещества аналогичны, но более сложны. Наиболее часто в кинетических методах применяют способ тангенсов как наиболее точный и универсальный. Реже применяют способы фиксированного времени и фиксированной концентрации, хотя они более просты и менее трудоемки. При проведении серийных анализов все три способа могут быть использованы в автоматизированных вариантах.

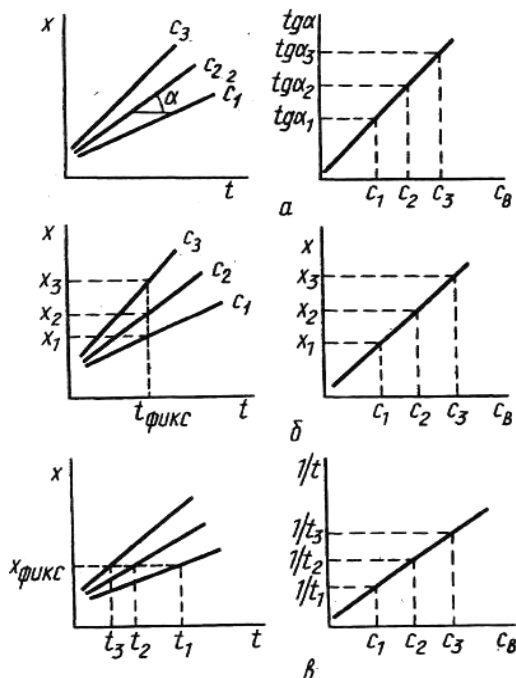


Рис. 4.16. Способы определения концентрации по данным кинетических измерений: а — тангенсов; б — фиксированного времени; в — фиксированной концентрации

Как уже отмечалось, за изменением концентрации индикаторного вещества во времени можно наблюдать любым методом. На практике при построении кинетических кривых вместо концентрации образующегося продукта (x) обычно измеряют величину любого пропорционального ей параметра раствора — оптической плотности, силы тока, электропроводности и т. д. Чаще всего для наблюдения за скоростью индикаторного процесса используют спектрофотометрические и люминесцентные, реже — электрохимические, термометрические и совсем редко — титриметрические методы.

Каталитические и некаталитические методы. В зависимости от того, какой компонент индикаторной реакции определяют, кинетические методы подразделяют на каталитические и некаталитические. Если определяется один из исходных реагентов, это — *некаталитический вариант*. Если же определяют катализатор или соединения, взаимодействующие с катализатором и изменяющие при этом его активность, то это *каталитический вари-*

ант. Вещества, повышающие каталитическую активность катализатора, называются *активаторами*, а понижающие ее – *ингибиторами*. Следует отметить, что катализаторами химических процессов могут быть как неорганические (ионы металлов, анионы), так и органические (азот-, серо-, фосфорсодержащие) соединения. Аналитические возможности некаталитических и каталитических кинетических методов различны.

Некаталитические методы не отличаются высокой чувствительностью, но они селективны, позволяют определять в смеси близкие по свойствам вещества без их предварительного разделения. Например, два сходных по химическим свойствам соединения А и В реагируют с одним и тем же реагентом R, образуя продукты P₁ и P₂, но реакция с участием вещества А идет гораздо быстрее, имеет гораздо большую константу скорости ($k_1 > k_2$). Для того чтобы определить один из компонентов в смеси с достаточной точностью, необходимо относительно большое различие в константах скорости реакций этих компонентов с одним и тем же реагентом. Добиться этого можно, изменяя pH или температуру системы, подбирая соответствующие растворители и т. д. Если $k_1/k_2 > 500$, то в начальный период реакции возможно определять вещество А на фоне вещества В с погрешностью < 1 %. Если же константы скорости реакций взаимодействия с реагентом близких по свойствам компонентов смеси мало отличаются друг от друга, а увеличить различие до предела, позволяющего пренебречь одной из реакций, не удастся, используют специальные расчетные методы. Так, еще в 1930 г. в США был предложен остроумный и достаточно точный способ раздельного определения изомеров бутена, основанный на различной скорости взаимодействия продуктов их бромирования с KI. Некаталитические кинетические методы применяют для анализа смесей органических соединений (спиртов, сахаров, аминов), а также для анализа смесей близких по свойствам ионов металлов (щелочноземельные или редкоземельные элементы).

Каталитические методы анализа (в отличие от некаталитических) характеризуются высокой чувствительностью. Представим кинетическое уравнение каталитической реакции в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = kC_A^m \cdot C_B^n \cdot C_{кат} \quad (4.58)$$

и преобразуем его в выражение $C_{кат} = \frac{\Delta x}{\Delta \cdot t \cdot k \cdot C_A^m \cdot C_B^n}$. (4.59)

Из уравнения (4.59) видно, что снизить $C_{кат}$ можно следующими способами:

- снижать Δx . Чтобы регистрировать очень малые изменения концентрации индикаторного вещества, надо использовать наиболее чувствительные способы измерения его концентрации;

- повышать Δt , т. е. увеличить время наблюдения за протеканием индикаторной реакции;
- использовать оптимальные (как правило, высокие) концентрации реагентов А и В.

Наиболее эффективным приемом повышения чувствительности каталитических методов является увеличение константы скорости каталитической реакции (k) за счет введения активаторов, оптимизации pH раствора, повышения температуры, проведения процесса в водно-органических средах. Если в настоящее время в аналитических лабораториях используются методики, в которых определяют вещества-катализаторы на уровне 10^{-12} – 10^{-10} М, то за счет перечисленных выше приемов можно определять еще меньшие концентрации. Главным преимуществом каталитических методов является сочетание уникальной чувствительности с простотой и дешевизной оборудования, необходимого для проведения анализа.

Реальную чувствительность каталитических методов ограничивает протекание (наряду с каталитической) некаталитической реакции, обусловленной наличием различных примесей в реактивах и воде или другом растворителе. Все это создает «фон», колебания которого ограничивают предел обнаружения катализатора. Уменьшить влияние фона возможно, используя реактивы и растворители высокой степени чистоты.

Варьируя условия проведения реакции (концентрации реагентов, pH, природу растворителя), используя активаторы и маскирующие вещества, можно добиться того, что катализатором в индикаторной реакции будет только одно соединение – определяемый компонент. Однако добиться этого удастся не всегда. Каталитические методы используют для определения микроколичеств металлов, прежде всего первого переходного ряда и группы платиновых металлов, а также для определения некоторых анионов (Γ^- , Cl^- , Br^- , S^{2-}). Органические вещества, особенно токсичные и лекарственные препараты, определяют как по их собственному каталитическому действию в индикаторных реакциях, так и по их ингибирующему или активирующему действию на ион металла-катализатора. Кинетические методы используют в анализе биологических объектов и объектов окружающей среды, в клиническом анализе, а в некоторых случаях – и в заводских лабораториях. При условии строгого соблюдения условий проведения анализа кинетические методы не уступают другим методам по точности, достаточно экспрессны, легко поддаются автоматизации. Реальная чувствительность определения многих веществ каталитическими методами сопоставима с чувствительностью масс-спектральных, активационных и хроматографических методов анализа. Но каталитические методы имеют важное преимущество: для них не требуется сложное и дорогое оборудование.

4.8.2. Ферментативные и иммунохимические методы

Среди каталитических методов наиболее высокой чувствительностью и селективностью обладают *ферментативные методы*, основанные на использовании реакций, катализируемых ферментами – биологическими катализаторами, ускоряющими химические процессы в живых организмах и вне их. Эти методы стали применяться в аналитических лабораториях в 70-е гг. XX века. С их помощью можно определять сами ферменты, их *субстраты* (т. е. соединения, превращения которых катализируют ферменты), а также соединения, воздействующие на каталитическую активность ферментов, – их *эффекторы* (*активаторы* или *ингибиторы*).

Ферменты обладают уникальными свойствами, которые отличают их от других катализаторов. Прежде всего, это необычайно высокая каталитическая активность. Добавка очень незначительного количества фермента (10^{-9} – 10^{-7} М) иногда ускоряет превращение субстрата в 10^8 – 10^{12} раз. Другое важное свойство – специфичность действия ферментов в отношении структуры субстрата, типа индикаторной реакции и условий ее проведения. Специфичность фермента – это прежде всего его способность ускорять превращение только одного типа субстратов (например, одноатомных спиртов), а иногда – только какого-либо одного субстрата. Так, фермент уреазы катализирует только гидролиз мочевины. Вместе с тем эффективно влияет на скорость этой индикаторной реакции только уреазы. Специфичность взаимодействия в паре фермент-субстрат, неоднократно сопоставлявшаяся со специфичностью пары «ключ–замок», обусловлена сложной структурой и весьма сложным механизмом действия фермента.

Ферменты – сложные белковые молекулы, представляющие собой высокомолекулярные соединения, состоящие из α -L-аминокислот, связанных друг с другом пептидными (амидными) связями. Белковая часть фермента (*апофермент*) может быть связана с небелковыми компонентами (*кофакторами*); такой комплекс называется холоферментом. Основной частью фермента, определяющей его каталитические свойства, является активный центр – участок белковой молекулы, на котором происходит превращение субстрата (рис. 4.17). Иногда в активном центре фермента выделяют участок, связывающий субстрат, и каталитический участок, содержащий каталитически активные группы белка (кофакторы). Часто эти участки совпадают. Как правило, активный центр находится в углублении («кармане») белковой глобулы, размерам и форме которого должна соответствовать молекула субстрата. Для многих ферментов характерно наличие регуляторных участков, которые взаимодействуют с веществами, влияющими на активность фермента, т. е. активаторами или ингибиторами.

Механизм действия ферментов включает сорбцию субстрата на активном центре фермента и образовании активного комплекса (фермент-

субстрат) в результате гидрофобных, полярных и ионных взаимодействий. В этом комплексе происходит сближение и ориентация реагирующих групп фермента и субстрата. Взаимодействие между ферментом и сорбированным субстратом носит полифункциональный характер, при котором молекула субстрата подвергается атаке сразу нескольких каталитических групп активного центра фермента, что и обуславливает его высокую каталитическую активность.

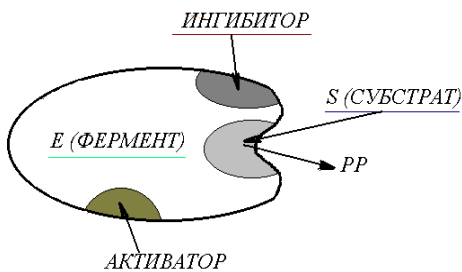


Рис. 4.17. Процессы в активном центре фермента (превращение субстрата S в продукты PP) и его регуляторных участках (взаимодействие с ингибитором и активатором)

Скорость реакций с участием ферментов можно измерять разными способами. Чаще всего применяют фотометрические методы. При этом в качестве индикаторных используют катализируемые пероксидазой и другими оксидазами (ферментами, катализирующими окислительно-восстановительные реакции), а также гидролизами (катализирующими реакции гидролиза) реакции образования окрашенных продуктов. Исключительно высокой чувствительностью отличаются хемилюминесцентные методы контроля ферментативных реакций. Контролировать скорость биохимических реакций, протекающих с поглощением или выделением протонов, а также окислительно-восстановительных процессов, сопровождающихся поглощением кислорода или образованием H_2O_2 , удобно электрохимическими методами (потенциометрия, амперометрия и т. д.).

Скорость ферментативных процессов зависит от концентрации целого ряда веществ (фермента, субстрата, эффекторов), а также от величины pH и температуры. Градуировочным графиком будет зависимость скорости реакции от концентрации одного из участников (фермента, или субстрата, или эффектора). Остальные факторы должны быть строго постоянны. Но в ферментативном анализе градуировочные графики строят редко, чаще применяют способ фиксированного времени. Для определения субстратов или эффекторов знать точную концентрацию соответствующих ферментов не обязательно, достаточно во все пробы (и эталоны) вводить одно и то же ко-

личество ферментсодержащего раствора. Поэтому в ферментативном анализе вначале основное внимание уделялось количественному определению субстратов. Примеры – определение глюкозы или холестерина в крови. Эти показатели важны для диагностики и для контроля лечения ряда заболеваний, например диабета или атеросклероза. Еще больше работ посвящено методам определения эффекторов – как неорганических (ионы тяжелых металлов, прежде всего ионы ртути; разные анионы, например фториды), так и органических. Например, фосфорсодержащие пестициды определяют по ингибированию ими фермента холинэстеразы; различные фенолы определяют с помощью пероксидазы. Методы определения эффекторов, хотя и менее селективны, но более чувствительны, чем методы определения субстратов. Так, пределы обнаружения многих субстратов находятся в диапазоне 10^{-6} – 10^{-4} М, а органических эффекторов – 10^{-11} – 10^{-8} М, причем число эффекторов ферментов значительно больше, чем число их субстратов.

При практическом использовании ферментов важно учитывать их стабильность, т. е. способность сохранять активность в течение длительного времени. При хранении и особенно в ходе ферментативной реакции фермент может частично или полностью терять свою каталитическую активность, другими словами, инактивироваться. Одним из эффективных способов стабилизации ферментов является их *иммобилизация*, т. е. перевод в водонерастворимое состояние путем связывания с носителем или модифицирование растворимыми в воде полимерами с полным или частичным сохранением ферментами каталитической активности. Повышение стабильности и возможность многократного использования иммобилизованных ферментов значительно снижают стоимость ферментативных методов анализа.

Ферментативные методы находят широкое применение в анализе самых разнообразных объектов – медицинских (биологических жидкостей, тканей живых организмов), пищевых продуктов, фармацевтических препаратов; для непрерывного контроля микробиологических и биохимических процессов в производстве. Методы используют для определения токсичных органических и неорганических соединений в объектах окружающей среды – сточных, природных водах (речных, морских, подземных), почвах, воздухе, листьях растений.

Иммунохимические методы. К биохимическим методам, кроме ферментативных, относят и иммунохимические методы. Напомним, что генетически чужеродные вещества, попадая в организмы высших животных и человека, способны вызывать в них ряд специфических процессов, направленных на удаление этих веществ из организма. Система, регулирующая эти специфические процессы, называется иммунной, а сами процессы – иммунологическими. Вещества, способные вызывать специфические иммунологические реакции в организме, в том числе биосинтез специфических антител, называют *антигенами*. К антигенам относятся, в частности, белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. Важнейший иммунологический процесс – образование специфиче-

ских белков крови – *антител* (иммуноглобулинов). Биологическая функция антител состоит в защите организма от чужеродных веществ (антигенов) путем их распознавания, специфического связывания в прочные иммунные комплексы и удаления их из организма. Таким образом, *иммунохимические методы анализа основаны на специфическом связывании определяемого соединения – антигена – соответствующими антителами*. Иммунохимическая реакция представляет собой сложный процесс, протекающий в несколько стадий. В иммунохимическом анализе принципиально возможно использование только первой стадии – обратимого образования комплекса (антиген-антитело) состава 1:1. Классические методы иммунохимического анализа основаны на образовании осадка при взаимодействии антител с антигенами. За протеканием этого процесса обычно наблюдают визуально и обнаруживают или полуколичественно определяют относительно высокие концентрации компонентов. Эти методы длительны и трудоемки.

В самом конце XX века возник другой вариант иммунохимического анализа – *иммуоферментный* метод (к числу кинетических методов его не относят). Высокая чувствительность кинетического определения ферментов удачно сочетается в этом случае с уникальной специфичностью иммунохимического взаимодействия определяемых веществ (антигенов) с вырабатываемыми организмом антителами. Создание экспрессных и высокочувствительных иммуоферментных методов определения белков, гормонов, стероидов, наркотических и лекарственных веществ, вирусов и отдельных клеток было очень важно для клинического (биохимического) анализа. Оно также позволило к началу XXI века разработать иммуоферментные тест-системы для микробиологической, фармакологической и пищевой промышленности, для ветеринарии и сельского хозяйства, а также для контроля загрязнения окружающей среды.

Контрольные вопросы

1. Какие задачи могут быть поставлены перед аналитиком при проведении качественного анализа?
2. Какими внешними эффектами сопровождаются качественные реакции? Приведите примеры.
3. Какие величины характеризуют чувствительность качественной реакции? Как можно повысить чувствительность? Какие приемы позволяют улучшить селективность качественной реакции?
4. В чем состоит дробный и систематический ход качественного анализа смесей? В каких случаях предпочтительнее каждый из них?
5. Какими свойствами должны обладать групповые реагенты для систематического качественного анализа? Приведите примеры реагентов

(из числа используемых в сероводородной и кислотно-щелочной схемах анализа), которые: а) отвечают всем требованиям; б) не подходят по какому-то из требований.

6. В чем сущность гравиметрического метода анализа? Приведите примеры практического применения гравиметрических методов выделения, отгонки и осаждения.

7. Какими свойствами должны обладать реагент-осадитель и осаждаемая форма в гравиметрии? Каковы требования к гравиметрической форме?

8. Как выбрать оптимальные условия гравиметрического определения некоторого вещества по методу осаждения? В каких условиях получают: а) кристаллические, б) аморфные осадки?

9. Какие процессы могут привести к загрязнению осадка? Как в гравиметрии добиваются получения чистых осадков?

10. Как рассчитать результат гравиметрического анализа? Укажите возможные причины появления систематически заниженных и систематически завышенных результатов анализа.

11. Какие варианты титриметрического анализа выделяют: а) по типу реакций; б) по способу проведения титрования; в) по способу обнаружения конечной точки титрования?

12. Как готовят и стандартизуют титранты? Перечислите требования к стандартным веществам.

13. Какие способы выражения концентрации используют в титриметрическом анализе? Выпишите формулы, связывающие концентрацию раствора с массой растворенного вещества.

14. Как определить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента вещества при титровании по реакциям разных типов?

15. Объясните, как рассчитывают результаты титриметрического анализа при разных способах проведения титрования и при разных способах отбора проб.

16. Какие преимущества имеет прямое титрование по сравнению с обратным или заместительным? В каких случаях прямое титрование дает худшие результаты или вовсе невозможно? Приведите примеры.

17. Что такое *кривая титрования*, как и для чего ее рассчитывают? Какая модель процесса титрования обычно используется в ходе расчетов?

18. В каких координатах строят и какой вид имеют кривые титрования: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) сильного основания сильной кислотой; г) слабого основания сильной кислотой; д) в аргентометрии; е) в комплексонометрии; ж) при титровании восстановителя раствором окислителя? Как влияет концентрация титруемого раствора на высоту скачка в каждом из этих случаев?

19. Как может повлиять на форму логарифмической кривой титрования присутствие постороннего вещества? Рассмотрите разные возможные случаи.

20. Какие вещества используют в качестве титрантов в ацидиметрии и алкалиметрии? Как стандартизуют эти титранты? Какие вещества можно определять по методу кислотно-основного титрования?

21. Чем объясняется изменение окраски кислотно-основного индикатора при изменении рН раствора? Назовите интервалы перехода и рТ важнейших индикаторов. Рассчитайте границы скачков титрования для погрешности 1 % и подберите индикаторы для титрования 0,01 М водных растворов: а) гидроксида натрия; б) муравьиной кислоты; в) метиламина; г) сульфида натрия.

22. Укажите знак и тип индикаторной ошибки при титровании водных растворов: а) аммиака с метиловым оранжевым; б) аммиака с фенолфталеином; в) соляной кислоты с метиловым красным; г) уксусной кислоты с метиловым оранжевым; д) уксусной кислоты с фенолфталеином?

23. Какие аналитические задачи решают с помощью кислотно-основного титрования в неводных средах? В чем заключается дифференцирующее и нивелирующее действие растворителей? Как выбрать подходящий растворитель: а) для титрования индивидуального слабого протолита (кислоты или основания); б) для раздельного титрования смеси сильных кислот; в) для определения суммарной концентрации нескольких слабых кислот (оснований)? Какие растворители обычно используют в этих случаях?

24. Какие вещества называют комплексонами? Каковы преимущества этих титрантов по сравнению с моновалентными лигандами? При-

ведите химическую формулу ЭДТА, объясните способность этого реагента к комплексообразованию с катионами металлов.

25. Возможность титрования какого-либо металла комплексом обычно оценивают по величине условной константы устойчивости. Какие побочные процессы при этом учитывают и как проводят расчет константы? Укажите критическое значение константы и обоснуйте его величину.

26. Как рассчитать интервал значений pH, в котором возможно комплексометрическое титрование некоторого металла? Как оценить влияние другого металла при выбранном значении pH? Как выбрать величину pH, позволяющую оттитровать один металл в присутствии другого? В каких случаях такой способ анализа смесей невозможен?

27. Назовите несколько металлохромных индикаторов и опишите химические процессы, в которых они участвуют при проведении комплексометрического титрования. Как выбрать подходящий индикатор?

28. Какие индикаторы используют в разных вариантах аргентометрического титрования? Какие вещества определяют в каждом из вариантов? При каких значениях pH ведут аргентометрическое титрование?

29. Какие реакции можно использовать для проведения редоксметрического титрования? Как определяют конечную точку титрования в разных вариантах редоксметрии? Зачем и как проводят предварительное окисление и восстановление определяемых веществ?

30. Охарактеризуйте методы перманганатометрии, иодометрии, дихроматометрии по такому плану: а) титранты, их устойчивость и стандартизация; б) кислотность среды при титровании; в) обнаружение конечной точки титрования; г) важнейшие определяемые вещества; д) возможные источники систематических погрешностей; е) особые преимущества или ограничения.

Глава 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

5.1. Классификация инструментальных методов. Градуировочные функции

Все инструментальные (физические и физико-химические) методы основаны на измерении физических величин, характеризующих объект анализа (пробу).

Измеряемая в ходе анализа физическая величина, функционально связанная с содержанием определяемого компонента X в исследуемом объекте, называется аналитическим сигналом.

Для каждого метода характерен свой аналитический сигнал. В табл. 5.1 приведены примеры сигналов и соответствующих им методов, относящихся к двум важнейшим группам – *оптическим* и *электрохимическим* методам анализа. К этим же группам относят и некоторые другие методы, не показанные в таблице. Так, к числу оптических относят люминесцентный, атомно-абсорбционный и другие спектроскопические методы, нефелометрию, турбидиметрию и поляриметрию. К числу электрохимических методов относится кондуктометрия, основанная на измерении электропроводности растворов.

Кроме оптических и электрохимических, существуют и другие группы методов. Так, методы, в которых измеряют радиоактивность, относят к *ядерно-физическим*. Выделяют *масс-спектрометрические методы*, *термические* методы и т. д. Эта классификация условна и не является единственно возможной.

Таблица 5.1

Примеры инструментальных методов анализа

Группа методов	Методы (примеры)	Аналитический сигнал		Вид градуировочной функции
		Первичный, I	Вторичный, I*	
Оптические	Атомно-эмиссионный спектральный анализ	Фототок, i ; относительное почернение, ΔS		$i = a C^b$ $\Delta S = a + k \lg C$
	Спектрофотометрия	Оптическая плотность, D		$D = \varepsilon l C$
	Рефрактометрия	Показатель преломления, n	$\Delta n = n - n_0$	$n = n_0 + kC$ $\Delta n = kC$
Электрохимические	Потенциометрия	Э.д.с. электрохимической ячейки, ΔE	Потенциал электрода, E	$E = a + b \lg C$
	Вольтамперометрия	Сила тока, i	Предельный диффузионный ток, i_d	$i_d = kC$
	Кулонометрия	Количество электричества, Q		$Q = k m_X$
	Электрогравиметрия	Масса продукта электролиза, m		$m = kC$

Зависимость аналитического сигнала от содержания X называют *градуировочной функцией*. Ее записывают как уравнение вида $I = f(C)$. В этом уравнении символом C обозначают содержание X , выраженное в единицах количества вещества (моль), единицах массы (кг, г) или концентрации (моль/л и др.); эти величины прямо пропорциональны друг другу. Величину сигнала в общем случае обозначают символом I , хотя в отдельных методах используют специфические обозначения (см. табл. 5.1). В каждом методе градуировочные функции однотипны, но точный вид градуировочной функции для конкретной методики зависит от природы X и условий измерения сигнала. Так, во всех вариантах рефрактометрического анализа сигналом является показатель преломления светового луча (n), который линейно зависит от содержания X в исследуемом растворе ($I = n = a + kC$).

Это означает, что при рефрактометрическом определении любого вещества градуировочный график прямолинеен, но не проходит через начало координат (рис. 5.1). Численные же значения констант a и k зависят от того, какой компонент определяют и в каких условиях (растворитель, температура, длина волны) измеряют показатель преломления.

Во многих методах зависимость сигнала от концентрации описывается нелинейными функциями, например, в люминесцентном анализе – показательной ($I = kC^n$), в потенциометрии – логарифмической ($E = E_0 + k \lg C$) и т. д. Однако все градуировочные функции схожи тем, что по мере возрастания концентрации величина сигнала изменяется непрерывно, а каждому значению C соответствует единственное значение I .

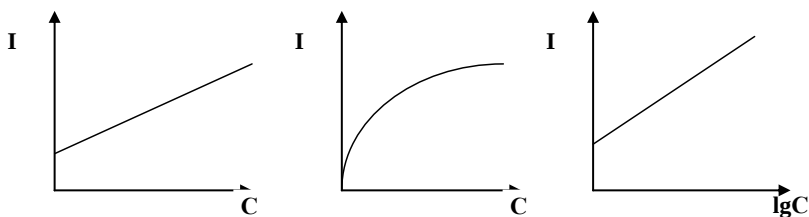


Рис. 5.1. Типичные градуировочные графики для некоторых инструментальных методов:

1 – рефрактометрия; 2 – люминесцентный анализ; 3 – потенциометрия

Градуировочные функции устанавливают опытным путем, используя *образцы сравнения (эталоны)*. Содержание компонента X в каждом эталоне заранее известно. Данные, полученные в результате измерения сигнала по каждому эталону, позволяют представить градуировочную функцию в виде таблицы, графика или алгебраической формулы. Если теперь измерить сигнал пробы – на той же аппаратуре и в тех же условиях, что и сигнал эталона, – то с помощью градуировочной функции можно будет рассчитать содержание X в пробе. Проще всего рассчитать результат анализа, если сигнал прямо пропорционален содержанию X . Если это не так, то непосредственно измеряемый (первичный) сигнал I обычно преобразуют в новую форму I^* . Можно пересчитать все значения I в I^* и позднее, при построении градуировочного графика. Способ преобразования выбирают так, чтобы зависимость I^* от содержания X была прямо пропорциональной и хорошо воспроизводимой.

Так, известно, что электрическое сопротивление раствора (R) связано с концентрацией растворенного электролита (C). Сопротивление анализируемого раствора легко измерить, но использовать R в качестве аналитического сигнала неудобно, так как при возрастании C величина R снижается, причем нелинейно. Поэтому в кондуктометрическом анализе вторичным сигналом является величина, обратная сопротивлению, – электропроводность раствора (χ)¹, она линейно возрастает по мере роста концентрации растворенного сильного электролита. Кроме того, из всех значений χ , полученных для однотипных растворов с разной концентрацией X , можно вычесть одну и ту же величину χ_0 – электропроводность раствора, не содержащего X . «Исправленная» величина электропроводности $\chi^* = \chi - \chi_0$ не просто линейно зависит от концентрации X , но и прямо пропорциональна ей, т. е. $\chi^* = kC$. Такой прием называется вычитанием фона, в инструментальных методах его используют очень часто. Многие приборы перед началом измерения настраивают так, чтобы они сразу же показывали исправленный сигнал, прямо пропорциональный C . Шкалу такого прибора можно проградуировать прямо в единицах концентрации.

Иногда для обеспечения линейности градуировочных графиков преобразуют не ординату, а абсциссу. Например, в потенциометрическом анализе откладывают по горизонтальной оси не содержание X , а его логарифм. А в некоторых вариантах спектрального анализа проводят двойное преобразование – логарифмируют и сигнал, и концентрацию, а затем строят прямолинейную графическую зависимость $\lg I$ от $\lg C$.

5.2. Чувствительность и селективность методик

В инструментальных методах важнейшей характеристикой любой методики анализа является ее *чувствительность* (правильнее называть эту характеристику коэффициентом чувствительности). Она показывает, насколько сильно меняется сигнал при изменении содержания X . Этому соответствует математическое определение: *чувствительность K – первая производная градуировочной функции:*

$$K = dI / dC \approx \Delta I / \Delta C. \quad (5.1)$$

¹ Существуют и приборы, непосредственно измеряющие электропроводность.

Величину K можно приблизительно оценить, разделив разность аналитических сигналов двух однотипных эталонов на разность содержаний X в этих эталонах.

В случае линейных градуировочных функций чувствительность методики не зависит от концентрации X и соответствует угловому коэффициенту (тангенсу угла наклона) прямолинейного графика, построенного в координатах $I - C$. В случае же нелинейного графика чувствительность методики в разных концентрационных областях различна. Так, концентрацию ионов X определяют, измеряя потенциал (E) индикаторного электрода, опущенного в раствор X . Определение возможно, если концентрация X находится в интервале от 1 М до 10^{-5} М. В этой области связь сигнала с концентрацией описывается уравнением Нернста. При дальнейшем снижении концентрации (в области 10^{-7} – 10^{-5} М) чувствительность индикаторного электрода падает, экспериментальные данные уже не соответствуют уравнению Нернста. Наконец, в области ниже 10^{-7} М электрод вообще перестает «чувствовать» изменения концентрации X . График, построенный в координатах $E - \lg C$, выходит на плато.

Для определения одного и того же X можно использовать множество его сигналов, и выбор необходимо сделать заранее. Например, в атомно-эмиссионном спектре раствора NaCl имеется множество линий натрия, отличающихся по длине волны (λ). Подготовив серию эталонов (растворов с разной, но точно известной концентрацией NaCl), можно измерить интенсивность излучения атомов натрия на любой из этих длин волн. Затем строят градуировочный график, который в узком диапазоне концентраций будет приблизительно прямолинейным (рис. 5.2). Но надо заранее решить, на какой длине волны проводить все последующие измерения. Обычно в спектре натрия выбирают наиболее интенсивную линию, она будет самой чувствительной, дающей наибольшую крутизну градуировочного графика.

Допустим, минимальное значение сигнала (I_{min}), которое еще можно измерить с помощью некоторого спектрального прибора, одинаково для разных длин волн. Как видно из рис. 5.2, наименьшие содержания натрия можно будет определять, если проводить измерения на длине волны λ_1 , соответствующей самой интенсивной (самой чувствительной) линии в спектре натрия. Другие линии (с длиной волны λ_2 или λ_3) используют, если применение самой чувствительной приведет к неточным результатам анализа, например из-за влияния других компонентов пробы («межэталонные наложения»).

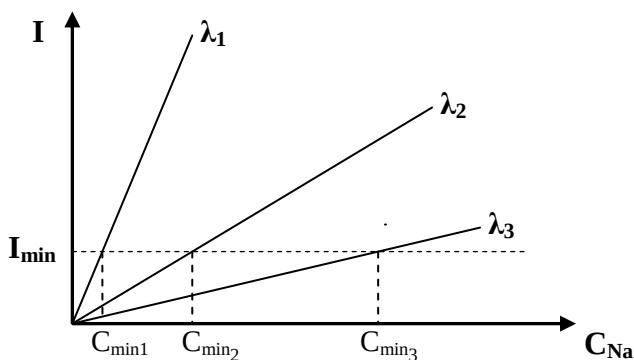


Рис. 5.2. Градуировочные графики для определения натрия на трех разных длинах волн

При измерении аналитических сигналов X величину K можно менять, усиливая или ослабляя сигнал чисто аппаратными средствами, как меняют громкость звучания радиоаппаратуры. Однако такой способ применим далеко не ко всем методам. Например, в рефрактометрии нельзя «усилить» показатель преломления исследуемого раствора. И даже там, где возможность усиления существует (например, в атомно-эмиссионном спектральном анализе), нельзя добиться определения бесконечно малых содержаний X за счет бесконечно большого усиления сигнала. Одновременно (и даже еще быстрее!) начнут усиливаться случайные и систематические погрешности анализа, подобно тому, как при увеличении громкости звучания радиоаппаратуры усиливаются шумы и помехи. В результате точное определение малых количеств X окажется невозможным. Поэтому стараются добиться высокой чувствительности методики без дополнительного аппаратного усиления сигнала. Для этого оптимизируют условия измерения аналитического сигнала. Как правило, чувствительность методики анализа зависит от множества факторов, так же как громкость звучания радиоприемника при одном и том же уровне усиления зависит от точности настройки приемника на длину волны передающей станции. При спектральном определении элемента X даже небольшие отклонения от оптимального значения длины волны тоже приведут к падению чувствительности или даже к полному исчезновению сигнала X . На чувствительность методики могут влиять и другие факторы (например, температура), их тоже надо оп-

тимизировать. Посторонние вещества, содержащиеся в пробе, также могут влиять на чувствительность определения X. Поэтому присутствие некоторых посторонних веществ приводит к мультипликативным систематическим погрешностям (см. раздел 2.4).

Часто термин «чувствительность» используют, вовсе не имея в виду крутизну градуировочного графика. Методику называют высокочувствительной, если она позволяет определять очень малые концентрации X. Конечно, определять низкие концентрации можно только тогда, когда градуировочная функция имеет большую крутизну. Однако возможность определения малых концентраций зависит и от других факторов, в частности от величины I_{min} . Поэтому о возможности обнаружения и количественного определения микропримесей X по данной методике следует судить по более обобщенным характеристикам – по *пределу обнаружения* (раздел 5.3) или по *нижней границе определяемых содержаний* (раздел 2.3). Проще и надежнее оценить предел обнаружения (C_{min}). Те же характеристики используют и для сравнения разных методик обнаружения или определения X.

Селективность. Условия анализа надо оптимизировать не только по чувствительности, но и по селективности. Дело в том, что в выбранных условиях однотипные сигналы могут одновременно создаваться разными компонентами одной и той же пробы, например веществами X и Y. Тогда прибор регистрирует суммарный сигнал:

$$I = K_X C_X + K_Y C_Y, \quad (5.2)$$

и обычный способ определения X по градуировочному графику, построенному без учета присутствия Y, даст завышенные результаты.

Чувствительность измерений для разных компонентов обычно неодинакова ($K_X \neq K_Y$). Условия измерения аналитического сигнала X выбирают так, чтобы величина K_Y была бы намного меньше K_X . Отношение $K_S = K_Y / K_X$ называют *коэффициентом селективности*. Чем меньше K_S , тем выше селективность и тем точнее будут результаты анализа. Возможно, было бы правильнее называть K_S коэффициентом помех. Значения K_S находят опытным путем, сравнивая крутизну градуировочных графиков, построенных для X и для Y порознь, в одних и тех же условиях. Зная K_S , можно прогнозировать величину дополнительной систематической погрешности, которую вызовет присутствие Y при определении X. Можно решить и обратную задачу – найти предельное содержание Y, при котором дополнительная

систематическая погрешность не превысит заранее заданный (допустимый) предел. Чем выше K_S , тем меньше будет допустимый избыток Y (молярное отношение C_Y/C_X) при определении X .

Пример 5.1. Коэффициент селективности при определении X в присутствии Y равен 0,01, допустимая погрешность анализа – 20 %. Найти предельно допустимый избыток Y .

Решение. Из определения коэффициента селективности следует, что $K_Y = K_S K_X$. Очевидно, результат анализа будет завышен на 20 %, если сигнал Y составит 20 % от сигнала X . Это означает, что $K_Y C_Y = 0,2 K_X C_X$. Подстановка K_Y в это условие приводит к $C_Y/C_X = 0,2/K_S = 20$. Данная методика определения X допускает 20-кратный избыток Y .

5.3. Фон и способы его снижения.

Оценка предела обнаружения

Если взять серию проб с разным содержанием X и измерять для них физическую величину, служащую аналитическим сигналом, то, как правило, результат измерений окажется ненулевым и в тех пробах, где $C_X = 0$.

Результат измерения аналитического сигнала в отсутствие X называют фоновым сигналом или просто фоном.

Например, радиоактивность урановой руды зависит от содержания в ней урана. Однако измерительный прибор (счетчик Гейгера, радиометр) покажет наличие некоторой (обычно очень малой) радиоактивности в любой пробе, в том числе и в той, которая заведомо не содержит урана. Показания прибора не будут равны нулю даже при проведении измерений без всякой пробы! Природный радиоактивный фон создается не ураном, а космическим излучением и микропримесями радиоактивных изотопов, содержащихся в атмосфере. Естественно, тот же фон регистрируется и при измерении радиоактивности урансодержащих проб, вместе с сигналом урана.

В любых физических методах показания аналитического измерительного прибора (I) включают две составляющие – сигнал определяемого компонента (I_X) и фон (I_0). Наличие фона осложняет расчет содержания X . Вычислять значения I_X можно, вычитая фон из каждого результата измерений, но это не так просто сделать: фон нестабилен, его уровень колеблется от измерения к измерению. Поэто-

му аналитики стараются не просто учесть уровень фона, но и снизить его, а еще лучше – полностью устранить. Снижение фона особенно важно при определении микропримесей.

Источники фона. Хотя в каждом аналитическом методе существуют свои источники фона, можно указать три источника, характерные для всех методов.

1. *Фон создается примесями определяемого компонента, которые попадают в пробу в ходе ее отбора и в процессе пробоподготовки.* Аналитики сталкиваются с этим фактором при определении веществ, широко распространенных в природе. В пробу обычно попадают извне микрограммовые количества воды, соединения железа, кремния, алюминия и натрия. При определении этих веществ надо особенно тщательно следить за «химической стерильностью» всех операций, исключить возможность загрязнения пробы. Источниками загрязнения могут быть недостаточно чистые реактивы и растворители, плохо вымытая посуда, лабораторный воздух. В некоторых случаях (при определении субмикрограммовых количеств цинка, сурьмы, кремния и т. п.) опасным источником фона может стать даже косметика на лице исполнительницы анализа! Наоборот, при определении урана или пенициллина вряд ли можно ожидать, что проба будет загрязнена этими веществами, редко встречающимися в аналитической лаборатории. Случайное их попадание в пробу в ходе ее отбора и в процессе пробоподготовки маловероятно.

Возможность загрязнения пробы определяемыми веществами выявляют заранее, проводя контрольный («холостой») опыт и измеряя величину I_0 . Высокий уровень I_0 говорит о необходимости улучшить методику анализа – например, использовать в ходе пробоподготовки реактивы большей чистоты. Если сделать этого нельзя, вычитают величину I_0 из результатов всех последующих измерений аналитического сигнала.

2. *Второй источник фона – компоненты пробы, которые создают свой сигнал в тех же условиях, что и определяемое вещество.* Например, измеренная радиоактивность урановой руды вызывается не только ураном, но и примесью тория. В эмиссионном спектральном анализе фон связан со случайным наложением спектральных линий других элементов на аналитическую линию элемента X. В кондуктометрическом анализе растворов фон создается всеми посторонними электролитами, а также растворителем.

Чтобы снизить фон, связанный с влиянием посторонних веществ, можно либо заранее отделять их от определяемого компонента (см. главу 7), либо переходить к таким условиям измерений, в которых влияние посторонних веществ сказывается слабее. Если эти приемы не помогают, приходится переходить к более селективным методам анализа.

3. *Третьим источником фона является сам процесс измерения сигнала на данном приборе.* Так, в спектральном анализе интенсивность излучения пробы регистрируют с помощью фотоэлемента, измеряя фототок. Некоторый «темновой» ток фиксируют и в том случае, когда проба никакого излучения не дает. Это связано с попаданием на фотоэлемент света от других источников, а также с работой электронных устройств, усиливающих и регистрирующих фототок. Очевидно, для устранения третьей составляющей фона нужно правильно настроить измерительный прибор перед началом измерений. Иногда приходится менять режим работы или конструкцию прибора.

Предел обнаружения. Важнейшей характеристикой любой методики анализа является *предел обнаружения*. Его находят по экспериментальным данным и обозначают символом C_{min} . Величину C_{min} во многом определяет уровень фона.

Предел обнаружения – минимальное содержание компонента в пробе, которое можно достоверно обнаружить с помощью данной методики. Для инструментальных методов предел обнаружения – это то содержание X, которое достоверно повышает аналитический сигнал по сравнению с фоновым уровнем.

В этом определении следует обратить особое внимание на слово «*достоверно*». Оно означает, что при $C > C_{min}$ вероятность обнаружения X по данной методике должна быть больше заранее выбранного критического значения $P = 0,95$ (или $P = 0,99$). А в отсутствие X вероятность его ошибочного обнаружения (за счет случайных колебаний фона) должна быть меньше, чем $(1 - P)$. Величину P называют *надежностью обнаружения* или *доверительной вероятностью*.

Предположим, решение о присутствии X принимают, если сигнал превысит некоторый заранее выбранный минимальный уровень I_{min} . Как видно из рис. 5.3, в этом случае величину C_{min} определяют два фактора: выбор I_{min} и чувствительность методики (угловой коэффициент градуировочного графика). Считают, что величина I_{min}

должна превышать средний уровень фона ($\bar{I}_0$) на 3 его стандартных отклонения¹:

$$I_{min} = \bar{I}_0 + 3s. \quad (5.3)$$

Формула (5.3) основана на предположении, что результаты повторных измерений фона имеют нормальное распределение. Вероятность случайного появления результата, превышающего средний уровень фона на 3 и более стандартных отклонений, очень мала (меньше 0,01, см. раздел 2.5). А раз появление такого результата нельзя объяснить случайными колебаниями фона, то это событие с надежностью $P > 0,99$ свидетельствует о действительном присутствии X в пробе.

Для оценки I_{min} величину s рассчитывают по результатам многократного измерения фона в одних и тех же условиях. Величину s можно рассчитать и по результатам повторных измерений сигнала (при постоянном содержании X в пробе). Но в этом случае содержание X должно быть как можно меньше, чтобы значение сигнала было близко к уровню фона.

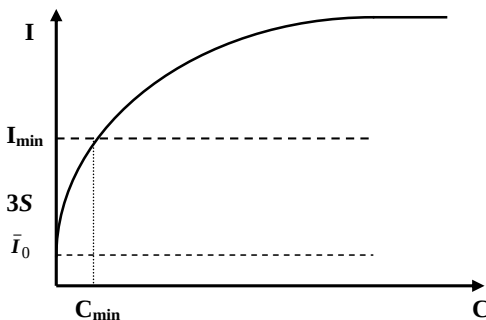


Рис. 5.3. Статистическая оценка предела обнаружения по градуировочному графику

Величину C_{min} обычно оценивают по градуировочному графику (рис. 5.2 и 5.3). Если при низких содержаниях X график прямолинеен, C_{min} рассчитывают по формуле

$$C_{min} = \frac{I_{min} - I_0}{K} = \frac{3S}{K}. \quad (5.4)$$

¹ Иногда это правило называют критерием Кайзера.

Аналитики заинтересованы в снижении величины C_{min} , чтобы можно было определять микропримеси. Формула (5.4) показывает, что предел обнаружения можно снижать двумя путями. Во-первых, нужно *увеличивать чувствительность методики (величину K)*. Для этого из множества возможных сигналов X выбирают наиболее интенсивный (рис. 5.2), оптимизируют условия его измерения, используют высокочувствительные приборы, дополнительно усиливают сигнал и т. п. Во-вторых, нужно улучшать воспроизводимость измерений (снижать величину s). Так как обычно s тем меньше, чем меньше сам уровень фона, стараются снизить этот фон (общие способы снижения фона нами уже рассмотрены). Если снизить фон не удастся, его следует хотя бы стабилизировать, а для этого проводят все измерения на одной и той же аппаратуре и в строго одинаковых условиях. Перед началом измерений дают прибору прогреться или термостатируют его, включают приборы в сеть через стабилизаторы напряжения и т. п. Эти приемы снижают C_{min} даже при неизменном среднем уровне фона.

Таблица 5.2

Пределы обнаружения, характерные для некоторых аналитических методов

Метод	- $\lg C_{min}$
Рефрактометрия	2–3
Атомно-эмиссионный спектральный анализ (пламя)	3–5
Полярография	5–6
Потенциометрия	5–7
Атомная абсорбция (пламя)	5–7
Спектрофотометрия	5–8
Атомная абсорбция (электротермическое возбуждение)	7–10
Инверсионная вольтамперометрия	8–10
Кинетические методы анализа	8–12
Радиоактивационный анализ	11–13

Предел обнаружения характеризует конкретную методику, т. е. процесс определения некоторого X с помощью данного прибора в данных условиях. Этот предел зависит и от природы X , и от состава

пробы, и от других факторов. Тем не менее в рамках группы однотипных методик пределы обнаружения разных X относительно близки (табл. 5.2). При переходе же к другому методу пределы обнаружения разных X сильно изменяются, причем в одну и ту же сторону. Так, рефрактометрические методики определения любых X имеют довольно высокие значения C_{min} (малочувствительны), а методики, основанные на измерении люминесценции, радиоактивности или скорости каталитических процессов – высокочувствительны, т. е. имеют низкие пределы обнаружения ($10^{-13} - 10^{-8}$ М).

5.4. Инструментальные методы качественного анализа

Большинство инструментальных методов селективно, их можно использовать как для количественного, так и для качественного анализа. Применение инструментальных методов в настоящее время стало основным способом качественного анализа; эти методы используются гораздо чаще, чем химические методы обнаружения ионов с помощью качественных реакций, описанные в разделе 4.1. При проведении качественного анализа основной целью является идентификация всех или некоторых компонентов исследуемого вещества. Целью анализа может быть и отнесение самого вещества к какому-то типу объектов. Компонент называют *идентифицированным*, если его присутствие в пробе доказано с требуемой надежностью¹.

Напомним (см. раздел 4.1), что в ходе качественного анализа приходится решать идентификационные задачи разного типа:

- подтверждение предполагаемой природы чистого вещества (однокомпонентной пробы);
- установление состава чистого вещества (однокомпонентной пробы);
- проверка присутствия некоторых предполагаемых компонентов в многокомпонентной пробе;
- полный качественный анализ (выявление всех компонентов смеси неизвестного состава);
- опознание неизвестного вещества сложного состава как целостного объекта.

¹ Термин «идентификация» нередко употребляют и в другом контексте, вне связи с надежностью.

Сложность задач в этом ряду нарастает, а надежность получаемых ответов падает. Смотри по тому, какую задачу решает аналитик, меняются и способы проведения качественного анализа. В частности, он может применять те или иные инструментальные методы.

Подтверждение природы чистого вещества. Для решения этой задачи сложные и высокочувствительные инструментальные методы использовать не обязательно, но необходимо заранее проверить, действительно ли проба является чистым веществом. С этой целью обычно используют хроматографические методы, описанные в главе 7. Другой прием – измерение физических свойств пробы: температуры кипения, плотности, показателя преломления и т. п. Если проба кипит или плавится не при определенной температуре, а в некотором интервале температур, она является не чистым индивидуальным веществом, а смесью. Если же проверка показала, что проба является чистым веществом, сопоставляют результаты проведенных измерений с аналогичными характеристиками предполагаемого соединения X, имеющегося в лаборатории в чистом виде и используемого в качестве образца сравнения (ОС, эталона). Вероятно, лучшим способом подтверждения состава пробы является сопоставление спектров поглощения (или испускания) пробы и эталона, например, в инфракрасной области. Полезно проверить совпадение масс-спектров, а также хроматографических характеристик (времен удерживания и т. п.). Чем больше признаков X использовано для проверки, чем больше выявлено совпадающих характеристик пробы и эталона, тем более надежной будет идентификация X. Если проба действительно является веществом X, все ее характеристики с точностью до погрешности измерений должны совпасть с непосредственно измеренными или табличными характеристиками вещества X. Отметим, что применение табличных (справочных) данных облегчает проверку, но несколько снижает надежность ее результатов.

Важно правильно сформулировать выводы. Если хотя бы одна характеристика пробы окажется достоверно отличающейся от соответствующей характеристики ОС (больше, чем на предельно допустимую погрешность измерения этой характеристики), проводят дополнительную проверку, а обнаружив дальнейшие несовпадения, делают категорический вывод: *«Данная проба не является веществом X»*. Если же выявленные расхождения характеристик пробы и ОС не превышают погрешностей измерения или таких расхождений вообще нет – вывод должен быть осторожным: *«Достоверные разли-*

чия пробы и вещества X не выявлены. Можно считать, что проба представляет собой вещество X». Характер вывода объясняется тем, что обнаруженные совпадения пробы и эталона могли быть и случайными! Возможно, проверка по другим, более специфическим признакам X показала бы, что на самом деле исследуемая проба содержит не вещество X, а лишь похожее на него соединение.

Опознавание чистого вещества. Эта задача похожа на предыдущую, но гораздо труднее. Поскольку аналитик не имеет обоснованных исходных предположений о составе пробы, ему пришлось бы сравнивать физические свойства пробы с аналогичными характеристиками тысяч разных эталонов. Сделать это вручную зачастую просто невозможно. Не гарантирует успех и компьютерная идентификация, хотя бы потому, что базы данных по свойствам эталонов содержат информацию не обо всех известных веществах.

Особенно трудно опознать неизвестное органическое вещество (например, выделенное из некоторого природного объекта). В таких случаях вначале выясняют, к какой группе органических соединений относится исследуемое вещество. Для этого регистрируют спектр поглощения пробы в инфракрасной области и/или спектр ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). По этим спектрам можно установить, какие химические связи и какие группировки атомов входят в состав молекулы X (см. разделы 6.2 и 6.3). Полезно определить молярную массу X (например, методом масс-спектрометрии) и элементный состав пробы (например, по атомно-эмиссионному спектру). Учитывают происхождение пробы, ее растворимость и прочую дополнительную информацию. Совокупность полученных данных позволяет делать предположения о составе пробы и составить краткий список наиболее «подозреваемых» соединений. Далее однотипные физические характеристики пробы и каждого из «подозреваемых» сопоставляют, как и при решении предыдущей задачи. И, наконец, делают окончательный вывод о составе пробы.

Проверка присутствия некоторых компонентов в пробе сложного состава. Эти задачи встречаются весьма часто (например, при обнаружении опасных токсикантов в объектах окружающей среды), но решают их иначе, чем задачи, связанные с опознанием чистых веществ. Очевидно, что проба сложного состава и ее предполагаемый компонент в чистом виде не могут совпасть по таким физическим свойствам, как плотность или температура плавления, даже если компонент действительно присутствует в пробе. Надо использо-

вать характеристические свойства веществ: проверять, проявляет ли проба специфические признаки присутствия предполагаемого компонента.

Присутствие тех или иных элементов в неорганических веществах обычно проверяют методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Исходят из того, что каждый элемент имеет в своем спектре определенный набор длин волн, на которых излучают свет его атомы. Наборы спектральных линий у разных элементов не совпадают. Конечно, отдельные линии случайно совпасть могут, но весь набор линий не совпадает никогда. Поэтому для обнаружения X проверяют: дает ли проба в соответствующих условиях излучение на длинах волн, характерных для элемента X ¹. Вывод о наличии X делают, если излучение пробы на нескольких таких длинах волн достоверно превысит уровень фона.

Характерные для элемента X длины волн не связаны с количественным содержанием этого элемента в пробе и не меняются в присутствии посторонних веществ, они являются не аналитическими сигналами X , а его *идентификационными признаками*. Соответствующие длины волн можно найти в справочной литературе (спектральные атласы, таблицы спектральных линий) и в компьютерных базах данных. Желательно, чтобы идентификационные признаки не зависели от условий измерения, были физическими константами. В табл. 5.3 сопоставлены два типа физических величин: а) зависящие от концентрации X (аналитические сигналы) и б) зависящие от природы X , но не от его концентрации (идентификационные признаки).

Любые идентификационные признаки должны быть:

- характерными для определенного компонента исследуемой пробы;
- не совпадающими у разных компонентов (селективными или специфическими);
- не зависящими от количественного содержания компонента в пробе;
- устойчивыми, т. е. не изменяющимися в присутствии других компонентов пробы и при небольших колебаниях условий измерения;
- достаточно легко и точно измеряемыми, даже при низком содержании компонента.

¹ Ту же процедуру проверки часто описывают по-другому: «получают спектр пробы и проверяют наличие в нем аналитических линий элемента X ».

Таблица 5.3

**Идентификационные признаки и аналитические сигналы
в разных методах анализа**

Метод	Идентификационный признак	Аналитический сигнал
Полярография	Потенциал полуволны	Высота волны, предельный диффузионный ток
Атомно-эмиссионный спектральный анализ	Длина волны	Относительное почернение, фототок и др.
Спектрофотометрия	Длина волны (или частота) максимального поглощения	Оптическая плотность
Хроматография	Время удерживания, удерживаемый объем, индекс Ковача и др.	Площадь или высота хроматографического пика
Масс-спектрометрия	Отношение массы к заряду (m/z)	Ток детектора при заданном m/z

В некоторых методах качественного анализа каждый предполагаемый компонент пробы опознают только по одному признаку (потенциал полуволны в полярографии, время удерживания компонента в хроматографии). Гораздо надежнее те методы качественного анализа, в которых каждый X характеризуется множеством одновременно регистрируемых независимых признаков (например, положения и относительные интенсивности нескольких спектральных линий X). Случайное совпадение пробы и эталона по нескольким признакам в отсутствие X маловероятно.

При использовании инструментальных методов качественного анализа, как и при проведении качественных реакций, возможны ошибки двух типов:

1) можно признать некоторое вещество (X) отсутствующим, хотя на самом деле оно входит в состав исследуемой пробы (*необнаружение X*);

2) можно сделать вывод о присутствии некоторого вещества X в исследуемой пробе, когда на самом деле его там нет (*ложная идентификация*).

Существуют разные способы оценки вероятности этих ошибок. Например, можно провести каким-либо способом качественный анализ большой серии образцов известного состава, а потом подсчитать частоту появления ошибок того и другого типа. Вероятность таких ошибок зависит от множества факторов, в частности, от состава пробы и природы опознаваемого компонента. Но наиболее важна точность измерения идентификационных характеристик. Снижение точности измерений всегда приводит к увеличению вероятности идентификационных ошибок, к снижению достоверности результатов качественного анализа.

Анализ неизвестного вещества. Самая сложная задача качественного анализа – установление полного качественного состава пробы неизвестного состава (возможно, сложной смеси множества веществ), когда никакой априорной информации о ее возможном составе нет. Подобные задачи встречаются в практике довольно редко, например, в криминалистике или в космохимии. Полный качественный анализ пробы сложного состава представляет собой длительное и трудоемкое исследование, которое нельзя провести по каким-то стандартным методикам. Нетрудно установить элементный состав такой пробы, но выявить ее полный молекулярный состав без разделения компонентов удастся далеко не всегда. Поэтому в ходе анализа неизвестного вещества обычно проводят последовательное фракционирование пробы, вплоть до полного разделения всех ее молекулярных компонентов. Только после разделения каждый из компонентов идентифицируют теми способами, которые были описаны в разделе «Опознавание чистого вещества». Отдельные методы инструментального качественного анализа (спектральные, хроматографические и т. п.) рассмотрены в главах 6 и 7.

5.5. Количественный анализ с применением инструментальных методов

Любой физический или физико-химический метод количественного анализа предполагает проведение следующих операций.

1. *Определение градуировочной функции* (эту операцию часто называют градуировкой). Вид градуировочной функции известен из теории соответствующего метода. Примерами могут быть уравнение Фарадея (в кулонометрии), уравнение Нернста (в потенциометрии), закон Бугера–Ламберта–Бера (в спектрофотометрии). Рассчитывать

содержание аналита прямо по «теоретической» градуировке можно, но, как правило, этот способ приводит к неточным результатам. Поэтому градуировку проводят опытным путем, измеряя в выбранных условиях сигналы подходящих образцов сравнения (ОС). Затем возможны разные варианты действий: по полученным данным рассчитывают приближенные значения констант в уравнении $I = f(C_x)$, или составляют пропорции, или строят градуировочный график на миллиметровой бумаге.

Очень часто градуировку ведут, настраивая перед началом анализа сам прибор так, чтобы он давал определенные показания, соответствующие содержанию X в образцах сравнения. Например, вначале прибор настраивают так, чтобы при измерении сигнала образца, не содержащего X , стрелка прибора указывала на нулевое деление. А затем регулируют коэффициент усиления аналитического сигнала, например, так, чтобы стрелка указывала на деление «100» при измерении сигнала образца, содержащего 0,1 % X . Тогда вся шкала прибора будет соответствовать интервалу концентраций от 0 до 0,1 % X . Конструкция современных измерительных приборов позволяет в широких пределах регулировать и положение нулевой точки, и чувствительность измерений, подгоняя его показания под заданную градуировочную функцию.

На практике нередко комбинируют разные способы градуировки. Например, вначале настраивают прибор по одному ОС, а затем, после дополнительных измерений целого ряда ОС, строят градуировочный график на бумаге.

2. *Измерение аналитического сигнала.* Измерение сигналов всех проб и всех образцов сравнения должно проводиться с помощью одной и той же аппаратуры, тем же исполнителем и в тех же условиях. Полезно провести несколько повторных измерений сигнала каждой пробы и в дальнейших расчетах использовать средние значения.

3. *Расчет содержания X* ведут по величине аналитического сигнала, полученного для данной пробы. Выбирая тот или иной способ расчета, учитывают вид градуировочной функции, количество эталонов, которые использованы для градуировки, состав этих эталонов и требуемую точность анализа.

Способы измерения сигнала специфичны для каждого метода анализа и будут рассмотрены в главе 6. А вот способы градуировки и соответствующие им способы расчета содержания X *неспецифичны*, одни и те же способы можно использовать практически во всех инструментальных методах.

Способ внешних стандартов. Самый простой и наиболее часто применяемый на практике способ градуировки – способ *внешних стандартов*. В этом случае надо иметь образцы сравнения с известным содержанием определяемого вещества. Образцы сравнения (эталоны) выбирают так, чтобы их состав был близок к предполагаемому составу пробы как по содержанию X , так и по набору примесей. Содержания X в разных эталонах одной и той же серии должны достоверно различаться. Лучше всего, если в качестве образцов сравнения применяют государственные стандартные образцы (ГСО) химического состава, о которых рассказывалось в главе 2.

Пример 5.2. В лаборатории планируют анализировать хромоникелевые стали на содержание марганца, причем ожидается, что содержание марганца во всех пробах будет порядка 0,2–0,5 %. Как провести градуировку?

Решение. Допустим, в лаборатории имеется четыре однотипных ГСО: хромоникелевые стали с известным содержанием марганца (0,10; 0,28; 0,47 и 0,95 %). Надо измерить аналитические сигналы этих образцов, построить градуировочный график и рассчитать его уравнение (градуировочную функцию). Все измерения необходимо проводить в одних и тех же оптимальных условиях, обеспечивающих наивысшую чувствительность и селективность, а также наилучшую сходимости результатов. В дальнейшем в тех же условиях измерять аналитические сигналы соответствующих проб. Подставляя их в ранее полученное уравнение, можно будет рассчитывать содержание Mn в исследуемых сталях. Описанная схема градуировки и расчета пригодна для любого метода определения марганца – атомно-эмиссионного, фотометрического, рентгено-флуоресцентного или потенциометрического. Различны были бы лишь уравнения, описывающие зависимость аналитического сигнала марганца от его содержания в стали.

Если градуировку ведут по внешним стандартам (как в примере 5.2), то можно применять несколько способов расчета результатов анализа:

- сравнение с одним эталоном (использование пропорций);
- сравнение с двумя эталонами (метод ограничивающих рас-творов);
- сравнение со многими эталонами путем построения градуировочного графика;

- сравнение со многими эталонами путем расчета уравнения градуировочного графика (например, по методу наименьших квадратов).

Расчет содержания с использованием единственного эталона применяют, если непосредственно измеренный или исправленный аналитический сигнал прямо пропорционален концентрации X , а фон отсутствует. Для градуировки нужен внешний стандарт известного состава. Если градуировочная функция имеет вид: $I = KC$, а условия измерения сигнала пробы и эталона одни и те же, тогда:

$$I_x = K C_x; \quad I_{oc} = K C_{oc}; \quad I_x / I_{oc} = C_x / C_{oc}.$$

В этом случае конечная расчетная формула имеет вид:

$$C_x = \frac{C_{oc} \cdot I_x}{I_{oc}}. \quad (5.5)$$

Символами C_x и C_{oc} обозначены содержания X в пробе и в эталоне (образце сравнения), они могут быть выражены в любых единицах, но обязательно одних и тех же. Если в пробе содержатся примеси, отсутствующие в ОС и завышающие (или занижающие) аналитический сигнал X , то простейшая формула (5.5) неприменима, ее использование приведет к систематическим погрешностям. Кроме того, расчет по формуле (5.5) очень чувствителен к случайным погрешностям измерений.

Расчет содержания X с использованием двух внешних стандартов имеет существенные преимущества по сравнению с предыдущим способом – он точнее и приемлем для более широкого круга методик. Исключать фон в этом случае не обязательно. Однако опасность неконтролируемого влияния примесей пробы остается и при использовании этого способа расчета. К тому же трудоемкость его выше, чем предыдущего.

При градуировке по двум образцам сравнения их подбирают так, чтобы один имел меньшую, а другой – большую концентрацию, чем исследуемая проба, т. е. $C_1 < C_x < C_2$. В узком интервале концентраций ($C_1 \approx C_2$) любую градуировочную функцию можно считать линейной, это не приведет к большим погрешностям расчета. Можно математически доказать, что в этом случае

$$C_x = C_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1} (C_2 - C_1). \quad (5.6)$$

Формулу (5.6) применяют в методах пламенной фотометрии, рефрактометрии, спектрофотометрии, а также во многих других методах количественного анализа.

Расчет содержания X по градуировочному графику. Построение градуировочного графика обычно требует множества внешних стандартов и занимает довольно много времени. Зато потом расчет содержания X для каждой анализируемой пробы производится очень быстро. Поэтому в заводских и других контрольно-аналитических лабораториях градуировочные графики применяют очень широко, этот прием стал основным способом выполнения массовых анализов. Другое его преимущество – применимость в любых методах анализа, даже в тех, где градуировочные функции нелинейны и существует сильный фон. Использование большого числа правильно выбранных образцов сравнения ведет к уменьшению влияния случайных погрешностей.

Соответствующая градуировка требует нескольких образцов сравнения (обычно берут не менее 10 образцов). Они должны быть однотипными по своей природе и химическому составу, достоверно различаясь лишь по содержанию вещества X . Совокупность образцов, используемых в ходе градуировки, должна покрывать весь интервал содержаний X , которые могут встретиться в исследуемых пробах. Операции пробоподготовки, а также измерение сигнала для всех образцов проводят одними и теми же способами. Результаты измерений записывают в лабораторный журнал.

По полученным данным строят градуировочный график на миллиметровой бумаге. При этом откладывают значения I на вертикальной, а значения C – на горизонтальной оси. Однако на осях указывают не результаты измерений, а некоторые целочисленные значения I и C (обычно кратные 2, 5 или 10), в строго определенном масштабе. Иногда графики строят в других координатах, например логарифмических. Однако в любом случае каждому эталону соответствует своя пара значений I и C , а значит, своя точка на графике. График строят в виде прямой или плавной кривой, которые не обязательно должны проходить через все точки. Отклонения точек от графика должны быть как можно меньшими, причем число точек, отклоняющихся в ту и в другую сторону, должно быть приблизительно одинаковым. Для определения содержания X в пробе находят на графике точку с ординатой, равной I_X , и опускают из нее перпендикуляр на ось абсцисс.

В аналитических лабораториях каждый градуировочный график считают пригодным для использования лишь в течение определенного времени (месяца, года и т. п.). График приходится строить заново «досрочно», если методика анализа в чем-то меняется (новый прибор, новый исполнитель, заново приготовленные растворы) или начинают анализировать пробы другого типа.

Основной недостаток описанного способа связан с тем, что в лабораториях редко можно найти большое число однотипных эталонов с точно известным содержанием X . Поэтому на практике график зачастую строят не по стандартным образцам, а по растворам, приготовленным самим аналитиком и содержащим разные известные количества химического реактива, включающего X . Например, при определении марганца в хромоникелевых сталях пользуются графиком, полученным с помощью серии растворов $MnSO_4$. Но пробы, в отличие от растворов, использованных для градуировки, содержат примеси (в данном случае – железо, хром и никель). Эти примеси могут повлиять на сигнал марганца, что приведет к систематическим погрешностям анализа.

Есть и еще одна проблема. Построение градуировочного графика – всегда субъективная процедура. Через один и тот же набор точек два исполнителя всегда проведут прямую (а тем более кривую) несколько по-разному, а потом получают разные значения C_X для одной и той же пробы. Поэтому в последние годы, по мере появления в лабораториях компьютеров и программируемых калькуляторов, построение графиков на бумаге все чаще заменяют расчетом уравнений, описывающих эти графики. В этом случае, получив с помощью n образцов сравнения n пар значений (C , I), находят ту математическую зависимость, которая наилучшим образом передает (аппроксимирует) действительную зависимость I от C . При этом стараются выбирать такие условия анализа или так преобразовать исходные значения I (или C), чтобы зависимость $I = f(C)$ была *линейной*.

Расчет линейной градуировочной функции обычно проводят по методу наименьших квадратов (МНК). Рассчитывают коэффициенты в уравнении $I = b_0 + b_1 C$ с тем, чтобы сумма квадратов отклонений измеренных значений I от рассчитанных по уравнению для заданных значений C была минимальной. Суммирование ведут по n образцам, т. е. по n точкам. Функция $F = \sum (I_{\text{эсп}} - I_{\text{расчет}})^2$ зависит от коэффициентов b_0 и b_1 в искомом уравнении градуировочной функции. Следовательно, минимум функции достигается, когда ее частные произ-

водные по b_0 и b_1 равны нулю. Это условие приводит к удобным расчетным формулам:

$$b_0 = \frac{\sum X^2 \cdot \sum Y - \sum X \cdot \sum XY}{n \cdot \sum X^2 - (\sum X)^2}, \quad (5.7)$$

$$b_1 = \frac{n \cdot \sum XY - \sum X \cdot \sum Y}{n \cdot \sum X^2 - (\sum X)^2}. \quad (5.8)$$

Здесь X – содержание компонента X в единичном эталоне; Y – измеренное (или преобразованное) значение сигнала этого эталона.

Пример 5.3. Измерили оптическую плотность (A) ряда растворов бензола в н-гексане. Известны значения концентрации бензола в каждом растворе, равные 2, 4, 6 и $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и соответствующие им значения оптической плотности (0,12; 0,20; 0,28; 0,40). Требуется рассчитать уравнение прямолинейного градуировочного графика и найти по нему концентрацию исследуемого раствора, в котором $A = 0,34$. Оптические плотности всех растворов измерены на одной длине волны и в одинаковых условиях, посторонние примеси отсутствуют.

Решение. Подстановка числовых значений в формулы (5.7–5.8) дает уравнение $A = 0,02 + 4,6 \cdot 10^3 C$. Проверка показывает, что оно довольно хорошо соответствует экспериментальным данным. Так, подстановка $C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л в найденное уравнение дает $A_{\text{расч}} = 0,11$, тогда как $A_{\text{эксп}} = 0,12$. Это позволяет использовать найденное уравнение для расчета результатов анализа. Подстановка $A = 0,34$ приводит к

$$C = (0,34 - 0,02) / 4,6 \cdot 10^3 = 6,957 \cdot 10^{-5} \approx 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}.$$

Решать подобные задачи методом МНК лучше всего с помощью специальных компьютерных программ. Даже при малом опыте пользователя ввод исходных данных для решения вышеприведенного примера, расчет градуировочной функции и расчет с ее помощью концентрации исследуемого раствора суммарно занимают не более одной минуты. Метод МНК имеет ряд ограничений и не является единственно возможным способом расчета градуировочной функции. Условия применимости классического МНК, а также альтернативные способы расчета градуировочных функций описаны в дополнительной литературе.

Другие способы градуировки. Кроме основного способа градуировки – метода внешних стандартов – в инструментальных методах анализа нередко применяют другие – метод добавок, метод внут-

ренного стандарта и др., а также соответствующие им способы расчета результатов анализа. Основные преимущества этих способов: 1) лучше учитывается влияние примесей, входящих в состав пробы, что повышает точность результата анализа; 2) для градуировки не требуются труднодоступные и дорогие стандартные образцы, близкие по составу к анализируемой пробе. В частности, в методе добавок образцы сравнения готовят, добавляя к исследуемой пробе известные количества определяемого компонента в чистом виде.

Существуют и методы анализа, в которых градуировка вообще не проводится – это прежде всего инструментальные варианты титриметрии. В этих методах результат анализа рассчитывают не по значению аналитического сигнала, а по расходу титранта. Аналитический сигнал здесь измеряют только для того, чтобы выявить к.т.т. Погрешности измерения аналитического сигнала практически не влияют на результат анализа.

Метод добавок не требует внешних стандартов. В этом случае готовят две одинаковые пробы исследуемого вещества. Каждая из проб содержит неизвестное, но одинаковое количество X . Обозначим начальную массу X в каждой пробе символом m . В одну из проб дополнительно добавляют известную массу X ($m_{доб}$), а в другую – ничего не добавляют. Проводят обе пробы через все стадии анализа и в одинаковых условиях измеряют аналитические сигналы ($I_{x+доб}$ и I_x соответственно). Обычный вариант расчета содержания X по методу добавок предполагает, что сигнал прямо пропорционален содержанию X , т. е. выполняется зависимость $I = KC$, фон отсутствует. Несложные математические преобразования в этом случае приводят к искомой формуле

$$m_x = m_{доб} \frac{I_x}{I_{x+доб} - I_x}. \quad (5.9)$$

Если другие компоненты пробы в данных условиях не создают собственных сигналов, а только усиливают или ослабляют сигнал X , это влияние будет приблизительно одинаковым для пробы с добавкой и для пробы без добавки. В таком случае применение метода добавок исключит или сильно уменьшит систематическую погрешность анализа. Метод добавок очень удобен для единичных анализов, надо только правильно выбрать массу добавки (так, чтобы сигнал в присутствии добавки усиливался в 1,5–2 раза). Вещество X в добавке должно находиться в той же форме, что и в исходной пробе.

Существуют и другие, более сложные варианты метода добавок, которые обеспечивают большую точность за счет использования нескольких добавок разной величины, а также такие, которые применимы при нелинейной зависимости сигнала от концентрации.

Остальные методы градуировки и соответствующие им способы расчетов не имеют общего характера, применяются не во всех методах анализа (например, метод трех эталонов в спектральном анализе, метод внутренней нормировки в хроматографии и т. д.). Способы расчета результатов, специфические для отдельных методов анализа, в данной главе не рассматриваются.

5.6. Автоматизация анализа. Сенсоры*

Приборы. Развитие инструментальных методов количественного анализа означает, что время от времени появляются принципиально новые или более совершенные аналитические приборы. Наиболее важны приборы для измерения аналитического сигнала, но аналитикам нужны и другие – для пробоотбора, разложения пробы, разделения и концентрирования ее компонентов, а также вспомогательные приборы, например, дуговые и искровые генераторы в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Первыми измерительными приборами, которые стали применять аналитики, были весы. В XIX веке были разработаны специальные приборы для оптических методов анализа: колориметры, спектроскопы и спектрографы. В XX веке появились рефрактометры и кондуктометры (20-е гг.), полярографы и масс-спектрометры (20–30-е гг.), рН-метры (30-е гг.), УФ и ИК-спектрометры (40-е гг.), приборы для радиометрических измерений, для рентгеновской спектроскопии и многие другие. В 50–60-е гг. начался массовый выпуск хроматографов, атомно-абсорбционных спектрометров и газоанализаторов.

Появление новых приборов в аналитических лабораториях было прямым следствием создания новых аналитических методов. Однако приборы непрерывно совершенствуются даже в тех случаях, когда принцип аналитического метода десятилетиями не меняется. Современные приборы становятся все более точными, многофункциональными, миниатюрными. Однако сегодня основная тенденция развития аналитических приборов – это их *автоматизация*.

Необходимость автоматизации связана с рядом причин. Прежде всего, она позволяет получить более точный результат анализа (устраняются персональные и уменьшаются оперативные погрешности), причем результат получают гораздо быстрее. В этом отношении большим достижением был переход к записи спектров и хроматограмм с помощью самописцев. Еще в 30-е гг. в лабораториях появились самописцы, встроенные в аналитические приборы, а также такие, которые можно было использовать в сочетании с

разными приборами, в разных методах анализа. Со временем автоматизированные приборы стали применять даже в классических методах анализа (титраторы, электронные весы и т. п.). Дальнейшие этапы автоматизации связаны с использованием микропроцессоров и компьютеров (конец XX века). Именно компьютер нередко управляет сложными аналитическими приборами.

Автоматизация возможна, а иногда и абсолютно необходима на всех стадиях анализа – не только при измерении аналитического сигнала, но и на стадии пробоотбора, при подготовке пробы к измерению, при расчете результата. Автоматизация важна по соображениям техники безопасности, особенно при работе с токсичными или радиоактивными объектами. Появление новых приборов позволяет уменьшить численность персонала лабораторий и, что важнее, изменить характер работы этого персонала. Можно исключить монотонное повторение рутинных операций. Однако *полная автоматизация* анализа целесообразна далеко не всегда. Она желательна при массовом анализе более или менее однотипных проб и едва ли оправдана при изучении состава единичных образцов. Следует учитывать экономические соображения.

Комплексная автоматизация анализа, по-видимому, началась с газообразных объектов. Теперь множество газоанализаторов непрерывно контролируют состав воздуха в шахтах, регистрируя содержание метана. Промышленные хроматографы контролируют технологические процессы в химической и нефтехимической промышленности. Автоматизированные приборные комплексы непрерывно определяют токсичные примеси в атмосферном воздухе (см. главу 8). Автоматизированные аналитические приборы находились на борту советских и американских космических кораблей, исследовали состав атмосферы других планет и передавали информацию на Землю.

Значительно труднее автоматизировать количественный анализ твердых и жидких проб, особенно при проведении анализов, включающих стадию пробоподготовки. Здесь успех был обеспечен созданием автоматизированных электронных весов, автосемплеров и приборов для проточного анализа. В конце XX века появились еще более совершенные устройства – лабораторные роботы.

Автосемплеры и анализаторы. Рассмотрим типичную проблемную ситуацию. В каждой крупной клинической лаборатории ежедневно анализируют несколько десятков (а то и сотен) однотипных проб крови и мочи на сахар. Анализы выполняются строго по стандартной методике, предусматривающей введение в пробу ряда реагентов и измерение оптической плотности полученного раствора (спектрофотометрия). Проводить ежедневно сотни подобных анализов вручную – утомительный, нетворческий труд, да и не всегда лаборант, работая вручную, может гарантировать требуемую точность результатов. А ведь промах при выполнении клинического анализа может привести к тяжелейшим последствиям для соответствующего больного.

В середине XX века появились автоматические устройства для ускорения и повышения точности таких анализов. Важный блок автоматизированного прибора – *автосемплер* (от sample – проба). Это устройство, которое многократно повторяет одну и ту же операцию пробоотбора и ввода пробы в непрерывно работающий аналитический прибор, например, в хроматограф или спектрометр. Автосемплеры снабжены насосами, дозаторами, регуляторами и т. п. Устройства эти не дешевы, но при массовых анализах быстро окупаются. Автосемплеры можно использовать автономно или в составе еще более сложных приборных комплексов – *автоматических анализаторов*. Если поставить вечером на лабораторном столе поднос с сотней пробирок (каждая в своем гнезде, в каждой проба от определенного больного), за ночь анализатор обработает все пробы по заданной программе. Например, с помощью автосемплера отберет из каждой пробирки ровно по 1,00 мл исследуемого раствора, добавит заданные объемы всех реагентов, выждет необходимое время, измерит оптическую плотность, преобразует сигнал в цифровую форму, рассчитает по заранее заданной формуле концентрацию сахара и запишет ее в таблицу. Особо будут выделены записи о пробах с аномально высоким или низким содержанием определяемого показателя. Утром результаты распечатают и отправят заинтересованным лицам. Все операции проводятся не только без прямого участия человека, но и в его отсутствие, по программе, записанной в память компьютера.

Обычно анализаторы работают по конвейерной схеме. Жидкие пробы движутся от автосемплера к реактору и затем к детектору по соответствующим трубкам, как по конвейеру. Разные пробы разделены пустыми промежутками (пузырьками воздуха или, лучше, инертного газа), периодически проводится измерение аналитического сигнала.

Проточно-инжекционный анализ. В 1975 г. была предложена другая схема работы анализаторов. Ее развитие привело к созданию нового метода – проточно-инжекционного анализа (ПИА). От каждой пробы отбирают несколько аликвот и поочередно впрыскивают их в непрерывно движущийся поток растворителя. Одновременно туда же добавляют реагенты (если это нужно). В особой трубке (реакторе спирального типа) происходит перемешивание растворов и химическая реакция. Затем раствор проходит через детектор – устройство, которое непрерывно измеряет аналитический сигнал. Детектором в ПИА может быть любое измерительное устройство – спектрофотометр, флуориметр, потенциометр, кондуктометр и т. д. Чем длиннее путь жидкости, тем больше время от смешивания растворов до измерения сигнала детектором (это важно для сравнительно медленных реакций). Закончив работу с одной пробой, прибор начинает впрыскивать в поток растворителя аликвоты другой пробы, и все повторяется сначала. Компьютер по заданной программе управляет работой автосемплера, детектора и других узлов прибора; обрабатывает сигналы детектора и выдает пользователю результаты анализа. Принципиальная схема ПИА-анализатора показана на рис. 5.4.

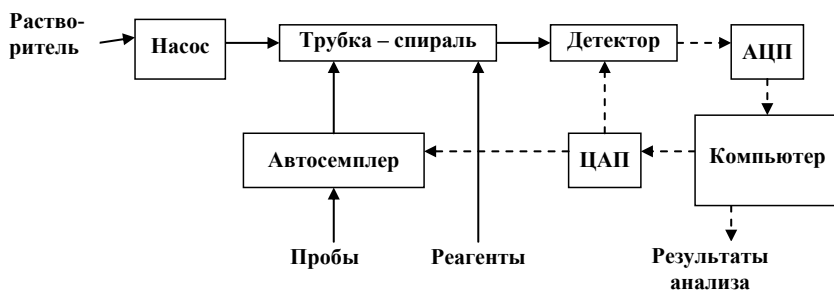


Рис. 5.4. Схема автоматического анализатора для проточно-инжекционного анализа

На рис. 5.4. сплошные стрелки – движение жидкостей, пунктир – передача электрических сигналов. АЦП и ЦАП – устройства, преобразующие электрический сигнал из аналоговой в цифровую форму и обратно. В ходе работы анализатора регистрируются серии пиков разной высоты (рис. 5.5):

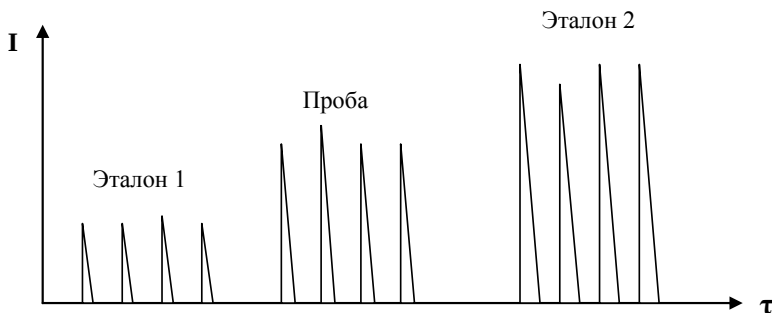


Рис. 5.5. Вид регистрограммы в проточно-инжекционном анализе

Высота или площадь пика пропорциональны содержанию X в эталоне или в исследуемой пробе. После записи ряда пиков для некоторой пробы их высоты автоматически усредняются, затем проводится статистическая обработка данных и результат анализа рассчитывается в виде доверительного интервала. Производительность анализаторов (конвейерных или ПИА) обычно составляет несколько десятков проб в час. Анализ становится гораздо более точным и надежным. Основная область применения анализаторов – медицина, в меньшей степени – охрана окружающей среды.

Автоматический анализатор легко перенастроить с одной методики на другую. Достаточно отметить другую позицию в меню соответствующей

компьютерной программы – и анализатор вместо сахарозы начнет определять какой-либо фермент или гормон. При этом впрыскиваться в поток жидкости будут другие реактивы, автоматически изменится длина волны детектирования, расчет концентрации пойдет по другой формуле и т. п. Но все же лучше постоянно использовать анализатор для проведения одних и тех же анализов. С разнообразными и постоянно меняющимися задачами человек справляется лучше, чем компьютер, и наоборот.

Приборы для проточно-инжекционного анализа используют в специализированных лабораториях. Но анализ не всегда связан с отбором проб и далеко не всегда его проводят в лабораториях, оснащенных стационарными приборами. Чтобы оперативно управлять технологическими процессами, следить за содержанием опасных веществ в окружающей среде, контролировать состояние тяжелобольных и в других случаях, необходимо очень часто или даже непрерывно контролировать химический состав газов или жидкостей. В принципе инструментальные методы позволяют делать это без доставки проб в лабораторию и вообще без пробоотбора. Обычно для непрерывного измерения содержания какого-либо вещества применяют специальные датчики – сенсоры.

Сенсоры – это миниатюрные измерительные устройства, содержащие чувствительный элемент, который формирует аналитический сигнал определяемого вещества и в случае необходимости преобразует сигнал в электрическую форму. Можно дать следующее определение.

Химический сенсор – это устройство для обратимого и непрерывного определения концентрации некоторого вещества в газах и жидкостях в режиме реального времени, без пробоотбора и, как правило, без пробоподготовки. В идеале это устройство портативно и может тиражироваться в больших масштабах.

«Физическими» аналогами химических сенсоров являются термометры и гигрометры, непрерывно измеряющие температуру и относительную влажность воздуха в помещении.

Используемые в датчиках химического состава чувствительные элементы (сенсоры) весьма разнообразны. Большинство сенсоров по принципу действия являются электрохимическими (потенциометрическими или кондуктометрическими), меньшая часть – оптическими (спектрофотометрическими, рефрактометрическими и др.). Известны также хроматографические, биологические и некоторые другие сенсоры. Примерами «химических» сенсоров могут быть: кондуктометрический датчик (солемер), непрерывно регистрирующий содержание соли в технологическом растворе (рассоле); биохимический ферментный датчик, контролирующий уровень гемоглобина в крови во время хирургической операции; фотометрический датчик, регистрирующий содержание углекислого газа в воздухе и установленный в системе жизнеобеспечения космического корабля или подводной лодки. Действие

этого сенсора основано на селективном поглощении инфракрасного излучения с определенной длиной волны молекулами CO_2 .

Еще один пример – стеклянный ион-селективный электрод, потенциал которого линейно связан с величиной pH раствора, в который погружен электрод. Если вмонтировать такой электрод внутри трубопровода, непрерывно регистрировать создаваемый потенциал и передавать его значения по проводам на пульт оператора, то последний сможет в любое время проконтролировать или скорректировать технологический процесс. Так, если мимо датчика в реактор по трубе пойдет слишком кислый раствор, оператор сможет уменьшить его подачу или разбавить этот раствор. «Внелабораторный» анализ может даже не включать стадию расчета результатов. Оператору важно, находятся ли показания датчика в границах нормы или нет, а если находятся – то точное значение pH раствора рассчитывать не обязательно. Такой датчик может быть включен в схему автоматического регулирования технологических процессов. Тогда оператор становится вообще ненужным: при отклонении показаний датчика от заданного значения, соответствующего оптимальному составу раствора, автоматически будет включаться некоторое корректирующее устройство, а когда показания датчика нормализуются, устройство будет автоматически отключаться.

Создание и использование сенсоров составляет самостоятельное направление в развитии современного химического анализа. Одним из самых важных аналитических параметров, которым должны обладать химические сенсоры, является селективность. Вообще говоря, сенсоры должны откликаться только на определяемый компонент. Если в контролируемой среде ничего, кроме этого компонента, появиться не может, селективность сенсора не имеет значения. Диапазон определяемых содержаний задается конкретной ситуацией; вовсе не обязательно, чтобы химические сенсоры всегда обладали высокой чувствительностью. Важно, чтобы сенсор безотказно и стабильно работал в течение длительного времени.

С помощью набора малоселективных сенсоров можно сформировать обобщенный образ объекта, в частности для его опознания. Возможности сенсоров даже выходят за рамки химического анализа. Так, применяя математические алгоритмы распознавания образов и соответствующее программное обеспечение, мультисенсорная система «электронный язык» выявляет фальсифицированные товары (например, кофе или коньяк); устанавливает тип нефти, разлитой в океане; выясняет, какая фармацевтическая фирма изготовила данный лекарственный препарат. В развитии «электронного языка» в самом конце XX века существенную роль сыграли российские аналитики (Ю.Г. Власов). Мультисенсорные системы используют и для анализа газов («электронный нос»).

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «аналитический сигнал» и приведите примеры сигналов для разных методов химического анализа. Укажите, являются ли эти сигналы первичными или вторичными.

2. Какие характеристики аналитического сигнала следует учитывать, выбирая условия его измерения? Какие характеристики могут использоваться в качестве признаков присутствия некоторого компонента в пробе сложного состава?

3. Важными характеристиками любой методики количественного анализа, основанной на измерении аналитических сигналов, являются коэффициенты чувствительности и селективности. Как можно управлять этими характеристиками, связаны ли они друг с другом?

4. Какие причины вызывают появление фона? Почему при проведении любого анализа желательно уменьшить или хотя бы стабилизировать фон? Как этого добиваются?

5. Как можно оценить предел обнаружения некоторого аналита и нижнюю границу определяемых концентраций? Приведите примеры инструментальных методов с низкими и высокими пределами обнаружения. Какие аналитические задачи решают с помощью тех и других методов?

6. Какие способы снижения предела обнаружения используют при определении микропримесей? Как определяют микропримеси, если не удастся снизить предел обнаружения некоторой методики до реальной концентрации микропримеси в исследуемом материале?

7. Перечислите разные типы идентификационных задач, которые приходится решать при исследовании качественного состава веществ инструментальными методами. Какие методы преимущественно используются при решении той или иной задачи?

8. Какие физические и физико-химические методы анализа наиболее широко применяют в качественном анализе? Какие величины в каждом случае применяют в качестве идентификационных признаков?

9. Перечислите разные способы, с помощью которых можно повысить достоверность обнаружения некоторого компонента в пробе неизвестного состава. Как должны звучать выводы, которые делают при положительном и отрицательном результате проверки присутствия этого компонента в исследуемой пробе?

10. Перечислите основные стадии анализа при количественном определении некоторого компонента пробы. Анализ проводится с применением некоторого инструментального метода. Все ли стадии должны обязательно присутствовать в любой методике анализа?

11. Дайте определение понятия «градуировка». Какие способы градуировки можно использовать в практике анализа?

12. Подумайте, почему в химических методах анализа содержание аналита в исследуемом материале можно было рассчитать без применения стандартных образцов состава, а в физических методах это невозможно?

13. Как рассчитать результат количественного анализа некоторой пробы, если известны аналитические сигналы пробы и некоторого эталона? В каких случаях одного эталона недостаточно? Можно ли вообще обойтись без эталонов химического состава, а результат анализа рассчитать каким-то другим способом?

14. Сопоставьте преимущества и ограничения разных способов расчета содержания аналита по измеренной величине аналитического сигнала. Укажите возможные источники систематических погрешностей при проведении таких расчетов.

15. При проведении серийных анализов время от времени надо заново строить градуировочный график. Когда это обязательно надо делать? Какие существуют правила построения градуировочных графиков?

16. Объясните, о каких наименьших квадратах идет речь в одном из способов расчета результатов анализа по градуировочному графику. Всегда ли применим этот способ?

17. В чем преимущества метода добавок при расчете результатов анализа по величине аналитического сигнала? Как получить результат по методу добавок без всяких расчетов, т. е. графическим методом?

Глава 6

ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

6.1. Электрохимические методы анализа

В химическом анализе применяют около десятка разных электрохимических методов. Они имеют много общего. Во всех случаях анализируемую пробу переводят в раствор и опускают в него два электрода. Система *раствор – электроды* представляет собой электрохимическую ячейку. После установления равновесия измеряют с помощью подходящего прибора аналитический сигнал, в данном случае – характеристику ячейки, зависящую от содержания определяемого компонента в исследуемом растворе.

Электрохимические методы классифицируют по природе аналитического сигнала. В ходе анализа можно измерять потенциал одного из электродов (*потенциометрия*), сопротивление ячейки или электропроводность раствора (*кондуктометрия*). Во многих случаях на электроды накладывают внешнее напряжение, после чего измеряют силу тока, проходящего через раствор (*вольтамперометрические методы*, в частности *полярография*). При этом на поверхности электродов протекают окислительно-восстановительные реакции, т. е. идет электролиз раствора. Если провести электролиз до конца и измерить количество электричества, пошедшего на окисление (или на восстановление) определяемого вещества, можно рассчитать массу этого вещества. Такой метод называют *кулонометрией*. Иногда содержание определяемого вещества рассчитывают по привесу электрода, т. е. по массе выделившегося на нем продукта электролиза (*электрогравиметрия*).

Электрохимические методы анализа были созданы в конце XIX – начале XX века на основе достижений физики и физической химии. Примером могут быть закономерности процесса электролиза, установленные Майклом Фарадеем в середине XIX века и ставшие затем основой методов кулонометрии и электрогравиметрии. Теоретические

аспекты и аналитические возможности электрохимических методов были глубоко исследованы в XX веке.

Электрохимические методы довольно селективны (кроме кондуктометрии), поэтому с их помощью количественно определяют одни элементы в присутствии других, отдельно определяют разные формы одного элемента, делят сложные смеси и идентифицируют их компоненты, а также концентрируют некоторые микропримеси. Электрохимические методы широко применяют для контроля состава природных и сточных вод, почв и пищевых продуктов, технологических растворов и биологических жидкостей. Соответствующие методики не требуют сложного оборудования, в них не используются высокие температуры и давления. Разные электрохимические методы различаются по чувствительности, точности, экспрессности и другим показателям, а потому хорошо дополняют друг друга.

6.1.1. Потенциометрический метод анализа

Принцип метода. Аналитическим сигналом в потенциометрии является электродный потенциал. Зависимость потенциала электрода от состава раствора была установлена в 1889 г. немецким физикохимиком Вальтером Нернстом (в будущем – лауреатом Нобелевской премии). Теоретические выкладки Нернста, основанные на применении термодинамических функций (см. раздел 3.6), позднее были подтверждены опытным путем. Для систем, где возникновение потенциала связано с окислительно-восстановительными процессами, уравнение Нернста записывают в следующем виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (6.1)$$

где E – равновесное значение электродного потенциала (в вольтах). Остальные обозначения пояснены в разделе 3.6 (с. 163). После подстановки числовых значений и перехода к десятичным логарифмам уравнение Нернста упрощается. При 25 °С выполняется соотношение:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}. \quad (6.2)$$

Если в растворе находится лишь окисленная форма вещества (восстановленную представляет металлический электрод), концен-

трация окисленной формы – C моль/дм³, а ионная сила и температура постоянны, формулу (6.2) можно упростить:

$$E = E^{0'} + k \lg C. \quad (6.3)$$

Здесь $E^{0'}$ – формальный (реальный) электродный потенциал, несколько отличающийся по величине от стандартного потенциала той же системы, а коэффициент k зависит от температуры раствора. При 25 °С $k = 0,059/z$. Формула (6.3) описывает реальную зависимость потенциала металлического электрода от концентрации ионов того же металла в растворе. Она выполняется только для обратимых систем (например, для системы Ag/Ag^+) и лишь в достаточно концентрированных растворах, не содержащих мешающих веществ. Если электродный потенциал не связан с окислительно-восстановительными процессами, зависимость $E = f(C)$ описывается иными формулами (для мембранных электродов – уравнением Никольского). Но линейная зависимость электродного потенциала от логарифма концентрации потенциалопределяющего иона наблюдается и в этих случаях.

Электроды и измерение их потенциалов. При проведении потенциометрического анализа в исследуемый раствор погружают два электрода, отличающиеся по своему назначению, устройству и величине электродного потенциала. Электрод, у которого равновесный потенциал ($E_{\text{инд}}$) зависит от концентрации определяемого вещества (иона), называют *индикаторным*. Этот потенциал должен хорошо воспроизводиться при повторных измерениях, быстро устанавливаться и, что наиболее важно, не должен зависеть от концентрации других компонентов раствора. Второй электрод называют *электродом сравнения*. Он должен иметь постоянный потенциал $E_{\text{ср}}$, не зависящий от состава раствора. Значения $E_{\text{ср}}$ для обычно применяемых электродов сравнения (хлоридсеребряного, каломельного и др.) точно известны и приведены в справочниках.

Потенциал электрода можно измерять только относительно какого-то другого электрода. Именно поэтому в ходе анализа в раствор одновременно опускают два разных электрода и в качестве первичного аналитического сигнала измеряют разность потенциалов между ними (ΔE). Измерения ведут с помощью специальных электронных приборов – *потенциометров*. Принципы их действия описаны в дополнительной литературе.

Следует помнить, что в потенциометрическом анализе на электроды не накладывают внешнее напряжение. Электрохимическая

ячейка в таких условиях представляет собой гальванический элемент, разность потенциалов (или электродвижущая сила, э.д.с.) в котором возникает самопроизвольно. Если замкнуть электроды ячейки, через нее будет протекать ток, а это вызовет *поляризацию* электрода (так называют отклонение потенциала от его равновесного значения) и, соответственно, систематическую погрешность потенциометрического анализа. Приборы для потенциометрического анализа созданы таким образом, что ток либо вовсе не идет через ячейку, либо величина его настолько мала, что поляризационными явлениями и электролизом раствора можно пренебречь.

Измерив величину электродвижущей силы ячейки (величину ΔE) и зная E_{cp} , можно рассчитать вторичный сигнал ($E_{инд}$). При этом исходят из того, что э.д.с. ячейки равна разности потенциалов катода и анода. Если индикаторный электрод имеет более положительный потенциал, чем электрод сравнения, т. е. является анодом,

$$E_{инд} = \Delta E + E_{cp}. \quad (6.4)$$

Если же индикаторный электрод является катодом, используют формулу:

$$E_{инд} = E_{cp} - \Delta E. \quad (6.5)$$

Формулы (6.4–6.5) несколько неточны, поскольку не учитывают так называемый диффузионный потенциал, возникающий на поверхности раздела растворов разного состава (например, исследуемого и находящегося внутри электрода сравнения). Однако его значения невелики, и в ходе потенциометрического анализа поправкой на диффузионный потенциал обычно пренебрегают. Рассчитывать точное значение $E_{инд}$ в ходе проведения анализа не обязательно, поскольку не только вторичный сигнал $E_{инд}$, но и непосредственно измеряемая величина ΔE линейно связана с логарифмом концентрации определяемого иона (аналита). Концентрацию аналита можно определить, пользуясь градуировочным графиком, заранее построенным в координатах $\Delta E - \lg C$. Однако следует помнить, что подобные графики линейны лишь в неизменных условиях измерения и лишь в определенном интервале концентраций аналита.

По механизму возникновения электродного потенциала выделяют металлические и мембранные электроды. В группе металлических электродов, в свою очередь, выделяют электроды 1-го рода, 2-го рода и редокс-электроды.

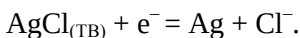
Электрод 1-го рода представляет собой металлическую пластинку или проволоку, опущенную в раствор соли того же металла. На границе раздела фаз идет процесс:



Электрод 1-го рода, для которого идеально выполняется уравнение Нернста, – это серебряный электрод. На нем быстро устанавливается и хорошо воспроизводится равновесный потенциал, не зависящий от формы и размеров электрода. Поэтому серебряные электроды часто используют в качестве индикаторных. В том же качестве применяют кадмиевые, таллиевые и некоторые другие электроды 1-го рода, как индикаторные на соответствующие катионы. В других случаях, например, при использовании алюминиевых, железных, медных, цинковых и хромовых электродов, равновесный потенциал устанавливается медленно, непредсказуемо зависит от множества факторов и плохо воспроизводится при повторении измерений. Такие электроды в качестве индикаторных использовать нельзя. «Необратимость» соответствующих систем нередко связана с наличием оксидной пленки на поверхности металлического электрода.

Электрод 2-го рода представляет собой металлическую проволоку, покрытую малорастворимой солью металла и погруженную в раствор хорошо растворимой соли, содержащей тот же анион. В качестве примера рассмотрим хлорид-серебряный электрод. Его устройство показано на рис. 6.1.

Внутри электрода имеется серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра и погруженная в раствор хлорида калия, что схематично представляют записью: $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$. Потенциалоопределяющий процесс:



Раствор внутри электрода является насыщенным по хлориду

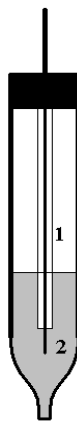


Рис. 6.1. Схема хлоридсеребряного электрода:
1 – серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра; 2 – раствор хлорида калия

серебра. Активность ионов серебра в этом растворе легко рассчитать, зная величину ПР малорастворимой соли

$$a_{\text{Ag}^+} = \text{ПР}_{\text{AgCl}} / a_{\text{Cl}^-}.$$

Подстановка найденного значения a_{Ag^+} в (6.2) показывает, что потенциал хлоридсеребряного электрода (E_{AgCl}) зависит от содержания хлорид-ионов во внутриэлектродном растворе:

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}}^0 - 0,059 \text{ рПР} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Так, если в электрод залит насыщенный раствор KCl, $E_{\text{AgCl}} = 0,2224 \text{ В}$ (при 25°C). В справочниках приведены значения E_{AgCl} при разных концентрациях KCl. Наряду с хлоридсеребряным, применяют каломельный, ртутиодидный, ртутсульфатный и некоторые другие электроды 2-го рода. Такие электроды используют в качестве электродов сравнения.

Редокс-электроды нередко называют *индифферентными*, поскольку их изготавливают из платины, золота, иридия и других малоактивных металлов. Потенциал такого электрода определяет не концентрация ионов соответствующего металла (в растворе их практически нет), а соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм некоторой редокс-системы, присутствующей в растворе. Например, соотношение концентраций ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Индифферентные электроды в анализе используют в качестве индикаторных, в частности, при проведении редоксметрического титрования с потенциометрическим контролем. Те же электроды применяют и в физико-химических исследованиях, определяя значения констант различных химических или фазовых равновесий.

Мембранные (ионселективные) электроды. Для ранее рассмотренных электродов равновесный потенциал определялся процессом переноса электронов. Однако потенциалопределяющими могут быть и процессы, связанные с переносом ионов, в частности процессы ионного обмена на мембранах. Мембранами называют тонкие твердые или эластичные пленки, обладающие свойствами избирательной проницаемости. В индикаторных электродах мембранного типа, применяемых в анализе, мембрана отделяет исследуемый раствор от вспомогательного раствора внутри электрода. На обеих поверхностях такой мембраны идут процессы ионного обмена между материалом мембраны и растворами, устанавливают

ся ионообменные равновесия¹ и соответствующие им потенциалы. Если составы «внутреннего» и «внешнего» растворов различны, возникает разность этих потенциалов, тем большая, чем сильнее отличается по составу исследуемый раствор от внутреннего (состав внутреннего раствора известен и строго постоянен). Материал мембраны и способ ее предварительной обработки подбирают так, чтобы на электродный потенциал влияли ионы какого-то определенного вида (например, H^+), а все остальные ионы влияли бы как можно меньше. Поэтому мембранные электроды получили еще одно название – *ионселективные электроды* (ИСЭ). Когда ИСЭ опускают в анализируемый раствор, создается электродный потенциал, зависящий от концентрации определяемых ионов (а также от некоторых других факторов, например температуры и ионной силы).

Первым электродом мембранного типа стал созданный в 1909 г. стеклянный электрод с водородной функцией. Это выражение означает, что равновесный потенциал электрода в основном зависит от концентрации катионов водорода. Начиная с 30-х гг. XX века стеклянный электрод стали использовать в качестве чувствительного элемента в приборах для измерения рН потенциометрическим методом. Такие приборы называют рН-метрами.

Рассмотрим схематическое устройство стеклянного электрода (рис. 6.2). Роль мембраны в данном случае выполняет тонкая стенка стеклянного шарика, внутри которого находится 0,1 М раствор HCl . Специальное стекло, из которого изготовлена мембрана, можно рассматривать как силикатную сетку, содержащую ионы натрия или других щелочных металлов. Перед началом работы электрод замачивают на несколько часов в растворе соляной кислоты.

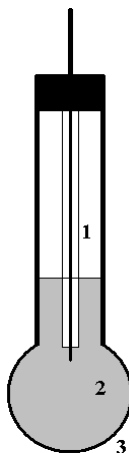


Рис. 6.2. Схема
стеклянного электрода:
1 – серебряная проволока;
2 – 0,1 М раствор соляной
кислоты; 3 – стеклянная
мембрана

¹ Соответствующие процессы детально рассматриваются в курсе физической химии. Теория мембранных электродов была создана советским физико-химиком Б.П. Никольским в 1935–1937 гг.

При этом происходит обмен части ионов натрия на ионы водорода. В дальнейшем при погружении электрода в анализируемый раствор равновесие ионного обмена смещается. Возникающий потенциал электрода определяется различной активностью ионов водорода в анализируемом (внешнем) и во внутреннем растворе. Так как концентрация

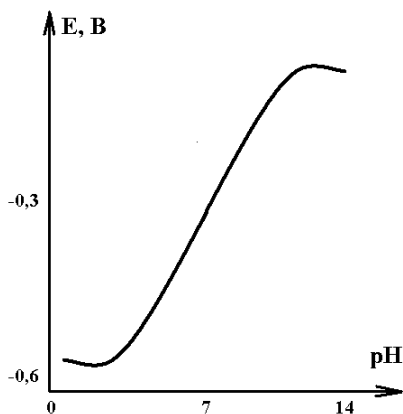


Рис. 6.3. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH раствора (при 25 °С)

H^+ -ионов во внутреннем растворе строго постоянна, измеряемый электродный потенциал зависит только от pH внешнего раствора (рис. 6.3). В соответствии с теорией потенциал стеклянного электрода должен линейно зависеть от pH раствора. При увеличении pH на единицу потенциал электрода меняется примерно на 59 мВ (до pH = 10). Потенциал стеклянного электрода и крутизна градуировочной функции зависят также от температуры и ионной силы раствора. В сильнощелочной и сильнокислой средах градуиро-

вочная функция искривляется вследствие побочных процессов. Перед измерением pH со стеклянным электродом pH-метр настраивают по эталонным буферным растворам с точно известными значениями pH. Например, по растворам кислых солей многоосновных органических кислот (винной, фталевой и др.).

Меняя состав стекла и структуру мембраны, можно получить стеклянные электроды, селективные относительно ионов Na^+ или других щелочных металлов. Для селективного определения других металлов (например, ионов Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+}) применяют кристаллические мембраны, например, халькогенидные, т. е. содержащие сульфиды металлов. Многие анионы определяют с помощью жидкостных мембран. В этом случае ионообменный материал (вязкая органическая жидкость) распределен внутри эластичной полимерной пленки, отделяющей внутренний раствор от внешнего. Кроме мембранных электродов, к числу ИСЭ относят и некоторые другие электроды – газочувствительные, ферментные, полевые транзисторы и т. п.

Потенциометрический анализ включает два основных варианта – прямую потенциометрию (*ионометрию*) и потенциометрическое титрование.

Прямая потенциометрия – это определение содержания аналита непосредственно по величине аналитического сигнала. Однако расчет концентрации определяемого иона прямо по уравнению Нернста приведет к весьма неточным результатам анализа. Погрешности возникают из-за влияния температуры и ионной силы раствора, из-за специфического влияния посторонних веществ, из-за диффузионных эффектов и по другим причинам. Ошибка всего на 0,01 вольт может привести к тому, что найденная концентрация иона окажется завышенной (или заниженной) примерно вдвое!

На практике концентрацию аналита определяют по градуировочному графику, который строят в координатах $\Delta E - \lg C$ (или $E_{\text{инд}} - \lg C$), используя серию эталонных растворов с точно известной концентрацией. Измерив в тех же условиях сигнал исследуемого раствора, по градуировочному графику находят концентрацию аналита. Градуировочные графики обычно линейны вплоть до 10^{-7} – 10^{-5} моль/дм³. При более сильном разбавлении потенциал индикаторного электрода перестает зависеть от концентрации аналита («выходит на плато»).

Все эталонные и анализируемые растворы перед проведением анализа термостатируют. В растворы вводят подходящий буфер (один и тот же) и какой-либо сильный электролит (в одном и том же количестве). Последний прием обеспечивает постоянство pH и ионной силы. Измерения ведут с помощью прецизионной аппаратуры. Но, несмотря на все старания аналитиков, довести точность прямой потенциометрии до точности классических методов анализа не удастся. Как правило, погрешность результата оказывается не меньше 10 % отн.

Метод прямой потенциометрии – экспрессный и легко автоматизируемый, он не требует дорогой и сложной аппаратуры. Поэтому метод широко применяют в практике, в частности, при исследовании состава природных и сточных вод, почв, технологических растворов; в анализе пищевых продуктов, биологических жидкостей и т. п. Прямую потенциометрию используют для определения растворенного в воде кислорода, фторидов и цианидов в сточных водах, нитратов в почвах и пищевых продуктах, а также для определения некоторых органических веществ. Важнейшим применением потенциометрии является измерение pH с использованием стеклянного электрода. Величина pH – важ-

ный показатель качества воды, пищевых продуктов, лекарственных и косметических препаратов и других товаров. Непрерывно контролировать величину pH приходится при проведении многих технологических процессов. В этом случае потенциометрические сенсоры помещают внутри соответствующих реакторов, в трубопроводах и т. п.

Метод прямой потенциометрии имеет и ряд ограничений. Основное – сравнительно невысокая точность. Как и в других электрохимических методах, твердые пробы приходится переводить в раствор, что существенно удлиняет анализ и приводит к дополнительным погрешностям. Потенциометрическим методом часто не удастся определять содержание микропримесей. Еще одно ограничение – необходимость иметь в лаборатории множество индикаторных электродов, ведь для каждого определяемого вещества нужен свой электрод. В настоящее время аналитическое приборостроение выпускает около тысячи разных ИСЭ для потенциометрического анализа (различных типов, не только мембранных). Но для подавляющего большинства веществ подходящие индикаторные электроды пока еще не созданы.

Потенциометрическое титрование. В этом случае погружают в исследуемый раствор электроды и постепенно добавляют к этому раствору какой-либо титрант. Из-за протекающей в ходе титрования химической реакции потенциал индикаторного электрода меняется. Проводя потенциометрическое титрование, измеряют величину ΔE после добавления каждой порции титранта, а затем строят кривые титрования. Резкий скачок измеряемой величины должен наблюдаться вблизи точки эквивалентности¹.

Экспериментальные кривые потенциометрического титрования могут быть *интегральными*, т. е. построенными в координатах $\Delta E = f(V_{mump})$, или *дифференциальными*, построенными в координатах $\Delta E / \Delta V = f(V_{mump})$. Положение точки эквивалентности оценивают по перегибу интегральной или по максимуму дифференциальной кривой (рис. 6.4). Для более точной оценки положения т.экв. существуют особые расчетные приемы, например, метод Грана (он описан в дополнительной литературе). Установив каким бы то ни было спосо-

¹ Совпадение точки перегиба на кривой титрования с точкой эквивалентности наблюдается, если в ходе титрования протекает реакция, приводящая к 100-процентному выходу продукта. В противном случае положение точки перегиба может несколько отличаться от положения т.экв, что приводит к небольшим систематическим погрешностям.

бом положение т.экв. и зная концентрацию титранта, рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе по тем же формулам, что и в «классическом» титриметрическом анализе. В случае анализа разбавленных растворов потенциометрическое титрование дает более точные результаты, чем обычное титрование с цветными индикаторами. Иногда погрешность удастся снизить до 0,1 %!

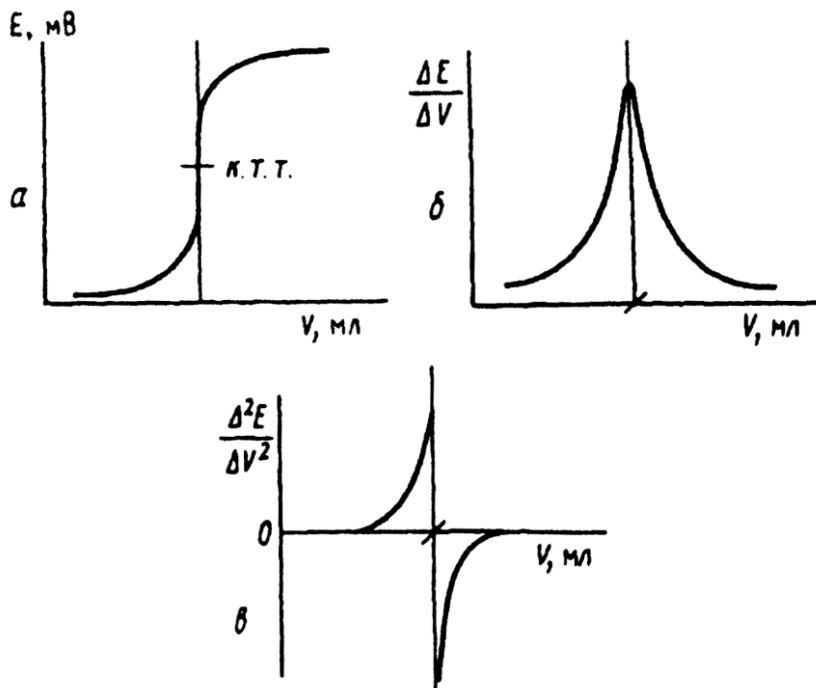


Рис. 6.4. Кривые потенциометрического титрования:
 а – интегральная; б – дифференциальная (по первой производной);
 в – дифференциальная (по второй производной)

Потенциометрическое титрование возможно даже в 10^{-6} – 10^{-4} М растворах. Таким методом можно анализировать смеси сложного состава, разделяя в них содержание каждого компонента. Например, в одной пробе можно разделить определить содержание хлоридов, бромидов и иодидов (на кривой аргентометрического титрования смеси будут отчетливо видны три скачка). Можно титровать мутные и окрашенные растворы.

В обоих вариантах потенциометрического анализа применяют одни и те же электроды, те же схемы измерений. Теоретические основы обоих вариантов потенциометрии также одни и те же. Однако для потенциометрического титрования не требуется такая высокая точность измерения потенциалов, как для прямой потенциометрии. Ведь положение точки эквивалентности устанавливают не по абсолютным значениям потенциала электрода, а по его изменениям в ходе реакции. Таким образом, для потенциометрического титрования можно использовать упрощенные приборы и, тем не менее, получать более точные результаты анализа. Не требуются в этом случае эталонные растворы определяемых веществ. Важным преимуществом потенциометрического титрования по сравнению с прямой потенциометрией (ионометрией) является и более широкий круг определяемых веществ, так можно определять и те вещества, для которых еще не созданы подходящие индикаторные электроды.

Потенциометрический контроль может быть использован в любом варианте титриметрического анализа. Надо только правильно выбрать индикаторный электрод: его потенциал должен быть линейно связан с логарифмом концентрации титруемого вещества или титранта. Для кислотно-основного титрования обычно применяют стеклянный электрод, в аргентометрии – серебряный, в редоксметрических методах – индифферентные электроды (обычно платиновый), в комплексонометрии – различные ИСЭ. Электродом сравнения, как и в прямой потенциометрии, служит электрод 2-го рода – хлорсеребряный или каломельный. На практике потенциометрическое титрование широко применяют при определении серы и ее соединений в нефтепродуктах и горных породах, а также в анализе технологических растворов, объектов окружающей среды, лекарственных препаратов и биообъектов.

Конечно, потенциометрическое титрование – более длительная и трудоемкая процедура, чем прямая потенциометрия. Однако титрование можно автоматизировать, для этого вводят титрант с постоянной скоростью, непрерывно измеряют ΔE и записывают кривую титрования с помощью самописца или компьютера.

6.1.2. Вольтамперометрические методы



Я. Гейровский
(1890–1967)

Электрохимические методы, использующие зависимость силы тока, протекающего через раствор, от величины приложенного к электродам напряжения, называют *вольтамперометрическими*. Исторически первым таким методом стала *полярография*. Так называют вольтамперометрический метод, в котором рабочим является ртутный капающий электрод (РКЭ). Полярография была создана в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским¹ и завоевала особую популярность в 30-е гг. XX века. Позднее воз-

никли и другие вольтамперометрические методы, более чувствительные или более селективные. Классическую полярографию в аналитических лабораториях теперь используют реже, чем новые методы, но вольтамперометрические методы в целом легче понять именно на примере полярографии.

Классическая полярография. Аппаратура и принцип метода. Ртутный капающий электрод представляет собой капилляр, соединенный с резервуаром, наполненным ртутью (рис. 6.5). Под действием силы тяжести ртуть по каплям вытекает из капилляра, следовательно, рабочая поверхность электрода постоянно обновляется. Второй электрод – ртуть, находящаяся на дне электрохимической ячейки. На электроды от внешнего источника подают постоянное по знаку, но постепенно увеличивающееся по величине напряжение. В полярографической ячейке РКЭ является катодом, а донная ртуть – анодом.

¹ За свои исследования в области полярографии Я. Гейровский в 1959 г. был удостоен Нобелевской премии.

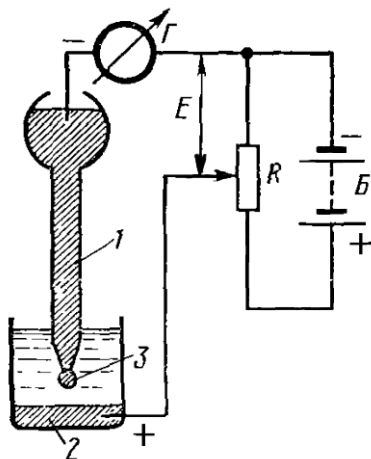


Рис. 6.5. Схема полярографических измерений:
 1 – ртутный капающий электрод; 2 – донная ртуть; 3 – капля ртути;
 Г – гальванометр; Б – внешний источник питания;
 R – переменное сопротивление

Через ячейку с исследуемым раствором идет постоянный ток. Зависимость силы тока от величины приложенного напряжения называют вольтамперной кривой, или полярограммой. Если бы на поверхности электродов не протекали окислительно-восстановительные реакции, вольтамперная кривая представляла бы собой (в соответствии с законом Ома) прямую линию. Но на реальных вольтамперных кривых Гейровский обнаружил ступени («полярографические волны»). Положение и высота каждой волны хорошо воспроизводились при повторении опытов и зависели от состава раствора. Необходимо было понять, почему появляются эти загадочные волны, каким именно веществам они соответствуют и как можно использовать обнаруженный эффект.

Вскоре Гейровский установил, что каждая из полярографических волн соответствует восстановлению одного из растворенных веществ-окислителей (в частности, компонентов анализируемой пробы). Такие вещества электрохимии называли *деполяризаторами*. Ими могли быть катионы металлов или водорода, некоторые органические вещества, растворенный кислород, а также молекулы воды. Теперь надо было понять, что происходит с деполяризаторами, когда на электроды полярографической ячейки подается напряжение.

Ко времени создания полярографии уже было известно, что ток, проходящий через электрохимическую ячейку, вызывает поляризацию электродов (отклонение потенциала от равновесного значения). Было известно также, что поляризация тем сильнее, чем больше плотность тока. Специальные измерения показали, что в полярографической ячейке анод (донная ртуть) почти не поляризуется. Из-за большой площади анода и низкой плотности анодного тока потенциал донной ртути остается практически постоянным (как у электрода сравнения в потенциометрии). Наоборот, поверхность ртутной капли очень мала, плотность тока на катоде намного выше, чем на аноде, катод сильно поляризуется. Это значит, что при увеличении внешнего напряжения (ΔE) потенциал катода (E_k) постепенно смещается в отрицательную сторону. Когда потенциал катода станет более отрицательным, чем потенциал восстановления некоторого деполяризатора, на катоде начнется восстановление этого вещества.

Если в растворе есть несколько деполяризаторов-окислителей с разными потенциалами восстановления, то при постепенном увеличении напряжения, подаваемого на ячейку, первыми будут восстанавливаться самые сильные окислители, например растворенный кислород ($E^0 = 1,23$ В). Затем должны восстанавливаться до свободных металлов ионы серебра ($E^0 = 0,80$ В), меди ($E^0 = 0,34$ В) и т. д. При дальнейшем сдвиге катодного потенциала в отрицательную область должно было бы начаться восстановление ионов водорода или молекул воды с выделением газообразного водорода (в кислой среде $E^0 = 0$ В). Однако такой процесс на ртутном катоде идет очень медленно (*перенапряжение*), он становится заметным лишь при потенциалах катода порядка $-1,0$ вольт. Вот почему на полярограммах водных растворов можно видеть волны восстановления ионов никеля ($E^0 = -0,4$ В), цинка ($E^0 = -0,76$ В) и других металлов средней активности. На полярограммах не отражаются лишь процессы восстановления ионов калия или натрия (E^0 около $-2,0$ В), поскольку в водных растворах эти процессы не идут. Конкурирующий с ними процесс выделения водорода требует (даже с учетом перенапряжения) меньших затрат энергии и начинается раньше, чем восстановление катионов щелочных металлов. Определять эти металлы вольтамперометрическими методами можно в неводных растворах.

Вольтамперные кривые. Рассмотрим (рис. 6.6) вольтамперную кривую раствора, содержащего один деполяризатор, например ионы Cd^{2+} . На первом участке (отрезок АВ) подаваемое на электроды

напряжение недостаточно для восстановления этих ионов. Через раствор идет очень слабый *остаточный ток*, который лишь незначительно возрастает по мере увеличения напряжения. Возникновение остаточного тока в основном связано с созданием двойного электрического слоя у поверхности ртутной капли, этот процесс аналогичен зарядке конденсатора.

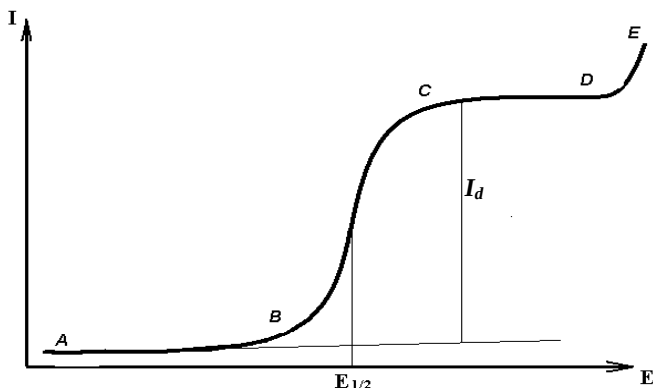
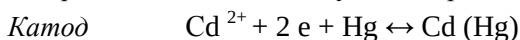


Рис. 6.6. Полярограмма раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

После достижения потенциала восстановления ионов Cd^{2+} (точка В, соответствующая напряжению разложения) на катоде начинается выделение металлического кадмия, который переходит в каплю ртути, образуя в ней амальгаму. Однако это не меняет свойств РКЭ, потому что ртутная капля постоянно обновляется. На аноде в это время идет окисление воды и других восстановителей. Электролиз раствора можно описать следующими реакциями:



На участке ВС ток резко возрастает, поскольку число частиц Cd^{2+} , разряжающихся в единицу времени, экспоненциально растет по мере поляризации катода. Концентрация ионов Cd^{2+} в прикатодном слое становится гораздо меньше, чем в остальном растворе. Это вызывает диффузию ионов Cd^{2+} из глубины раствора к электроду. Скорость диффузии, а значит, и сила тока растут по мере увеличения разности концентраций в объеме раствора и вблизи электрода.

Начиная с потенциала, соответствующего точке С, концентрация деполаризатора в прикатодном слое падает практически до нуля,

– ионы кадмия, поступающие к электроду, мгновенно разряжаются. Теперь сила тока определяется не скоростью восстановления деполяризатора, а скоростью его диффузии к катоду. Наблюдаемый в таких условиях ток перестает зависеть от приложенного напряжения, его называют *предельным диффузионным током*.

Известно, что скорость диффузии вещества в растворе определяется его концентрацией и другими факторами (см. ниже), но никак не связана с потенциалом электрода. Поэтому на третьем участке вольтамперной кривой (отрезок CD) увеличение напряжения, подаваемого на ячейку, и соответствующий сдвиг катодного потенциала почти не меняют силу тока. Говорят, что вольтамперная кривая выходит на плато. Незначительный подъем тока, наблюдаемый на третьем участке, вызывается теми же побочными процессами, что и на участке АВ. Для точного измерения величины предельного диффузионного тока (I_d) надо из общего тока, наблюдаемого на участке CD, вычесть поправку I_o , т. е. остаточный ток, получаемый в холостом опыте (без деполяризатора) при том же напряжении.

$$I_d = I - I_o. \quad (6.6)$$

В полярографии величина I_d является аналитическим сигналом. Получив серию вольтамперных кривых для растворов с разной концентрацией деполяризатора, можно найти его концентрацию в исследуемом растворе. Судить о концентрации деполяризатора (в данном случае – ионов Cd^{2+}) можно по высоте волны (рис. 6.7).

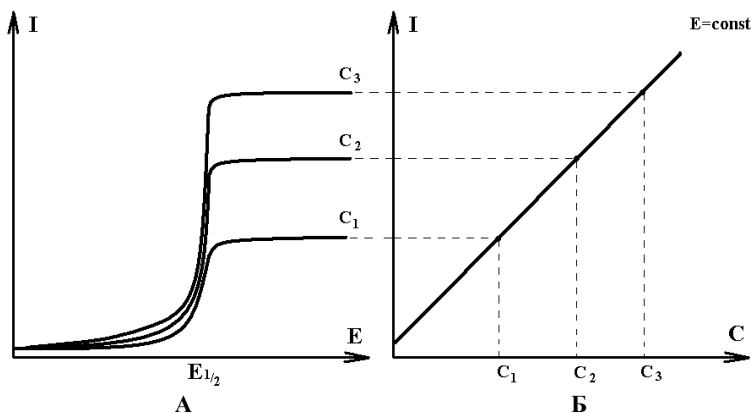


Рис. 6.7. Полярограммы растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ разной концентрации (А) и градуировочный график для определения ионов Cd^{2+} (Б)

При дальнейшем увеличении напряжения потенциал ртутного катода сдвигается далее в отрицательную область. Поэтому, если в растворе, кроме ионов кадмия, присутствуют ионы никеля, цинка и другие слабые окислители, на вольтамперной кривой за волной кадмия появятся другие волны. Положение каждой из них будет определяться природой соответствующего деполяризатора, а высота волны – его концентрацией. Последний подъем тока (участок DE) соответствует восстановлению присутствующего в растворе фонового электролита или воды.

Заметим, что состав исследуемого раствора в ходе полярографического анализа практически не меняется, особенно если продукт восстановления деполяризатора накапливается в капле ртути в виде амальгамы. После отрыва капли она падает на дно ячейки и становится частью анода. Теперь вещества, полученные в ходе катодного процесса (например, переходные металлы), вновь окисляются и возвращаются в раствор в виде ионов. Можно многократно получать полярограммы одного и того же раствора – они будут точно повторять друг друга.

Факторы, влияющие на величину предельного диффузионного тока. В соответствии с известными из курса физики законами Фика, скорость диффузии любого растворенного вещества прямо пропорциональна градиенту его концентрации. Следовательно, величина предельного диффузионного тока определяется концентрацией деполяризатора. Необходимо также учитывать коэффициент диффузии данного деполяризатора, который зависит от размера и формы соответствующей молекулы (или иона), а также связан с температурой и вязкостью раствора. На величину диффузионного тока должны влиять и характеристики электрода – размер образующихся капель ртути и время образования каждой капли. Для ртутного капающего электрода зависимость предельного диффузионного тока от всех перечисленных факторов описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = 605 z C D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}, \quad (6.7)$$

где z – число электронов, принимаемых частицей деполяризатора; C – молярная концентрация деполяризатора; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути (в мг), вытекающей из капилляра в 1 секунду; τ – период капания (время жизни капли). Важно, что величина предельного диффузионного тока не меняется в присутствии других деполяризаторов.

Если при полярографировании серии однотипных растворов все условия электролиза остаются неизменными, а меняется только концентрация деполяризатора, то постоянные величины в формуле (6.7) можно объединить в одну константу k :

$$I_d = k C . \quad (6.8)$$

Формула (6.8) соответствует прямолинейному градуировочному графику, проходящему через начало координат. Такой вид градуировочной зависимости облегчает расчет результатов полярографического анализа. Можно использовать метод добавок или метод сравнения с одним эталоном (см. раздел 5.5).

Уравнение полярографической волны. Не менее важным, чем уравнение Ильковича, является уравнение полярографической волны (иногда его называют уравнением Гейровского). Оно связывает приложенное напряжение (или потенциал индикаторного электрода) и силу проходящего через раствор тока. Для обратимых процессов уравнение полярографической волны можно вывести, исходя из уравнения Нернста (соответствующие математические выкладки можно найти в дополнительной литературе). Результатом будет формула:

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{I_d - I}{I} . \quad (6.9)$$

Константу $E_{1/2}$ называют *потенциалом полуволны* и выражают в вольтах. Это потенциал, при котором сила тока вдвое меньше предельного диффузионного тока. Потенциал полуволны – индивидуальная характеристика каждого деполяризатора, не зависящая (в отличие от потенциала начала восстановления) от концентрации этого деполяризатора в растворе. Обычно потенциал полуволны близок к стандартному потенциалу соответствующей полуреакции. Различие этих величин связано с присутствием посторонних электролитов и кинетическими факторами. Чтобы найти численное значение $E_{1/2}$, снимают вольтамперную кривую, на круто восходящем участке кривой измеряют силу тока при нескольких разных потенциалах, а также определяют предельный диффузионный ток. Затем строят графическую зависимость в координатах $\lg \frac{I_d - I}{I} = f(E)$. Точка пересечения полученной прямой с осью абсцисс соответствует потенциалу полуволны.

Величина $E_{1/2}$ зависит от условий анализа (в частности, от природы и концентрации фонового электролита). Для стандартных условий значения $E_{1/2}$ разных деполяризаторов приведены в справочной литературе. Эти данные можно использовать в качественном анализе для идентификации деполяризаторов. Значения $E_{1/2}$ также используют, чтобы оценить возможность раздельного определения нескольких деполяризаторов. Например, в нейтральной среде потенциалы полуволн цинка и никеля почти совпадают; значит, раздельное определение этих ионов в их смеси невозможно (на полярограмме смеси будет лишь одна волна, соответствующая суммарной концентрации катионов никеля и цинка). А вот в среде аммиачного буферного раствора потенциалы полуволн тех же ионов различаются почти на 0,4 В, так как процесс восстановления Zn^{2+} из-за комплексообразования смещается в более отрицательную область. В этих условиях на вольтамперной кривой будут наблюдаться две волны, раздельное определение цинка и никеля окажется вполне возможным.

Устранение помех. Основным источником погрешностей в полярографическом анализе является *миграция* деполяризатора. Так называют направленное движение ионов под действием электрического поля. В частности, миграция катионов деполяризатора к катоду приведет к завышенным значениям аналитического сигнала, который окажется тем больше, чем выше напряжение, подаваемое на электроды. Полярографические волны из-за миграции сглаживаются. Перестает выполняться и формула (6.8), поскольку она учитывает лишь диффузионный перенос деполяризатора.

Миграцию подавляют, заранее вводя в анализируемый раствор фоновый электролит, который не реагирует с определяемыми веществами, не участвует в электродных процессах, но образует двойной электрический слой и экранирует электроды. Кроме того, фоновый электролит снижает омическое сопротивление ячейки. Часто в качестве фонового электролита берут раствор серной кислоты (0,1–1 М) или аммиачный буфер.

Кроме миграции, существуют и другие источники погрешностей. Если анализируемый раствор содержит растворенный кислород, остаточный ток сильно возрастает, и это может помешать определению других окислителей. Поэтому растворенный кислород заранее вытесняют инертным газом или восстанавливают сульфитом натрия.

Нередко при определении переходных металлов на вольтамперных кривых наблюдаются искажения, которые мешают точному

измерению аналитического сигнала. Их называют «полярографическими максимумами». Возникновение «максимумов» связано с дополнительным перемешиванием анализируемого раствора за счет быстрого вытекания ртути из капилляра и с разной величиной поверхностного натяжения в основании и у вершины капли. Для устранения максимумов в анализируемый раствор добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) и подбирают оптимальную скорость вытекания ртути из капилляра. Такие ПАВ, как желатин или агар-агар, сорбируются на поверхности растущей капли, тормозят движение ртути. В результате вольтамперные кривые искажаются в меньшей степени, или «максимумы» вообще исчезают. Способность ПАВ снижать полярографические максимумы используют для определения очень малых количеств этих веществ (до 10^{-10} М) по градуировочным графикам, связывающим высоту какого-либо полярографического максимума с концентрацией ПАВ в исследуемом растворе.

Применение полярографии в анализе. Достоинства и недостатки полярографии как аналитического метода. Еще в 1925 г. Я. Гейровский и М. Шиката сконструировали самопишущий полярограф, и этот прибор сразу же стал применяться в аналитических лабораториях, преимущественно для определения малых количеств меди, свинца, кадмия, цинка и других металлов в сплавах и минералах. Длительные и трудоемкие операции предварительного разделения компонентов теперь не требовались. Можно было порознь определять различные формы одного и того же элемента (например, Cr^{3+} и CrO_4^{2-}). Позднее полярографию стали использовать еще шире – для определения неметаллов и органических веществ. Метод вызвал всеобщий интерес, ведь полярограф был первым автоматизированным аналитическим прибором, пригодным для многоэлементного анализа – как качественного, так и количественного – самых разных объектов. Классическая полярография давала очень высокую сходимость результатов (s_r порядка 0,01–0,02). Метод был селективным, чувствительным (нижняя граница определяемых концентраций – 10^{-6} – 10^{-5} М) и глубоко обоснованным в теоретическом отношении.

Современные полярографы имеют гораздо большие возможности, чем полярограф Гейровского. В частности, кроме обычных вольтамперных кривых, они позволяют регистрировать производные этих кривых, например, в координатах $\frac{dI}{dE} - f(E)$. В этом случае на

полярограмме смеси деполяризаторов наблюдается ряд пиков. Положение каждого пика совпадает с потенциалом полуволны на обычной полярограмме, а высота пика пропорциональна концентрации соответствующего деполяризатора. При таком способе регистрации повышается селективность анализа – можно идентифицировать и отдельно определять компоненты, потенциалы полуволн которых отличаются всего на 0,06 В. Что касается правильности и сходимости, то эти параметры остаются примерно такими же, как и в классическом варианте полярографии.

Полярографический метод имеет серьезные ограничения и недостатки. Классическую полярографию нельзя использовать для определения восстановителей (если РКЭ применять в качестве анода, основным процессом станет растворение самой ртути). Снизить нижнюю границу определяемых содержаний до уровня 10^{-8} – 10^{-7} М (а такая задача со временем стала весьма актуальной) в рамках классической полярографии не удастся – мешают остаточный ток и растворенный кислород. Наконец, ртуть – весьма токсичный металл, пары ртути могли вызвать (и вызывали!) отравления сотрудников аналитических лабораторий. Попытки замены РКЭ твердыми электродами (платиновым, графитовым) обычно приводили к снижению точности анализа. Тем не менее такие электроды теперь широко применяются в вольтамперометрии – только не в катодной, а в анодной области. В этом случае вещества-восстановители окисляются, а аналитическим сигналом является величина предельного диффузионного тока (анодного).

В 50-х гг. XX века практически одновременно возникло несколько «неклассических» вольтамперометрических методов. От обычной полярографии они отличались и по виду рабочего электрода, и по способу измерения аналитического сигнала. К их числу относят *дифференциальную и осциллографическую полярографию, инверсионную вольтамперометрию, переменнотокową вольтамперометрию, вольтамперометрию на твердых электродах, амперометрическое титрование, биамперометрию* и некоторые другие методы. В настоящее время в исследовательских и контрольно-аналитических лабораториях чаще всего применяют инверсионную вольтамперометрию (ИВА) и амперометрическое титрование. Эти методы и будут далее кратко рассмотрены, а с остальными можно ознакомиться, используя дополнительную литературу.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА). Этот метод детально разработан советскими электрохимиками-аналитиками, в частности А.Г. Стромбергом и его учениками. Так как метод ИВА не требует применения больших количеств ртути, он сравнительно безопасен. ИВА включает операцию предварительного концентрирования определяемого элемента (как правило, металла). Поэтому нижняя граница определяемых содержаний в этом методе составляет 10^{-10} – 10^{-9} М, что на несколько порядков ниже, чем в классической полярографии.

Чтобы провести анализ, пробу переводят в раствор, а затем при постоянном перемешивании ведут электролиз этого раствора. В качестве катода при этом используют неподвижную каплю ртути. В простейшем случае¹ продолжительность электролиза выбирают так, чтобы все катионы определяемого металла успели восстановиться на катоде и накопиться там в виде амальгамы. Затем полярность электродов меняют, капля ртути становится анодом, начинается быстрый процесс анодного растворения накопившегося металла. Возникает ток растворения, который и является аналитическим сигналом. Его величина пропорциональна концентрации металла в капле. Так как объем капли во много раз меньше объема исходного раствора, концентрация определяемого металла в капле во много раз больше начальной. Во столько же раз усиливается аналитический сигнал.

Кроме высокой чувствительности, метод ИВА обладает и другими достоинствами. Можно накопить на катоде (в капле ртути) сразу несколько металлов, а затем отдельно регистрировать токи их анодного растворения (на полярограмме наблюдают несколько пиков при разных потенциалах). По положению пиков можно опознать соответствующие металлы, а по высоте или площади пиков – рассчитать содержание каждого металла в исходной пробе. Такой способ анализа обычно применяют для селективного определения следовых количеств токсичных тяжелых металлов (свинец, кадмий и др.) в воде и пищевых продуктах, а также для контроля микропримесей в химических реактивах и полупроводниковых материалах. Точность инверсионной вольтамперометрии немного уступает точности класси-

¹ Для ускорения анализа часто используют фиксированное время электролиза, одно и то же для всех исследуемых растворов. При этом аналит выделяется не полностью. Это снижает чувствительность метода, но не искажает результаты анализа, так как электролиз эталонных растворов ведут таким же образом.

ческой полярографии, но вполне достаточна для решения многих химико-аналитических задач.

Амперометрическое титрование. Этот метод, разработанный известным американским аналитиком И. Кольтгофом, обеспечивает высокую точность анализа даже в тех случаях, когда вместо РКЭ используются твердые электроды. В анализируемый раствор помещают два электрода и подают на них напряжение, вызывающее появление предельного диффузионного тока. На рабочем электроде происходит восстановление (либо окисление) определяемого компонента, но так как сила тока невелика, заметного снижения концентрации компонента за счет электрохимического процесса не происходит. Затем в раствор начинают вводить подходящий титрант, который реагирует с определяемым веществом. Предельный диффузионный ток при этом снижается, вплоть до достижения т.экв. После т.экв. ток, идущий через ячейку, уже не меняется (рис. 6.8, кривая А).

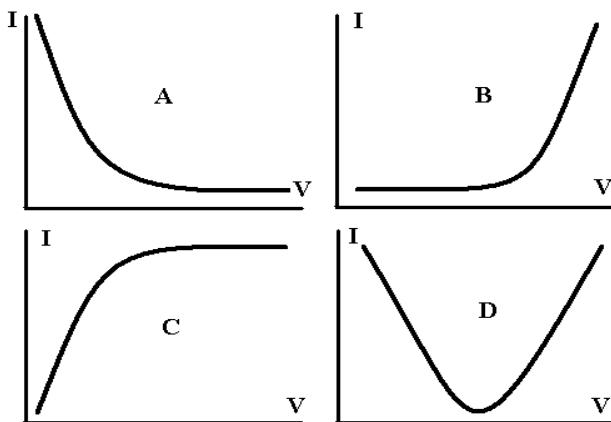
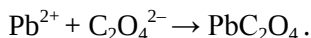


Рис. 6.8. Кривые амперометрического титрования разного типа

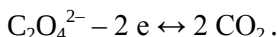
По перегибу линейной кривой амперометрического титрования находят положение т.экв., а затем рассчитывают результат анализа по обычным формулам титриметрического анализа. Создавать аналитический сигнал, меняющийся в ходе титрования, может как определяемое вещество, так и титрант, а также продукт взаимодействия титранта с определяемым компонентом. В этих случаях также будут наблюдаться линейные кривые титрования, но их форма будет иной (рис. 6.8, кривые В и С).

В некоторых случаях аналитический сигнал могут создавать сразу два участника основной реакции. Например, на электроде могут окисляться и определяемое вещество, и титрант. Тогда кривая титрования будет соответствовать кривой D на рис. 6.8.

Рассмотрим амперометрическое титрование катионов свинца оксалатом натрия (активный восстановитель). Основной реакцией является процесс осаждения:



Кроме того, оксалат-анионы окисляются на платиновом аноде по реакции:



Электрохимический процесс приводит (при некотором постоянном напряжении, поданном на электроды) к возникновению предельного диффузионного тока, пропорционального концентрации оксалат-ионов. Но вводимые в ходе титрования оксалат-ионы будут связываться с ионами свинца, и заметный ток пойдет через раствор только после т.экв. Кривая титрования в этом случае будет аналогична кривой В на рис. 6.8.

Амперометрическое титрование – более простой и универсальный метод, чем классическая полярография. Таким способом можно определять даже те вещества, которые не окисляются и не восстанавливаются на электродах. Метод весьма селективен. Высокая точность при измерении предельного диффузионного тока не требуется, важен лишь характер его изменения в ходе титрования. Тем не менее амперометрическое титрование как метод анализа дает высокую точность. Но чувствительность этого метода не лучше, чем у классической полярографии.

6.1.3. Кулонометрия и электрогравиметрия

Теоретические основы. В основе этих электрохимических методов лежат два закона электролиза, установленные великим английским физиком и химиком Майклом Фарадеем в 1834 г. Согласно первому закону, масса продукта электролиза прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролизер. Согласно второму, при пропускании одинакового количества электричества через растворы разных веществ массы продуктов электролиза прямо пропорциональны химическим эквивалентам этих продуктов. Оба

закона можно объединить и выразить в виде удобной расчетной формулы:

$$m = \frac{b \cdot Q \cdot \mathcal{E}}{F}, \quad (6.10)$$

где m – масса (в граммах) вещества, выделяющегося на электроде; $\mathcal{E}$ – молярная масса эквивалента этого вещества (в г/моль); Q – количество электричества (в кулонах); F – число Фарадея (в кулонах на моль); b – выход по току (безразмерная величина, $0 < b < 1$). Если в ходе электролиза сила тока (I) меняется, количество электричества, прошедшего через ячейку, находят по формуле (6.11). Силу тока выражают в амперах, время электролиза (t) в секундах:

$$Q = \int_0^t I(t) \cdot dt. \quad (6.11)$$

Если же сила тока в ходе электролиза строго постоянна, расчет упрощается:

$$Q = I t. \quad (6.12)$$

Нередко на одном из электродов протекает сразу несколько реакций, образуется смесь продуктов. В этом случае для основной реакции $b < 1$. Величина b зависит от напряжения, подаваемого на ячейку, природы электрода и состава раствора в ячейке.

Для начала электролиза раствора к электродам необходимо приложить некоторое *напряжение разложения* $E_{разл}$. Его величину определяют процессы, проходящие на электродах и характеризующиеся потенциалами E_a и E_k . Значения E_a и E_k можно вычислить по уравнению Нернста, исходя из состава раствора, соответствующих полуреакций и их стандартных потенциалов. В некоторых случаях, например при выделении газообразных продуктов, нужно ввести поправки на перенапряжение, связанное с условиями проведения электролиза (плотность тока, температура, состояние поверхности электродов, pH раствора и т. п.). Поправки для анодного и катодного процессов (Π_a и Π_k) находят порознь, при этом можно использовать справочные данные. При расчете $E_{разл}$ надо учесть и сопротивление электрохимической ячейки (R), вычисляемое по закону Ома. Расчет $E_{разл}$ ведут по формуле:

$$E_{разл} = (E_{ан} + \Pi_a) - (E_{кат} - \Pi_k) + IR. \quad (6.13)$$

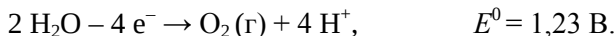
В качестве примера вычислим напряжение разложения, необходимое для начала электролиза 0,1 М раствора сульфата меди в среде серной кислоты ($\text{pH} = 0$) с использованием гладких платиновых электродов. Запишем уравнения протекающих на электродах процессов и найдем значения электродных потенциалов для каждой системы с учетом концентрации соответствующих веществ. На катоде будет происходить выделение меди:



Для начала выделения меди необходимо, чтобы потенциал катода был равен:

$$E_{\text{к}} = 0,34 + \frac{0,06}{2} \lg 0,1 = 0,31 \text{ В.}$$

На аноде будет выделяться кислород:



Перенапряжение, связанное с выделением кислорода на гладком платиновом электроде, при плотности тока 1 мА/см^2 равно 0,78 В. С учетом этого перенапряжения анодный потенциал во время электролиза должен быть не менее:

$$E_{\text{а}} = 1,23 + 0,78 = 2,01 \text{ В.}$$

При используемых в ходе электрогравиметрического анализа значениях силы тока величина IR обычно составляет 0,1–0,2 В. Таким образом, напряжение разложения сульфата меди в условиях анализа равно:

$$E_{\text{разл}} = 2,01 - 0,31 + 0,2 = 1,9 \text{ В.}$$

По мере протекания электролиза концентрация ионов меди в растворе и потенциал катода будут уменьшаться. Чтобы процесс электролиза не прекратился, придется увеличивать напряжение. Расчеты показывают, что для количественного выделения меди напряжение должно быть не менее 2,1 В. Если на электроды подавать напряжение, большее необходимого минимума, величина тока возрастет. Но при этом выход меди станет намного меньше единицы, усилятся побочные реакции (в частности, выделение газообразного водорода), а это приведет к систематическим погрешностям. Поэтому увеличивать напряжение в ходе анализа не рекомендуется.

Методы электрогравиметрии и кулонометрии имеют много общего. В обоих случаях пробу переводят в водный раствор, опуска-

ют в него пару электродов (как правило, индифферентных электродов достаточно большой площади), подают на электроды внешнее напряжение и ведут электролиз при перемешивании раствора вплоть до полного выделения целевого продукта. Последнее обстоятельство отличает электрогравиметрию и кулонометрию от вольтамперометрических методов, в которых тоже проводят электролиз, но там степень его протекания очень мала, состав раствора в ходе анализа практически не меняется.

Электрогравиметрия и кулонометрия различаются между собой по природе аналитического сигнала. В электрогравиметрии массу определяемого компонента пробы рассчитывают по увеличению массы рабочего электрода, т. е. по массе продукта электролиза. В кулонометрии – по количеству электричества, затраченного на электролиз исследуемого раствора. Оба метода имеют очень высокую точность (относительную погрешность нередко удается снизить до 0,01 %, а иногда даже до 0,001 %). Но в целом возможности и области применения этих методов различны. Электрогравиметрию используют для количественного определения некоторых металлов, если их содержание составляет хотя бы несколько процентов от массы пробы. Кулонометрию – в основном для определения микропримесей, причем самых разных (металлы, неметаллы, органические вещества).

Электрогравиметрический анализ. Это самый старый из электрохимических методов. В лабораториях его начали использовать в 60-х гг. XIX века, но сейчас применяют довольно редко. Метод основан на выделении определяемого металла в свободном виде (на предварительно взвешенном катоде) или в виде оксида (на предварительно взвешенном аноде). Для проведения анализа используют несложную аппаратуру (рис. 6.9).

Оба электрода обычно изготавливают из платины. Процесс ведут при некотором заранее выбранном напряжении, силу тока измерять в данном случае не обязательно. Для ускорения процесса анализируемый раствор иногда подогревают и перемешивают с помощью магнитной мешалки. Удостовериться, что процесс завершен, можно с помощью качественных реакций.

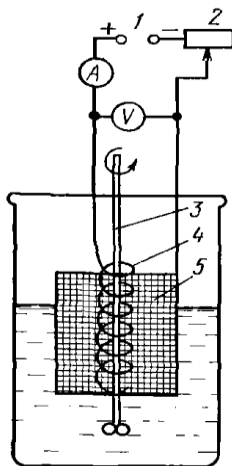


Рис. 6.9. Схема установки для электрогравиметрического анализа:
 1 – внешний источник питания; 2 – переменное сопротивление;
 3 – магнитная мешалка; 4 – платиновый анод; 5 – платиновый катод
 в виде сетки

Фактически электрогравиметрический анализ является разновидностью гравиметрического (см. главу 4), только «осадителем» в данном случае является электрический ток, а не специально добавляемый реагент. Образующиеся на катоде осадки серебра, меди, кадмия и некоторых других металлов, а также анодные осадки диоксидов марганца и свинца идеально отвечают требованиям чистоты и малой растворимости, которые обычно предъявляют к гравиметрическим формам. Полученные в ходе анализа осадки не надо прокаливать, они удобны для промывания и взвешивания. Однако так можно определять лишь немногие металлы. Другие либо вообще не выделяются из водных растворов (щелочные металлы), либо не дают осадков с необходимыми свойствами (например, выделяющееся железо не удерживается поверхностью электрода). Не удастся также использовать электрогравиметрию для определения неметаллов и органических веществ.

Если в растворе присутствуют ионы нескольких разных металлов, то в катодной реакции в основном будет участвовать наиболее сильный окислитель (катион с большим значением стандартного потенциала). Селективность электрогравиметрии можно повысить, задавая такой потенциал рабочего электрода, чтобы на катоде мог вы-

деляться только один металл. Для оценки возможности раздельного осаждения металлов надо рассчитать потенциалы начала и конца осаждения каждого металла (электролиз с контролируемым потенциалом аналогичен методу дробного осаждения, который рассматривался в разделе 3.5). А именно, рассчитывают по уравнению Нернста потенциал конца осаждения первого металла ($E_{1\text{кон}}$), т. е. потенциал, при котором концентрация первого металла снизится до 10^{-6} М. Затем рассчитывают $E_{2\text{нач}}$ – потенциал начала осаждения второго металла (с меньшим стандартным потенциалом). Если $E_{1\text{кон}} > E_{2\text{нач}}$, разделение металлов возможно. Если же $E_{1\text{кон}} < E_{2\text{нач}}$, второй металл начнет выделяться еще до того, как будет завершено осаждение первого, четкого разделения не будет.

Как правило, разделение компонентов смеси при электролизе возможно, если их стандартные потенциалы различаются хотя бы на 0,2–0,3 В. Для предотвращения совместного выделения обоих металлов можно ввести в исследуемый раствор маскирующие добавки, образующие комплексы с одним из металлов.

Кулонометрия. Большее практическое значение приобрели кулонометрические методы (*прямая кулонометрия* и *кулонометрическое титрование*). Прямая кулонометрия основана на измерении количества электричества, затраченного в ходе электролиза исследуемого раствора на восстановление или окисление определяемого компонента. Совершенно не обязательно, чтобы продукт электролиза накапливался на электроде (как в электрогравиметрии), этот продукт может оставаться в растворе или выделяться в виде газа. Например, для определения содержания ионов Fe^{3+} можно восстанавливать их на катоде до ионов Fe^{2+} , которые остаются в исследуемом растворе. Так можно определять следы любых веществ, в том числе органических, лишь бы они участвовали в электродной реакции.

Однако реализовать эту многообещающую идею долго не удавалось – в реальных процессах электролиза выход целевого продукта всегда оказывался меньше единицы, что указывало на протекание побочных реакций. Причем величину b , входящую в обобщенное уравнение Фарадея, нельзя заранее рассчитать теоретическим путем: выход по току плохо воспроизводим и сильно зависит от условий проведения электролиза. Разработке методик кулонометрического анализа долго мешало и другое обстоятельство: не было способов точного измерения количества электричества, прошедшего через

электролитическую ячейку. В процессе электролиза сила тока обычно меняется, поэтому вычислять количество электричества (Q), просто перемножая силу тока на время электролиза, нельзя.

Таким образом, создание кулонометрического анализа задержалось на целое столетие. Лишь в 1938 г. венгерские аналитики Л. Себелледи и З. Шомоди разработали точные методики прямого кулонометрического определения ряда веществ при постоянной силе тока (*гальваностатическая кулонометрия*). Несколько позднее был создан более селективный вариант кулонометрии – *потенциостатический*. В этом случае электролиз ведут при заранее выбранном и строго постоянном потенциале рабочего электрода. По мере протекания электрохимической реакции и уменьшения концентрации определяемого вещества ток снижается:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kt}, \quad (6.14)$$

где I_0 – сила тока в начальный момент электролиза; I_t – сила тока в момент времени t ; k – константа, зависящая от условий проведения анализа (площадь поверхности электрода, температура, скорость перемешивания раствора и т. п.). Как только I_t достигнет значения остаточного тока, электролиз прекращают. Величину остаточного тока устанавливают, исходя из требуемой точности анализа, обычно на уровне $0,001 I_0$ (это, соответственно, приводит к погрешности анализа на уровне 0,1 %). В некоторых случаях таким способом удается определять вещества с еще меньшей относительной погрешностью – порядка 0,001 % !

Для определения конца электролиза используют и другие приемы, например, контролируют состав исследуемого раствора с помощью подходящих качественных реакций. А в методе кулонометрии при постоянной силе тока контролируют потенциал рабочего электрода. Завершение реакции электролиза обычно сопровождается резким изменением потенциала этого электрода; в этот момент и прекращают электролиз.

Чтобы измерить количество электричества (Q), прошедшее через раствор в ходе электролиза, собирают установку, которая включает основную электрохимическую ячейку и последовательно соединенный с ней измерительный прибор – *электронный интегратор* или *кулонометр*. Кулонометр – это вспомогательная ячейка, в которой со 100 %-м выходом по току происходит выделение какого-либо продукта. Например, в серебряном кулонометре на катоде выделяется

металлическое серебро. Известны и другие типы кулонометров – газовые, титрационные и т. п. По массе выделившегося в кулонометре металла (или по объему выделившегося газа) рассчитывают количество электричества, прошедшего через кулонометр, а следовательно, и через основную ячейку, где шел электролиз анализируемого раствора.

Кулонометр является весьма точным измерительным прибором. Его роль особенно важна в тех случаях, когда сила тока в ходе электролиза меняется. Однако сегодня электрохимические кулонометры практически вытеснены электронными кулонометрами (интеграторами), сходными с квартирными электросчетчиками. Они позволяют точно измерять даже очень малые количества электричества.

Определив величину Q , можно рассчитать массу определяемого компонента прямо по уравнению Фарадея (формула 6.10). Но так поступают только в тех случаях, когда аналитик создал условия, обеспечивающие 100-процентный выход целевого продукта ($b = 1$). В тех же случаях, когда точная величина выхода по току неизвестна, результат анализа рассчитывают по методу добавок. В ходе анализа берут две одинаковых аликвоты исследуемого раствора, в каждой из которых содержится m граммов X . В одну из аликвот вводят известную добавку определяемого компонента (Δm граммов). Проводят электролиз обоих полученных растворов в совершенно одинаковых условиях и измеряют количества электричества, затраченные на электролиз (Q_1 и Q_2). Поскольку выход по току в обоих случаях одинаков, можно составить пропорцию:

$$\frac{m}{m + \Delta m} = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (6.15)$$

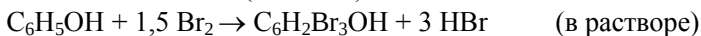
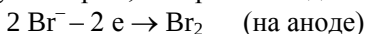
откуда легко рассчитать неизвестную величину m , а затем и процентное содержание определяемого компонента в исходной пробе.

Кулонометрическое титрование. В методе кулонометрического титрования электричество расходуется не на окисление или восстановление определяемого вещества, а на образование реагента, который в дальнейшем взаимодействует с определяемым веществом. Необходимо лишь точно установить момент окончания реакции между этим веществом и электрогенерированным титрантом. Несомненным достоинством такого способа приготовления титранта является отсутствие проблем с взятием навески, растворением, хране-

нием и стандартизацией раствора титранта и т. п. Конечно, в этом методе нет титрования в классическом смысле этого слова, нет постепенного прибавления раствора с точно известной концентрацией. Обычно в ячейку заранее помещают вспомогательное вещество, из которого в ходе электролиза будет образовываться реагент. Другие варианты – образование реагента из воды или из материала анода.

Электролиз ведут при постоянной силе тока. Задавая ту или иную силу тока, можно регулировать скорость генерации реагента. Современные приборы позволяют точно измерять очень малые токи, т. е. титрант можно генерировать очень медленно. Это дает возможность определять микрограммовые количества веществ. Таким образом, кулонометрическое титрование является не только очень точным, но и высокочувствительным методом. Нижняя граница определяемых содержаний – порядка 10^{-6} М.

Для кулонометрического титрования используют те же химические реакции, что и в обычном титриметрическом анализе (нейтрализация, комплексообразование, окисление-восстановление и др.), а также реакции с участием нетрадиционных реагентов, в частности летучих и неустойчивых во времени. Заметные количества реагента появятся в растворе только после завершения основной химической реакции, что и будет зафиксировано как конец титрования, например, с помощью редокс-индикатора. Примером может быть титрование фенолов электрогенерированным бромом. Фенолы (ароматические соединения, содержащие гидроксильную группу) количественно реагируют с бромом. Титровать фенолы бромом с помощью бюретки нельзя – раствор брома неустойчив, точную концентрацию его установить не удастся. Но можно поместить в электрохимическую ячейку аликвоту раствора, содержащего фенолы, избыток КВг и редокс-индикатор. На электроды подают необходимое напряжение. На аноде образуется бром, который немедленно реагирует с фенолами:



После завершения реакции появляющийся избыток брома меняет окраску редокс-индикатора. Чем больше содержание фенолов в исходной пробе, тем больше времени (при прочих постоянных условиях) займет электролиз.

Для расчета результатов кулонометрического титрования при неизвестной величине выхода по току можно применить метод добавок (формула 6.15). Если сила тока строго постоянна, рассчитать ре-

зультат анализа можно, сопоставляя отрезки времени, затраченного на электролиз раствора с добавкой определяемого компонента и на электролиз раствора без добавки. Реальная погрешность анализа зависит от способа, каким определяют момент окончания реакции.

Методики прямой кулонометрии и кулонометрического титрования сегодня применяют довольно широко. Прямую кулонометрию чаще используют в потенциостатическом варианте, а кулонометрическое титрование – в гальваностатическом, который проще по аппаратурному оформлению. Кулонометрический метод применяют как для точного определения основных компонентов (железо в железных рудах и т. п.), так и для определения микропримесей. Так, с помощью микрокулометров определяют следы хлорорганических соединений в нефтях, где общее содержание хлора находится на уровне 10^{-6} % и менее. Кулонометрия – способ аттестации стандартных образцов состава. Этим методом уточняют значения атомных масс элементов, определяют степень отклонения реального состава полупроводниковых материалов от стехиометрического, решают другие сложные научно-технические задачи.

В качестве заключения по разделу 6.1 необходимо отметить следующее. К началу XXI века электрохимические методы анализа сохранили важное место в арсенале аналитической химии. Они позволяют проводить элементный и вещественный анализ неорганических веществ, пригодны для внелабораторного применения. Разные методы дополняют друг друга, и для решения конкретной аналитической задачи выбирают наиболее подходящий метод. Учитывают, что:

- из всех электрохимических методов наибольшую простоту и экспрессность методики обеспечивает прямая потенциометрия. Она также дает лучшую возможность непрерывного контроля состава исследуемого раствора, в частности при изучении процессов загрязнения окружающей среды;
- наиболее селективны и чувствительны вольтамперометрические методы, особенно ИВА;
- наибольшую точность результатов анализа обеспечивает потенциостатическая кулонометрия, а также электрогравиметрия.

6.2. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализ

6.2.1. Классификация и основные принципы спектроскопических методов

Все спектроскопические методы основаны на взаимодействии атомов, молекул или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, с электромагнитным излучением. Это взаимодействие проявляется в поглощении или испускании фотонов (квантов). В зависимости от характера взаимодействия пробы с электромагнитным излучением выделяют две группы методов – *эмиссионные* и *абсорбционные*. В зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал, различают методы *атомной спектроскопии* и методы *молекулярной спектроскопии*.



Рис. 6.10. Классификация спектроскопических методов

В эмиссионных методах анализируемая проба в результате ее возбуждения излучает фотоны (кванты). Важнейшие эмиссионные методы – *атомно-эмиссионный спектральный анализ* (АЭС) и *люминесцентный анализ*.

В абсорбционных методах излучение постороннего источника пропускают через пробу, при этом часть квантов избирательно поглощается атомами или молекулами. Важнейшие методы этой группы – *атомно-абсорбционная спектрометрия* (ААС) и *молекулярно-абсорбционная спектроскопия растворов*. Последний метод обычно называют *спектрофотометрией* или *фотометрическим анализом*. Абсорбционные методы, как и эмиссионные, используют и для обнаружения, и для количественного определения веществ.

Кроме спектроскопических, известны и другие методы анализа, основанные на оптических явлениях. В частности, в *нефелометрии* ис-

пользуют эффект рассеяния света, в *рефрактометрии* – преломление светового потока; в *поляриметрии* – вращение плоскости поляризации. Эти оптические методы к числу спектроскопических не относят, поскольку они не связаны с поглощением или излучением квантов.

Области электромагнитного спектра, применяемые в химическом анализе. Электромагнитное излучение может проявляться в разных формах: видимый свет, ультрафиолетовое излучение, инфракрасное (тепловое) излучение, радиоволны, рентгеновские лучи, гамма-лучи. Имея двойственную природу – волновую и квантовую, электромагнитное излучение может быть охарактеризовано двумя разными способами. Волновыми характеристиками являются длина волны (λ), частота колебаний (ν) и волновое число ($\bar{\nu}$); квантовой – энергия кванта (E). Важнейшей характеристикой является длина волны. Ее измеряют в нанометрах, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$. Известное уравнение Планка показывает, что, чем меньше длина волны излучения, тем больше энергия (E) единичного кванта:

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}. \quad (6.16)$$

Здесь h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$); ν – частота; c – скорость света ($3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$).

Если все фотоны (кванты) данного излучения имеют одну и ту же энергию, излучение называют *монохроматическим*, если их энергии различны – *полихроматическим*. Монохроматический свет имеет определенную длину волны. Полихроматическое излучение характеризуется интервалом длин волн, в который входят все компоненты данного излучения. Более полная характеристика полихроматического излучения – *спектр*. Он показывает распределение интенсивности излучения по длинам волн (или по энергиям, или по частотам).

Характеристики разных областей электромагнитных излучений даны в табл. 6.1. Значения энергий приведены в округленном виде, в пересчете на 1 моль. Видно, что электромагнитное излучение охватывает очень широкий интервал длин волн, а следовательно, и энергий. Видимый свет соответствует лишь малой части этого интервала¹. В химическом анализе применяют не все виды излучений.

¹ В дальнейшем для краткости любое электромагнитное излучение, относящееся к оптическому диапазону, мы будем называть *светом*, хотя, строго говоря, этот термин следует относить лишь к видимой области спектра.

Широко используют «оптический диапазон», границы которого – от 200 нм до 40 000 нм. В этот диапазон входят три области:

- *ультрафиолетовая область* (УФ) – 200–400 нм. УФ-излучение с $\lambda < 200$ нм аналитики применяют очень редко. Соответствующие кванты сильно поглощаются молекулами, входящими в состав воздуха, оптические приборы пришлось бы вакуумировать;

- *видимая область* – 400–800 нм;

- *инфракрасная область* (ИК) – от 800 до 40 000 нм. Отметим, что в ИК-спектроскопии обычно пользуются не длинами волн, а волновыми числами ($\bar{\nu}$), выраженными в см^{-1} , $\bar{\nu} = \lambda^{-1}$.

Таблица 6.1

Некоторые виды электромагнитного излучения

Область спектра	Границы области	
	Длины волн (метры)	Энергия квантов (Дж/моль)
Гамма-излучение	$10^{-13} - 10^{-10}$	$10^{12} - 10^9$
Рентгеновское излучение	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^9 - 10^7$
УФ-излучение	$10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$	$10^7 - 3 \cdot 10^5$
Видимый свет	$4 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^5$
ИК-излучение	$8 \cdot 10^{-7} - 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^5 - 10^2$
Радиоволны	> 1	$< 0,1$

Внутри каждой области иногда выделяют еще более узкие участки, имеющие собственные названия. Так, в ИК-спектрах выделяют особую «область отпечатков пальцев». Название связано с высокой информативностью этой области для опознания индивидуальных органических веществ. В видимой области отдельные участки характеризуют цветом излучения.

В XX веке в анализе стали применять рентгеновские лучи и другие виды излучений, не входящие в оптический диапазон (см. раздел 6.4). Для соответствующих методов анализа нужны сложные и дорогие приборы, которые есть пока лишь в немногих лабораториях.

Спектры излучения и поглощения. Как правило, анализируемая проба излучает и поглощает полихроматический свет, включающий кванты разной энергии и разной длины волны. Однако для

аналитика предпочтительнее измерять испускание или поглощение света, в котором все кванты примерно одинаковы по энергии, соответствуют одной длине волны. Чтобы выделить ее из полихроматического излучения, нужно особое устройство – *монохроматор*. Он должен включать призму, дифракционную решетку или другие диспергирующие устройства¹. На рис. 6.11 показана схема спектрального прибора с призмennым монохроматором. Его действие основано на зависимости коэффициента преломления света от длины волны. Качество монохроматора характеризует линейная дисперсия D_l . Она показывает, на сколько миллиметров расходятся в наблюдаемом спектре световые лучи, длины волн которых различаются на 1 нм. Дисперсия призмennых монохроматоров зависит от длины волны, тогда как монохроматоры с дифракционными решетками имеют постоянную дисперсию.

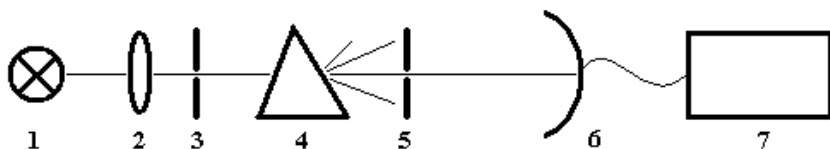


Рис. 6.11. Схема спектрометра с призмennым монохроматором:
 1 – источник света; 2 – фокусирующая оптика; 3 – входная щель;
 4 – призма; 5 – выходная щель; 6 – приемник (фотоэлемент);
 7 – регистрирующее устройство (микроамперметр и т. п.)

Спектральные приборы, снабженные монохроматорами, называют спектрометрами, спектрографами или стилоскопами, в зависимости от используемого в них приемника излучения, т. е. от того, какой способ регистрации спектра (фотоэлектрический, фотографический или визуальный) применяется в этих приборах. С помощью таких приборов можно зарегистрировать спектр излучения или спектр поглощения исследуемой пробы. В последнем случае схема оптического прибора должна дополнительно включать блок образца. Например, перед приемником света можно поместить кювету с исследуемым раствором (рис. 6.20).

¹ В конце XX века появились способы получения спектров, основанные на явлении интерференции. Обработка интерферограмм с помощью сложных математических алгоритмов (преобразования Фурье) дает более информативные спектры, чем применение обычных монохроматоров.

Спектр излучения пробы показывает, на каких длинах волн она преимущественно излучает свет при возбуждении (например, при сильном нагревании). Спектр излучения регистрируют в координатах: интенсивность (I) излучения – длина волны (λ). Величина I на данной длине волны может быть аналитическим сигналом. Она прямо пропорциональна числу квантов соответствующей энергии, которые испускает проба в единицу времени. В настоящее время интенсивность излучения измеряют фотоэлектрическим методом (фотоэлементы, фотоумножители, счетчики фотонов). Раньше широко применяли фотографическую регистрацию (спектрографы) и визуальную оценку интенсивности света (спектроскопы).

Спектр поглощения пробы показывает, на каких длинах волн она преимущественно поглощает излучение внешнего источника. Такие спектры обычно регистрируют в координатах $A - \lambda$, где A – количественная характеристика поглощения света на данной длине волны, называемая *оптической плотностью*. В абсорбционных методах она является аналитическим сигналом. Спектр поглощения можно записать и в других координатах, используя иные характеристики поглощения, либо заменяя длину волны волновым числом или частотой.

Спектры поглощения и излучения одного и того же вещества в некоторой области длин волн очень похожи. Чтобы понять, почему это так, надо вспомнить, что атом может находиться только в определенных состояниях, которым отвечают дискретные энергетические уровни. Переходя под воздействием внешнего излучения в более возбужденное состояние, атом должен приобрести дополнительную энергию ΔE за счет поглощения кванта. Поэтому в спектре поглощения пробы на длине волны λ , соответствующей ΔE , появится линия (пик). В атомах данного элемента возможны и иные энергетические переходы (с другими значениями ΔE). Все они реализуются одновременно, приводя к множеству линий в спектре поглощения данного элемента.

Теперь рассмотрим атомы, которые уже переведены в возбужденное состояние, например, под действием высокой температуры. Через короткое время (10^{-8} – 10^{-7} сек.) после возбуждения они самопроизвольно возвращаются в основное состояние, излучая кванты. Энергии этих квантов равны разностям энергий соответствующих состояний. Каждому переходу соответствует некоторая длина волны, некоторая линия в спектре испускания. Поскольку поглощение и ис-

пускание света определяются одними и теми же энергетическими переходами, только разного направления (рис. 6.12), в спектрах поглощения и излучения данного элемента наблюдаются одни и те же линии. Так, атомы натрия излучают при 589 нм, что приводит к желтому свечению пламени газовой горелки при попадании в него солей натрия. При пропускании через такое пламя света от внешнего источника наблюдается интенсивное поглощение света при 589 нм.

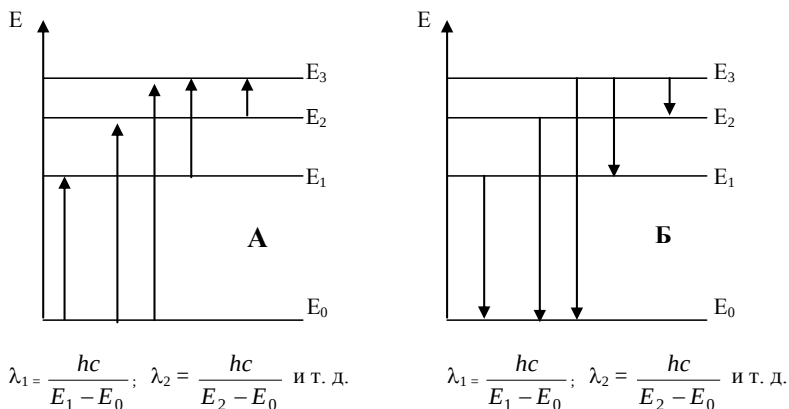


Рис. 6.12. Схема формирования атомных спектров поглощения (А) и испускания (Б)

Разные энергетические переходы имеют разную вероятность, которая определяет количество квантов с данной величиной ΔE , а значит, и интенсивность соответствующей спектральной линии. Более вероятные переходы приводят к более интенсивным спектральным линиям – как в спектрах поглощения, так и в спектрах испускания. Вот почему спектры поглощения и излучения одного и того же элемента совпадают не только по положению линий, но и по их относительной интенсивности. Наиболее вероятными, а следовательно, и наиболее интенсивными в спектрах обычно являются линии, соответствующие переходам из основного состояния на самый низкий энергетический уровень возбужденного состояния ($E_0 \rightarrow E_1$), а также обратным переходам ($E_1 \rightarrow E_0$). Такие линии называют *резонансными*. Их часто используют в качестве аналитических линий в количественном спектральном анализе.

На рис. 6.13 сопоставлены определенные участки спектров излучения и поглощения одного и того же элемента, зарегистрирован-

ные в одинаковых условиях. Они очень похожи, поскольку определяются однотипными энергетическими переходами в атомах данного элемента.

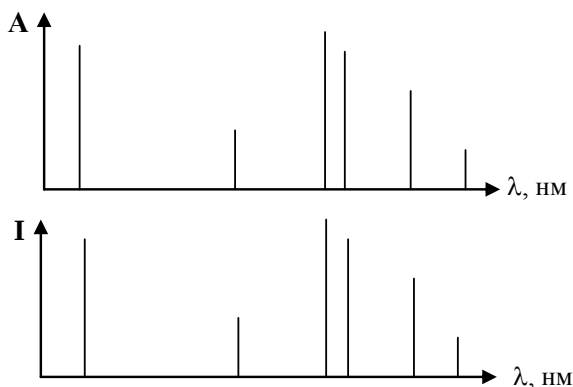


Рис. 6.13. Атомные спектры поглощения (вверху) и излучения (внизу)

Весьма похожи друг на друга и молекулярные спектры излучения и поглощения одного и того же вещества. Однако, в отличие от дискретных (линейчатых) атомных спектров, спектры излучения и поглощения молекул являются, как правило, диффузными (непрерывными). С точки зрения аналитической химии это различие имеет большое значение, оно ведет к разным возможностям соответствующих методов анализа.

Особенности спектров разного типа и их аналитическое применение. Атомные спектры поглощения и излучения, наблюдаемые в оптическом диапазоне, определяются переходами электронов, относящихся к наружным слоям («валентные электроны»). Таким образом, атомные спектры по своей природе являются *электронными*, а по внешнему виду — *линейчатыми*. Поскольку электронное строение каждого вида атомов (элемента) индивидуально, то характеристики излучаемых квантов (энергия, длина волны, частота) у разных элементов не совпадают. Не совпадают и их атомные спектры. Положение спектральных линий в шкале длин волн и их относительную интенсивность используют как идентификационные признаки в качественном элементном анализе. Следует обратить внимание, что характер движения валентных электронов меняется при переходе свободного атома в ион (например, $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$). Спектры ней-

тральных атомов и соответствующих им ионов не совпадают. Поэтому в спектральном анализе процессы ионизации могут быть источником погрешностей.

Внутриатомные переходы электронов внутренних слоев тоже приводят к линейчатым спектрам, но уже не в оптическом диапазоне, а в области рентгеновского излучения. Рентгеноспектральные методы используют для элементного анализа (как качественного, так и количественного), а также для установления структуры твердых веществ (раздел 6.4).

Молекулярные спектры излучения или поглощения обычно¹ не являются линейчатыми. Вид молекулярных спектров в разных диапазонах длин волн различен, поскольку различно происхождение соответствующих спектров. А именно, спектры поглощения или излучения молекул в УФ- и в видимой области по своей природе являются *электронно-колебательно-вращательными*, т. е. они возникают в основном за счет электронных переходов, но участие в формировании спектров принимают и другие процессы – колебательные и вращательные. Именно они приводят к «размыванию» электронных переходов и превращению соответствующих спектральных линий в широкие полосы. Если в молекулах вещества, поглощающего свет в УФ- или видимой области, возможен только один электронный переход, то спектр поглощения этого вещества имеет вид кривой Гаусса. Наличие нескольких переходов приводит к спектрам более сложной формы. Но в любом случае спектры поглощения молекул в видимой или УФ-области являются *широкополосными*. Они дают сравнительно мало информации для выяснения состава и структуры поглощающих молекул, что мешает проведению качественного анализа по спектрам поглощения растворов в УФ- или видимой области.

«Длинноволновые» кванты, относящиеся к ИК-области, имеют относительно небольшую энергию. Их поглощение может лишь усилить колебания атомов внутри молекулы, а также изменить вращение молекулы как единого целого. Но кванты инфракрасного излучения не способны возбудить электронную систему молекулы. Поэтому спектры поглощения индивидуальных химических соединений в ИК-области являются по своей природе *колебательно-вращательными*. Они состоят из отдельных нешироких полос, каждая из которых от-

¹ При очень низких температурах (ниже 20 К) молекулярные спектры поглощения могут иметь квазилинейчатый характер.

носится к определенному типу химических связей. Узкополосные ИК-спектры гораздо более информативны, чем широкополосные спектры в УФ- или видимой области, поэтому они применяются в качественном анализе, особенно в анализе органических веществ. Связь спектров поглощения молекул со структурой соответствующих молекул будет рассмотрена в разделе 6.3.

Изучение молекулярных спектров – это не только способ установления структуры. Для химика-аналитика – это важнейший способ количественного химического анализа. Заметим, что количественное определение какого-либо вещества по известной методике вовсе не требует регистрации полного спектра излучения (или поглощения) пробы. Достаточно было бы измерить аналитический сигнал на заранее выбранной длине волны. Спектры нужны для решения гораздо более сложных задач. А именно:

✓ По спектру индивидуального вещества выбирают ту длину волны, на которой в дальнейшем, в ходе количественного анализа, будут измерять аналитический сигнал этого вещества (I или A). Если для определения какого-либо элемента в атомно-эмиссионном спектральном анализе используют наиболее интенсивные линии эталонного спектра, то в молекулярно-абсорбционном (спектрофотометрическом) анализе аналитический сигнал обычно измеряют на длине волны, соответствующей максимуму на спектральной кривой.

✓ Сопоставляя спектры предполагаемых компонентов пробы, выясняют возможность определения одних веществ в присутствии других. Если спектры компонентов пробы накладываются друг на друга, результаты анализа смеси будут завышенными. Для снижения систематических погрешностей, связанных с наложением спектров, созданы особые приемы измерений и расчета результатов (см. раздел 6.3.3). Другие выходы из положения – маскирование или предварительное отделение мешающих компонентов.

6.2.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ

История и принцип метода. Еще в древности было замечено, что цвет пламени меняется при введении в него некоторых веществ. В XVIII веке этот эффект стали использовать в анализе; в частности, по окраске пламени различали соду (Na_2CO_3) и поташ (K_2CO_3). В XIX веке был установлен линейчатый характер спектров пламени. Спектры начали фотографировать, определять длины волн

отдельных линий. Некоторые исследователи указывали, что по наличию определенных спектральных линий можно судить о присутствии в пробе тех или иных элементов. Создателями спектрального анализа стали выдающиеся немецкие ученые – химик Р. Бунзен и физик Г. Кирхгоф. В 50–70-е гг. XIX века они вели совместные исследования, используя спектрометры собственной конструкции. В результате исследований Бунзена и Кирхгофа был установлен качественный (элементный) состав многих минералов и даже небесных тел; открыт ряд ранее не известных элементов (таллий, индий и др.); созданы первые, еще не очень точные способы количественного спектрального анализа.

На рубеже XIX и XX веков для получения спектров стали применять электрическую дугу и искру, это позволило определять и те элементы, которые не возбуждаются в пламени. Было доказано, что спектральный анализ применим для обнаружения и определения элементов, независимо от их степени окисления и от того, в составе каких химических соединений они находились в исходной пробе. В 20-х гг. XX века удалось значительно повысить точность количественного анализа. Начался массовый выпуск спектральной аппаратуры. Были созданы надежные методики атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС) для геологических и заводских лабораторий. В СССР метод АЭС стал основным способом аналитического контроля в черной и цветной металлургии, а также в геологии. Дальнейшее развитие метода связано с появлением новых источников возбуждения (особенно индукционно связанной плазмы) и новых способов регистрации спектров, а также с автоматизацией и компьютеризацией анализа.

Принцип метода довольно прост. Во всех его вариантах пробу вносят в источник возбуждения, где тем или иным способом создается высокая температура (тысячи градусов). Образуется плазма (совокупность возбужденных и невозбужденных атомов, ионов и электронов). В ней последовательно проходят следующие процессы:

- испарение пробы;
- атомизация первоначальных продуктов испарения;
- возбуждение образовавшихся атомов;
- испускание света возбужденными атомами.

Возникающее в ходе анализа полихроматическое излучение пробы фокусируют и направляют на входную щель спектрального прибора (рис. 6.11), где оно разлагается в спектр и регистрируется

соответствующим приемником (фотоэлемент, диодная линейка, фотопластинка и др.). Можно наблюдать спектр и визуально (именно так работали Бунзен и Кирхгоф), однако это небезопасно для глаз. Для качественного анализа полученный спектр сопоставляют с эталонными спектрами разных элементов. По одному спектру пробы можно быстро и надежно обнаружить многие, а иногда и все присутствующие в ней элементы. Для количественного анализа надо измерить интенсивность излучения пробы на некоторых заранее выбранных длинах волн. На практике измеряют не саму интенсивность излучения (число квантов, испускаемых пробой и регистрируемых приемником в единицу времени), а зависящие от нее другие величины – фототок, абсолютное или относительное почернение фотопластинки и др. По этим аналитическим сигналам и рассчитывают содержания разных элементов, пользуясь градуировочными графиками, заранее полученными с помощью подходящих эталонов.

Все приборы для спектрального анализа включают в себя три блока: блок возбуждения, диспергирующее устройство и блок регистрации излучения. Разные варианты АЭС различаются по способу возбуждения пробы и по способу регистрации спектра.

Источники возбуждения. В качестве источников возбуждения применяют пламя, электрическую дугу, искру, а также высокочастотную индуктивно-связанную плазму (ИСП, ICP). Три первых источника являются «классическими». Недавно созданный метод ICP только входит в практику работы аналитических лабораторий, но именно он обеспечивает наилучшие результаты. В научных исследованиях используют также импульсный разряд, микроволновой разряд, лазерное излучение и некоторые другие источники плазмы.

Разные способы возбуждения различаются прежде всего по температуре плазмы. Правильный выбор температуры очень важен. При слишком низких температурах проба не полностью испаряется, а искомый элемент не полностью атомизируется. Кроме того, доля возбужденных атомов окажется очень небольшой, что приводит к снижению чувствительности, а иногда и к систематическим погрешностям анализа. Вместе с тем при слишком высокой температуре усиливается побочный процесс ионизации атомов. Это также неблагоприятно – из-за снижения чувствительности и искривления градуировочных графиков.

Не менее важно обеспечить стабильность плазмы. Даже небольшие колебания ее температуры приведут к очень сильным коле-

баниям аналитического сигнала, а значит, к большим случайным погрешностям количественного анализа.

Пламя. В этом варианте АЭС пробу переводят в раствор, а затем подают в пламя горелки с помощью распылителя, в виде аэрозоля. В зависимости от состава горючей смеси температура пламени составляет от 900 до 3000 градусов. Чаще всего применяют газовые смеси метан-воздух или пропан-бутан-воздух. В таком пламени атомизируются и возбуждаются только щелочные и щелочноземельные элементы. Более высокие температуры обеспечивает замена обычного воздуха чистым кислородом, а метана – ацетиленом. Тогда удастся дополнительно определять марганец, таллий, хром, свинец и др., всего порядка 40 элементов.

Пламя – очень стабильный вид плазмы. Другим его преимуществом является относительно небольшое количество линий в получаемом в ходе анализа спектре пробы. Дело в том, что многие элементы в пламени вовсе не возбуждаются, а остальные дают относительно мало линий. Это облегчает расшифровку получаемых спектров и позволяет применять сравнительно несложную и дешевую аппаратуру (рис. 6.14). Выделить излучение с нужной длиной волны удастся даже без монохроматора, используя светофильтры (см. раздел 6.3.2). Это излучение направляют на фотоэлемент. Аналитический сигнал (силу фототока) измеряют с помощью микроамперметра.

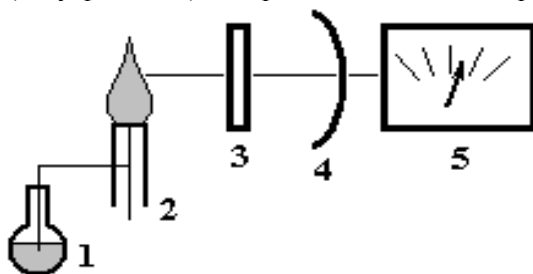


Рис. 6.14. Принципиальная схема пламенного фотометра – упрощенного прибора для анализа растворов методом эмиссионной фотометрии пламени: 1 – проба; 2 – горелка; 3 – светофильтр; 4 – фотоэлемент; 5 – микроамперметр

Описанный вариант АЭС называют методом эмиссионной фотометрии пламени (или, чаще, *пламенной фотометрией*). Метод широко используют в анализе природных вод, почв, пищевых продуктов, лекарственных препаратов. Это быстрый, точный (погрешности

не превышают 5 % отн.) и довольно чувствительный аналитический метод. Величина $C_{\min}$ равна 10^{-8} – 10^{-5} М, смотря по тому, какой элемент и на какой аппаратуре определяют. Недостатком метода является необходимость переводить твердые пробы в раствор, что удлиняет анализ и снижает его точность. К сожалению, не удастся определять трудно возбуждаемые элементы.

Дуга. Электрическая дуга возникает между двумя электродами при сравнительно большой силе постоянного или переменного тока (порядка 5 А) и относительно невысоком напряжении (порядка 100 В). Для возникновения дуги и ее последующего горения необходимы мощные электротехнические устройства – дуговые генераторы. Обычно в лабораториях спектрального анализа используют графитовые электроды. Пробу в виде порошка помещают в небольшое углубление нижнего электрода. Иногда (в анализе металлов) электродом является сам исследуемый материал. Промежуток между электродами, в котором горит дуга – порядка 1 см. После начала горения электроды раскаляются докрасна, проба испаряется и поступает в плазму дуги, где атомизируется и возбуждается. Температура плазмы в дуге обычно составляет 5–8 тысяч градусов. В результате в спектре появляются линии практически всех элементов пробы. К сожалению, из-за свечения электродов в дуговом спектре присутствует и сплошной фон.

Из-за непрерывного перемещения дуги в межэлектродном пространстве, сильных колебаний ее температуры и различной скорости испарения разных компонентов пробы дуговой разряд, в отличие от пламени, дает нестабильные во времени значения аналитического сигнала. Для улучшения дугового возбуждения и стабилизации аналитического сигнала спектроскописты разработали различные приемы (повышение напряжения, обдув дуги инертным газом, стабилизация дуги магнитным полем, введение в пробу специальных солевых добавок и т. п.). Но мгновенная интенсивность излучения стабилизированной дуги на некоторой длине волны все равно меняется во времени (иногда в несколько раз). Гораздо меньше меняется суммарное количество света, который излучает дуга за некоторое фиксированное время. Поэтому основным способом регистрации дуговых спектров в течение долгого времени был фотографический, в котором регистрируется именно суммарное количество света. За время экспозиции фотопластинки (до минуты) влияние кратковременных колебаний интенсивности излучения сглаживается. Суммарное почерне-

ние фотопластинки оказывается значительно более воспроизводимой величиной, чем мгновенная интенсивность излучения и соответствующий ей фототок. Отметим, что накопление и усреднение сигнала во времени возможно и при фотоэлектрической регистрации спектра, особенно в компьютеризированных вариантах АЭС.

Итак, дуговое возбуждение позволяет обнаружить и количественно определять почти все элементы пробы и не требует перевода пробы в раствор. Для большинства элементов пределы обнаружения – порядка 10^{-4} %. Но анализ с дуговым возбуждением – не очень точный метод. Погрешность определения элемента нередко достигает 10 % отн., а при определении микропримесей может достигать до 30 %. Основным способом повышения точности спектрального анализа с дуговым возбуждением стала замена абсолютных значений аналитического сигнала относительными (так называемый метод гомологических пар).

Искра. Для этого варианта АЭС необходимы высоковольтные искровые генераторы и металлические электроды. Одним из электродов, как правило, является анализируемый металл. Искровые разряды очень кратковременны и разделены относительно длительными промежутками. Поэтому за время анализа успевает испариться ничтожно малое количество вещества. Это сильно снижает чувствительность метода по сравнению с дуговым возбуждением, но отсутствие фона обеспечивает большую точность результатов. Искровое возбуждение почти не разрушает исследуемый образец, что важно в криминалистической или искусствоведческой экспертизе. Температура в зоне искры составляет 7–12 тысяч градусов. В этих условиях возбуждаются все элементы, в том числе неметаллы. Многие элементы в такой плазме полностью переходят в ионную форму, т. е. аналитический сигнал элемента создается не атомами, а ионами. Соответственно, спектры одного и того же элемента при дуговом и искровом возбуждении различны! Искровой разряд получил широкое распространение в локальном (микроспектральном) анализе. Перемещая разряд по поверхности исследуемого образца, удается выявить локальное распределение элементов (основных компонентов пробы) с шагом в доли миллиметра.

Индуктивно связанная плазма. Этот метод применяют для анализа жидких проб, в частности, водных растворов. В некоторых отношениях он похож на эмиссионную фотометрию пламени. Однако температура плазмы здесь гораздо выше – 5–10 тысяч градусов,

следовательно, с помощью ИСП можно определять любые элементы. Метод обеспечивает высокую воспроизводимость аналитического сигнала. Отсутствует эффект самопоглощения и почти отсутствует фон. Градуировочные графики практически линейны и позволяют определять очень низкие содержания элементов. Недостатками метода ИСП являются: необходимость перевода твердых проб в раствор, и, что еще более важно, сложность и высокая стоимость аппаратуры.

Атомизатор ИСП представляет собой кварцевую горелку, в которую под большим давлением по трем концентрическим трубкам подается инертный газ (обычно аргон). С внутренним потоком подается проба (в виде аэрозоля), средний поток нужен для создания высокочастотной плазмы, а внешний газовый поток охлаждает и стабилизирует ее. Аргоновая плазма возникает не за счет горения какого-либо горючего вещества, а за счет высокочастотного разряда (аналогично дуге переменного тока). Высокочастотный плазмотрон с индукционной катушкой, питаемой мощным генератором, дополнительно стабилизирует разряд. Более детально о методе ИСП можно узнать в дополнительной литературе.

Способы регистрации спектров. Как уже указывалось, существует три способа – визуальный, фотографический и фотоэлектрический.

Визуальный способ. Для визуальной оценки интенсивностей спектральных линий определяемого компонента применяют стилоскопы, главным образом для качественного и полуколичественного анализа сплавов. Поворачивая призму, можно выводить в выходную щель этого спектрального прибора ту или иную линию спектра исследуемой пробы и сравнивать (на глаз) их интенсивность. В частности, сопоставляют аналитические линии определяемого элемента X с разными линиями элемента-стандарта Y (при анализе сталей таким стандартом служит железо). Отыскав совпадающие по интенсивности линии X и Y, можно по заранее составленным таблицам оценить содержание X. Такой метод широко применяется для полуколичественного экспресс-анализа сталей.

Фотографическая регистрация достаточно проста по технике, доступна. Этот «классический» способ позволяет получать и измерять даже очень слабые сигналы микропримесей. Одновременно регистрируются линии всех компонентов пробы. На одну и ту же фотопластинку можно последовательно сфотографировать спектры множества проб, размещая их друг под другом. Сфотографированные

спектры можно долго хранить и в любое время провести повторные измерения.

Схема спектрографа похожа на схему спектрометра, показанную на рис. 6.11, но выходная щель и измерительное устройство в данном случае не нужны. После разложения излучения пробы по длинам волн оно направляется на фотопластинку, содержащую в своем поверхностном слое кристаллы бромида серебра. В местах, куда попадет излучение, образуется металлическое серебро и фотопластинка чернеет. В результате проявления и закрепления локальные почернения во много раз усиливаются. На пластинке остается спектр пробы в виде ряда черных линий одинаковой высоты и ширины, но с разной степенью почернения (рис. 6.15, вверху). Все эти линии являются фотографиями входной щели, сделанными на разных длинах волн, соответственно спектральному составу излучения пробы. Для точного установления численного значения той или иной длины волны при фотографической регистрации пользуются спектром *репера* – элемента, чей спектр хорошо изучен, а длины волн всех линий в нем известны. Часто в этом качестве применяют спектр чистого железа. Его снимают на ту же пластинку, что и спектр пробы, прямо под ним. Затем измеряют расстояния от линии в спектре пробы (с длиной волны λ_X) до двух ближайших линий в спектре железа – расстояние a_1 до линии λ_1 и расстояние a_2 до линии λ_2 . (рис. 6.15, внизу). Дисперсию прибора в узком интервале длин волн можно считать постоянной, поэтому составляют простую пропорцию и вычисляют интересующую длину волны по формуле:

$$\lambda_X = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{a_1}{a_1 + a_2}. \quad (6.17)$$

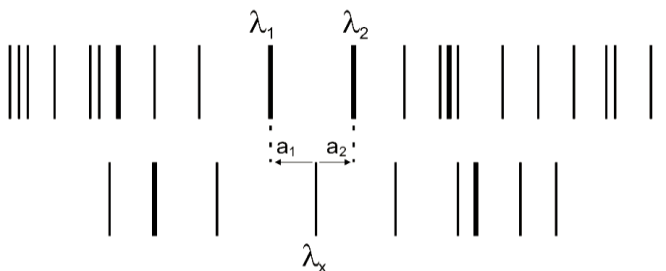


Рис. 6.15. Измерение длины волны аналитической линии (внизу) с применением спектра железа (вверху)

Почернение аналитических линий на проявленной фотопластинке измеряют с помощью вспомогательного прибора – микрофотометра. В ходе измерений сквозь небольшой участок фотопластинки пропускают свет лампы и затем измеряют фототок.

Пусть I_X – интенсивность света, прошедшего через зону спектральной линии элемента X; I_Y – интенсивность света, прошедшего через зону спектральной линии элемента Y (линии сравнения); I_0 – интенсивность света, прошедшего через незасвеченную зону пластинки. По этим величинам можно рассчитать абсолютное почернение фотопластинки (S), создаваемое элементом X, а также более воспроизводимую характеристику – относительное почернение (ΔS). Расчетные формулы:

$$S = \lg \frac{I_0}{I_X}, \quad (6.18)$$

$$\Delta S = S_X - S_Y = \lg \frac{I_Y}{I_X}. \quad (6.19)$$

Линию сравнения выбирают в спектре такого элемента, содержание которого в исследуемых пробах будет практически одинаково, обычно основного компонента данных проб (например, при анализе сталей Y – железо). Значения ΔS заранее получают для ряда эталонов с известным содержанием X. Градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg C$ прямолинеен.

В количественном спектральном анализе с дуговым возбуждением заранее выбирают такие спектральные линии элементов X и Y, которые в одинаковой степени чувствительны к изменениям температуры. Кроме того, эти линии (так называемые *линии гомологической пары*) должны быть близки по длине волны и по абсолютному почернению. При правильном выборе линий X и Y величина ΔS не зависит от колебаний температуры. Предложенный еще в 20-х гг. XX века метод гомологических пар можно использовать и при фотоэлектрической регистрации спектра.

Фотоэлектрическая регистрация основана на применении фотоэффекта. Как было установлено на рубеже XIX и XX веков, фототок приблизительно пропорционален интенсивности излучения, вызывающего фотоэффект. Фотоэлектрическая регистрация спектров более экспрессна, чем фотографическая. Исключается трудоемкая обработка фотопластинок и последующие измерения почерне-

ний, соответственно устраняются погрешности, возникающие на этих стадиях анализа. Приборы для фотоэлектрической регистрации спектров весьма разнообразны. *Одноканальный спектрометр* (рис. 6.11) имеет одну выходную щель и один приемник излучения (фотоэлемент или, чаще, фотоумножитель). Электрический сигнал усиливается и поступает на самописец. На таком приборе в любой момент времени измеряется интенсивность излучения на единственной длине волны. Чтобы зарегистрировать весь спектр пробы, надо чтобы в выходную щель последовательно попадал свет с разными длинами волн (развертка спектра). Для этого можно передвигать (с постоянной скоростью) выходную щель относительно неподвижного спектра или, наоборот, постепенно поворачивать призму монохроматора относительно неподвижной щели. Более совершенны *многоканальные спектрометры* (квантометры). Здесь есть несколько (12, 24 и т. д.) выходных щелей и столько же отдельных приемников излучения. Прибор настраивают так, чтобы в разные щели проходило излучение разных элементов пробы на соответствующих аналитических длинах волн. Так, на 12-канальном приборе можно одновременно определять 12 элементов. Однако полный спектр излучения пробы с помощью такого прибора получить нельзя.

Самые современные многоканальные спектрометры вовсе не имеют выходных щелей и движущихся деталей. Излучение пробы после его разложения в спектр попадает на так называемую *диодную линейку*, содержащую тысячи последовательно расположенных микроскопических приемников. Излучения, регистрируемые соседними приемниками, различаются по длине волны лишь на сотые доли нанометра. Зато линейка в целом охватывает участок спектра шириной в десятки, а то и в сотни нанометров. После усиления сигнал каждого приемника поступает в компьютер и дает одну из точек в регистрируемом спектре. Спектр в целом можно увидеть на экране или распечатать. Этот способ регистрации похож на фотографический – регистрируется не сигнал одного или нескольких элементов, а спектр в целом, все его линии регистрируются одновременно. Так как в память компьютера можно заложить необходимые градуировочные функции, то кроме записи спектра на экране будет виден и готовый результат анализа – рассчитанные компьютером содержания всех искоемых элементов. Можно будет рассчитать содержание каждого элемента по нескольким разным линиям, а затем усреднить полученные данные. Облегчается и проведение качественного анализа.

Качественный анализ. Существуют обширные спектральные атласы, где приведены эталонные спектры испускания большого числа элементов с указанием длин волн и относительных интенсивностей линий. Однако не все линии эталонного спектра можно найти в спектре пробы, содержащей данный элемент. По мере уменьшения концентрации компонента в пробе интенсивность излучения уменьшается настолько, что часть линий (наименее интенсивные) уже не регистрируется данным прибором. Последними при разбавлении пробы исчезают так называемые *последние линии* (как правило, наиболее интенсивные). Для каждого элемента эти линии хорошо известны. Чтобы проверить наличие некоторого элемента в пробе, проверяют наличие в спектре пробы нескольких последних линий этого элемента. Но если в спектре обнаружена линия, длина волны которой численно совпадает с длиной волны последней линии искомого элемента, то это вовсе не означает, что она действительно принадлежит данному элементу. Дело в том, что в спектрах многих элементов насчитывается очень большое число линий (у калия – несколько десятков, у железа – несколько сотен, у урана – несколько тысяч). Нередко линии разных элементов случайно совпадают по длине волны («межэталонные наложения»). Могут совпадать и последние линии. Поэтому окончательный вывод о присутствии в пробе интересующего элемента следует делать, если в спектре пробы установлено наличие нескольких линий, совпадающих по длине волны с линиями эталонного спектра данного элемента и заведомо свободных от межэталонных наложений. Полезно также проверить наличие характерных комбинаций линий (дублетов, триплетов). Спектры пробы и эталона должны совпадать и по относительной интенсивности разных линий.

Количественный анализ. Интенсивность излучения в АЭС определяется концентрацией возбужденных атомов в плазме, которая сильно зависит от температуры в зоне возбуждения. Возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, которое описывает закон распределения Больцмана:

$$N^* = N \cdot \frac{g^*}{g} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (6.20)$$

где N , N^* – соответственно, общее число атомов в плазме и число возбужденных атомов; g , g^* – статистические веса невозбужденного и возбужденного состояния; E – энергия возбуждения; k – постоянная

Больцмана; T – температура. При постоянной температуре и неизменности прочих условий возбуждения интенсивность спектральной линии (I) будет прямо пропорциональна N , а следовательно, и концентрации элемента в пробе. Объединив все постоянные множители, получим прямо пропорциональную зависимость интенсивности излучения на данной длине волны от концентрации элемента в пробе:

$$I = aC. \quad (6.21)$$

«Теоретическая» зависимость (6.21) приблизительно выполняется в методе эмиссионной фотометрии пламени и при использовании индуктивно связанной плазмы. Небольшой фон в этих случаях заранее исключают, настраивая измерительный прибор на 0 по раствору, не содержащему определяемый элемент. Реальная зависимость интенсивности излучения от концентрации может быть и нелинейной, особенно при дуговом и искровом возбуждении пробы. Эта зависимость описывается эмпирическим уравнением *Ломакина–Шейбе*:

$$I = aC^b, \quad (6.22)$$

где a и b – коэффициенты, характеризующие данный источник возбуждения и определяемый элемент. В некотором интервале содержания определяемого элемента коэффициент b является постоянной величиной. Обычно значение b достоверно отличается от единицы, т. е. наблюдается искривление градуировок. Это объясняется побочными процессами, протекающими в ходе анализа. Так, при высоком содержании элемента в пробе часть испускаемого им излучения вновь поглощается атомами того же элемента, находящимися в невозбужденном состоянии. Происходит *самопоглощение*, которое не только снижает регистрируемую интенсивность излучения, но и нарушает линейную зависимость сигнала от концентрации ($b < 1$). Нелинейность градуировок может также объясняться ионизацией атомов или образованием в плазме новых молекул (например, оксидов или нитридов). Первый из этих процессов усиливается при снижении, а второй – при повышении концентрации определяемого элемента.

После логарифмирования уравнения Ломакина–Шейбе получаем зависимость, удобную для построения прямолинейного градуировочного графика:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (6.23)$$

Поскольку значения I сильно зависят от колебаний температуры, в качестве аналитического сигнала лучше использовать логарифм отношения интенсивностей аналитической линии и линии сравнения, образующих гомологическую пару (рис. 6.16). Как и в случае фотографической регистрации спектров, этот прием обеспечивает большую точность результатов анализа. Но, как видно из рис. 6.16, даже при использовании относительных величин градуировочные графики линейны лишь в узком концентрационном диапазоне.

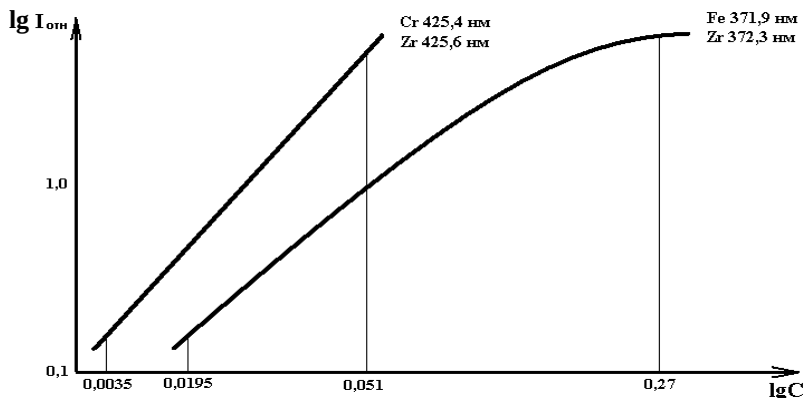


Рис. 6.16. Градуировочные графики для спектрального определения примесей в металлическом цирконии при фотоэлектрической регистрации спектров

Количественное определение элементов в АЭС ведут теми же методами, что и в других инструментальных методах, т. е. используют градуировочные графики, метод добавок и метод сравнения со стандартом. Особым вариантом метода градуировочного графика является широко распространенный в практике АЭС *метод трех эталонов*. В этом случае график строят в логарифмических координатах, используя только три стандартных образца. При этом содержания определяемого элемента во всех образцах должны находиться в одном концентрационном диапазоне, обеспечивая выполнение уравнения Ломакина–Шейбе. Точка, характеризующая содержание элемента в пробе, должна лежать между точками стандартных образцов.

6.2.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Принцип метода. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС) был предложен в 1955 г. А. Уолшем (Австралия). В этом методе для получения аналитического сигнала пробу испаряют, атомизируют, пропускают через атомный пар (т. е. через плазму) свет от внешнего источника и регистрируют снижение интенсивности этого излучения. В качестве источника света используют специальные лампы, излучающие на длинах волн, характерных именно для определяемого элемента (X). В таком случае поглощение света на аналитической длине волны будет прямо пропорционально концентрации невозбужденных атомов X в плазме, а следовательно, и общему содержанию данного элемента в анализируемой пробе.

Как и атомно-эмиссионный спектральный анализ, метод ААС является универсальным методом элементного анализа. Но, в отличие от АЭС, здесь измеряют аналитический сигнал только на одной длине волны, определяют лишь один элемент. Чтобы перейти к определению следующего, надо сменить источник излучения, выставить подходящую длину волны и заново провести градуировку прибора. «Одноэлементность» метода ААС можно считать его основным недостатком, но он компенсируется более высокой точностью результатов и, как правило, большей чувствительностью.

Приборы для ААС (рис. 6.17) включают следующие блоки: 1 – источник излучения; 2 – пламя; 3 – монохроматор; 4 – приемник света; 5 – анализируемый раствор.

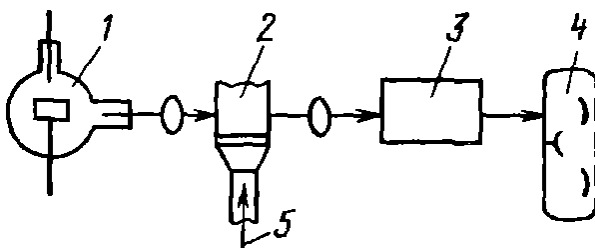


Рис. 6.17. Схема ААС-спектрометра с пламенным атолизатором

Источники света. Источники света в ААС принципиально другие, чем в АЭС. Чаще всего используют лампы с полым катодом. Каждая лампа предназначена для определения только одного элемен-

та. Она представляет собой стеклянный или кварцевый сосуд, наполненный инертным газом, внутри лампы помещаются электроды. При подаче напряжения атомы металла, из которого состоит катод, переходят в газовую фазу, возбуждаются, а затем испускают кванты света. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом – это линейчатый спектр испускания того металла, который собираются определять. Спектрометр оснащают набором ламп, можно легко и быстро заменять одну лампу на другую.

Атомизаторы. Используют два основных способа атомизации: либо раствор пробы подают в пламя горелки, либо небольшую навеску твердой или жидкой пробы испаряют мощным импульсным электрическим разрядом внутри некоторой трубки (кюветы). В первом варианте метода раствор пробы по капилляру подается в пламя, где он испаряется, а соединения определяемого элемента разрушаются (атомизируются). В отличие от АЭС, в ААС не нужно (и даже вредно) переводить атомы в возбужденное состояние, следовательно, атомизатор должен создавать не слишком высокую температуру (1000–3000 градусов). Поэтому в методе ААС, как и в эмиссионной фотометрии пламени, обычно используют пропан-бутановое пламя. Достоинства этого атомизатора – простота, надежность, высокая воспроизводимость результатов. Пламенные атомизаторы широко используют в анализе жидкостей, особенно в гидрохимическом анализе.

Электротермические атомизаторы были разработаны несколько позднее (Б.В. Львов, 60-е гг. XX века). Кювета такого атомизатора обычно представляет собой небольшую графитовую трубку, куда заранее вводят каплю исследуемого раствора либо навеску пробы. Затем через кювету в течение доли секунды пропускают мощный электрический ток. Проба мгновенно испаряется, атомный пар заполняет внутреннюю полость. Именно в это время сквозь кювету пропускают свет от внешнего источника и измеряют аналитический сигнал.

Преимущества электротермического атомизатора перед пламенным:

- возможность непосредственного анализа твердых проб (например, горных пород);
- уменьшение объема пробы, необходимой на единичный анализ;
- возможность задать желаемую температуру атомизатора, что повышает селективность;
- более высокая чувствительность анализа.

Современные ААС-спектрометры нередко включают два сменных атомизатора, дополняющих друг друга по своим возможностям. Но в некоторых случаях атомизатор вообще не требуется. Так, при определении содержания паров ртути в атмосферном воздухе излучение ртутной лампы просто пропускают через слой воздуха и оценивают степень поглощения света на аналитической длине волны.

Монохроматор позволяет выделить из спектра лампы аналитическую длину волны. В качестве монохроматора используют призмы или дифракционные решетки. Аналитические линии выбирают в видимой или УФ-области спектра. Это, как правило, наиболее интенсивная линия определяемого элемента, не проявляющаяся в спектрах других элементов пробы.

Приемник света – фотоэлемент либо фотоумножитель. Фотоэлектрическая регистрация сигнала характерна для всех вариантов ААС, независимо от способа атомизации.

Аналитический сигнал. В атомно-абсорбционном анализе сигналом должна быть некоторая характеристика поглощения света на аналитической длине волны. Пусть в отсутствие определяемого компонента X интенсивность света, регистрируемого фотоэлементом на аналитической длине волны, равна I_0 . При наличии X в пробе интенсивность света на той же длине волны окажется меньше, обозначим ее символом I . Чем больше C – содержание X в пробе, – тем I будет меньше. Связь между I , I_0 и C описывается уравнением:

$$I = I_0^{-k l c}, \quad (6.24)$$

где k – коэффициент, зависящий от природы поглощающих частиц и длины волны, а также от устройства данного прибора, а l – длина оптического пути (например, толщина слоя пламени или длина графитовой кюветы). Упростим экспоненциальную зависимость (6.24), введя новую характеристику A . Ее называют *поглощением* или *оптической плотностью атомного пара*.

$$A = \lg(I_0 / I) = k l c. \quad (6.25)$$

Аналогичную характеристику используют и в спектрофотометрическом анализе (см. раздел 6.3). Зависимость A от C прямолинейна в широком интервале концентраций X , она служит градуировочным графиком. При правильном выборе аналитической длины волны значения A почти не зависят от содержания посторонних элементов.

Расчет концентраций в ААС проводят известными способами – по градуировочному графику в координатах $A - C$ или по методу до-

бавок. Как и в других физических методах, для ААС нужны наборы эталонов с известным содержанием определяемого элемента.

Метрологические характеристики. Как правило, при определении одного и того же элемента абсорбционный вариант спектрального анализа чувствительнее, чем эмиссионный. Дело в том, что аналитический сигнал в ААС формируют невозбужденные атомы элемента X , а в АЭС – возбужденные. При тех температурах, которые используются в анализе, доля невозбужденных атомов X (α_0) во много раз больше, чем возбужденных (α^*). Следовательно, при одной и той же общей концентрации X сигнал, создаваемый невозбужденными атомами, окажется более интенсивным. Минимально определяемые содержания X в методе ААС с пламенной атомизацией составляют 10^{-6} – 10^{-5} %, а при электротермической атомизации 10^{-9} – 10^{-8} % масс.

Метод ААС – более точный метод, чем атомно-эмиссионный спектральный анализ. Дело в том, что при температурах, реально используемых в этих методах для атомизации пробы, небольшие изменения температуры сильно влияют лишь на α^* , но не на α_0 . Например, при температуре T_1 $\alpha_0 = 99$ % и $\alpha^* = 1$ %, а при более высокой температуре T_2 $\alpha_0 = 98$ % и $\alpha^* = 2$ %. Следовательно, такое изменение температуры вдвое увеличит аналитический сигнал в эмиссионном варианте анализа, но почти не уменьшит сигнал, измеряемый в абсорбционном варианте. Именно слабое влияние колебаний температуры обеспечивает высокую точность результатов ААС. Воспроизводимость этого метода характеризуется величиной s_r на уровне 0,005–0,05 при пламенной и 0,02–0,1 при электротермической атомизации. Селективность метода ААС также выше, чем в АЭС, так как в спектре пробы сравнительно немного линий, возможность наложения линий разных элементов очень мала. Общая погрешность результата анализа в методе ААС с пламенной атомизацией обычно не превышает 3 % (отн.).

Применение. Атомную абсорбцию используют в количественном анализе многих объектов, особенно в тех случаях, когда надо установить точное содержание 1–2 микропримесей, а полный состав пробы определять не надо. Например, так определяют токсичные элементы в объектах окружающей среды (природные и сточные воды, почвы, атмосферный воздух, растения и т. п.). Широко применяют ААС в анализе минералов, нефтепродуктов, продуктов питания, лекарственных препаратов, парфюмерной продукции. Методом ААС определяют содержание микроэлементов в крови, сыворотке и других биологических объектах.

6.3. Методы молекулярной спектроскопии. Фотометрический и люминесцентный анализ

6.3.1. Теоретические основы молекулярно-абсорбционной спектроскопии

Еще в начале XIX века концентрацию окрашенных растворов научились оценивать, сравнивая на глаз интенсивность их окраски с заранее приготовленной шкалой эталонных растворов (*колориметрия*). Затем были изобретены приборы для количественного измерения поглощения света растворами; установлены закономерности, связывающие характеристики светопоглощения с концентрацией окрашенных веществ. В XX веке подобным образом стали определять и концентрацию бесцветных растворов, их поглощение измеряли в УФ- или в ИК-области. В развитие молекулярно-абсорбционной спектроскопии большой вклад внесли физики П. Бугер (Франция), К. Фирордт (Германия), У. Кобленц (США). В зависимости от того, в какой области спектра измеряют аналитический сигнал, методы молекулярно-абсорбционной спектроскопии разделяют на две группы: 1) фотометрический анализ в УФ- и видимой области (*спектрофотометрия*); 2) *ИК-спектроскопия*. Соответствующие методы сильно различаются по своим возможностям, но основаны они на одних и тех же теоретических закономерностях.

Общие закономерности поглощения света. При пропускании монохроматического светового потока через кювету с раствором, содержащим молекулы или ионы X, интенсивность светового потока уменьшается. Часть света поглощается молекулами или ионами X, другая часть – растворителем и примесями, третья – рассеивается и отражается стенками кюветы.

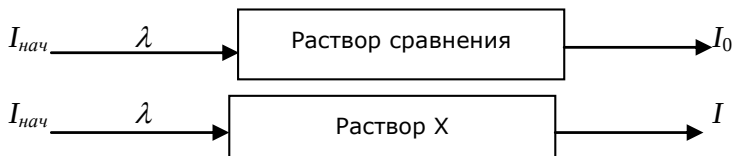


Рис. 6.18. Схема абсорбционно-фотометрических измерений

Чтобы учесть потери света, связанные с растворителем и кюветой, измерения проводят относительно раствора сравнения, не содержащего X (рис. 6.18). Обычно в качестве раствора сравнения ис-

пользуют чистый растворитель. Если поместить и фотометрируемый раствор, и раствор сравнения в одинаковые кюветы, а затем через эти кюветы пропускать свет с одной и той же длиной волны λ и одинаковой начальной интенсивностью $I_{нач}$, то потери света на отражение и рассеяние для обеих кювет окажутся одинаковы. Тогда различие в интенсивности получаемых световых потоков (I и I_0) будет определяться лишь природой и концентрацией X .

В качестве аналитического сигнала в молекулярно-абсорбционной спектроскопии используют *оптическую плотность* (A).

$$A = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (6.26)$$

Оптическая плотность – десятичный логарифм отношения интенсивности монохроматического света, прошедшего через раствор сравнения, к интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор.

Нередко оптическую плотность определяют иначе – как логарифм отношения интенсивности света, падающего на кювету с исследуемым раствором, к интенсивности света, прошедшего через кювету. Однако определенная таким способом (без учета раствора сравнения) «абсолютная» оптическая плотность при $C = 0$ будет отличаться от нуля. Наличие фонового поглощения затруднит проведение анализа. Вот почему в практике фотометрического анализа используют «относительную» оптическую плотность, измеренную против раствора сравнения.

Оптическая плотность – безразмерная величина. Она не зависит от $I_{нач}$, а определяется природой и концентрацией частиц, поглощающих свет на данной длине волны, а также толщиной поглощающего слоя в кювете. Связь этих величин описывает основной закон светопоглощения, который принято называть *законом Бугера–Ламберта–Бера*.

В соответствии с этим законом, оптическая плотность раствора, измеренная на некоторой длине волны, прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества, поглощающего свет на этой длине волны, и толщине слоя раствора:

$$A = \varepsilon l C. \quad (6.27)$$

Основной закон светопоглощения можно записать и в экспоненциальной форме:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}. \quad (6.28)$$

Концентрацию поглощающих частиц (C) выражают в моль/л, толщину слоя (l) – в сантиметрах. В таком случае коэффициент пропорциональности ε называют *молярным коэффициентом поглощения*. Его величина зависит от природы X и длины волны, на которой измеряют оптическую плотность, и может достигать до $n \cdot 10^5$. Размерность ε – л · моль⁻¹ · см⁻¹. Молярный коэффициент поглощения – это оптическая плотность раствора с концентрацией 1 моль/л при $l = 1$ см. В реальных условиях точно измерить оптическую плотность раствора с такой высокой концентрацией X нельзя, поэтому ε является чисто расчетной величиной. Значения ε находят из формулы (6.27) по измеренным значениям оптической плотности ряда растворов с точно известными концентрациями X . Значения ε , вычисленные для однотипных растворов разной концентрации, должны быть равны между собой.

Формула (6.27) показывает, что при использовании монохроматического света построенные по эталонным растворам градуировочные графики должны быть прямолинейны (в координатах $A - C$). Как видно из рис. 6.19, чувствительность определения X зависит от молярного коэффициента светопоглощения, а следовательно, и от длины волны, на которой проводят фотометрические измерения.

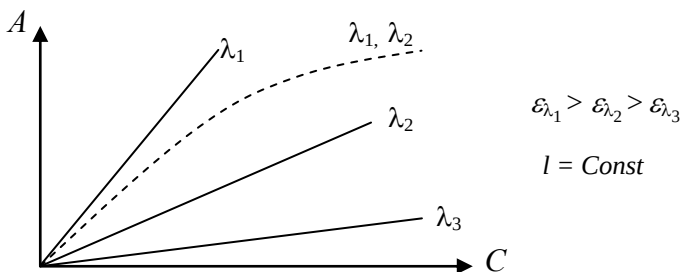


Рис. 6.19. Градуировочные графики для определения X , построенные с применением монохроматического (сплошные линии) и полихроматического света (пунктир)

В присутствии посторонних веществ, поглощающих свет на той же длине волны, что и вещество X , градуировочный график не будет проходить через начало координат. Поглощение света раство-

рами, содержащими смесь нескольких, не взаимодействующих между собой растворенных веществ, происходит аддитивно. Это означает, что оптическая плотность смеси на любой длине волны будет равна сумме оптических плотностей компонентов смеси:

$$A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \varepsilon_3 l c_3 + \dots = l \cdot \sum \varepsilon_i \cdot c_i. \quad (6.29)$$

Аппаратура. Для измерения оптической плотности растворов и регистрации спектров поглощения используют спектрофотометры (рис. 6.20). Важнейшая их часть – монохроматор. Другие узлы – источник света, приемник излучения и регистрирующее устройство.

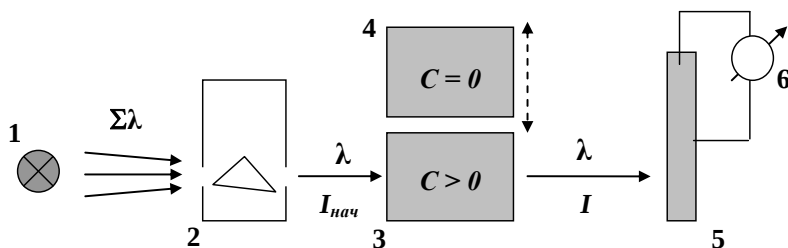


Рис. 6.20. Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра:
1 – источник света; 2 – призменный монохроматор; 3 – кювета с исследуемым раствором; 4 – кювета с раствором сравнения; 5 – приемник света (фотоэлемент); 6 – микроамперметр

Источники света. В зависимости от оптической области, в которой работает прибор, источниками света служат: в УФ-области – водородная или дейтериевая газоразрядная лампа, дающая сплошной спектр излучения; в видимой области – обычная лампа накаливания с вольфрамовой нитью, в ИК-области – *глобар*. Это керамический стержень, нагреваемый до температур порядка 1600 °С.

Монохроматоры. В спектрофотометрах применяют призменные монохроматоры или дифракционные решетки. Материал, из которого изготавливают оптическую систему прибора, должен хорошо пропускать свет в рабочем диапазоне длин волн. В УФ-области используют кварц, в видимой области – стекло, в ИК-области – кристаллические соли, галогениды щелочных и щелочноземельных металлов (NaCl, KBr, CaF₂).

Регулируя взаимное расположение выходной щели и диспергирующего устройства (призмы или дифракционной решетки), добиваются, чтобы в кюветное отделение прибора проходил свет с вы-

бранной длиной волны λ_1 . Прибор настраивают на нулевую оптическую плотность по кювете с раствором сравнения, а затем вместо нее вводят в световой поток кювету с исследуемым раствором. В результате меняется интенсивность светового потока, падающего на приемник излучения (фотоэлемент), меняется и величина фототока.

В более совершенных приборах (спектрометрах) предусмотрена автоматическая развертка спектра. Конструкция таких приборов позволяет непрерывно менять длину волны, автоматически учитывать при этом поглощение раствора сравнения и записывать спектр поглощения исследуемого раствора с помощью самописца. Высокую степень монохроматизации обеспечивает узкая выходная щель монохроматора – в хороших спектрофотометрах спектральная ширина этой щели составляет доли нанометра. Ширину щели можно менять. Узкие щели и, соответственно, высокие степени монохроматизации требуются при регистрации узкополосных спектров, в частности в ИК-области. При определении веществ по поглощению видимого света высокая степень монохроматизации обычно не требуется, можно использовать выходные щели с шириной порядка нескольких нанометров или даже проводить измерения на упрощенном приборе без монохроматора – *фотоэлектроколориметре* (ФЭК). В этом случае используют цветные светофильтры, выделяющие из полихроматического излучения лампы область шириной 20–30 нм.

Приемники излучения. В качестве приемника излучения, преобразующего свет в электрический сигнал, применяют: в видимой и УФ-области – различные фотоэлементы, в ИК-области – *термопары* или *болометры*. После усиления сигнал поступает в измерительное устройство или на самописец. Шкалу прибора, измеряющего фототок, градуируют непосредственно в единицах оптической плотности. Измерив A при λ_1 , можно выставить длину волны λ_2 , заново настроить прибор на 0 по раствору сравнения и затем измерить A при λ_2 . Эти операции многократно повторяют для разных длин волн, а затем строят по полученным точкам плавную кривую в координатах $A - \lambda$, т. е. спектр поглощения исследуемого раствора. Если же надо измерять оптические плотности разных растворов на одной длине волны, настраивать прибор перед каждым измерением не нужно.

Приборы, предназначенные для фотометрических измерений, обычно имеют шкалу, проградуированную в единицах оптической плотности (от $A = 0$ до $A = \infty$). При очень малых ($< 0,05$) или очень больших (> 2) значениях точность измерения оптической плотности

намного хуже, чем в середине шкалы, что влияет и на точность определения концентраций.

Расчеты показывают, что относительная погрешность фотометрических измерений минимальна при $A = 0,43$. Естественно, само значение минимальной погрешности для разных приборов различно, но характер зависимости погрешности измерений от величины A один и тот же (рис. 6.21).

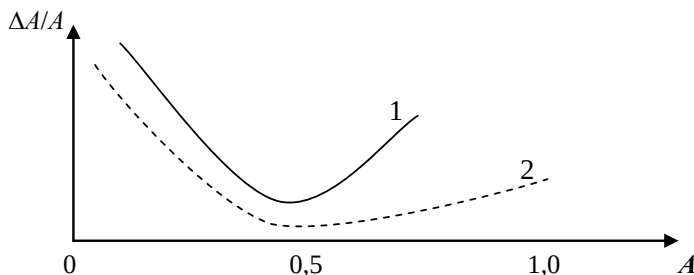


Рис. 6.21. Относительная погрешность измерений оптической плотности: 1 — теоретические расчеты; 2 — экспериментальные данные для некоторого спектрометра

В конце XX века появились компьютеризированные спектрометры без выходной щели, оснащенные фотодиодной матрицей или другими многоканальными приемниками. Эти приборы одновременно регистрируют поглощение света на разных длинах волн и сразу выдают пользователю спектр поглощения пробы. С помощью таких приборов можно с высокой точностью измерять даже очень низкие значения оптической плотности ($A \ll 0,1$).

6.3.2. Фотометрический анализ

Объекты определения. Фотометрические реакции. Напомним, что поглощение молекул (ионов, комплексных соединений и т. п.) в УФ- и видимой областях спектра связано с электронными переходами. Однако кванты соответствующей энергии поглощают далеко не все молекулы. Из неорганических соединений в этих областях спектра определяют по собственному поглощению лишь те соединения, молекулы или ионы которых содержат d - или f -элементы (например, соли меди, никеля, кобальта; перманганат калия, соли р.з.э.), а также некоторые комплексные соединения (например, роданидные комплексы железа, молибдатные гетерополикомплексы фос-

фора). В той же области длин волн поглощают многие органические соединения, преимущественно непредельные и ароматические углеводороды, а также их производные (фенолы, альдегиды, кислоты, амины и т. п.). В структуре соответствующих органических молекул должны быть так называемые *хромофорные системы*, например, определенные комбинации π -связей или неподеленных электронных пар. На поглощение света хромофорной системой влияют и некоторые функциональные группы (*auxохромы*), в частности, гидроксильные или аминные группы, если они есть в соответствующей молекуле. А вот предельные углеводороды, не имеющие π -связей или неподеленных электронных пар, свет в области 200–800 нм не поглощают. Определять содержание предельных углеводов по собственному светопоглощению можно лишь в ИК-области спектра.

Таким образом, по собственному светопоглощению можно определять лишь немногие вещества. Для определения других веществ (X) придется проводить так называемые *фотометрические реакции*. Это означает, что после перевода пробы в раствор надо будет добавить туда подходящий реагент R, взяв его в избытке по сравнению с определяемым веществом. В результате реакции $X + R = Y$ определяемый компонент должен количественно перейти в новое соединение Y, интенсивно поглощающее в видимой или УФ-области спектра. Например, определяя ионы Fe^{3+} , в качестве фотометрического реагента используют роданид (тиоцианат) калия. При этом образуется смесь интенсивно окрашенных роданидных комплексов железа, раствор приобретает кроваво-красную окраску. После завершения фотометрической реакции измеряют оптическую плотность полученного раствора.

Градуировочные графики в таких случаях строят по стандартным растворам X, добавляя к ним тот же фотометрический реагент. График представляет собой зависимость оптической плотности раствора Y от начальной концентрации X. Концентрацию X в пробе можно рассчитать не только по градуировочному графику, но и другими традиционными способами (метод сравнения, метод добавок).

К фотометрическим реакциям предъявляют примерно те же требования, что и к реакциям, используемым в химических методах анализа (полнота протекания, быстрое установление равновесия, стехиометрический характер реакции, устойчивость продуктов во времени и т. п.). Кроме реакций комплексообразования, для получения интенсивно поглощающих соединений иногда используют процессы окисления-восстановления, а также некоторые реакции органическо-

го синтеза. Так, для определения фенолов их связывают с аминами и нитрит-ионами, при этом образуется органический азокраситель (реакция Грисса).

Спектры поглощения. Выбор условий фотометрического анализа. Чтобы выбрать оптимальные условия анализа, после проведения фотометрической реакции исследуют спектр поглощения полученного соединения. Вид конкретного спектра и значения вышеперечисленных характеристик определяются природой поглощающих частиц. Спектры поглощения меняются в результате диссоциации, комплексообразования, окислительно-восстановительных реакций и других процессов, в которых принимают участие частицы этого вещества. Кроме того, на спектр поглощения растворенного вещества влияют природа растворителя, pH, ионная сила и температура раствора. Спектр поглощения отдельного раствора строят в координатах $A - \lambda$. При изменении толщины поглощающего слоя или при разбавлении раствора спектральная кривая будет сдвигаться по вертикали (рис. 6.22), но число максимумов на этой кривой и их положение в шкале длин волн не изменятся.

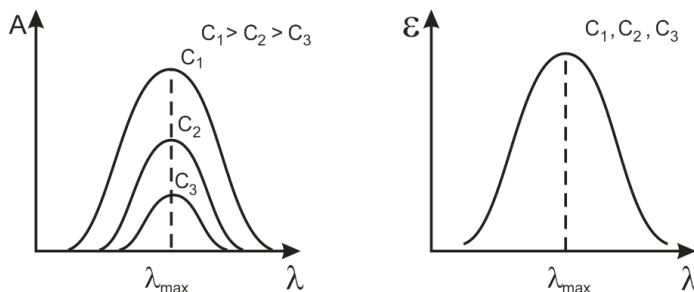


Рис. 6.22. Спектры поглощения растворов с разной концентрацией X и их обобщение

Длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение, обозначают $\lambda_{\max}$, а молярный коэффициент поглощения на этой длине волны – $\epsilon_{\max}$. Зависимость ϵ (или $\lg \epsilon$) от λ характеризует все растворы данного качественного состава. Она не меняется при изменении концентрации растворенного вещества или толщины поглощающего слоя. Именно такие «обобщенные» спектры поглощения индивидуальных веществ приводят в спектральных атласах. Чем больше $\epsilon_{\max}$, тем меньшие концентрации X можно определять по данной методике, т. е. $\epsilon_{\max}$ – это характеристика предельной чувствительности ме-

тодики. У большинства окрашенных веществ $\varepsilon_{\max} \approx n \cdot 10^3$, и соответствующие методики анализа приводят к пределам обнаружения порядка 10^{-5} моль/л. Некоторые, наиболее интенсивно поглощающие вещества имеют $\varepsilon_{\max}$ порядка 10^4 – 10^5 , что позволяет снизить пределы обнаружения до 10^{-7} – 10^{-5} моль/л.

Выбор аналитической длины волны. Если проба содержит только один компонент, поглощающий свет, то в качестве аналитической длины волны выбирают $\lambda_{\max}$, что обеспечивает максимальную чувствительность (см. рис. 6.19). Если же в растворе надо определять два и более компонента по отдельности, аналитические длины волн выбирают так, чтобы на каждой поглощал бы лишь один компонент. Это не всегда удастся: в молекулярных спектрах полосы поглощения достаточно широки и часто накладываются друг на друга. В таких случаях селективность фотометрического анализа обеспечивают, проводя соответствующую пробоподготовку. Например, маскируют или заранее отделяют один из компонентов. Существуют и математические методы, позволяющие рассчитывать концентрации компонентов по спектру поглощения смеси, однако добиться высокой точности анализа в этом случае нелегко.

При проведении измерений на ФЭКе необходимо выбрать подходящий светофильтр. Общее правило – светофильтр должен в максимальной степени пропускать свет в области поглощения фотометрируемого соединения. Если спектральные характеристики фотоэлемента неизвестны, светофильтр можно выбрать по видимой окраске раствора (табл. 6.2). Правило следующее – *цвет светофильтра должен быть дополнительным к цвету раствора*.

Таблица 6.2

Выбор светофильтра при работе на фотоэлектроколориметре

Цвет раствора	Область поглощения, нм	Светофильтр
Желто-зеленый	400–450	Фиолетовый
Желтый	450–480	Синий
Оранжевый	480–490	Зелено-синий
Красный	490–500	Сине-зеленый
Пурпурный	500–560	Зеленый
Фиолетовый	560–575	Желто-зеленый
Синий	575–590	Желтый
Зелено-синий	590–625	Оранжевый
Сине-зеленый	625–750	Красный

Выбор кюветы. Рекомендуется измерять оптическую плотность в диапазоне значений A от 0,1 до 0,8 единиц. В этом диапазоне относительная погрешность измерений близка к минимуму, который достигается при $A = 0,43$ (см. рис. 6.21).

Если величина молярного коэффициента поглощения известна, то можно расчетным способом подобрать либо концентрацию, либо толщину слоя раствора, обеспечивающие именно такие значения оптической плотности. Второй способ предпочтительнее, так как в распоряжении аналитика есть набор кювет с разной толщиной слоя – от 0,1 до 10 см. Естественно, чем меньше ожидаемая концентрация раствора и чем меньше величина ε , тем больше должна быть толщина слоя (длина кюветы). Однако с увеличением длины кюветы возрастают потери за счет рассеяния света. Поэтому стараются использовать кюветы с толщиной слоя порядка 1 см.

Пример 6.1. Ионы кобальта(II) можно определять в виде комплексных соединений состава 1:1, включающих в качестве лигандов реагенты R_1 или R_2 . У первого соединения на аналитической длине волны $\varepsilon = 4,3 \cdot 10^3$, у второго $\varepsilon = 2,1 \cdot 10^2$. В каких кюветах лучше всего фотометрировать соответствующие окрашенные растворы, если ожидаемая концентрация кобальта(II) – 1 мг/л? С каким реагентом следует ожидать более точных результатов анализа?

Решение. Молярная концентрация $Co(II)$ равна: $(10^{-3} \text{ г/л} : 58 \text{ г/моль}) \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Такой же будет и концентрация комплексного соединения кобальта в каждом из окрашенных растворов. Из формулы (6.27) следует, что для получения оптимальной величины $A \approx 0,43$ надо использовать кюветы с толщиной слоя:

$$l_1 = \frac{0,43}{4,3 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} \approx 5 \text{ (см)}; \quad l_2 = \frac{0,43}{2,1 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} \approx 10^2 \text{ (см)}.$$

Чтобы точно измерить оптическую плотность окрашенного раствора, во втором случае понадобилась бы слишком длинная кювета. Поэтому для определения кобальта на уровне 1 мг/л лучше использовать первый реагент.

Отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера. Как уже отмечалось, в отсутствие посторонних веществ графическая зависимость A от C проходит через начало координат, и при строгом выполнении закона Бугера–Ламберта–Бера эта зависимость должна быть прямолинейной. Однако в реальных условиях нередко наблю-

даются значительные отклонения от основного закона светопоглощения, особенно в области больших или очень малых концентраций. Отклонения приводят к нелинейности градуировочного графика (см. рис. 6.19). Причины отклонений могут быть разными, но чаще всего аналитики сталкиваются с двумя.

1. *Немонохроматичность излучения.* Если оптическую плотность измеряют с помощью фотоэлектроколориметра, спектральная полоса пропускания светофильтра нередко оказывается слишком широкой, необходимая степень монохроматизации не достигается. Измеренная таким способом оптическая плотность раствора X ($\bar{A}$) оказывается усредненной величиной, меньшей, чем величина A при $\lambda_{\max}$. Отличия $\bar{A}$ от $A_{\lambda_{\max}}$ возрастают при повышении концентрации X , что ведет к уменьшению наклона градуировочного графика. Точность определения концентрации снижается тем сильнее, чем более широкий интервал (λ_1, λ_2) пропускает светофильтр.

2. *Изменение состояния X в растворе.* Напомним, что вещество X обычно переводят в новую форму Y , добавляя избыток реагента R . Но для связывания больших количеств X введенного количества R может не хватить. Начиная с какого-то момента, рост концентрации X перестанет приводить к росту концентрации Y , градуировочный график выйдет на плато.

При снижении концентрации X может усиливаться диссоциация Y . Если окрашенный комплекс диссоциирует с образованием бесцветных продуктов, то в области низких концентраций измеренное значение A окажется заниженным. Наоборот, в концентрированных растворах могут усиливаться процессы комплексообразования, ассоциации и даже полимеризации X , могут меняться значения рН и ионной силы раствора. Все это приводит к сдвигу равновесия между разными формами X . В результате в растворе начинают доминировать формы X с другими спектрами поглощения, имеющие иной молярный коэффициент поглощения на аналитической длине волны. Это также приведет к изменению наклона графика.

Очевидно, для предотвращения систематических погрешностей анализа недостаточно проводить измерения на высококачественных спектрофотометрах. Необходимо также следить за постоянством рН, ионной силы и других факторов, влияющих на состояние определяемого компонента в растворе; устранять влияние посторонних веществ; обеспечивать избыток R по сравнению с ожидаемым содержанием X в пробе.

Аналитические возможности и метрологические характеристики. Простота оборудования и самих фотометрических измерений сделали спектрофотометрию одним из самых распространенных методов анализа. В отличие от АЭС и ААС, этот метод не требует применения высоких температур, высокой квалификации исполнителей, его область применения не ограничена задачами элементного анализа. Сегодня фотометрическим методом аналитики определяют и элементный, и молекулярный, и вещественный, и структурно-групповой состав веществ. Для идентификации веществ этот метод применяют редко; спектрофотометрия – это в основном способ количественного анализа. Нижняя граница определяемых концентраций обычно характеризуется значениями порядка 0,1–1,0 мг/мл, что в большинстве случаев полностью удовлетворяет требованиям практики. Относительная погрешность результата анализа (при традиционном способе фотометрических измерений) составляет 2–5 %, а в некоторых случаях может быть снижена до 1 %.

Весьма важно, что определяемый компонент пробы можно заранее связать с подходящим реагентом в новое, интенсивно окрашенное соединение. Такой прием повышает селективность анализа, позволяет определять почти все элементы и множество их соединений. К недостаткам фотометрического анализа можно отнести лишь невысокую селективность и необходимость предварительного перевода пробы в раствор.

Фотометрический анализ широко применяют в контрольно-аналитических лабораториях на предприятиях химической, пищевой, нефтеперерабатывающей промышленности, в криминалистике, в сельском хозяйстве, в клиническом анализе и научных исследованиях. Особенно важен данный метод для мониторинга окружающей среды и контроля выбросов токсичных веществ.

*6.3.3. Особые варианты фотометрического анализа**

Некоторые аналитические задачи лучше решать, пользуясь не традиционными методиками фотометрического анализа, а особыми вариантами этого метода. Так, для определения микропримесей разработан экстракционно-фотометрический анализ (см. главу 7). Той же цели можно достигнуть, используя кинетические (каталитические) методы анализа с фотометрическим окончанием (см. раздел 4.8). Особо точные результаты получают методом дифференциальной фотометрии или проводят фотометрическое титрование анализируемой пробы подходящими реагентами. Анализировать объ-

екты окружающей среды вне специальной лаборатории можно методом визуальной колориметрии, который вообще не требует применения каких бы то ни было приборов. Фотометрический анализ многокомпонентных смесей сегодня ведут с применением хемометрических алгоритмов, простейшим из которых является метод Фирордта. Некоторые из перечисленных методов будут далее кратко рассмотрены.

Визуальная колориметрия. Это наиболее старый и наименее точный вариант фотометрического анализа, основанный на визуальном сравнении видимой окраски разных растворов. Однако этот метод иногда применяют и в наше время, в частности, в тех агрохимических и гидрохимических лабораториях, где экспрессность и низкая стоимость анализа важнее его точности. Этот метод хорош и для первого знакомства с фотометрическим анализом. В колориметрии применяют те же методики пробоподготовки и те же фотометрические реакции, что и в инструментальных методах измерения светопоглощения. Для оценки концентрации определяемого вещества в колориметрии применяют особые методы, описанные в специальной литературе. Упомянем лишь два из них: метод уравнивания и метод стандартной шкалы.

Метод уравнивания. В этом случае добиваются одинаковой интенсивности поглощения света исследуемым и стандартным растворами. Это можно сделать в специальном приборе – колориметре погружения или просто с помощью пары цилиндров, смотря на них сверху и изменяя толщину слоя окрашенного раствора в одном из цилиндров. Если видимые окраски кажутся одинаковыми, следовательно, оптические плотности обоих растворов равны ($A_x = A_{ст}$). Из основного закона светопоглощения следует:

$$A_{ст} = \varepsilon_{ст} l_{ст} C_{ст}; \quad A_x = \varepsilon_x l_x c_x; \quad \varepsilon_{ст} l_{ст} C_{ст} = \varepsilon_x l_x c_x.$$

Так как химический состав обоих растворов одинаков, $\varepsilon_x = \varepsilon_{ст}$. В этом случае $C_x = C_{ст} l_{ст} / l_x$.

Метод уравнивания позволяет найти C_x с погрешностью 10–30 %.

Метод стандартной шкалы. Это самый распространенный и самый быстрый из всех колориметрических методов. В нем видимую окраску исследуемого раствора сопоставляют в одинаковых цилиндрах или пробирках с серией заранее приготовленных окрашенных растворов того же состава, но с известным содержанием определяемого вещества. Иногда вначале используют шкалу с сильно отличающимися концентрациями (грубое определение), а затем, выяснив, между какими стандартными растворами оказалась концентрация X в исследуемом растворе, готовят новую, более подробную шкалу именно для этого интервала концентраций и уточняют по ней результат анализа. Метод стандартной шкалы не требует выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера (в отличие от метода уравнивания). Человеческий глаз значительно лучше отличает оттенки цветов, чем изменение интенсивности одного и того же цвета. Поэтому метод стандартной шкалы дает особенно хорошие результаты в тех случаях, когда растворы, образующие стандарт-

ную шкалу, отличаются именно по цвету (из-за одновременного присутствия двух по-разному окрашенных веществ X и R). Например, если окраска эталонных растворов меняется от чисто желтой до малиново-красной в зависимости от концентрации X. В таких случаях колориметрический анализ по точности почти не уступает инструментальным методам ($\pm 10\%$).

Фотометрическое титрование. В ходе такого титрования измеряют оптическую плотность титруемого раствора после добавления каждой порции титранта. Затем строят графическую зависимость оптической плотности от объема титранта. Точка излома на линейной кривой титрования соответствует точке эквивалентности. В зависимости от того, какой компонент (X, R или Y) поглощает на выбранной для титрования длине волны и придает окраску раствору, кривые фотометрического титрования имеют разный вид (см. рис. 5.8). Фотометрическое титрование – довольно трудоемкий метод, но его можно автоматизировать. Этим методом можно определять вещества в очень разбавленных и даже в бесцветных растворах (в последнем случае измеряют сигнал в УФ-области спектра). Основным преимуществом фотометрического титрования по сравнению с обычной фотометрией является высокая точность, приближающаяся к точности классической титриметрии.

Дифференциальная фотометрия. Снизить относительную погрешность результата фотометрического анализа до 0,3–0,5 % можно и другим способом, менее трудоемким, чем фотометрическое титрование. Метод дифференциальной фотометрии, разработанный аналитиками США и СССР в 30–50-х гг. XX века, отличается от обычного фотометрического анализа выбором раствора сравнения и способом настройки прибора. Здесь раствором сравнения служит не чистый растворитель, а раствор с точно известным содержанием X, близким к содержанию X в фотометрируемом растворе. Естественно, в раствор сравнения вводят те же реагенты, что и в исследуемую пробу. Измеренное значение разностной оптической плотности (ΔA) тем больше, чем больше различие концентраций сопоставляемых растворов. В этом методе градуировочный график строят в координатах $\Delta A - C$, взяв за начало отсчета по оси абсцисс концентрацию X в растворе сравнения. При той же точности измерений аналитического сигнала точность определения концентрации X оказывается намного выше, чем в обычном фотометрическом анализе. Метод дифференциальной фотометрии часто применяют при определении основных компонентов пробы (например, определение меди в бронзе, кремния в горных породах и др.).

Метод Фирордта. Условия и точность фотометрического определения каждого компонента неразделенной смеси зависят от взаимного расположения их спектров поглощения. Возможно несколько разных случаев. Первый, самый простой случай – в эталонном спектре каждого компонента есть такие длины волн, на которых не поглощают другие компоненты той же смеси. Соответствующие длины волн выбирают в качестве аналитических (рис. 6.23, слева). Методика анализа в этом случае не отличается от методик

анализа однокомпонентных систем, концентрации компонентов определяют по градуировочным графикам, построенным по однокомпонентным эталонным растворам.

Возможен и более сложный случай, когда одни компоненты смеси имеют в своих спектрах области специфического поглощения, а другие не имеют. Но наибольшую сложность представляет фотометрический анализ смеси, компоненты которой (например, вещества А и Б) вовсе не имеют областей специфического поглощения, эталонные спектры А и Б полностью налагаются друг на друга (рис. 6.23, справа).

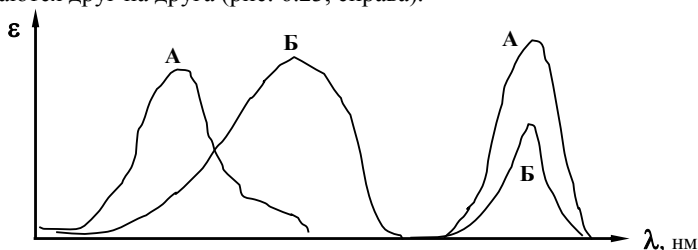


Рис. 6.23. Варианты расположения эталонных спектров в анализе смеси

В этом случае для нахождения концентраций компонентов применяют метод Фирордта, предложенный в 1873 г. для анализа тех смесей, компоненты которых не взаимодействуют друг с другом. Для определения состава двухкомпонентной смеси надо заранее выбрать не менее двух аналитических длин волн, для трехкомпонентной — не менее трех длин волн и т. д. Затем на каждой длине волны определяют молярные коэффициенты поглощения каждого компонента (например, $\varepsilon_1^{\lambda_1}$), а также оптические плотности исследуемой смеси (A^{λ_1} , A^{λ_2} и т. д.). Если для всех компонентов выполняется основной закон светопоглощения, можно составить систему линейных уравнений типа (6.29) и решить ее относительно неизвестных концентраций. В частности, для смеси двух компонентов можно составить и решить систему из двух уравнений с двумя неизвестными C_1 и C_2 :

$$\begin{aligned} A^{\lambda_1} &= l \left(\varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 \right), \\ A^{\lambda_2} &= l \left(\varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 \right). \end{aligned} \quad (6.30)$$

Точность анализа при использовании метода Фирордта во многом зависит от правильного выбора аналитических длин волн. Более точные результаты удастся получить, если для анализа n -компонентных систем проводить измерения на $n + m$ длинах волн, т. е. решать переопределенные системы уравнений. Современные математические алгоритмы обработки многомерных данных (в том числе данных многоволновой спектроскопии) требуют применения специального программного обеспечения.

Нефелометрия и турбидиметрия. Эти методы, строго говоря, не относятся к фотометрическому анализу, поскольку в них аналитический сигнал создается не молекулами растворенного вещества, находящимися в истинном растворе, а гораздо более крупными частицами, находящимися во взвешенном состоянии. Данные методы применяются для анализа неоднородных сред – эмульсий, суспензий, взвесей, а также мутных коллоидных растворов. Турбидиметрия основана на измерении поглощения света частицами дисперсной фазы, а нефелометрия – на измерении интенсивности света, *рассеянного* такими частицами. Эти методы (особенно турбидиметрия) имеют много общего с фотометрическим анализом и часто рассматриваются как его особые разновидности. Так, в турбидиметрии при измерении аналитического сигнала используют обычные фотоэлектроколориметры. Измеряемую величину, аналогичную оптической плотности, называют *мутностью*. Связь мутности с концентрацией взвешенных частиц описывает уравнение, аналогичное уравнению Бугера–Ламберта–Бера.

Нефелометрические измерения ведут с помощью нефелометров. В этих приборах свет от лампы накаливания падает в кювету с анализируемой пробой (в виде суспензии или эмульсии) и частично рассеивается. Интенсивность рассеянного света измеряют с помощью фотоэлемента под некоторым углом к исходному световому лучу, чаще всего под углом 90^0 . Интенсивность рассеянного света зависит от длины волны падающего света, от угла рассеивания, но наиболее сильно – от размеров и концентрации частиц. При прочих постоянных условиях связь между концентрацией частиц и интенсивностью рассеянного света I_r имеет вид:

$$I_r = I_0 \cdot k' \cdot C,$$

где k' – коэффициент пропорциональности.

Нефелометрию и турбидиметрию используют для определения тех ионов X, которые не дают окрашенных соединений, но при добавлении реагента-осадителя образуют взвеси. Так можно определять микрограммовые количества сульфатов, хлоридов, фосфатов и некоторых других ионов. Концентрацию X определяют по градуировочному графику. Турбидиметрические измерения иногда проводят в титриметрии. Если в ходе титрования протекает реакция образования малорастворимого соединения (например, AgBr), то мутность титруемого раствора увеличивается до т.э., а затем не меняется. Таким методом удастся определять бромиды даже при их концентрации порядка 10^{-6} М.

Чтобы аналитический сигнал, создаваемый образующимися частицами, был прямо пропорционален исходной концентрации X, надо исключить влияние других факторов. Труднее всего добиться, чтобы воспроизводились размеры частиц. Они зависят не только от концентрации X и реагента-осадителя, но и от способа и скорости прибавления реагента, от наличия посторонних электролитов, от pH и температуры. Поэтому нефелометрия и турбидиметрия по точности заметно уступают обычным вариантам фотометрического анализа.

6.3.4. Аналитическое применение инфракрасной спектроскопии*

Молекулярные спектры в ИК-области принято регистрировать в координатах «светопропускание (T) – волновое число ($\bar{\nu}$)». Светопропускание – это отношение интенсивности монохроматических световых потоков, прошедших через образец сравнения и через исследуемый раствор, при одинаковой начальной интенсивности. Обычно ИК-спектры образцов сложного состава (например, растворов) снимают относительно чистого растворителя или какого-то другого образца сравнения, не содержащего определяемый компонент X :

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (6.31)$$

Как и оптическая плотность, светопропускание – безразмерная величина, но ее можно выражать и в процентах. Светопропускание однозначно связано с оптической плотностью. Чем она больше, тем меньше светопропускание при заданном значении $\bar{\nu} = \lambda^{-1}$:

$$A = -\lg T; \quad T = 10^{-A}. \quad (6.32)$$

Волновое число $\bar{\nu}$ выражают в обратных сантиметрах. Нередко химики называют волновые числа «частотами», хотя, строго говоря, это неверно (частоту измеряют в герцах).

Чтобы получить ИК-спектр твердого вещества, растирают навеску пробы с кристаллическим бромидом калия и из полученного порошка прессуют таблетки заданной толщины. Образцом сравнения в таких случаях служит таблетка из чистого бромида калия. ИК-спектры жидких и газообразных проб обычно снимают в специальных кюветах с известной толщиной слоя. Водные растворы так исследовать нельзя (вода растворила бы материал кюветы, например бромид калия).

В прошлом ИК-спектры регистрировали с помощью сканирующих спектрометров при автоматической развертке частот. В спектрометрах нового поколения вместо монохроматоров используют интерферометры. При этом свет от источника попадает на образец, а затем и на приемник в виде полихроматического потока, охватывающего весь исследуемый спектральный диапазон. Это, во-первых, сокращает время регистрации спектра до нескольких секунд, во-вторых, повышает чувствительность анализа, так как на приемник попадает гораздо больше света. Регистрируемая детектором интерферограмма передается в компьютер, где с помощью довольно сложной программы преобразуется по методу Фурье в традиционную форму ИК-спектра. Разумеется, вид спектра данного вещества не зависит от способа его регистрации, но Фурье-спектрометры дают более информативные ИК-спектры, чем спектрометры с монохроматорами, и позволяют точнее опре-

делить положение полосы и величину светопропускания. На рис. 6.24 приведен ИК-спектр фенола. Очевидно, каждое вещество имеет свой специфический набор довольно узких полос поглощения, соответствующих «проводам» на спектральной кривой.

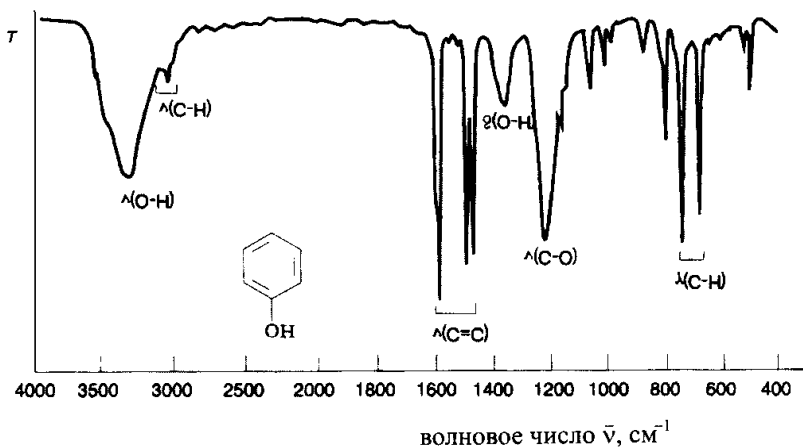


Рис. 6.24. ИК-спектр поглощения фенола

Каждая полоса в ИК-спектре характеризуется положением (в см^{-1}), относительной интенсивностью и полушириной. Как отмечалось в разделе 6.3.1, каждая такая полоса возникает благодаря переходу молекулы на более высокий колебательно-вращательный уровень. Поглощаются только те кванты, энергия которых совпадает с некоторым внутримолекулярным колебательно-вращательным переходом. Каждая полоса поглощения в ИК-спектре принадлежит некоторой химической связи или некоторой группе атомов. Дело в том, что в результате поглощения кванта с данной энергией в молекуле усиливаются валентные колебания атомов по отдельной межатомной связи (валентные колебания) или деформационные колебания, характерные для определенной группы атомов (например, для карбоксильной группы).

Качественный анализ. В ИК-спектрах всех индивидуальных соединений, в молекуле которых есть данная связь или данная функциональная группа, должны присутствовать одни и те же полосы поглощения. Следовательно, по ИК-спектру можно точно определить, какие именно связи и группы имеются в молекулах исследуемого вещества. Надо лишь установить положение всех полос и сравнить с эталонными спектрами либо с табличными данными, приведенными в спектральных атласах или в компьютерных базах данных.

Таблица 6.3

Характеристические колебания некоторых функциональных групп

Функциональная группа	Волновое число, см^{-1}	Тип колебаний	Тип полосы
$-\text{CH}_3$ в алканах	2962 1460	Валентные Деформационные	Сильная Сильная
$-\text{CH}_2-$ в алканах	2925, 2850	Валентные	Сильная
$-\text{C}=\text{O}$ в кетонах	1720–1710	Валентные	Сильная
$-\text{OH}$ в спиртах	3635–3615 1350–1250	Валентные Деформационные	Слабая Средняя
$-\text{NH}_2$ в аминах	3500 1640–1560	Валентные Деформационные	Слабая Сильная
$\text{C}=\text{C}$ в аренах	1580–1600	Валентные	Сильная

В табл. 6.3 приведены характеристические значения волновых чисел для полос поглощения некоторых функциональных групп, часто встречающихся в органических соединениях. Дополнительным идентификационным признаком является относительная интенсивность полос. Характерные полосы обычно наблюдаются в области $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Для отнесения полос в ИК-спектрах органических соединений часто применяют схемы, примером которых может служить рис. 6.25.

По характерным полосам поглощения можно не только установить наличие тех или иных функциональных групп, но и их взаимное расположение в молекуле. Это важно при установлении структуры вновь синтезированных органических соединений, поскольку ИК-спектры этих соединений в атласах и базах данных отсутствуют.



Рис. 6.25. Схема взаимного расположения сигналов разных связей, применяемая при интерпретации ИК-спектров

Отметим, что по ИК-спектру довольно трудно отличить друг от друга соединения с одинаковым набором связей (например, н-гептан и н-гексан), однако сделать это все-таки можно. Благодаря взаимному влиянию отдельных связей некоторые полосы в ИК-спектре могут смещаться в ту или иную сторону, их положение будет определяться строением молекулы в целом. Особенно информативны в этом отношении характеристические частоты, принадлежащие к так называемой области отпечатков пальцев ($1300\text{--}600\text{ см}^{-1}$).

По ИК-спектру пробы сложного состава можно установить наличие примесей определенного типа (например, непредельных соединений). Сравнивая ИК-спектр высококачественного («эталонного») бензина со спектром бензина сомнительного происхождения, можно выяснить, имела ли место фальсификация бензина. Аналогичные способы применяют для проверки подлинности лекарственных препаратов, парфюмерных изделий и т. п., в том числе в лабораториях правоохранительных органов.

Количественный анализ растворов по поглощению света в ИК-области ведут одним из известных способов – по градуировочному графику, методом добавок и т. п. Однако количественный анализ в ИК-области имеет свою специфику. Во-первых, ввиду заметного поглощения света растворителем приходится уменьшать толщину слоя раствора в кювете. Во-вторых, молярные коэффициенты поглощения растворенных веществ в ИК-области ниже, чем в УФ- или видимой области спектра. Поэтому определяемые концентрации здесь существенно выше (обычно не меньше 0,1 %), т. е. чувствительность метода довольно плохая. В-третьих, высокие концентрации растворенных веществ приводят к усилению межмолекулярных взаимодействий и к большим отклонениям от закона Бера. Все эти факторы мешают проведению количественного анализа или снижают его точность. В меньшей степени эти факторы влияют при работе в ближней ИК-области (800–2000 нм).

Как метод количественного анализа, ИК-спектроскопию применяют не очень широко, но этот метод быстро развивается. Например, таким методом определяют сумму нефтепродуктов в природных или сточных водах, анализируют полимеры, оценивают суммарные содержания углеводов определенного типа (алканов, аренов, нафтенов и т. п.) в маслах или в бензинах. Быстро развиваются в последние годы и методы количественного анализа неорганических веществ, например стройматериалов.

6.3.5. Люминесцентный анализ*

Принцип метода и области его применения. В определенных условиях часть поглощенной веществом энергии может выделяться в виде вторичного излучения. Это явление называют *люминесценцией*. Кванты вторичного излучения, испускаемого люминесцирующими атомами, молекулами или ионами, имеют меньшую энергию, чем кванты, которые те же части-

цы поглощали при своем возбуждении. Виды люминесценции классифицируют по способу возбуждения. Наиболее известны:

1) *катодолюминесценция* (свечение под действием потока электронов, например, свечение экрана кинескопа);

2) *хемилюминесценция* (свечение в результате протекания некоторой химической или биохимической реакции, например у светлячков);

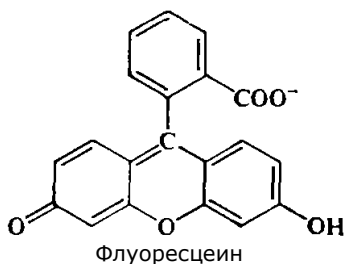
3) *фотолюминесценция*. В этом случае проба светится за счет облучения невидимым УФ-светом от внешнего источника. Именно этот вид люминесценции обычно применяют в химическом анализе.

Виды люминесценции классифицируют и по времени жизни возбужденного состояния. В анализе преимущественно используют *флуоресценцию* – в этом случае возбужденное состояние молекулы неустойчиво, и вторичное излучение пробы в УФ- или видимой области спектра прекращается сразу после удаления источника возбуждения. Иногда используют и *фосфоресценцию* – в этом случае свечение вещества продолжается в течение нескольких секунд, минут или даже часов после прекращения возбуждения.

Явление люминесценции известно с давних времен, но физики стали изучать его лишь во второй половине XIX века. В 1864 г. Дж. Стокс (Англия) установил связь интенсивности свечения с концентрацией флуоресцирующих веществ в растворе и предложил использовать такую связь в аналитических целях, подчеркнув высокую чувствительность нового метода. В настоящее время в качестве аналитического сигнала используют интенсивность вторичного излучения на некоторой длине волны.

Первые методики люминесцентного анализа были созданы в 30-х гг. XX века, во многом благодаря работам академика С.И. Вавилова и его учеников. Сегодня этот метод используют не очень широко, но в некоторых областях он просто незаменим. По спектрам люминесценции опознают и определяют особо опасные органические вещества в объектах окружающей среды (на уровне 10^{-6} % и ниже). В частности, так находят содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), многие из которых являются канцерогенами. Эти вещества определяют в природных и сточных водах, воздухе, почвах, продуктах питания. Тот же метод используют для обнаружения других токсикантов (диоксины, нитрозамины, пестициды), а также многих биологически активных веществ (витамины, гормоны, антибиотики). Люминесцентные детекторы применяют в хроматографическом анализе (см. главу 7), измеряя интенсивность свечения веществ, по очереди выходящих из хроматографической колонки. Люминесцентный анализ применяют в криминалистической экспертизе и для диагностики заболеваний.

Люминесцировать могут далеко не все молекулы, поглощающие свет. Большая часть органических веществ, способных люминесцировать, – это ароматические соединения, имеющие жесткую структуру молекулы.



Так, фенолфталеин и флуоресцеин имеют сходное строение молекул (см. схему). Но у фенолфталеина все три бензольных кольца могут свободно колебаться друг относительно друга, и это соединение не люминесцирует. У флуоресцеина же возможность внутримолекулярных колебаний гораздо меньше (кислородный мостик жестко фиксирует два бензольных кольца), и это соединение интенсивно светится в видимой области при облучении его раствора УФ-светом.

Если ароматическое соединение имеет не только жесткую структуру молекулы, но и набор функциональных групп донорного характера (-ОН, -СООН и т. п.), способных к образованию ковалентных связей с ионами металлов, то оно может быть аналитическим реагентом. Для высокочувствительного и селективного определения нелюминесцирующих веществ применяют множество реагентов такого типа. Спектры люминесценции свободного реагента и его комплекса с определяемым ионом различны. Аналитический сигнал, создаваемый комплексом, измеряют на такой длине волны, при которой избыток реагента не люминесцирует. Некоторые неорганические вещества можно определять и по их собственной люминесценции. Так определяют соединения урана, лантаноидов и еще ряда элементов.

Аппаратура для люминесцентного анализа. Для идентификации индивидуальных соединений и для выбора оптимальных условий измерения аналитического сигнала надо изучать спектры возбуждения и спектры испускания люминесценции. С этой целью используют различные спектрофлуориметры. Это более сложные и дорогие приборы, чем ранее рассмотренные спектрофотометры. Принципиальная схема спектрофлуориметра включает: источник возбуждающего света (1), фокусирующую линзу (2), первичный монохроматор (3), входные и выходные щели (4), кюветное отделение (5), вторичный монохроматор (6), приемник люминесцентного излучения (7), регистрирующее устройство (8).

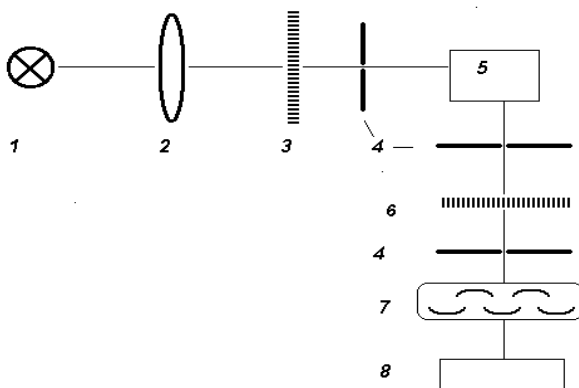


Рис. 6.26. Принципиальная схема спектрофлуориметра

В качестве источников возбуждения чаще всего используют мощные УФ-лампы (ртутные, ксеноновые и др.), а также лазеры. Первичные и вторичные монохроматоры включают дифракционные решетки или призмы, изготовленные из кварца, а также щели регулируемой ширины. Длину волны излучения, выходящего из первичного или вторичного монохроматора (соответственно λ_1 или λ_2), можно менять. Первичный монохроматор нужен, чтобы задать оптимальные условия возбуждения определяемого соединения (X), а также задержать свет лампы с той же длиной волны, что будет испускать X при люминесценции. Вторичный монохроматор нужен, чтобы создать оптимальные условия регистрации аналитического сигнала X и не допустить попадания возбуждающего света на фотоприемник. Без этих монохроматоров фоновый фототок оказался бы настолько сильным, что зафиксировать аналитический сигнал X (люминесцентное излучение) было бы невозможно.

Чтобы получить спектр возбуждения некоторого X, выставляют на вторичном монохроматоре постоянное значение λ_2 и меняют величину λ_1 с помощью первичного монохроматора. Чтобы получить спектр испускания X, выставляют на первичном монохроматоре постоянное значение λ_1 и меняют величину λ_2 с помощью вторичного монохроматора. Значения λ_1 и λ_2 , при которых наблюдались максимумы в спектрах возбуждения и испускания X, в дальнейшем всегда используют при определении этого соединения.

В упрощенных и дешевых приборах для люминесцентного анализа (флуориметрах) вместо монохроматоров используют сменные светофильтры (первичный и вторичный). Приемником люминесценции, как и в спектрофлуориметрах, обычно служат фотоземлет или фотоумножитель. Фототок усиливают, а затем измеряют с помощью микроамперметра.

Спектры люминесценции. В обычных условиях любые спектры люминесценции индивидуальных веществ являются широкополосными. Спектр возбуждения X практически совпадает со спектром поглощения того же вещества. Спектры испускания люминесценции похожи на спектры поглощения соответствующих молекул, поскольку также возникают за счет электронных, колебательных и вращательных переходов (рис. 6.27). Однако возбужденные молекулы X успевают растратить некоторую часть ранее поглощенной энергии (на так называемые безызлучательные переходы, отмеченные на рис. 6.27 волнистыми линиями), прежде чем испустят кванты вторичного излучения. Именно поэтому спектр испускания люминесценции смещен по отношению к спектру поглощения в более длинноволновую область. Эта закономерность известна как *правило Стокса–Ломмеля*. Чаще всего вещество поглощает возбуждающий свет в УФ-области, а люминесцирует – в видимой.

Как видно из рис. 6.27, механизмы возникновения флуоресценции и особенно фосфоресценции весьма сложны. Необходимые разъяснения следует найти в дополнительной литературе, перечень которой приведен в конце этого учебника.

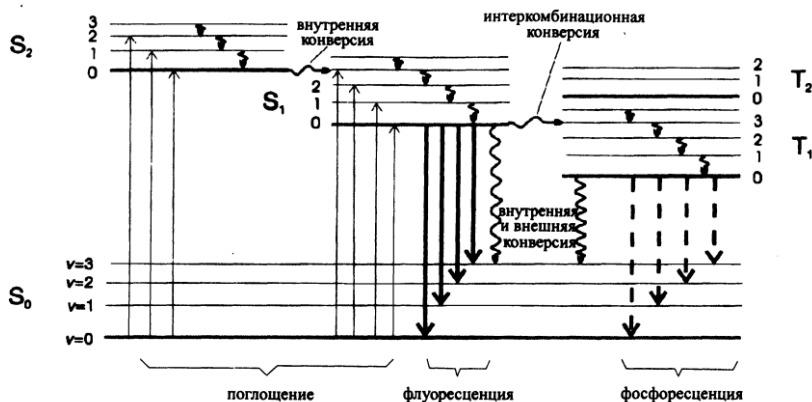


Рис. 6.27. Схема энергетических переходов, поясняющая возникновение люминесценции

Если вещество способно и флуоресцировать, и фосфоресцировать, то его спектр испускания фосфоресценции сдвинут в длинноволновую сторону еще сильнее, чем спектр флуоресценции (рис. 6.28).

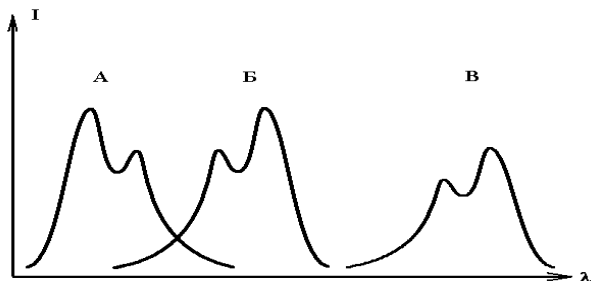


Рис. 6.28. Спектры поглощения (А), флуоресценции (Б) и фосфоресценции (В) одного соединения

Качественный люминесцентный анализ. По появлению люминесценции при УФ-облучении пробы, а также по характерному цвету люминесценции можно визуально опознавать некоторые элементы, например, уран, находящийся в растворе в виде уранил-ионов. Известен целый ряд качественных реакций, приводящих к образованию люминесцирующих соединений. Так, например, можно открывать (а затем и определять) субмикrogramмовые количества ионов кадмия по реакции с кальцеином, ионы бериллия и циркония – по реакции с морином, ионы цинка – с салициловой кислотой, ионы алюминия – с 8-оксихинолином. Высокая селективность этих реакций объясняется, во-первых, избирательностью реакции комплексообразования, во-вторых, избирательностью возбуждения люминесценции на используемой длине волны λ_1 , а в-третьих, избирательностью регистрации сигнала – люминесцировать способны далеко не все соединения, поглощающие свет.

По характерному цвету люминесценции выявляют и присутствие некоторых органических соединений. Например, полиароматические углеводороды (ПАУ) дают синее свечение, а смолы и асфальтены – сине-зеленое. Во этих случаях люминесценцию наблюдают визуально, облучая анализируемый образец ультрафиолетовым светом ртутной лампы. Нелюминесцирующие соединения при этом не мешают. Чтобы выявить присутствие одного люминесцирующего соединения в присутствии другого, придется снимать спектр возбуждения или испускания исследуемой пробы и сопоставлять их с атласом соответствующих спектров. Но спектры люминесценции структурно-родственных соединений (например, спектры разных ПАУ) весьма близки. Идентифицировать индивидуальные соединения в их неразделенной смеси по обычным (широкополосным) спектрам люминесценции удастся крайне редко, спектры разных веществ накладываются друг на друга.

Аналитические возможности люминесцентного анализа существенно расширило одно открытие советских физиков. В 1952 г. было установлено, что спектры люминесценции разбавленных и замороженных растворов ароматических соединений существенно отличаются от обычных спектров люминес-

ценции. Спектр замороженного раствора будет состоять из большого числа очень узких полос, больше похожих на линии. Такие спектры называются *квазилинейчатыми*. Для их получения надо специально подбирать растворитель и очень сильно охлаждать раствор – до температуры жидкого азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Данный эффект носит название *эффект Шпольского* (рис. 6.29).

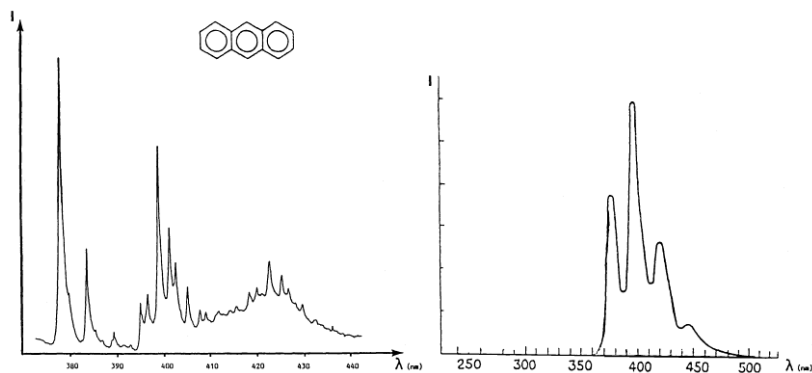


Рис. 6.29. Спектр люминесценции раствора антрацена в *n*-гексане при комнатной температуре (справа) и при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (слева)

Количественный люминесцентный анализ. Интенсивность люминесценции $I_{\text{люм}}$ пропорциональна числу поглощенных квантов возбуждающего света ($N_{\text{полг}}$) и квантовому выходу люминесценции:

$$I_{\text{люм}} = K B N_{\text{полг}}, \quad (6.34)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Как было установлено С.И. Вавиловым, квантовый выход (B) не зависит от длины волны возбуждающего света (вплоть до некоторого значения $\lambda_{\text{крит}}$, специфического для каждого X). При $\lambda \geq \lambda_{\text{крит}}$ люминесценция X не наблюдается. Квантовый выход зависит от температуры. С повышением температуры квантовый выход падает, этот эффект называют температурным тушением люминесценции. Квантовый выход вещества X может также зависеть от pH раствора, если при изменении pH сдвигается равновесие между разными формами X , а способность к люминесценции у разных форм X неодинакова (этот эффект проявляется у флуоресцентных индикаторов). Например, флуоресцеин сильнее светится в щелочном растворе. А люминесценция углеводов не зависит от pH раствора, поскольку они не способны к протолизу.

Используя математическое выражение закона Бугера–Ламберта–Бера в его экспоненциальной форме (см. формулу 6.28), после несложных преоб-

разований можно связать число поглощенных квантов с молярной концентрацией X в исследуемом растворе:

$$N_{\text{пол}} = k I_0 (1 - 10^{-\epsilon l c}). \quad (6.35)$$

При условии $\epsilon l c \ll 1$, $N_{\text{пол}} \approx 2,3k I_0 \epsilon l c$. Подстановка этого выражения в формулу (6.34) приводит к искомой зависимости интенсивности люминесценции от концентрации:

$$I_{\text{люм}} \approx 2,3k B I_0 \epsilon l c. \quad (6.36)$$

Очевидно, аналитический сигнал $I_{\text{люм}}$ должен быть прямо пропорционален концентрации X . Чувствительность определения X тем выше, чем больше интенсивность возбуждающего света и чем выше квантовый выход люминесценции.

Уравнение (6.36) является основанием для проведения расчетов в количественном люминесцентном анализе. Оно определяет возможность построения градуировочных графиков, использования метода добавок или метода сравнения с эталоном. Однокомпонентные системы изучают с применением флуориметра, многокомпонентные – с применением спектрофлуориметра. Важно, чтобы при измерения сигнала пробы и эталонов все условия сохранялись неизменными (температура, растворитель, pH, толщина слоя раствора в кювете, длины волн или светофильтры при возбуждении и регистрации люминесценции).

Однако условие $\epsilon l c \ll 1$, обеспечивающее прямолинейность градуировок, выполняется только при очень малых концентрациях X , обычно до 10^{-7} – 10^{-5} моль/л. В соответствии с формулой (6.35) при больших концентрациях градуировочные графики начинают искривляться, их наклон уменьшается. Одновременно может уменьшаться и квантовый выход люминесценции. Этот эффект называют *концентрационным тушением*. Причинами являются: увеличение вероятности безызлучательных переходов из-за более частых столкновений молекул X ; образование ассоциатов X ; самопоглощение люминесценции невозбужденными молекулами X . Концентрационное тушение может приводить не только к искривлению градуировок, но и к снижению сигнала при увеличении концентрации X (рис. 6.30). Одному и тому же значению сигнала начинают соответствовать две разные концентрации X . Чтобы устранить неоднозначность результата, можно разбавить раствор и вновь измерить его люминесценцию. Если при этом интенсивность люминесценции уменьшилась, значит, концентрация раствора была равна C_1 , если увеличилась – C_2 . Перечисленные закономерности люминесценции и их физическое объяснение детально описаны в дополнительной литературе.

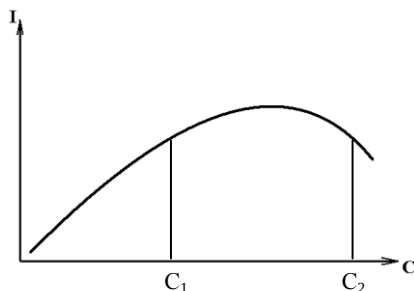


Рис. 6.30. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации X в условиях концентрационного тушения

Снижение интенсивности люминесценции нередко происходит из-за присутствия посторонних веществ. Механизм влияния примесей может быть химическим или физическим. Химическое взаимодействие между X и примесью может приводить к образованию соединений, которые при данной длине волны не люминесцируют (или вообще не люминесцируют). Это могут быть окислительно-восстановительные реакции, реакции протолиза, комплексообразования или осаждения. В присутствии некоторых примесей резко снижается квантовый выход, причем тем сильнее, чем выше концентрация этой примеси («гашение люминесценции»). В результате будут получены ошибочные (заниженные) результаты люминесцентного анализа. Вместе с тем, если эффект гашения люминесценции пропорционален концентрации некоторой примеси, это может быть использовано для ее количественного определения.

Физический механизм не обязательно связан со снижением квантового выхода. Нередко влияние примесей объясняется тем, что посторонние вещества поглощают люминесцентное излучение X .

Метрологические характеристики люминесцентного анализа. Мы уже отмечали основное достоинство люминесцентного анализа – его высокую чувствительность. Так можно определять концентрации порядка 10^{-8} – 10^{-7} г/л, а в отдельных случаях – до 10^{-12} г/л. Весьма высока и селективность определения люминесцирующих веществ (особенно в условиях эффекта Шпольского). А вот воспроизводимость метода невысока, она значительно хуже, чем воспроизводимость фотометрического анализа (вспомним, сколько трудноконтролируемых факторов влияют на квантовый выход и общую интенсивность люминесценции!). Величина s_r здесь обычно не меньше, чем 0,10–0,15. Общая же погрешность результата анализа нередко достигает до 20–30 %. Именно поэтому люминесцентный анализ преимущественно используют там, где нужны высокая чувствительность и селективность, а очень высокая точность не требуется. Например, при оценке загрязнения окружающей среды.

6.4. Некоторые другие методы анализа*

Ограниченный объем данного учебника не позволяет детально охарактеризовать многочисленные инструментальные методы, не относящиеся к числу электрохимических или спектроскопических (в оптическом диапазоне). Однако такие методы уже широко применяются в аналитических лабораториях и позволяют получать важную информацию о составе и структуре исследуемых объектов. Чтобы проиллюстрировать возможности подобных методов, достаточно бегло рассмотреть в качестве примера лишь три из них:

- один из самых простых и доступных – рефрактометрию растворов;
- один из самых экспрессных и селективных – рентгеновскую спектрометрию;
- один из самых чувствительных и универсальных методов анализа – масс-спектрометрию.

6.4.1. Рефрактометрия

К числу оптических методов, не связанных с энергетическими переходами в атомах или молекулах, относят *рефрактометрию и поляризацию*. Это чисто физические методы, применяемые в основном для молекулярного анализа.

Рефрактометрия основана на измерении показателя преломления светового луча при прохождении его через границу раздела фаз. Показатель преломления (n) чистых жидкостей (или растворов, или прозрачных твердых веществ) – это безразмерная величина, которую обычно измеряют по отношению к воздуху. Измерения проводят при комнатной температуре, применяя несложные оптические приборы, называемые рефрактометрами. Для чистого вещества (индивидуального соединения) величина n в основном определяется природой этого вещества. В справочной литературе можно найти значения n_d^{20} , т. е. значения показателя преломления разных веществ, измеренные при 20 °С с использованием излучения натрия на длине волны 589 нм (d -линия). Для большинства чистых веществ, а также их смесей и растворов значения n_d^{20} находятся в интервале от 0,5 до 2,0. Например, для чистой воды $n_d^{20} = 1,3330$; для ацетона – 1,3591; для бензола – 1,5011. Поскольку для каждого чистого вещества показатель преломления – точно известная физическая константа, рефрактометрию можно использовать для идентификации веществ, особенно органических. Следует лишь помнить, что разные химические соединения могут иметь одинаковые значения показателя преломления. Опознавать вещества только по величине n_d^{20} нельзя!

Величина показателя преломления любого образца в какой-то степени зависит от температуры и от длины волны света, который пропускают через образец в ходе измерений. Однако при рефрактометрическом опознании чистых веществ влиянием этих факторов обычно можно пренебречь.

Показатель преломления смеси зависит от природы и концентрации каждого ее компонента. Если раствор содержит только одно растворенное вещество X, то концентрацию X можно найти по градуировочному графику. Обычно для построения графика готовят серию эталонных растворов, а затем измеряют значения n в строго определенных условиях. Чтобы исключить фон, создаваемый растворителем, график строят в координатах $\Delta n - f(C)$, где вторичный сигнал Δn вычисляют по разности:

$$\Delta n = n_{\text{раствора}} - n_{\text{растворителя}}.$$

В области разбавленных растворов градуировочный график прямолинеен. Следует обратить внимание, что показатель преломления раствора изменится при добавлении любого постороннего вещества, т. е. рефрактометрический метод совершенно неселективен. Установить концентрации отдельных компонентов неразделенной смеси рефрактометрическим методом нельзя.

Пределы обнаружения растворенных веществ зависят от точности измерений на конкретном рефрактометре, но, как правило, они не ниже 0,1 % (абс.). Таким образом, рефрактометрия не только неселективный, но и малочувствительный метод. Однако этот метод имеет и свои достоинства. К ним относятся: простота аппаратуры, быстрота измерений и неплохая точность результатов анализа. В настоящее время рефрактометрию чаще всего применяют для проверки концентрации технологических растворов, содержащих одно растворенное вещество известной природы. Например, так можно контролировать концентрацию растворов поваренной соли или сахарозы. Более важно применение рефрактометра в качестве универсального детектора в жидкостной хроматографии (см. раздел 7.7).

6.4.2. Рентгеновская спектроскопия

Метод основан на изучении спектров рентгеновского излучения, т. е. электромагнитного излучения в области длин волн 0,01–10 нм. Такое излучение может быть получено при облучении пробы потоком электронов высоких энергий (*рентгеноэмиссионные* методы). Можно направить на пробу излучение от внешнего источника, и оно будет селективно поглощаться атомами определенных элементов (*рентгеноабсорбционные* методы). Кроме того, при поглощении рентгеновского излучения проба может испускать вторичные кванты меньшей энергии (*рентгенофлуоресцентные* методы). В отличие от рассмотренных в разделе 6.2 методов, в которых возникновение атомных спектров в оптическом диапазоне объяснялось энергетическими переходами валентных электронов, рентгеновские спектры связаны с переходами электронов внутренних слоев.

В химическом анализе рентгеновские лучи начал применять Генри Мозли. Молодому английскому ученому в 1913 г. удалось установить закон, связывающий частоту спектральных линий, соответствующих рентгенов-

скому излучению элемента, с порядковым номером этого элемента в Периодической таблице элементов Менделеева. Мозли понял, что, используя характеристические линии элементов, можно проводить химический анализ. Как указывал Мозли, преимущества такого способа перед обычными спектроскопическими методами заключаются в простоте спектра и невозможности одного вещества маскировать излучение другого. Новый метод может даже привести к открытию пропущенных элементов, поскольку будет нетрудно предсказать положение их характеристических линий! Вскоре новый метод был успешно применен для количественного анализа смеси редкоземельных элементов. А позднее по «предсказанным» линиям в спектрах рентгеновского излучения были обнаружены новые элементы – гафний и рений.

В 60-е гг. XX века рентгеноспектральные методы нашли широкое применение при анализе сплавов, руд, минералов, строительных материалов, биообъектов и т. п. С их помощью довольно точно определяют как макрокомпоненты (на уровне нескольких десятков процентов), так и микропримеси, вплоть до 10^{-3} – 10^{-2} %. Важным преимуществом рентгеноспектральных методов является их неdestructивный характер, с их помощью можно, например, анализировать краски на уникальной картине. Эти же методы используют для локального анализа полупроводников (так называемый метод электронного зонда).

Спектрометры, используемые в рентгеноспектральном анализе, включают источник излучения, диспергирующее устройство и детектор. В качестве источника применяют рентгеновские трубки, гелиевые разрядные лампы или электронную пушку. Диспергирующим устройством, аналогичным дифракционной решетке в обычной спектроскопии, является кристалл-анализатор. Это могут быть кристаллы кварца, кальцита, слюды, каменной соли и некоторых других веществ. Приемником излучения, т. е. детектором, служат фотоматериалы (в рентгеновских спектрографах) или счетчики рентгеновских квантов (в спектрометрах).

Существуют разные способы количественного анализа веществ по интенсивности рентгеновского излучения. Например, в рентгенофлуоресцентных методах (РФл) аналитическим сигналом является интенсивность вторичного излучения пробы на определенных частотах. Приборы для измерения рентгеновской флуоресценции могут быть одноканальными, предназначенными для экспрессного определения одного элемента (особенно серы в нефтепродуктах). Применяют и универсальные многоканальные РФл-спектрометры. Их заранее настраивают и градуируют по стандартным образцам так, чтобы каждый канал соответствовал аналитической длине волны какого-либо элемента. Обработку одновременно регистрируемых сигналов производит компьютер. Пользователь получает готовую таблицу, в которой указаны содержания интересующих его элементов. Важно, что на результат анализа по методу РФл почти не влияют степень окисления и «химическое окружение» определяемого элемента. Однако созданы и такие методы рент-

геноспектрального анализа, в которых отдельно регистрируются аналитические сигналы различных фаз, даже если они образованы одними и теми же элементами (*рентгенофазовый анализ*).

6.4.3. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрический метод основан на ионизации атомов и молекул вещества и разделении смеси образовавшихся ионов в соответствии с их *массовым числом* – отношением массы иона (m) к его заряду (z). Масс-спектр смеси ионов представляет собой совокупность сигналов (линий) с разными значениями m/z (рис. 6.31). Интенсивности сигналов различны, поскольку они пропорциональны содержанию соответствующих ионов в разделяемой смеси. При неизменных условиях ионизации состав смеси ионов определяется составом исходной пробы. Поэтому положение линий в масс-спектре и их относительная интенсивность позволяют проводить качественный анализ пробы, а по абсолютной интенсивности некоторых линий можно определять содержания компонентов пробы.

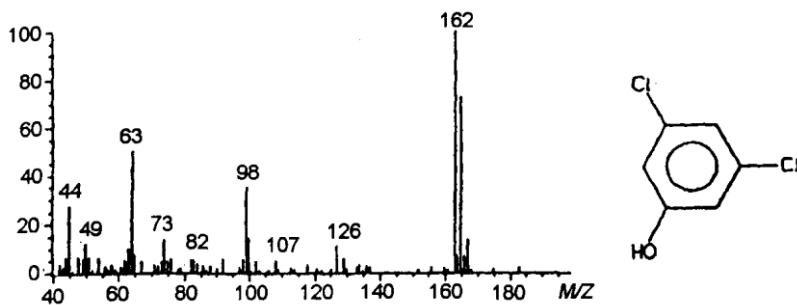


Рис. 6.31. Эталонный масс-спектр и структурная формула 3,5-дихлорфенола

Первый масс-спектрометр был создан в 1919 г. английским физиком Ф.Астоном под руководством Дж. Томсона¹. Метод сразу же позволил обнаружить изотопы элементов и исследовать относительную распространенность разных изотопов. Так, в масс-спектре атомарного хлора наблюдали две линии – с массовыми числами 35 и 37, принадлежащие двум однозарядным ионам. Интенсивность первой линии была значительно выше, в соответствии с относительной распространенностью изотопов Cl^{35} и Cl^{37} . Вид масс-спектра хорошо согласуется с усредненной величиной атомной массы хлора – 35,475. Сегодня масс-спектрометрия является основным методом изотопного анализа. Этот метод весьма важен для атомной энергетики, где

¹ За создание масс-спектрометрии и открытие с ее помощью изотопов Астон получил Нобелевскую премию.

при подготовке и переработке ядерного «топлива» надо контролировать разделение изотопов урана. Интересным применением масс-спектрометрии стало определение возраста археологических находок (*геохронология*). Например, после того, как дерево срубили, соотношение изотопов C^{12} и C^{13} , характерное для живых организмов, постепенно меняется. Определив с помощью масс-спектрометра соотношение этих изотопов в некотором изделии из дерева, можно рассчитать, сколько лет прошло после гибели дерева, а следовательно, время изготовления исследуемого предмета. Сходный метод позволяет определять возраст горных пород, в этом случае изучают соотношения других изотопов.

Масс-спектрометрия оказалась очень чувствительным методом количественного элементного анализа. Некоторые варианты этого метода, например искровая масс-спектрометрия, позволяют определять до 10^{-12} г элемента, анализировать состав поверхностного слоя твердых материалов, проводить локальный анализ таких материалов. Другие варианты метода позволяют контролировать элементный анализ объектов окружающей среды или изучать состав атмосферы других планет.

Следует помнить, что масс-спектрометры являются весьма сложными и дорогостоящими аналитическими приборами, работать на таких приборах могут только высококвалифицированные специалисты. Масс-спектрометрию применяют в тех случаях, когда аналитическую задачу нельзя решить более простыми средствами (например, с помощью фотометрического или потенциометрического анализа).

Как же работает масс-спектрометр? Основными узлами этого прибора являются: насосы, обеспечивающие глубокий вакуум; блок ввода пробы (система напуска), система ионизации, разделительное устройство (масс-анализатор) и детектор (устройство для записи масс-спектров). В современных приборах есть и компьютерная система обработки полученных спектров, включающая необходимую базу данных. Система напуска дозирует количество вводимой пробы таким образом, чтобы не нарушить вакуум внутри прибора. Проба вводится в газообразном состоянии. В случае, если анализируемая проба – жидкость или твердое вещество, ее испаряют. Для ионизации используют один из нескольких возможных способов – электронный удар, искровой разряд, лазерное излучение, химическую ионизацию, бомбардировку потоком быстрых атомов и другие. Образующиеся ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются, фокусируются в пучок и в таком виде попадают в *масс-анализатор*, где происходит их разделение в мощном электромагнитном поле. Ионы с различными массовыми числами движутся в этом поле по разным траекториям и раздельно попадают на *детектор*, который преобразует ионные токи в электрические сигналы. Многократно усиленные сигналы измеряются и сохраняются в памяти компьютера.

Еще в 30-е гг. XX века масс-спектрометрический метод стали применять для молекулярного анализа органических веществ. Было установлено,

что в масс-спектре индивидуального органического соединения обычно можно найти интенсивную линию, соответствующую однозарядному молекулярному иону. Например, в спектре метана – линию с массовым числом 16, этанола – 46, любого дихлорфенола – 162. По линии молекулярного иона можно определить молярную массу неизвестного соединения и установить его брутто-формулу. Проверяя наличие линии молекулярного иона, можно судить о присутствии некоторого соединения в сложной смеси.

Важным открытием стало то, что в неизменных условиях ионизации молекула органического вещества дает один и тот же набор осколочных ионов, один и тот же масс-спектр. Причем разные изомеры одного и того же вещества дают разные масс-спектры.

Масс-спектрометрия органических веществ является по своей сути не чисто физическим, а физико-химическим методом анализа, так как важнейшую роль при формировании масс-спектра играют химические реакции фрагментации (деструкции молекул в ходе их ионизации и последующей перегруппировки осколков). Правда, правила фрагментации молекул при электронном ударе и других способах ионизации еще не до конца изучены. Рассчитать масс-спектр соединения по структуре молекулы или, наоборот, установить структуру молекулы по ее масс-спектру (с учетом условий ионизации) можно далеко не всегда. Однако любое известное вещество можно идентифицировать по его масс-спектру, используя компьютерные базы данных. Такие базы данных содержат сотни тысяч эталонных масс-спектров разных веществ, снятых в одних и тех же условиях, т. е. с применением стандартного режима ионизации.

Метод масс-спектрометрии стали использовать в 60-е гг. и для анализа сложных смесей, например нефтепродуктов. Такую смесь сначала хроматографируют, а потом снимают масс-спектры каждого компонента в момент его выхода из хроматографической колонки. Конструктивно этот вариант анализа можно реализовать в рамках единого прибора (*хромато-масс-спектрометра*). В конце XX века масс-спектрометрию удалось использовать и для исследования состава биополимеров, например, белков и ДНК. Именно таким способом в 2000 г. была установлена тонкая структура (последовательность разных нуклеотидов) одного из генов человека.

Контрольные вопросы

1. Что общего у разных электрохимических методов анализа и в чем принципиальные отличия каждого из этих методов?
2. Составьте, не заглядывая учебники, таблицу, в которой будут наглядно сопоставлены преимущества и ограничения различных электрохимических методов.

3. Какие ионы обычно определяют и какие объекты анализируют потенциометрическим методом?

4. Как можно было бы проверить в эксперименте, соответствует или не соответствует уравнению Нернста поведение некоторого металлического электрода в растворе его соли?

5. Как бы Вы определили потенциометрическим методом содержание ионов натрия в плазме крови? Какое бы потребовалось оборудование, реактивы, какие операции и в какой последовательности пришлось бы проводить? Можно ли таким способом определять ионы натрия на уровне 1 мкг/л? 1 мг/л? 1 г/л? Насколько точные результаты можно было бы получить с помощью предложенной методики?

6. Начертите и объясните вид вольтамперной кривой для процесса восстановления ионов цинка на ртутном капаящем электроде. Как изменится вид этой кривой, если в растворе содержание цинка станет вдвое больше? Если в том же растворе появятся ионы серебра (в той же концентрации, что и ионы цинка)? Если ввести в раствор ионы калия? Если ввести избыток ЭДТА?

7. Необходимо определить электрогравиметрическим методом содержание серебра в его сплаве с медью. Можно ли отдельно определить содержание каждого из этих металлов, осаждая их на платиновом катоде после растворения сплава в азотной кислоте? Если да, то какое напряжение надо накладывать на электроды для выделения серебра и какое – для выделения меди?

8. Что такое спектр излучения и как его можно зарегистрировать? Какой вид имеют спектры излучения веществ после их испарения и атомизации? Какая информация, важная для определения химического состава пробы, содержится в таком спектре?

9. Составьте, не заглядывая в учебники, таблицу, в которой будут сопоставлены преимущества и ограничения разных вариантов атомно-эмиссионного спектрального анализа (по способам возбуждения)?

10. Как, получив спектр некоторой пробы (дуговое возбуждение), проверить, содержится ли в этой пробе селен? Перечислите операции, которые придется выполнить, чтобы получить ответ. Можно ли тем же методом установить, содержался ли в пробе свободный селен или соединение селена(IV)?

11. Почему в атомно-эмиссионном спектральном анализе градуировочные графики в координатах $I - C$ обычно искривлены и плохо воспро-

изводимы? Как можно получить хорошо воспроизводимые и прямолинейные (в некотором диапазоне содержаний) градуировочные графики?

12. Как правило, атомно-абсорбционный анализ точнее, чем атомно-эмиссионный (для одного и того же способа атомизации пробы). Объясните, почему это так.

13. Считается, что спектрофотометрия – более универсальный метод анализа, чем атомно-эмиссионный спектральный анализ или классическая полярография. Обоснуйте это утверждение.

14. Сформулируйте основной закон светопоглощения. Как проверить, подчиняются ли этому закону растворы некоторого окрашенного соединения?

15. Как устроены спектрофотометры разного типа? Какой вид имеют спектры поглощения веществ в видимой области? В ИК-области?

16. Как выбрать аналитическую длину волны для спектрофотометрического определения некоторого соединения? Как выбрать светофильтр, если сигнал этого соединения решили измерять с помощью фотоэлектродориметра? В какой кювете проводить фотометрические измерения?

17. Какие факторы приводят к отклонениям от основного закона светопоглощения? Как эти отклонения скажутся на результатах фотометрического определения некоторого вещества? Как предотвратить негативные последствия отклонений?

18. Какие соединения можно определять фотометрическим методом по их собственному светопоглощению? Приведите примеры методик фотометрического определения каких-либо веществ с применением органических фотометрических реагентов.

19. Какую информацию можно получить из ИК-спектра исследуемой пробы? Какой вид имеют ИК-спектры органических соединений? Как их регистрируют?

20. Как можно спектрофотометрическим методом отдельно определить содержание нескольких однотипных соединений в объекте, где присутствуют все эти соединения?

Глава 7

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

7.1. Назначение и классификация методов

В предыдущих главах рассматривались *методы обнаружения* (качественный анализ) и *методы определения* (количественный анализ). Кроме них, аналитики применяют множество вспомогательных методов, нацеленных на то, чтобы на стадии пробоподготовки отделить одни компоненты пробы от других или повысить концентрацию некоторых компонентов. Обойтись без соответствующих операций заманчиво (каждая операция – это дополнительные затраты времени и труда, а иногда и дополнительные погрешности), но исключить их аналитикам удастся лишь в редких случаях.

Концентрирование применяют, если намеченные способы измерения аналитического сигнала недостаточно чувствительны и не позволяют определить компонент в исследуемом веществе на соответствующем концентрационном уровне. Например, необходимо точно определять содержание канцерогенного углеводорода 3,4-бензпирена (БП) в природной воде, где его предполагаемое содержание находится на уровне 10^{-9} – 10^{-8} г/л. Определять концентрацию БП можно фотометрическим методом, но при столь низком содержании оптическая плотность раствора будет близка к нулю. Чтобы измерение оптической плотности было достаточно точным, концентрация БП должна быть выше 10^{-6} г/л, а еще лучше – выше 10^{-5} г/л. Очевидно, для фотометрического определения БП в воде надо заранее сконцентрировать его: повысить концентрацию на 3–4 порядка.

Разделение применяют, если имеющиеся в распоряжении аналитика способы измерения аналитического сигнала недостаточно селективны, т. е. сигнал определяемого компонента будет искажен другими компонентами той же пробы. Так, при фотометрическом определении 3,4-бензпирена оптическая плотность раствора пробы на выбранной длине волны создается не только этим веществом, но и другими ароматическими соединениями, присутствующими в анали-

зируемой воде. Чтобы получить правильный результат анализа, надо перед измерением отделить БП от других ароматических соединений.

Таким образом, методы разделения и методы концентрирования направлены на достижение разных целей. Но реализуются они однотипными способами, поэтому в курсе аналитической химии обычно их рассматривают совместно. Аналитики ведут пробоподготовку так, чтобы по возможности одновременно и отделить определяемый компонент (X) от мешающих веществ, и сконцентрировать его. Кроме того, пробоподготовка должна предотвратить ошибки, связанные с неравномерным распределением X в анализируемом материале.

Известно более двух десятков методов разделения и/или концентрирования. Основной группой являются *равновесные* методы, основанные на распределении X между двумя фазами. Установление межфазного равновесия ведет к переходу основной части X из исходной (первой) в новую (вторую) фазу (табл. 7.1). Есть и *неравновесные* методы разделения и концентрирования, основанные на использовании кинетических эффектов, но в анализе они применяются значительно реже, чем равновесные, и далее не рассматриваются.

В частности, сконцентрировать 3,4-бензпирен и отделить его от мешающих веществ можно *экстракционным методом*. Для этого к большому объему исследуемой воды добавляют немного не смешивающегося с ней органического растворителя (например, н-гексана), который хорошо растворяет БП. После установления межфазного равновесия БП почти полностью перейдет в фазу органического растворителя. Полученный раствор (*экстракт*) отделяют от водной фазы и затем фотометрируют. Отметим, что в этом примере межфазное равновесие и соответствующее ему распределение X устанавливалось только один раз. Более эффективны методы разделения и концентрирования, в которых происходит многократное перераспределение каждого компонента пробы между двумя фазами. Это ведет к полному разделению компонентов и повышает точность анализа.

Классификация равновесных методов должна учитывать агрегатное состояние фаз, между которыми распределяется X. В вышеприведенном примере 3,4-бензпирен распределялся между двумя *жидкими* фазами, но возможны и другие комбинации (жидкость–газ, газ–твердое тело и т. д.). Есть методы, где используются сразу три фазы (например, флотация).

Таблица 7.1

**Некоторые методы разделения и концентрирования
микропримесей**

Фаза		Метод	Основное применение в анализе
Первая	Вторая		
Жидкая	Жидкая	Экстракция	Универсальный метод
		Электролиз с ртутным катодом	Концентрирование тяжелых металлов
Жидкая	Газообразная	Отгонка, ректификация, дистилляция	Разделение летучих органических веществ
		Упаривание пробы	Концентрирование нелетучих веществ
Жидкая	Твердая	Сорбция	Выделение и концентрирование растворенных веществ
		Ионный обмен	Разделение и концентрирование ионов
		Жидкостная хроматография (ВЭЖХ, ТСХ)	Разделение нефтепродуктов, красителей, аминокислот, лекарственных препаратов
Газообразная	Жидкая	Газожидкостная хроматография (ГЖХ)	Разделение органических веществ, анализ нефтепродуктов
		Улавливание жидкостными поглотителями	Анализ воздуха
Газообразная	Твердая	Газоадсорбционная хроматография (ГАХ)	Анализ воздуха и других смесей газообразных веществ, определение воды
		Фильтрация	Концентрирование аэрозолей
Твердая	Жидкая	Селективное растворение (выщелачивание)	Разделение компонентов почв, горных пород, лекарственных препаратов и т. п.

		Зонная плавка	Концентрирование примесей в металлах и других веществах высокой чистоты
Твердая	Газообразная	Озоление	Концентрирование нелетучих примесей в биообъектах, пищевых продуктах, нефти

Разные методы дополняют друг друга. Одни из них направлены на *абсолютное концентрирование* всех микропримесей без изменения соотношения их концентраций. Так, при определении тяжелых металлов в морской воде пробу упаривают, ионы всех металлов остаются в концентрированном растворе (рассоле), который затем и анализируют. Другие методы (соосаждение) направлены на *относительное концентрирование* некоторых микропримесей. Третьи используют лишь для разделения, а повышения концентрации микропримесей они не обеспечивают. Это характерно для многих вариантов хроматографии, хотя ее следует считать не просто одним из методов разделения, а гибридным методом. Есть универсальные методы, которые с успехом используются и для разделения, и для абсолютного и относительного концентрирования. Примером может быть экстракция (см. раздел 7.3).

Некоторые методы преимущественно связаны с анализом объектов какого-то одного типа. Зонную плавку традиционно используют в анализе особо чистых металлов и полупроводниковых материалов, соосаждение – в анализе природных и сточных вод, озоление – в анализе биообъектов и т. д. При выборе метода следует учитывать свойства разделяемых веществ. Так, для разделения глюкозы, фруктозы и других простейших углеводов нельзя использовать ионный обмен или электрофорез (углеводы – неэлектролиты). Нельзя применить и газовую хроматографию, поскольку при высокотемпературном испарении углеводы разрушаются. Для их разделения можно воспользоваться различной растворимостью этих соединений, например, применить метод распределительной жидкостной хроматографии.

7.2. Количественные характеристики процессов разделения и концентрирования

При установившемся межфазном равновесии химические потенциалы вещества X, распределяемого между двумя фазами, равны, а отношение активностей X в этих фазах – постоянная величина, которую называют *константой распределения*:

$$K_D = \frac{a_{x2}}{a_{x1}}. \quad (7.1)$$

Если в одной из фаз вещество X находится в нескольких переходящих друг в друга формах (например, отличающихся по протонированности, закомплексованности или степени окисления), то извлечение каждой из них в новую фазу следует характеризовать своей константой распределения. Такие константы можно вычислить методами химической термодинамики. Для многих межфазных равновесий они определены опытным путем, значения K_D можно найти в справочниках. Они не зависят от начальной концентрации X и не меняются в присутствии посторонних веществ. Чем больше K_D , тем лучше извлекается X в новую фазу.

При установившемся межфазном равновесии отношение суммарных концентраций X в обеих фазах также можно считать постоянной (в заданных условиях) величиной, называемой *коэффициентом распределения*¹:

$$D = \frac{[X_{\Sigma}]_2}{[X_{\Sigma}]_1}. \quad (7.2)$$

В формуле (7.2) символом $[X_{\Sigma}]_2$ обозначена суммарная концентрация всех форм X в новой фазе, а символом $[X_{\Sigma}]_1$ – суммарная концентрация всех форм X в исходной фазе. Если вещество X может находиться только в одной форме, тогда $D \approx K_D$. Величину D определяют опытным путем, разделяя фазы и измеряя в них суммарные концентрации X.

Коэффициенты распределения (как и константы распределения) зависят от природы X, природы фаз и температуры. Кроме того,

¹ Ту же величину часто называют по-другому (в хроматографии – коэффициентом Генри) и обозначают иными символами.

значения коэффициентов распределения могут зависеть от присутствия посторонних веществ, а также от других факторов. Именно это отличает D от K_D . Фактически D – *условная константа* межфазного равновесия.

Коэффициенты распределения имеют большее практическое значение, чем константы. В частности, зная эти коэффициенты, аналитик может предвидеть полноту извлечения разных компонентов пробы, возможность их разделения в заданных условиях и т. п. В ходе таких расчетов используют следующие эмпирические характеристики.

Степень извлечения (R) – отношение количества вещества X , перешедшего в новую фазу (далее обозначается как v_{x2}), к исходному количеству X (v_{x0}). Вместо отношения числа молей можно взять отношение масс:

$$R = \frac{v_{x2}}{v_{x0}} = \frac{v_{x2}}{v_{x1} + v_{x2}} = \frac{m_{x2}}{m_{x1} + m_{x2}}. \quad (7.3)$$

Проводя разделение и концентрирование, стремятся, чтобы величина R для определяемого компонента была как можно ближе к 1. Разность $(1 - R)$ характеризует потери X в ходе пробоподготовки. Отметим, что безразмерную величину R выражают и в процентах.

Коэффициент разделения (χ) двух компонентов (X и X^*) позволяет заранее оценить возможность их разделения по данной методике. Величина χ равна отношению коэффициентов распределения: $\chi = D_x / D_{x^*}$. Чем сильнее отличается χ от единицы, тем лучше будет идти процесс разделения X и X^* . Однако при этом должно выполняться и дополнительное условие: произведение $D_x \cdot D_{x^*}$ должно быть по возможности ближе к единице. Так, если $D_x = 10^3$, а $D_{x^*} = 10^{-3}$, коэффициент разделения $\chi = 10^6$. Тогда X извлекается, а X^* практически не извлекается. Если же $D_x = 10^9$, а $D_{x^*} = 10^3$, коэффициент разделения имеет ту же величину, что и в предыдущем случае, но извлекаются оба компонента, разделения нет.

Коэффициент концентрирования (N) равен отношению концентрации X в новой фазе (в концентрате) к исходной концентрации X в пробе. Если потерь X в ходе его извлечения не было, то коэффициент концентрирования приблизительно равен отношению объема пробы (V_1) к объему концентрата (V_2), или отношению соответствующих масс:

$$N = \frac{C_{X2}}{C_{X1}} \approx \frac{V_1}{V_2} \approx \frac{m_1}{m_2}. \quad (7.4)$$

7.3. Экстракция в анализе

Экстракция – процесс распределения растворенного вещества (X) между двумя несмешивающимися жидкими фазами, используемый для перевода X из одной фазы в другую.

В аналитических лабораториях экстракцию применяют для индивидуального и группового концентрирования микропримесей, для отделения мешающих макрокомпонентов пробы («сброс матрицы»), а также для очистки реактивов и растворителей. Отметим, что экстракционные методы используются не только в анализе, но и в технике, в частности, в химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и пищевой промышленности. Экстракционные процессы лежат в основе химической чистки одежды, они широко применяются в технологии редких металлов и особо чистых веществ. Но в данном учебнике будет рассматриваться только применение экстракции в анализе. Этот способ пробоподготовки известен с конца XIX века, но широко применять его стали лишь в 50-х гг. XX века. Экстракционные методы определения микропримесей разработаны в значительной степени благодаря исследованиям отечественных аналитиков (Ю.А. Золотов, Я.И. Коренман и др.).

Как метод пробоподготовки, экстракция имеет несомненные *преимущества*, а именно:

- универсальность. Соответствующие методики экстракционного извлечения разработаны практически для всех элементов и для многих органических веществ;
- достаточно высокие коэффициенты концентрирования (10^2 – 10^4);
- высокая селективность, позволяющая разделять близкие по свойствам вещества. Селективность можно дополнительно регулировать, меняя pH или вводя маскирующие вещества;
- возможность проведения процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении;
- простота методик, низкая стоимость оборудования и материалов, малые затраты времени.

Экстракция имеет и свои *недостатки*. В частности, она требует больших трудозатрат, плохо поддается автоматизации, многие экстрагенты токсичны и пожароопасны.

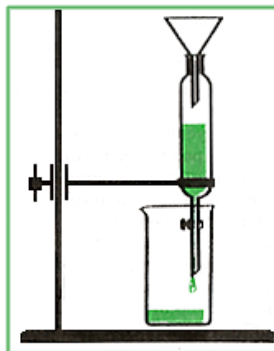
Техника проведения экстракции. В анализе неорганических веществ и объектов окружающей среды определяемые вещества экстрагируют из водного раствора в неводную фазу. В этих случаях в качестве экстрагентов применяют несмешивающиеся с водой органические растворители¹. Примером может быть экстракция 3,4-бензпирена *n*-гексаном из природных вод. В анализе органических веществ экстрагентом может быть и вода. Так, исследуя состав нефтепродуктов или растительных масел, экстрагируют соли и другие полярные компоненты пробы дистиллированной водой или водным раствором кислоты.

Экстрагирование можно вести разными способами:

- *однократная экстракция* в делительной воронке, куда вводят большой объем раствора пробы и немного экстрагента. Воронку встряхивают вручную в течение определенного времени, после прекращения встряхивания смесь расслаивается и нижнюю фазу сливают через кран. Затем экстракт анализируют;

- *периодическая экстракция* при многократном добавлении экстрагента к раствору пробы. После ввода каждой порции воронку встряхивают и отделяют экстракт. Полученные экстракты объединяют. Такой способ позволяет количественно извлечь X из пробы, даже если при установлении равновесия значительная доля X остается в водной фазе;

- *непрерывная экстракция* проводится в специальных аппаратах (экстракторах), обеспечивающих контакт фаз. Обычно экстрагент пропускают через раствор пробы до тех пор, пока практически весь X не перейдет в экстракт. Иногда в экстракторах устанавливают встречное движение обеих фаз (*противоточная экстракция*), что еще более повышает эффективность процесса. В экстракторах преду-



¹ Иногда термин «экстрагент» используют для обозначения реагента, переводящего X в экстрагируемое соединение, а растворители экстрагентами не называют. Но эти терминологические расхождения не принципиальны.

смотрены и устройства для непрерывной регенерации экстрагента. Но в аналитических лабораториях экстракторы используют редко, гораздо чаще их применяют в химической технологии.

Традиционные методики пробоподготовки обычно включают 2–4 повторные экстракции. Каждый раз берут одинаковые по объему порции одного и того же экстрагента. Условия обработки (время контакта фаз, интенсивность встряхивания, pH водной фазы и т. п.) также не меняют. Объединенный экстракт анализируют каким-либо инструментальным методом. Если использовать атомно-абсорбционный, спектрофотометрический или люминесцентный метод, аналитический сигнал X можно измерять прямо в экстракте. Можно также ввести каплю экстракта в хроматограф и получить хроматограмму, на которой будут видны пики всех веществ, извлеченных из пробы. Если же сигнал X собираются измерять каким-либо электрохимическим или кинетическим методом, то придется проводить *реэкстракцию*, т. е. переводить X из экстракта в новый водный раствор. Для этого экстракт встряхивают в делительной воронке с небольшим количеством водного раствора сильной кислоты. Реэкстракция позволяет еще лучше сконцентрировать X и полнее отделить мешающие вещества.

В качестве экстрагентов традиционно используют жидкие при комнатной температуре чистые органические растворители апротонного типа. В состав экстрагента могут входить и другие вещества (разбавители, модифицирующие добавки, экстракционные реагенты).

Экстрагенты должны отвечать следующим требованиям:

- растворимость X в экстрагенте должна быть значительно выше, чем в воде. Наоборот, вещества, мешающие определению X, в экстрагенте растворяться не должны;

- экстрагент не должен растворять воду, а вода не должна растворяться в экстрагенте;

- летучесть паров экстрагента должна быть как можно меньше. Предпочтительны экстрагенты с высокой температурой кипения;

- плотность экстрагента должна сильно отличаться от плотности водных растворов, иначе двухфазная система не будет расслаиваться. В качестве экстрагентов применяют как легкие растворители (эфир, углеводороды), так и тяжелые галоидсодержащие вещества, более тяжелые, чем вода (рис. 7.1);

- экстрагент должен быть дешевым, малотоксичным, устойчивым при хранении.

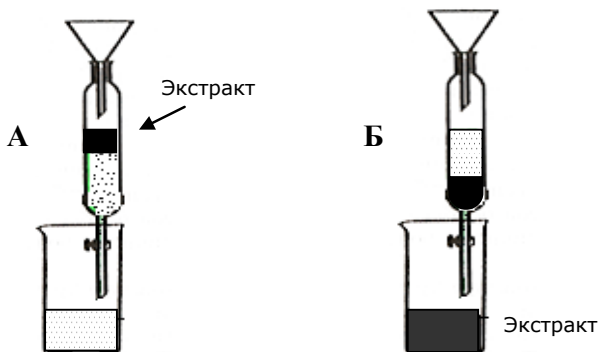


Рис. 7.1. Схема извлечения микропримеси X из водного раствора легкими (А) и тяжелыми (Б) экстрагентами

Всем перечисленным требованиям отвечают лишь немногие органические вещества. Чаще всего применяют тетрахлорметан (четырёххлористый углерод, CCl_4), хлороформ (CHCl_3), н-гексан, изооктан, изобутиловый и изоамиловый спирты, некоторые амины, сложные эфиры. К сожалению, в лабораториях приходится использовать и токсичные экстрагенты (бензол и т. п.). Поэтому экстракционное разделение и концентрирование обязательно требует сильной тяги. Экстракты после завершения анализа нельзя сливать в канализацию, их собирают и перегоняют для повторного использования экстрагента. В последние годы в качестве экстрагентов стали использовать расплавы некоторых легкоплавких веществ, например нафталина. При небольшом охлаждении экстракт застывает и от него легко отделяется жидкая фаза.

Часто аналитику не удастся подобрать подходящий экстрагент. Так бывает, когда определяемый компонент хорошо растворим в исходной фазе. Другая причина – неселективность экстрагентов, из-за чего в новую фазу одновременно переходят и X, и родственные ему мешающие примеси. В обоих случаях надо перевести X в новую, хорошо экстрагируемую форму. Для экстракции заряженных частиц в органическую фазу их связывают с каким-либо противоионом, добавляя заранее (или вместе с экстрагентом) подходящий реагент. Так, катионы тяжелых металлов без добавления реагентов практически не экстрагируются из водных растворов. Поэтому в анализе природных вод широко применяют *экстракционные реагенты*, связывающие

металлы в нейтральные комплексы (дитизон, оксихинолин, карбамидаты, нитрозоафтолы и т. п.). В отличие от свободных ионов металла, такие комплексы плохо растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. При добавлении реагента коэффициент распределения металла между двумя фазами резко повышается, и металл количественно переходит в экстракт. При определении неметаллов в качестве экстракционных реагентов применяют органические красители, образующие с неметаллом нейтральный ионный ассоциат. Так, бор во фторидных растворах существует в основном в виде аниона BF_4^- . В кислой среде этот анион дает нейтральный ассоциат с катионной формой красителя метилового фиолетового, и полученный ассоциат экстрагируют бензолом. В любом случае экстракционный реагент подбирают так, чтобы он реагировал с X селективно.

Экстракционное равновесие. Еще в XIX веке было установлено, что при отсутствии побочных реакций отношение равновесных концентраций вещества X в обеих фазах – величина постоянная для данной системы, не зависящая от общей концентрации X. Этот *закон распределения* был установлен опытным путем французскими химиками Бертло и Юнгфлейшем, а затем Нернст дал его термодинамическое обоснование. Если вещество X в условиях его извлечения не участвует в побочных реакциях (кислотно-основных и т. п.), то закон распределения можно записать в следующей форме:

$$K_D = \frac{[X]_2}{[X]_1} = \frac{S_{x2}}{S_{x1}}, \quad (7.5)$$

где K_D – константа распределения, зависящая от температуры. В квадратных скобках указаны молярные концентрации X в обеих фазах, в условиях равновесия. Числовое значение константы равно отношению растворимостей X в обеих фазах, даже в тех случаях, когда распределяются следы X и обе фазы являются ненасыщенными растворами. Отклонения от закона Бертло–Нернста (непостоянство K_D) проявляются лишь в концентрированных растворах X, когда активности и концентрации заметно различаются.

Побочные процессы (например, диссоциация, протолиз, комплексообразование и т. п.) меняют состояние X в растворе, сдвигают равновесие между разными формами X. По современным представлениям, каждая форма экстрагируемого вещества (X_i) характеризуется своей собственной константой распределения (K_{Di}). У разных

форм значения K_{Di} не совпадают. Так, при извлечении из водного раствора органическими экстрагентами нейтральные формы X имеют большие значения K_{Di} , чем заряженные, т. е. катионы и анионы при прочих равных условиях экстрагируются гораздо хуже, чем нейтральные молекулы. Если в растворе вещество X находится одновременно в нескольких формах, то экстракционное равновесие должно описываться коэффициентом распределения, зависящим от всех K_{Di} . При этом должна учитываться мольная доля (α_i), которую составляет в данных условиях концентрация X_i от общей концентрации X . Величину D рассчитывают по формуле:

$$D = \alpha_1 K_{D1} + \alpha_2 K_{D2} + \alpha_3 K_{D3} + \dots = \sum_{i=1}^n \alpha_i K_{Di}. \quad (7.6)$$

Значения α_i определяются с учетом pH, ионной силы, концентрации посторонних веществ и других факторов, как описано в главе 3. Проведя серию расчетов D для разных условий экстракции, можно построить зависимость D (а затем и R) от pH, от концентрации экстракционного реагента (C_R) или от других факторов, а затем выбрать оптимальные (или допустимые) условия экстракции. Если же вещество X находится только в одной форме (например, при экстракционном извлечении углеводов из водных растворов), то коэффициент распределения практически равен константе распределения ($D \approx K_D$) и не зависит от pH.

Пример 7.1. Необходимо экстрагировать n -гексаном из водной фазы одноосновную органическую кислоту, существующую в растворе в виде молекул HA и анионов A^- . При использовании данного экстрагента значения констант распределения соответственно равны: $K_{D(HA)} = 100$, $K_{D(A)} = 0,1$. Величина константы кислотной ионизации кислоты (K_a) равна 10^{-5} . Рассчитать коэффициент распределения кислоты при pH 3 и при pH 6.

Решение. Мольные доли каждой из форм можно рассчитать по формулам (3.38) и (3.39). При pH = 3 $\alpha_{HA} = 10^{-3} / (10^{-3} + 10^{-5}) \approx 0,99$; $\alpha_A = 10^{-5} / (10^{-3} + 10^{-5}) \approx 0,01$. Подставляем найденные значения в формулу (7.6): $D = 0,99 \cdot 100 + 0,01 \cdot 0,1 \approx 99$. При pH = 6 $\alpha_{HA} = 10^{-6} / (10^{-6} + 10^{-5}) \approx 0,09$; $\alpha_{HA} = 10^{-5} / (10^{-6} + 10^{-5}) \approx 0,91$. $D = 0,09 \cdot 100 + 0,91 \cdot 0,1 \approx 9,1$. Таким образом, экстракционное извлечение кислоты лучше проводить при pH 3, когда в водном растворе доминирует молекулярная (нейтральная) форма. При pH 6 процесс экстракционного извлечения тоже идет, но

значительно хуже, коэффициент распределения кислоты в этом случае примерно на порядок ниже.

При проведении любого экстракционного процесса самая важная с практической точки зрения величина – степень извлечения (R). Выведем уравнение, связывающее R с коэффициентом распределения. Для этого выразим в формуле (7.3) число молей X в каждой из фаз как произведение молярной концентрации на объем фазы. Затем разделим числитель и знаменатель на $C_{X2}V_2$. Соотношение объемов V_1/V_2 в полученной дроби – это коэффициент концентрирования, ранее его мы обозначили символом N . Отношение равновесных концентраций C_{X1}/C_{X2} – это величина, обратная коэффициенту распределения D . Несложные преобразования приводят к искомому уравнению связи между R и D :

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{v_{X2}}{v_{X2} + v_{X1}} = \frac{C_{X2} \cdot V_2}{C_{X2} \cdot V_2 + C_{X1} \cdot V_1} = \frac{1}{1 + \frac{C_{X1} \cdot V_1}{C_{X2} \cdot V_2}} = \\
 &= \frac{1}{1 + \frac{V_1}{DV_2}} = \frac{1}{1 + \frac{N}{D}} = \frac{D}{D + N}. \quad (7.7)
 \end{aligned}$$

Формула (7.7) позволяет предвидеть потери X при экстракции, подбирать необходимый объем экстрагента и решать другие практически важные задачи.

Пример 7.2. Кобальт(II) извлекают тетрахлорметаном из водного раствора в виде нитрозоафтолатного комплекса при pH 4,0. Коэффициент распределения кобальта при однократной экстракции равен 700. Объем раствора пробы – 250 мл. Недопустимы потери кобальта, превышающие 1 %. Какой объем экстрагента следует использовать? Как изменится концентрация кобальта после экстракции?

Решение. Исходя из размера допустимых потерь, определяем необходимую степень извлечения кобальта, она равна 0,99. Подстановка $R = 0,99$ и $D = 700$ в формулу (7.7) приводит к $V_2 = 35,3$ мл. Это примерно в 7 раз меньше, чем объем исходной пробы. Следовательно, концентрация кобальта после экстракции повысится в 7 раз.

Математически исследуя формулу (7.7), можно сделать ряд важных выводов, которые полностью подтверждаются в химическом эксперименте. А именно:

1) *при неизменном объеме экстрагента и постоянной величине D увеличение объема водной фазы снижает степень извлечения X .* Если, например, использовать 10 мл экстрагента, дающего $D = 10$, то из пробы объемом 20 мл X будет извлекаться на 83 %, из 100 мл – на 50 %, а из 1000 мл – всего на 9 %;

2) *чтобы повысить степень извлечения X , надо увеличивать объем экстрагента.* Так, если при $D = 10$ экстрагировать X из пробы объемом 1000 мл, то, взяв 10 мл экстрагента, можно извлечь 9 % X ; используя 50 мл экстрагента – 33 % X , а взяв 1000 мл экстрагента – 91 % X ;

3) *при увеличении D величина R стремится к единице.* Для количественного извлечения X ($R \approx 1$) коэффициент распределения должен быть на 2–3 порядка больше, чем используемое соотношение объемов фаз.

Аналитик попадает в трудную ситуацию: при малых объемах экстрагента часть X теряется, а при больших – X не концентрируется! При однократной экстракции единственный выход – применять экстрагент с высоким значением коэффициента распределения. Если это не удастся, переходят к более эффективной периодической экстракции.

Кинетика экстракции. Равновесие межфазного распределения X устанавливается не мгновенно. По мере встряхивания смеси растворов в делительной воронке степень извлечения X постепенно возрастает вплоть до некоторого предельного значения, а далее не меняется. Чтобы полнее извлечь X в экстракт, перемешивание фаз следует продолжать вплоть до установления равновесия. Достижение равновесия включает два процесса: 1) образование экстрагируемых соединений X (в том числе разрушение одних и образование других сольватов); 2) перенос X из одной фазы в другую. Эти процессы идут последовательно. Смотря по тому, какой из них идет медленнее (является лимитирующей стадией), возможны два случая.

1. Лимитирующей стадией является массоперенос. Тогда равновесие устанавливается за 1–2 минуты. Необходима продолжительность контакта фаз зависит от интенсивности перемешивания жидкостей в делительной воронке. Этот случай реализуется, когда

реакция между X и экстракционным реагентом идет очень быстро или реагент вообще не вводится.

2. Лимитирующей стадией является химическое взаимодействие. В таком случае более интенсивно встряхивать воронку бесполезно, от этого реакции с участием X быстрее не пойдут. Для ускорения экстракции в этом случае увеличивают концентрацию экстракционного реагента, повышают температуру, вводят вещество-катализатор или меняют pH (рис. 7.2).

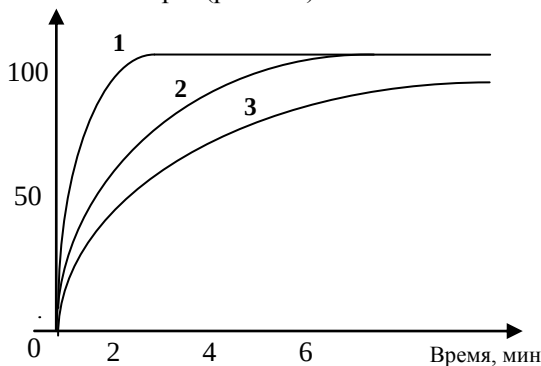


Рис. 7.2. Кинетика экстракции некоторой микропримеси при разных pH.
1 – pH = 1,0; **2** – pH = 3,5; **3** – pH = 6,0

Закономерности периодической экстракции. Даже в тех неблагоприятных условиях, когда за одну экстракцию удастся извлечь лишь небольшую часть X, можно добиться требуемой степени суммарного извлечения (например, 99 % или 99,9 %), проводя последовательно m экстракций из одной пробы и объединяя экстракты. Если коэффициент распределения не зависит от концентрации X, то и степень извлечения X при каждой следующей экстракции будет одной и той же. Тогда количество X, остающееся в водной фазе, будет снижаться в геометрической прогрессии. Пусть, например, в пробе содержится 100 мкг X, а величина R для каждой экстракции остается равной 80 %. После первой экстракции в водном растворе останется 20 % X, т. е. 20 мкг. После второй останется 20 % от 20 мкг, т. е. 4 мкг, после третьей – 0,8 мкг, после четвертой – 0,16 мкг и т. д. В объединенный экстракт перейдет почти весь X. Суммарная степень извлечения (R_m) после 4-х экстракций равна 0,9984, т. е. 99,84 %.

Геометрическая прогрессия снижения количества X позволяет записать алгебраические формулы, связывающие значения R , R_m и m :

$$R_m = 1 - (1 - R)^m, \quad (7.8)$$

$$m = \frac{\lg(1 - R_m)}{\lg(1 - R)}. \quad (7.9)$$

Формула (7.9) используется при разработке методик анализа для расчета числа экстракций, необходимых для достижения заданной суммарной степени извлечения.

Пример 7.3. Надо извлечь иод из пробы подземной воды объемом 5 литров. Суммарная степень извлечения иода должна быть не меньше 99 %, а общий объем экстракта – не более 100 мл. Коэффициент распределения иода при его извлечении хлороформом равен $6 \cdot 10^2$. Сколько раз надо повторять экстракцию и какой объем хлороформа применять в ходе каждой экстракции?

Решение. Вначале проверим, можно ли добиться заданной цели за одну экстракцию, используя сразу 100 мл экстрагента. В этом случае $N = 5000 \text{ мл} / 100 \text{ мл} = 50$. Из (7.7) следует: $R = 600 / (600 + 50) = 0,923$. Этого недостаточно, требуется более полное извлечение. Попробуем извлечь иод четырьмя порциями по 25 мл экстрагента. В таком случае соотношение объемов при единичной экстракции: $N = 5000 \text{ мл} / 25 \text{ мл} = 200$. Из (7.7) получаем: $R = 600 / (600 + 200) = 0,75$. Подставляем полученное значение R в (7.8): $R_m = 1 - (1 - 0,75)^4 = 0,996$. Потери составят всего 0,4 %. Это соответствует условиям задачи. Если использовать еще меньшие порции экстрагента, но проводить больше экстракций, потери иода за счет неполного извлечения будут стремиться к нулю.

Пример 7.3 показывает, что многократная экстракция эффективнее однократной. Разумеется, множество повторных экстракций делают методику слишком длительной и трудоемкой. Считается допустимым проводить вручную не более 3–4 повторных экстракций. Если этого недостаточно, переходят к методу непрерывной экстракции или к другому экстрагенту.

Экстракционное разделение микропримесей. Хотя экстракцию чаще применяют как метод концентрирования, с ее помощью можно и разделять сложные смеси веществ, в том числе с близкими свойствами. Для этого используют следующие способы.

1. *Подбор селективного экстрагента* (растворителя) преимущественно применяется при экстракции органических веществ, когда

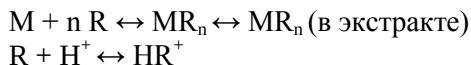
никакие химические реакции не происходят, а механизм экстракции сводится к простому физическому распределению. Подбирают такой экстрагент, в котором разделяемые вещества как можно сильнее различаются по своей растворимости.

2. *Подбор селективного экстракционного реагента* в основном используют для экстракционного разделения неорганических микропримесей, когда механизм экстракции включает образование хелатных соединений. Подбирают такой реагент, который дает прочные нейтральные комплексы с определяемыми веществами, но не дает их с мешающими веществами. Так, раствор органического реагента дитизона в хлороформе используют в анализе технической поваренной соли для извлечения и последующего определения тяжелых металлов (свинца, меди, кадмия и др.). Поскольку ионы натрия не дают дитизонатных комплексов, хлорид натрия остается в водной фазе. Отметим, что комплексы дитизона с тяжелыми металлами интенсивно окрашены, поэтому, фотометрируя экстракт на подходящих длинах волн, можно определить концентрацию отдельных металлов. Такой метод называют *экстракционно-фотометрическим*.

Можно найти и такие экстракционные реагенты, которые взаимодействуют лишь с некоторыми переходными металлами. Например, органический реагент диметилглиоксим (реактив Чугаева) дает прочные, хорошо экстрагируемые и интенсивно окрашенные комплексы только с ионами никеля, палладия и железа.

3. *Подбор pH*. Этот способ применяют для разделения веществ, которые различаются по своим кислотно-основным свойствам. Так, углеводороды, не способные к реакциям протолиза, извлекаются органическими растворителями из водной фазы при любом pH, а фенолы (слабые кислоты) в щелочной среде существуют в виде неэкстрагируемых анионов. Проводя экстракцию в сильнощелочной среде, можно отделить углеводороды от фенолов.

Величина pH сильно влияет и на экстракцию комплексных соединений. Обычно в водной фазе проходят две конкурирующие реакции:



Вторая реакция (протонирование экстракционного реагента) сдвигает влево равновесие первой реакции. При подкислении раствора комплексы реагентов с металлами разрушаются, и эти металлы

перестают экстрагироваться. Но комплексы разных металлов с одним и тем же реагентом имеют различную прочность, поэтому они устойчивы в разных областях pH. Примером могут быть уже упоминавшиеся комплексы металлов с дитизоном. Их устойчивость падает в ряду $\text{Ag} > \text{Cu} > \text{Sn} > \text{Pb} > \text{Mn}$. Серебро отделяют от других металлов, проводя экстракцию при pH 0 (в столь кислой среде другие перечисленные металлы комплексов не образуют). Повысив pH водной фазы до 2–3 единиц, можно извлечь медь, при pH 5 – олово, а при pH 7 – свинец. Если же два металла дают комплексы одинаковой устойчивости (например, серебро и ртуть), разделить их таким способом не удастся.

4. *Маскирование* применяют для разделения веществ, дающих экстрагируемые комплексы одинаковой устойчивости. Надо только найти селективно действующий маскирующий реагент. Так, разделяя ионы Fe^{3+} и Ni^{2+} , можно ввести в анализируемую пробу избыток винной кислоты. Она свяжет железо, и никель можно будет экстрагировать хлороформом в виде комплекса с диметилглиоксимом. Без винной кислоты экстрагировались бы оба металла.

5. *Неравновесная экстракция*. Иногда экстрагирование микропримесей ведут, не дожидаясь установления равновесия. Этот прием полезен при разделении компонентов пробы с близкими коэффициентами распределения. Разделение возможно, если скорости взаимодействия компонентов с экстракционным реагентом заметно различаются. Так, в частности, отделяют цинк, медь и другие переходные металлы от хрома(III). Экстрагируемые комплексные соединения хрома с дитизоном образуются медленно, тогда как аналогичные соединения цинка и меди образуются практически мгновенно. Поэтому при кратковременной экстракции медь и цинк извлекаются, хром остается в водной фазе.

В специальной литературе описаны и другие способы экстракционного разделения веществ (обменная экстракция, экстракционная хроматография и т. п.), но перечисленные выше варианты используют наиболее часто.

7.4. Ионообменные процессы в анализе

Иониты. Некоторые твердые вещества способны обратимо поглощать ионы из раствора, одновременно выделяя в него эквивалентные количества ионов того же знака, ранее довольно прочно связан-

ных в структуре или на поверхности этого вещества (*ионообменника*). Обратимо обменивать ионы способны многие природные вещества (минералы, почвы и даже ткани живого организма). Обменную емкость характеризует число молей ионов, поглощаемых одним граммом (или одним миллилитром) ионообменника за счет обмена в статических или динамических условиях. Измерение обменной емкости проводят в строго определенных условиях (температура, pH, скорость пропускания раствора через ионит и т. п.). Обменная емкость природных материалов невелика, поэтому в химическом анализе с 30-х гг. XX века используют специально синтезированные ионообменные материалы (*катиониты* и *аниониты*). Емкость ионитов намного выше, чем у природных ионообменников. Некоторые иониты могут поглощать до 10 миллимолей ионов на 1 г своей массы, одновременно выделяя в раствор столько же других ионов того же знака.

Структурной основой синтетических ионитов обычно служат сополимеры различных производных стирола и дивинилбензола, т. е. по составу иониты родственны синтетическим каучукам. Соответствующие макромолекулы имеют линейную, сетчатую или, чаще, трехмерную структуру и содержат множество функциональных групп. В катионитах содержатся кислотные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и т. п.), способные к обратимому обмену водорода на другие катионы. Функциональные группы анионитов ($-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ и др.) за счет своего положительного заряда присоединяют анион (например, OH^-), который в дальнейшем может обмениваться на другой анион (из раствора).

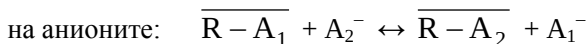
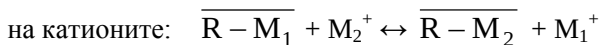
Иониты, как правило, представляют собой мелкие гранулы примерно одинакового размера¹. В воде они нерастворимы. Обработка концентрированными растворами кислот, щелочей или солей переводит ионит в новую форму, отличающуюся природой ионов, способных к обмену. Так, анионит можно заранее перевести с помощью раствора NaCl из OH -формы в Cl -форму, катионит – из H -формы в Na -форму. Перед применением ионит отмывают чистой водой от реагентов, использованных для его перевода в нужную форму, а также от примесей. Подготовленный ионит можно просто высыпать в колбу с анализируемым раствором, в этом случае ионный обмен пройдет в статических условиях и завершится установлением равновесия. Однако в аналитических лабораториях почти всегда процессы

¹ Кроме твердых ионитов, изредка используют и жидкие ионообменники.

ионного обмена проводят в динамических условиях. Для этого ионит загружают в специальную колонку, а затем медленно пропускают через нее раствор пробы. За счет многократного установления равновесия процесс обмена в колонке идет эффективнее, чем в статических условиях. Обменная емкость ионита используется полнее, и при достаточной длине колонки удастся добиться полного поглощения X.

Если исследуемый раствор имеет слишком высокую концентрацию солей или если взят слишком большой объем раствора, обменной емкости колонки не хватит, произойдет «проскок», т. е. часть катионов пройдет в приемник, не вступив в реакцию обмена. Проскок может произойти по еще одной причине – если пропускать раствор через колонку слишком быстро, равновесие ионного обмена не успевает устанавливаться. Проскок ионов приведет к систематическим погрешностям анализа.

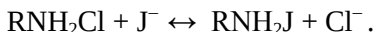
Ионообменное равновесие. Реакции ионного обмена можно представить так:



Горизонтальная черта над формулой указывает на твердую фазу. Каждая из реакций ионного обмена характеризуется своей константой равновесия, выраженной через равновесные концентрации обмениваемых ионов. Упрощенно константу обмена ионов одинакового заряда можно выразить через коэффициенты распределения соответствующих ионов:

$$K = \frac{[\text{M}_1] \cdot [\text{RM}_2]}{[\text{M}_2] \cdot [\text{RM}_1]} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (7.10)$$

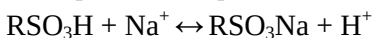
В формуле (7.10) коэффициенты распределения k_1 и k_2 – отношения равновесных концентраций соответствующих ионов в фазе ионита и в растворе. Чем больше коэффициент распределения k_2 по сравнению с k_1 , тем больше константа равновесия, тем сильнее сминуто вправо равновесие ионного обмена. Так, анионит, находящийся в СГ-форме, поглощает из раствора иодид-ионы по схеме:



Равновесие этой реакции сминуто вправо, поскольку коэффициент распределения иодид-ионов между двумя фазами намного выше, чем коэффициент распределения хлоридов. Следует отметить, что в раз-

бавленных растворах коэффициенты распределения ионов не зависят от общей концентрации распределяемого иона.

По величине коэффициентов распределения все ионы можно расставить в ряд, в котором каждый предшествующий ион вытесняет из данного ионита все последующие ионы того же знака. Как правило, многозарядные ионы связываются любыми ионитами сильнее, чем однозарядные. Разные однозарядные ионы тоже достоверно различаются по величине коэффициента распределения, но последовательность расположения ионов в соответствующем ряду зависит от природы ионита. В частности, для сильнокислотных сульфокатионитов характерен ряд: $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$. Это означает, что поглощение ионов лития сульфокатионитом в Н-форме затруднено, проходит не количественно. Напротив, ионы натрия (а тем более магния или алюминия) легко вытесняют H^+ -ионы из сульфокатионита в Н-форме. Константа равновесия реакции



будет намного больше 1, т. е. ионы натрия будут количественно поглощаться сульфокатионитом даже из слабокислых растворов. Равновесие реакции будет смещаться в обратную сторону лишь при введении большого избытка кислоты. Конечно, сульфокатионит в Na-форме можно перевести обратно в Н-форму (регенерировать), но для этого придется долго пропускать через колонку достаточно концентрированный раствор сильной кислоты.

При проведении ионного обмена в динамических условиях коэффициент распределения некоторого иона может зависеть от величины рН и от других факторов. Поэтому в справочной литературе числовые значения коэффициентов распределения и констант ионного обмена приводятся редко. Ряды вытеснения ионов имеют качественный характер, в этом отношении они напоминают известный «ряд активности» металлов, а не ряд стандартных потенциалов.

Способы применения ионитов в химико-аналитических лабораториях многочисленны и разнообразны:

а) *получение деионизованной воды*. Чтобы очистить дистиллированную воду от микроколичеств любых солей, можно вначале пропустить ее через колонку с катионитом в Н-форме, затем через колонку с анионитом в ОН-форме. В первой колонке катионы солей будут замещены на ионы водорода, во второй – анионы солей будут замещены на гидроксил-ионы. Взаимодействие продуктов обмена –

H^+ и OH^- -ионов – даст чистую (деионизованную) воду. На такой воде в аналитических лабораториях готовят растворы, необходимые для определения микропримесей. Этот способ очистки воды более эффективен, чем обычная перегонка, однако примеси молекулярного характера таким способом удалить из воды нельзя;

б) *отделение электролитов от неэлектролитов*. Проводится для устранения влияния мешающих веществ. Так, рефрактометрическим методом нельзя определить сахарозу, если в исследуемом растворе одновременно присутствуют какие-либо соли. Поэтому такой раствор вначале пропускают через колонку с катионитом в H -форме, затем через колонку с анионитом в OH^- -форме. Электролиты поглощаются. Затем измеряют показатель преломления раствора, в котором остались только молекулы сахарозы;

в) *определение общей минерализации*. Если пропустить исследуемый раствор (например, сточную воду) через катионит в H -форме, то соли, содержащиеся в пробе, будут замещены эквивалентными количествами своих кислот; раствор на выходе из колонки подкисляется:



Оттитровав полученную сумму кислот стандартным раствором щелочи, определяют суммарную концентрацию солей в исходном растворе (общую минерализацию) в моль-экв/л;

г) *концентрирование*. Пропускают большой объем исследуемого раствора через колонку с катионитом, а затем вытесняют (*элюируют*) поглощенные катионы металлов из колонки малым объемом кислоты. Концентрат анализируют подходящим инструментальным методом, например, спектрофотометрическим или потенциометрическим;

д) *разделение смесей ионов разного знака*. С помощью ионообменных колонок легко производится разделение компонентов пробы, образующих ионы разного знака. Например, можно отделить никель от цинка и других металлов, обычно мешающих определению никеля. Методика основана на том, что в солянокислой среде многие металлы образуют анионные хлоридные комплексы, никель же таких комплексов не дает и в солянокислом растворе находится в катионной форме. Поэтому ионы Ni^{2+} без задержки пройдут через колонку с анионитом, в которой останутся анионы $ZnCl_3^-$ и аналогичные им анионные комплексы других металлов;

е) *разделение смеси ионов одного знака* провести значительно труднее. Примерами могут быть смеси галогенид-анионов, смеси катионов щелочных металлов и т. п. Один из способов разделения подобных смесей – *селективное элюирование*. Вначале надо ввести смесь ионов в ионообменную колонку, где все они будут поглощены. Затем пропускают через колонку раствор некоторого реагента (*элюент*), который реагирует не со всеми, а лишь с некоторыми из ранее поглощенных ионов, переводя их в новую форму, непоглощаемую ионитом. Промывая колонку элюентом или водой, можно собрать выходящий раствор (*элюат*) и затем определить в нем вытесненные из колонки ионы. Селективное элюирование тем эффективнее, чем сильнее различаются химические свойства разделяемых ионов при их взаимодействии с ионитом и элюентом.

Исследователи из разных стран в течение многих лет пытались создать селективные иониты, у которых коэффициенты распределения одного из ионов намного больше, чем коэффициенты других ионов того же или даже большего заряда. При наличии соответствующих селективных ионитов можно было бы, например, выделять золото или уран из морской воды; избирательно очищать питьевую воду от токсичных тяжелых металлов и т. п. Селективные сорбенты-иониты были бы очень полезны и в химическом анализе, при выделении и концентрировании соответствующих ионов. Чтобы создать селективные иониты, в макромолекулу встраивают функциональные хелатообразующие группы, способные давать прочные комплексы с катионом поглощаемого металла. Хотя селективность получаемых таким образом хелатных сорбентов (ионитов) пока не слишком высока, они уже успешно применяются и в анализе, и в химической технологии. К сожалению, селективные иониты очень дороги;

ж) *метод ионообменной хроматографии (ИОХ)*. В этом методе, как и в предыдущем случае, в ионообменную колонку вначале вводят анализируемую пробу. Соответствующие ионы поглощаются. Затем из колонки вытесняют кислотой или щелочью все ионы, ранее поглощенные ионитом. Вытесняемые ионы будут двигаться через колонку с разной скоростью и выйдут из нее по очереди. Можно будет собрать каждый из ионов в отдельный приемник и затем количественно определить их. Еще проще и удобнее непрерывно регистрировать какое-то физическое свойство выходящего из колонки раствора. На получаемой хроматограмме видны пики, соответствующие моментам выхода разных ионов из колонки (см. раздел 7.5). Так

можно разделить даже очень близкие по свойствам ионы (например, катионы редкоземельных металлов). Надо только, чтобы они отличались по коэффициентам ионообменного распределения.

С другими применениями ионитов можно ознакомиться, используя дополнительную литературу.

7.5. Хроматографический анализ.

История и принцип метода

В 1903 г. молодой русский ботаник Михаил Цвет изучал входящее в состав растений органическое вещество – хлорофилл. Цвет предполагал, что хлорофилл – смесь нескольких неизвестных структурно-родственных соединений. Для их разделения Цвет не мог использовать высокотемпературные методы (например, дистилляцию), так как хлорофилл разрушался. Разделение не удавалось осуществить и с помощью уже известных в то время методов осаждения или экстракции: компоненты хлорофилла слишком сходны по своим свойствам. Поэтому Цвет решил пропустить при комнатной температуре раствор хлорофилла через стеклянную трубку (*колонку*), заполненную порошком мела. Вначале в верхнюю часть колонки вносили небольшое количество хлорофилла, а затем пропускали через колонку чистый органический растворитель – петролейный эфир. Компоненты хлорофилла проходили через колонку медленнее, чем эфир, причем скорость движения разных компонентов была различной. Через некоторое время внутри колонки можно было наблюдать узкие зоны с разной окраской. Постепенно окрашенные зоны перемещались вниз по колонке и разделялись участками, где окрашенные вещества отсутствовали (рис. 7.3). Распределение окрашенных зон по длине колонки Цвет назвал *хроматограммой*¹.



М.С. Цвет
(1872–1919)

¹ Такие хроматограммы сейчас называют *внутренними*, отличая их от *внешних*, регистрируемых детектором.

Вытолкнув столбик мела из колонки, Цвет вырезал из него окрашенные зоны и экстрагировал из каждой соответствующий компонент хлорофилла для дальнейших исследований. Таким образом, задача быстрого и полного разделения смеси структурно-родственных веществ без применения высоких температур и химических реагентов была успешно решена.

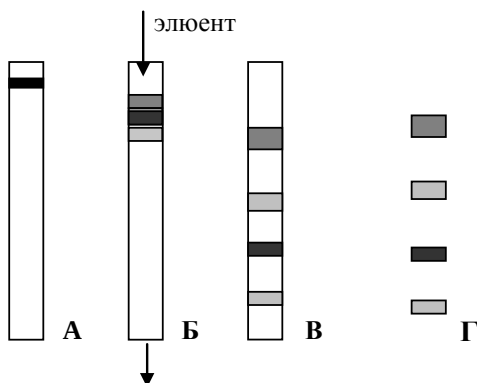


Рис. 7.3. Схема опыта Цвета по хроматографическому разделению хлорофилла: А – начальный момент; Б – неполное разделение; В – полное разделение; Г – после разделения

Разделение компонентов смесей при их движении через твердую фазу ранее наблюдали и другие исследователи, но только М.С. Цвет понял значимость этого явления для аналитической химии. В своих докладах и статьях он указывал, что речь идет о принципиально новом методе разделения любых смесей, а не только о частной проблеме анализа хлорофилла. М.С. Цвет назвал этот метод *хроматографией* (от греческих слов *хроматос* – цвет и *графо* – писать) и предсказал, что хроматографию можно будет использовать для быстрого разделения не только окрашенных, но и бесцветных веществ, в том числе компонентов газовых смесей. Для полного разделения смеси достаточно будет даже небольшого различия в свойствах компонентов. К сожалению, при жизни Цвета, умершего в 1919 г., новый метод не получил признания.

В 30-е гг. XX века исследователи из разных стран вновь обратились к проблеме разделения смесей, особенно смесей органических веществ. Были созданы новые варианты хроматографии (это не ума-

ляет роль Цвета как первооткрывателя метода в целом). В частности, было предложено вместо экстракционного извлечения компонентов из соответствующих зон внутренней хроматограммы полностью вымывать компоненты элюентом. Так как они выходят из колонки по очереди, в разное время, их можно собирать в отдельные приемники. Было показано также, что делить компоненты смесей можно не только в колонке, но и в тонком плоском слое сорбента (тонкослойная хроматография).

В 40–50-е гг. большой вклад в теорию и практику хроматографического анализа внесла группа исследователей, которой руководил английский аналитик А. Мартин¹. Им была создана первая теория хроматографического разделения («теория тарелок»). Возможность разделения веществ удалось связать с различием их коэффициентов распределения между двумя фазами. Для хроматографического разделения было предложено использовать различия не только в адсорбционных, но и в других свойствах разделяемых веществ (например, различную растворимость). Был разработан метод бумажной хроматографии, где компоненты раствора разделялись, двигаясь вдоль полоски специальной бумаги. В 1952 г. Мартин и Джеймс создали и обосновали метод газожидкостной хроматографии. Вскоре были сконструированы первые приборы для разделения, идентификации и количественного определения компонентов сложных смесей. Эти приборы называли *хроматографами*.

Любой хроматограф непрерывно регистрирует некоторое физическое свойство выходящего из колонки газа или раствора, таким образом получается *внешняя* хроматограмма. Каждый пик на хроматограмме соответствует выходу из колонки одного из компонентов смеси. Положение пика определяется природой компонента и может быть использовано для его опознания. Высота и площадь пика пропорциональны содержанию компонента в смеси, т. е. являются аналитическими сигналами. К концу 50-х гг. было налажено массовое производство хроматографов, они стали широко использоваться в контрольно-аналитических лабораториях.

Исследования в области хроматографического анализа продолжались и в последующие годы. Число научных публикаций в этой области ежегодно составляет около 30 % от общего числа публика-

¹ За свои работы в области хроматографии А. Мартин получил в 1956 г. Нобелевскую премию.

ций в области аналитической химии. К концу XX века хроматография стала важнейшим способом контроля производства. По некоторым оценкам, ныне около 60 % всех химических анализов выполняется хроматографическим методом. Особенно широко применяются такие методы в нефтехимии, в пищевой промышленности, в клиническом и фармацевтическом анализе, а также в контроле загрязнения окружающей среды (анализ воздуха, природных и сточных вод). В частности, для определения токсичных металлов в природных водах широко применяют ионообменную хроматографию (см. раздел 7.5), для контроля состава сложных лекарственных препаратов – жидкостную, для определения пестицидов и других токсичных веществ – газожидкостную и т. д.

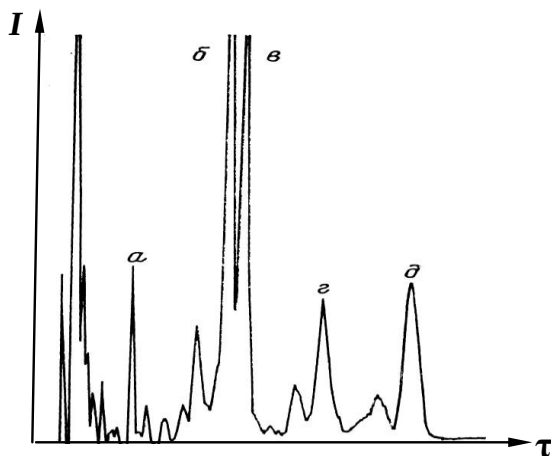


Рис. 7.4. Участок хроматограммы экстракта из мышечной ткани.

Здесь и далее на осях хроматограмм: I – сигнал детектора;

τ – время с момента ввода пробы. Буквами отмечены пики пестицидов.

Всего на хроматограмме имеется свыше ста пиков

Примером может быть хроматограмма экстракта из мышечной ткани птицы, полученная методом газожидкостной хроматографии с применением детектора электронного захвата (рис. 7.4). На хроматограмме отчетливо видны пики различных хлорорганических пестицидов. Эти вещества попали в организм птицы в результате техногенного загрязнения окружающей среды.

Общие закономерности хроматографии. Термин *хроматография* шире, чем термин *хроматографический анализ*. Дело в том,

что хроматографию как метод разделения веществ применяют не только в анализе. Хроматографическими методами исследуют свойства поверхностей, устанавливают структуру молекул и изучают их свойства. Препаративные хроматографы позволяют выделять активные компоненты (например, лекарственные вещества) из природного сырья или сложной смеси продуктов органического синтеза, а затем и концентрировать эти компоненты. Появились даже заманчивые технологические проекты хроматографических разделений в много-тоннажном промышленном производстве (например, для фракционирования нефти), хотя идея «хроматографических заводов» пока не реализована.

Варианты *хроматографического анализа* многочисленны и весьма различны, но все они имеют два общих признака:

- хроматографическое разделение происходит при перемещении смеси (например, анализируемой пробы) сквозь слой неподвижного сорбента. Таким образом, в любом методе есть *подвижная фаза* (ПФ), проходящая через *неподвижную фазу* (НФ). При этом НФ замедляет перемещение компонентов подвижной фазы (пробы);
- компоненты пробы обратимо распределяются между ПФ и НФ, причем по мере движения ПФ через НФ процесс распределения многократно повторяется. Компоненты, имеющие разные коэффициенты распределения, движутся с разной скоростью и постепенно разделяются.

Основываясь на этих признаках, введем определение: **хроматография – физико-химический метод разделения и анализа, основанный на многократном перераспределении компонентов смеси между двумя фазами – подвижной и неподвижной.**

Скорость движения компонента через неподвижную фазу (w) тем больше, чем больше скорость движения подвижной фазы (u) и чем меньше коэффициент распределения этого компонента (Γ) между подвижной и неподвижной фазами. Довольно точно описывает экспериментальные данные формула (7.11), учитывающая соотношение объемов НФ (сорбента) и ПФ (элюента):

$$w \approx \frac{u}{1 + \Gamma \frac{V_{НФ}}{V_{ПФ}}} . \quad (7.11)$$

Если в хроматографической колонке объемы ПФ и НФ приблизительно одинаковы, а коэффициент распределения намного больше единицы, то для двух веществ, имеющих неодинаковые коэффициенты распределения:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{t_2}{t_1} \approx \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}. \quad (7.12)$$

Таким образом, чем сильнее удерживается некоторый компонент пробы неподвижной фазой, тем медленнее он будет двигаться через нее и тем позже выйдет из колонки с сорбентом. Время удерживания компонента (t) будет тем больше, чем больше коэффициент распределения. Компоненты смеси нельзя разделить, если они имеют одинаковые коэффициенты распределения. Значения коэффициентов, а следовательно, и скорости движения компонентов не должны зависеть от их концентрации, а также от присутствия других компонентов той же пробы. Однако формула (7.11), иногда называемая основным уравнением газодсорбционной хроматографии, и другие приведенные выше формулы сильно идеализированы, они выполняются лишь при определенных условиях (см. раздел 7.9).

Классификации хроматографических методов. Методы хроматографического анализа можно классифицировать по разным признакам. Так, классический метод Цвета – это *адсорбционная колоночная элюентная жидкостная хроматография*.

Наиболее важна классификация по агрегатному состоянию подвижной фазы. В этом случае выделяют методы *газовой, жидкостной и флюидной*¹ хроматографии. Более детальная классификация учитывает и природу неподвижной фазы (см. табл. 7.1). Так, внутри газовой хроматографии выделяют газожидкостную и газотвердофазную хроматографии, аналогичным образом выделяют разные варианты жидкостной хроматографии.

Учитывая цель разделения компонентов, выделяют *аналитические и препаративные* варианты хроматографии. Масса разделяемой смеси в препаративной хроматографии гораздо больше, чем в аналитической.

Можно учесть технику метода, в частности, способ размещения неподвижной фазы. В *колоночной* хроматографии неподвижная

¹ В этом методе используют флюидное состояние вещества, промежуточное между жидким и газообразным.

фаза находится внутри тонкой и длинной колонки, через которую под давлением пропускают газ или жидкость. Частный случай колоночной хроматографии – *капиллярная* хроматография, в этом случае длина колонки может достигать нескольких сотен метров при внутреннем диаметре порядка 1 мм. Напротив, в *тонкослойной* (ТСХ) и *бумажной* хроматографии неподвижная фаза – плоский слой пористого материала, сквозь который жидкость движется благодаря силам поверхностного натяжения.

Еще один способ классификации учитывает состав подвижной фазы. В частности, в *элюентной* хроматографии ПФ – поток непрерывно подаваемого в колонку чистого инертного газа (*газа-носителя*) или жидкого растворителя (*элюента*). Именно так делил компоненты хлорофилла М.С. Цвет. Элюентная хроматография позволяет полностью разделить компоненты смеси, но их концентрация в ходе разделения сильно понижается, что нежелательно. Другие способы хроматографирования (*фронтальный* и *вытеснительный*) не ведут к сильному разбавлению пробы. В первом случае подвижной фазой служит сама анализируемая смесь, во втором – вспомогательное вещество, которое сильнее поглощается неподвижной фазой, чем все компоненты смеси, и вытесняет их из колонки. Однако полное разделение компонентов пробы в обоих случаях не достигается. Поэтому такие варианты в современной практике хроматографического анализа применяют довольно редко. В дальнейшем будет рассматриваться лишь наиболее распространенный метод – элюентная хроматография.

Часто используется классификация методов по механизму разделения веществ. Разная скорость движения компонентов пробы через неподвижную фазу может объясняться:

- различиями в адсорбционных свойствах молекул при их поглощении поверхностью твердой неподвижной фазы (*адсорбционная* хроматография);
- неодинаковой растворимостью компонентов в неподвижной жидкой фазе (*распределительная* хроматография);
- разной способностью компонентов к ионному обмену (*ионообменная* хроматография);
- различным размером молекул (*молекулярно-ситовая* хроматография).

Этот перечень можно продолжать и далее, так как известно около двух десятков разных механизмов взаимодействия компонентов пробы с неподвижной фазой, но перечисленные выше четыре меха-

низма встречаются чаще всего. Механизм взаимодействия компонентов пробы с неподвижной фазой определяет, какие смеси можно делить в том или ином случае. Например, распределительную газожидкостную хроматографию преимущественно используют для разделения легко испаряемых органических соединений, молекулярно-ситовую – для анализа смесей природных полимеров (белков, полисахаридов и т. п.), а ионообменную – для определения ионов в водных растворах сложного состава. Иногда реальный хроматографический процесс имеет смешанный механизм, возможность разделения компонентов смеси определяется сразу двумя-тремя факторами (например, и размером молекул, и их адсорбционными свойствами).

Механизм взаимодействия компонентов пробы с неподвижной фазой нередко остается неизвестным непосредственным исполнителям анализа, что не мешает им получать точные результаты. Теоретические аспекты разделения веществ являются общими для всех видов хроматографии. Вид и способы обработки хроматограмм, практические приемы проведения качественного и количественного анализа, а иногда и используемая в ходе анализа аппаратура зачастую тоже не зависят от механизма разделения компонентов. Знать его надо в основном для разработки новых и оптимизации известных методик анализа.

7.6. Жидкостная хроматография.

Методы ВЭЖХ, ИОХ и ТСХ

Знакомство с отдельными методами хроматографического анализа логично начать с жидкостной хроматографии (ЖХ), так как этот метод возник первым.

Сорбенты. В жидкостной хроматографии неподвижную фазу образуют мелкодисперсные частицы твердых сорбентов – оксида алюминия, силикагеля, алюмосиликатов, угля, сажи, мела, талька. Используют также природные (целлюлоза, крахмал) или, чаще, специально синтезированные полимерные сорбционные материалы (тефлон и др.). Размер частиц сорбента не превышает 1 мм, часто используют порошки с еще меньшим размером частиц (десятки микрометров). Для эффективного разделения компонентов смеси надо, чтобы все частицы были приблизительно одинакового размера. Это достигается с помощью многократного просеивания сорбента через сита с разным размером отверстий. Разделение веществ в ЖХ чаще всего происходит по адсорбционному механизму, в этом случае сор-

бенты называют *адсорбентами*. Удельная поверхность адсорбентов должна быть не меньше $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбция молекул или ионов из раствора идет не на всей поверхности твердой частицы, а только на определенных активных центрах этой поверхности. Так, на поверхности оксида алюминия существуют по меньшей мере три вида активных центров (кислотные, основные и т. п.), адсорбирующих из раствора молекулы разного типа. Примером кислотных центров могут быть группы Si-O-H на поверхности силикагеля. В зависимости от способа приготовления и подготовки адсорбента (например, от способа его промывки реагентами, от температуры и продолжительности прокаливании и т. п.) можно получить адсорбент с преобладанием тех или иных центров, с меньшим или большим числом центров на единице поверхности. Такими способами можно получать адсорбенты с заданными свойствами.

Для разделения малополярных органических молекул преимущественно используют полярные адсорбенты типа силикагеля и оксида алюминия, а в качестве элюентов применяют органические растворители (углеводороды, спирты, эфиры). Для разделения ионов и сильнополярных органических молекул используют совсем другие фазы. В качестве неподвижной фазы берут неполярные вещества (крахмал, целлюлоза и т. п.), подвижной фазой могут быть: вода, водные растворы кислот, солей или щелочей, водно-спиртовые или водно-ацетоновые растворы. Такой вариант анализа называют *обращенно-фазовой* хроматографией.

Изотермы сорбции. При контакте сорбента с раствором, содержащим растворенное вещество X, устанавливается равновесие. Его основной характеристикой является *изотерма сорбции* – полученная при некоторой постоянной температуре (например, при комнатной) зависимость параметра *a* (количества вещества, сорбированного одним граммом сорбента) от начальной концентрации X в растворе (*C*, моль/л). Если поглощение X идет по адсорбционному механизму, такую зависимость называют *изотермой адсорбции*. При низких концентрациях X изотерма адсорбции прямолинейна, затем ее наклон, как правило, уменьшается¹. Это объясняется ограниченностью числа активных центров: по мере их заполнения частицами X

¹ Соответствующая математическая зависимость может быть передана одной из известных формул (Фрейндлиха, Лэнгмюра и т. п.), детально рассматриваемых в курсах физической и коллоидной химии.

дальнейшая адсорбция снижается или полностью прекращается. Угловой коэффициент изотермы адсорбции равен коэффициенту распределения X между фазами. Его называют коэффициентом Генри и обозначают символом Γ . Обычно так же называют коэффициент распределения и при других механизмах сорбции, хотя это не совсем правильно.

Когда в растворе есть несколько разных растворенных веществ (например, X_1 и X_2), их изотермы адсорбции, как правило, различаются по наклону линейного участка ($\Gamma_1 \neq \Gamma_2$). В таких случаях компоненты смеси X_1 и X_2 могут быть хроматографически разделены. Если же для данной системы *сорбент–растворитель* вещества X_1 и X_2 имеют одинаковые изотермы адсорбции, разделение X_1 и X_2 невозможно.

Для получения хорошо воспроизводимых хроматограмм с отчетливо выраженными симметричными пиками и, соответственно, для успешного разделения исследуемых смесей хроматографисты стремятся работать в области низких концентраций, обеспечивающих постоянные значения коэффициентов распределения (на прямолинейных участках изотерм адсорбции). Поэтому для проведения хроматографического анализа стараются взять как можно меньшую массу и объем пробы. Ограничением является лишь необходимость достоверно зарегистрировать сигнал каждого компонента, выходящего из хроматографической колонки.

Иногда изотермы сорбции имеют выпуклую или вогнутую форму даже в области очень низких концентраций. Нелинейность изотерм приводит к искажению формы пиков на хроматограмме, они становятся несимметричными. Искажение затрудняет определение площади пика (по ней рассчитывают результат анализа). При несимметричной форме хроматографического пика с растянутым влево или вправо контуром больше вероятность наложения пиков разных компонентов пробы друг на друга. Непредсказуемость формы изотерм адсорбции и нередкая зависимость коэффициентов распределения от концентрации X – существенные недостатки жидкостной адсорбционной хроматографии по сравнению с распределительной (газожидкостной).

Метод ВЭЖХ. Ионная хроматография. Классическая адсорбционная жидкостная хроматография (метод Цвета) до сих пор применяется во многих аналитических лабораториях. В этом случае мелкодисперсный сорбент загружают в колонку высотой 1–2 м, вносят в верхнюю часть колонки пробу и медленно промывают колонку

подходящим элюентом. Состав элюента может быть неизменным, но нередко колонку промывают сначала одним элюентом, затем другим и т. д. На выходе из колонки периодически контролируют состав элюата, измеряя показатель преломления (n_d) или другое свойство раствора. В отдельные приемники собирают фракции с разными значениями n_d . Так можно разделить какой-либо нефтепродукт, выделяя сумму предельных (парафиновых) углеводородов, легкие, средние и тяжелые ароматические углеводороды и т. п.

Классический вариант ЖХ длителен, трудоемок и далеко не всегда обеспечивает полное разделение компонентов. Качество разделения улучшается при уменьшении размера частиц. Поэтому на смену классическому варианту ЖХ в 70-е гг. XX века пришел метод, в котором применяют сорбенты с гораздо меньшим размером частиц (5–10 мкм) и сравнительно небольшими колонками (длина 10–30 см, диаметр порядка 5 мм). В лабораториях используют готовые, серийно выпускаемые колонки. Они могут содержать как обычные сорбенты для адсорбционной хроматографии, так и сорбенты с модифицированной поверхностью. Например, на поверхность сорбента можно заранее нанести тончайший слой вязкой неподвижной жидкой фазы или к поверхности сорбента привить с помощью мощного радиоактивного излучения какие-либо крупные органические молекулы. Оба приема превращают адсорбционный механизм разделения в распределительный, что существенно улучшает качество разделения компонентов пробы. В колонку можно поместить и мелкозернистый катионит или анионит, такие колонки используют в ионообменной хроматографии.

Поскольку гидравлическое сопротивление колонки с мельчайшими частицами сорбента очень велико, для ускорения анализа элюент нагнетают в колонку под большим давлением, в 100–400 раз выше атмосферного. Для проведения анализа потребуется специальный прибор – жидкостной хроматограф (рис. 7.5), снабженный мощным насосом и детектором, непрерывно измеряющим свойства элюата.

Такой вариант анализа получил название: *жидкостная хроматография высокого давления* (ЖХВД) или *высокоэффективная жидкостная хроматография* (ВЭЖХ).

Пробу в жидкостной хроматограф вводят с помощью специальных кранов-дозаторов. Соединительные трубки и сами колонки выполняют из прочных, химически инертных материалов. Очень важно обеспечить герметическое соединение разных узлов жидкостного хроматографа, которое должно выдерживать высокое давление. Иногда со-

став элюента меняют непрерывно (*градиентное элюирование*), смешивая в переменном соотношении 2–3 растворителя по заранее заданной программе. Такой прием позволяет полностью вымывать из колонки все компоненты пробы и получать на одной и той же хроматограмме пики соединений, сильно различающихся по растворимости (например, растворимых только в воде и растворимых только в ацетоне).

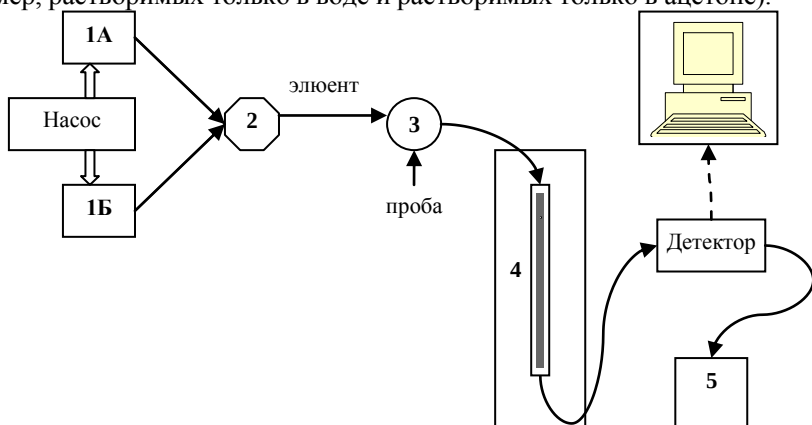


Рис. 7.5. Принципиальная схема хроматографа для ВЭЖХ:
 1А и 1Б – резервуары для растворителей; 2 – смеситель для градиентного элюирования; 3 – кран-дозатор; 4 – термостат с колонкой;
 5 – устройство для сбора фракций

Жидкостные хроматографы оснащают фотометрическими, флуориметрическими, кондуктометрическими или рефрактометрическими детекторами. Контролируя оптическую плотность элюата или интенсивность люминесценции на определенных длинах волн, можно зафиксировать выход некоторых компонентов пробы и рассчитать их содержание, не фиксируя сигналы других компонентов. Кондуктометрические и особенно рефрактометрические детекторы менее избирательны, с их помощью можно выявить все компоненты пробы. Для записи хроматограмм и их обработки, вплоть до расчета концентрации всех компонентов, в настоящее время используют компьютерную технику.

Приборы для *ионообменной хроматографии* устроены несколько сложнее, чем другие жидкостные хроматографы. Как правило, детектором в этих приборах служит чувствительный кондуктометр. Кроме узлов, показанных на рис. 7.5, в ионных хроматографах между основной (разделительной) колонкой и детектором установле-

ны дополнительные ионообменные колонки, подавляющие фоновую электропроводность элюата. Так, при анализе смеси катионов металлов разделительную колонку заполняют мелкодисперсным катионитом в Н-форме, а в качестве элюента используют разбавленные растворы HCl. Подавляющую колонку заполняют анионитом в OH-форме, в ней будут поглощаться Cl⁻-ионы, а в элюат выделятся OH-ионы, которые тут же соединятся с прошедшими через разделительную колонку H-ионами. В результате перед детектором HCl «преобразуется» в воду, и фоновая электропроводность исчезнет. Напротив, вытесненные из разделительной колонки катионы металлов беспрепятственно пройдут через подавляющую колонку, поочередно пройдут через кондуктометрический детектор, создадут аналитические сигналы, а затем и пики на хроматограмме.

Современные жидкостные хроматографы обеспечивают высокую точность анализа (погрешность обычно не превышает 5 % отн.). Пределы обнаружения компонентов анализируемой смеси зависят от их природы и еще более от типа используемого детектора, они могут составлять 10^{-9} и даже 10^{-10} г. Однако столь высокая чувствительность и точность анализа требуются далеко не всегда. Вместе с тем дорогие и сложные жидкостные хроматографы доступны не всем аналитическим лабораториям. Очевидно, кроме метода ВЭЖХ, нужны другие, более простые и дешевые варианты жидкостной хроматографии, которые, тем не менее, позволят быстро разделить исследуемую смесь и опознать ее компоненты. Задача имеет два решения – это методы тонкослойной и бумажной хроматографии.

Тонкослойная хроматография. Метод был предложен в 1938 г. Н.И. Измайловым и М.С. Шрайбер. На плоскую пластинку, поверхность которой покрыта тонким (до 1 мм) слоем твердого мелкозернистого сорбента, наносят каплю разделяемой смеси ($\approx 0,01$ мл). Наиболее часто в качестве сорбента используют силикагель, оксид алюминия, целлюлозу, в качестве связующего иногда добавляют гипс или крахмал. В наиболее распространенном варианте ТСХ нижний край пластинки погружают в растворитель (элюент). За счет капиллярных сил элюент перемещается вверх по слою сорбента, увлекая за собой растворимые компоненты пробы. Чтобы элюент не испарялся с поверхности сорбента, пластинка на время разделения должна быть помещена в герметически закрытую прозрачную камеру.

Обычно каждую частицу сорбента покрывает очень тонкий слой воды, и компоненты пробы в соответствии с их растворимостью

многократно перераспределяются между органической ПФ и водой в неподвижной жидкой фазе (механизм распределительной хроматографии). Однако в ТСХ возможны и другие механизмы (адсорбционный, ионообменный, молекулярно-ситовый, смешанный и т. п.). Многократные акты сорбции и десорбции соответствующих молекул (или ионов) частицами сорбента приводят к тому, что компоненты пробы постепенно отстают от подвижной фазы, поднимающейся по слою сорбента. При правильном выборе ПФ и НФ, а также при достаточно малом объеме пробы каждый компонент движется в виде небольшой зоны («пятна»), и эти пятна не расплываются по поверхности сорбента. Когда фронт элюента приблизится к верхнему краю пластинки, ее вынимают из хроматографической камеры, высушивают и определяют положение пятен на хроматограмме (рис. 7.6). Если компоненты пробы не окрашены, хроматограмму проявляют, облучая УФ-светом, обрабатывая парами иода или другими реагентами.

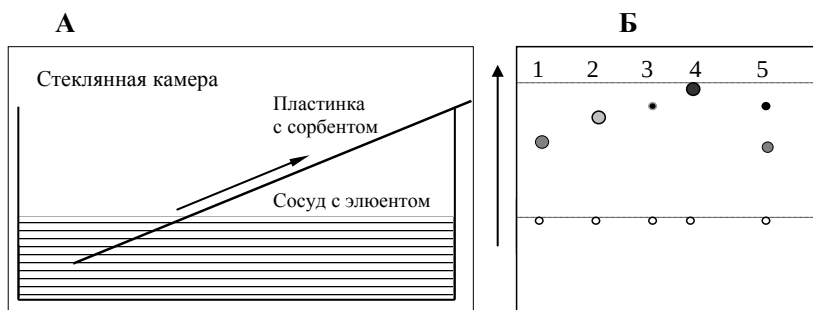


Рис. 7.6. Схема выполнения (А) и результат (Б) разделения смеси методом ТСХ. На стартовую линию были нанесены: предполагаемые компоненты пробы порознь (1–4) и сама проба (5), содержащая компоненты 1 и 3. Стрелкой показано направление движения элюента

Относительная скорость движения i -го компонента или его подвижность (R_f) равна:

$$R_f = \frac{l_x}{l_0}, \quad (7.13)$$

где l_x – высота подъема пятна компонента; l_0 – высота подъема фронта растворителя за то же время. Для компонентов, нерастворимых в ПФ, $R_f = 0$, для несорбируемых компонентов $R_f = 1$, другие компоненты пробы дают значения R_f от 0 до 1.

Различие коэффициентов распределения разных компонентов приводит к неодинаковой подвижности этих компонентов и, следовательно, к их разделению. После проявления будет наблюдаться столько пятен, сколько компонентов с разными коэффициентами распределения изначально присутствовало в пробе.

Выбор растворителя для метода ТСХ определяется природой сорбента и свойствами предполагаемых компонентов пробы. Часто применяют смеси двух-трех растворителей. В частности, при опознании индивидуальных аминокислот в их смеси в качестве ПФ используют смесь уксусной кислоты, воды и н-бутанола.

Если разделения не произошло или нет гарантии, что разделились все компоненты пробы, надо использовать другой элюент. Удобно, в частности, повернуть уже проявленную пластинку на 90^0 и погрузить ее в новый растворитель. Этот вариант анализа называют *двумерной* тонкослойной хроматографией (рис. 7.7). Полезно также провести повторное разделение, нанеся новую порцию исследуемой пробы на пластинку с другим сорбентом.

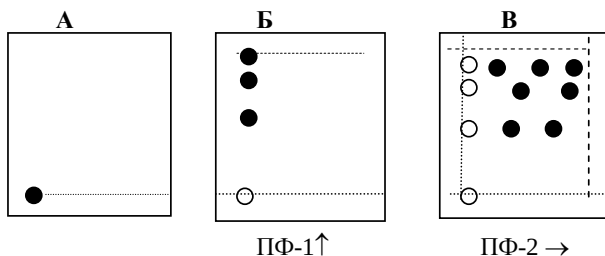


Рис. 7.7. Двумерная хроматография семикомпонентной смеси красителей по методу ТСХ: А — ввод пробы; Б — после обработки первым элюентом; В — после обработки вторым элюентом. Указаны стартовые линии и линии подъема фронта растворителя

Для идентификации компонентов в методе ТСХ пользуются следующими приемами.

1) *Сравнение со свидетелями.* В этом случае рядом с каплей пробы на стартовую линию наносят капли «свидетелей» — предполагаемых компонентов пробы (химически чистые индивидуальные вещества или их растворы в ПФ). Последующее совпадение по высоте подъема (а также по окраске) какого-либо пятна пробы и пятна свидетеля указывает на возможное присутствие соответствующего вещества в пробе, хотя и не гарантирует этого (разные вещества могут

иметь совпадающие окраски и совпадающие высоты подъема). Для подтверждения проверку проводят повторно, в новых условиях – с другими сорбентами, с другим растворителем. Случайное совпадение характеристик свидетеля и компонента пробы в нескольких системах маловероятно.

2) *Сравнение с табличными данными.* Величина R_f не зависит от размера пластинки, времени разделения и (при достаточно малой массе пробы) от концентрации компонента в пробе и присутствия других компонентов. Таким образом, R_f – это идентификационная характеристика. Для часто применяемых систем ПФ–НФ подвижности индивидуальных веществ известны и собраны в таблицы. Сравнение с табличными значениями R_f – удобный и быстрый метод идентификации, особенно если в лаборатории отсутствует нужный свидетель или вообще не ясно, какие свидетели использовать, поскольку неизвестен даже ориентировочный состав пробы. К сожалению, экспериментальные значения R_f недостаточно воспроизводимы, так как на R_f влияют толщина слоя, влажность и зернистость сорбента, а эти факторы при самостоятельном изготовлении пластинки трудно стандартизовать. Стандартные пластинки с тонким слоем сорбента, нанесенным на металлическую фольгу, выпускаются промышленностью и широко используются в лабораторной практике. Но даже при использовании таких пластинок идентификация веществ по табличным значениям R_f менее надежна, чем идентификация с одновременным нанесением пробы и свидетеля на одну и ту же пластинку.

3) *Обработка селективными реагентами.* Окраска или свечение пятен могут возникать или меняться при обработке хроматограммы реагентами. Так, некоторые углеводы и аминокислоты имеют совпадающие значения R_f , но при опрыскивании хроматограммы нингидрином пятна аминокислот синеют, а углеводы с этим веществом не реагируют.

4) *Спектрофотометрическая идентификация.* Сорбент в соответствующей зоне аккуратно снимают с пластинки и переносят в сосуд, где обрабатывают растворителем. Затем раствор с извлеченным компонентом отфильтровывают и регистрируют его спектр, например, спектр поглощения в УФ-области против чистого растворителя. По спектру судят о химической природе компонента. В отдельных случаях регистрируют спектр отражения или спектр флуоресценции самого пятна. Эти же приемы используют и для количественного анализа.

Бумажная хроматография. Вместо пластинок с нанесенным тонким слоем сорбента можно использовать полоски или листы специальной бумаги (типа фильтровальной). Остальные операции в методе *бумажной хроматографии* проводятся примерно так же, как и в тонкослойной. Для разделения на бумаге веществ, растворимых в воде (например, неорганических ионов), в качестве ПФ берут органический растворитель, а бумагу заранее смачивают водой. Для разделения компонентов, хорошо растворимых в органических растворителях, бумагу заранее пропитывают подходящим органическим растворителем, а в качестве подвижной фазы берут воду, водный раствор какой-либо кислоты или щелочи. Еще лучше использовать буферный раствор с известной величиной pH, так как при разделении веществ, способных участвовать в процессах протолиза, величина pH водной фазы сильно влияет на величину R_f .

Для этого варианта хроматографии специфическими приемами являются:

1) *сочетание хроматографии с электрофорезом.* Для этого во время хроматографического разделения компонентов пробы к влажному листу фильтровальной бумаги прикладывают постоянное электрическое напряжение. Дополнительное воздействие электрического поля приводит к более четкому разделению, особенно четко разделяются ионы разного заряда. Электрофорез можно проводить не только одновременно с хроматографическим разделением пробы, но и последовательно (до или после хроматографирования);

2) *круговая хроматография с испарением растворителя.* В этом случае на горизонтально лежащий лист бумаги наносят каплю анализируемого раствора, высушивают ее, а затем медленно и непрерывно подают в центр полученного пятна элюент. Под действием капиллярных сил он движется в радиальном направлении от центра пятна и увлекает за собой компоненты смеси. Через небольшое время на хроматограмме получаются концентрические кольца, число которых равно числу компонентов, отличающихся по своей подвижности.

Отметим, что метод бумажной хроматографии, изобретенный в 1941 г. Мартином и Синджем, в настоящее время используют в аналитических лабораториях довольно редко, но он хорошо подходит для первого знакомства с хроматографическими методами, например, при изучении аналитической химии школьниками или студентами.

7.7. Газовая хроматография

В жидкостной хроматографии с поверхностью неподвижной фазы (НФ) взаимодействуют не только компоненты разделяемой пробы, но и растворитель, что мешает разделению. В этом отношении существенные преимущества имеет газовая хроматография: газ-носитель, пропускаемый через колонку и переносящий компоненты пробы в виде их паров, практически не взаимодействует с НФ. Есть два основных варианта газовой хроматографии, различающиеся по природе неподвижной фазы и по механизму разделения компонентов пробы:

- *газотвердофазная*, или, как ее чаще называют, *газоадсорбционная, хроматография (ГАХ)*;
- *газожидкостная хроматография (ГЖХ)*.

Для проведения анализа методами ГАХ или ГЖХ используют одни и те же приборы – *лабораторные газовые хроматографы*. С практической точки зрения отличия связаны лишь с заполнением колонок тем или другим сорбентом. Но возможности этих методов, их области применения весьма различны.

Практическое применение методов газовой хроматографии. В газоадсорбционной хроматографии колонку заполняют твердым сорбентом, на поверхности которого будут обратимо адсорбироваться компоненты пробы. Неодинаковые значения коэффициента Генри у разных компонентов приводят, как и в жидкостной хроматографии, к разной скорости движения компонентов через колонку и, соответственно, к разделению пробы.

ГАХ – лучший метод разделения и анализа легких неорганических газов, в частности, компонентов воздуха, инертных газов, оксидов азота и серы. При комнатной температуре хорошо определяются СО, СО₂ и легкие углеводородные газы. Хорошо разделяются *неполярные* вещества. При достаточно длинных колонках, активных адсорбентах и правильно подобранной температуре колонки методом ГАХ удастся разделять даже изотопы (например, получают отдельные пики протия и дейтерия). При определении *полярных* веществ метод ГАХ часто дает неудовлетворительные результаты, так как такие вещества слишком прочно адсорбируются на поверхности многих сорбентов. Изотермы адсорбции для них нелинейны и плохо воспроизводимы. Тем не менее на некоторых полимерных сорбентах методом ГАХ можно определять даже такие полярные соединения, как вода. Газоадсорбционная хроматография позволяет определять и

следы металлов, но их надо заранее переводить в летучие гидриды или прочные летучие хелатные комплексы с соответствующими органическими реагентами, например β -дикетонами. Этот прием называют *реакционной хроматографией*.

В газожидкостной хроматографии колонка содержит неподвижную жидкую фазу (НЖФ), нанесенную на поверхность твердого инертного сорбента или на внутреннюю поверхность самой колонки (капиллярной). По механизму разделения ГЖХ является *распределительной* хроматографией, т. е. имеет много общего с процессом экстракции. Компоненты пробы движатся медленнее, чем газ-носитель, поскольку растворяются в НЖФ, а затем вновь извлекаются из нее новыми порциями газа-носителя. Если коэффициенты распределения компонентов пробы между газом-носителем и НЖФ неодинаковы, они движутся через колонку с разной скоростью, разделяются и выходят из колонки поочередно.

Метод ГЖХ – более широко используемый вариант хроматографического анализа, чем ГАХ. В отличие от ГАХ, он применяется в основном для разделения и определения органических веществ (как полярных, так и неполярных). Преимуществом ГАХ является лишь возможность проводить разделения веществ при более высоких температурах колонки (300 °C и выше). При таких температурах метод ГЖХ может давать неудовлетворительные результаты из-за испарения неподвижной жидкой фазы.

ГЖХ – незаменимый метод анализа жидких нефтепродуктов. Но температура кипения всех компонентов пробы не должна превышать 350 °C, а при испарении не должны идти химические реакции. На хроматограмме бензина можно увидеть десятки пиков разных индивидуальных углеводородов; на хроматограмме керосина или дизельного топлива – несколько сотен пиков. Но метод ГЖХ нельзя применить для анализа асфальта или тяжелого мазута, поскольку испарение этих нефтепродуктов потребует настолько высоких температур, что компоненты пробы начнут окисляться и разрушаться (пиролиз).

Другая важная область применения ГЖХ – анализ объектов окружающей среды. Например, так определяют пестициды в почвах и биообъектах, ароматические углеводороды (бензол, толуол и т. п.) в воздухе и т. п.

Значительно реже метод ГЖХ применяют в клиническом анализе и в анализе лекарственных препаратов. В этих случаях в пробах часто присутствуют химически неустойчивые вещества (ферменты,

гормоны, антибиотики и т. п.), которые не удастся испарять без химических превращений. Здесь предпочтительнее метод жидкостной хроматографии, в котором испарение пробы заменяется намного более щадящим процессом ее растворения. Другая возможность – метод *реакционной* хроматографии, т. е. разделяемые вещества заранее превращают в более устойчивые и хорошо летучие продукты. Например, для газохроматографического разделения аминокислот проще всего предварительно перевести все аминокислоты в однотипные эфиры, а затем ввести смесь полученных эфиров в хроматограф. А для анализа полимеров сначала специально проводят полный пиролиз исследуемого материала (например, каучука), затем анализируют продукты пиролиза по методу ГЖХ, а уже по результатам этого анализа судят о составе и свойствах исходного полимера. Такой вариант анализа называют *пиролитической хроматографией*.

Сорбенты и неподвижные жидкие фазы. В газoadсорбционной хроматографии используют твердые адсорбенты двух типов: минеральные и полимерные. Примерно те же вещества используют в методе ГЖХ в качестве носителей неподвижной жидкой фазы, поэтому они должны смачиваться НЖФ. В любом случае сорбенты должны обладать химической инертностью, механической прочностью и стабильностью при высоких температурах. Удельная поверхность сорбента для ГЖХ может быть меньшей ($5\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$), чем у сорбентов для газoadсорбционной или жидкостной адсорбционной хроматографии ($50\text{--}100\text{ м}^2/\text{г}$). Частицы сорбента, загружаемые в колонку, должны быть приблизительно одинаковы по размеру и иметь поры одного и того же диаметра.

Если в жидкостной хроматографии в качестве сорбентов чаще всего применялись оксид алюминия и целлюлоза, то сорбенты для газожидкостной хроматографии обычно представляют собой переработанные диатомиты (ископаемые продукты минерализации древних одноклеточных организмов). Наибольшее распространение получили диатомитовые сорбенты, выпускаемые под условными названиями: сферохром, хроматон, карбохром, целит, кизельгур и др. Иногда в качестве сорбентов в методе ГЖХ применяют силикагели, природные цеолиты, активные угли, графитированные сажи. Носителями НЖФ в методе газожидкостной хроматографии могут быть даже мелкие стеклянные шарики или битый кирпич. Очень инертны, но несколько менее устойчивы к высоким температурам полимерные сорбенты на основе фторсодержащих органических веществ или сополимеров

стирола и дивинилбензола. Условные названия этих сорбентов: полихромы, полисорбы, хромосорбы, порапаки и др. Их преимущественно применяют в методе ГЖХ в качестве носителей НЖФ.

Чтобы нанести НЖФ на поверхность носителя, его обрабатывают раствором НЖФ в легколетучем органическом растворителе (например, в эфире). Затем носитель отфильтровывают и ждут испарения эфира. НЖФ остается на поверхности каждой частицы носителя (или на внутренних стенках капиллярной колонки) в виде тончайшей, но прочно удерживаемой пленки. В качестве НЖФ используют многочисленные высококипящие вещества, относящиеся практически ко всем классам органических соединений. Особенно часто применяют высшие углеводороды (например, сквалан, апиезон и др.), эфиры (полиэтиленгликоль, карбовакс и др.), кремнийорганические соединения (силиконовые эластомеры).

НЖФ должна отвечать следующим требованиям:

- низкое давление при высокой температуре (нелетучесть);
- химическая устойчивость при нагревании;
- отсутствие химических реакций с разделяемыми веществами,

материалом колонки, сорбентом и газом-носителем. Иногда НЖФ специально химически связывают с поверхностью носителя, но такие сорбенты применяют довольно редко.

Каждая НЖФ имеет свою максимальную температуру использования. Например, колонки со скваланом выдерживают нагрев до 125 °С, с полиэтиленгликолем (ПЭГ) – до 200°, а с силиконовыми НЖФ – до 300 °С. Подготовленную колонку перед началом эксплуатации долго выдерживают при максимально возможной температуре для полного удаления растворителя и летучих примесей из НЖФ. Если колонку эксплуатировать при еще более высокой температуре, будет испаряться сама НЖФ, пары или продукты ее термического разложения попадут в детектор. В этом случае он зафиксирует сильный фон, что не позволит записать хроматограмму. Естественно, в методе ГЖХ, не связанном с применением НЖФ, можно применять намного более высокие температуры, чем в методе ГЖХ.

Так как в методе ГЖХ компоненты пробы делятся из-за их различной растворимости в НЖФ, надо подбирать фазы, учитывая растворимость предполагаемых компонентов пробы. Если растворимость будет слишком мала, компоненты пробы пройдут через колонку почти с такой же скоростью, что и газ-носитель, и не разделятся. При слишком высокой растворимости скорость движения компонен-

тов пробы через колонку будет настолько низкой, что анализ потребует недопустимо большого времени. Оптимальным вариантом считают среднюю скорость движения компонентов, которая в 2–4 раза ниже скорости движения газа-носителя. Этому варианту соответствует определенный диапазон значений растворимости.

Устройство и принципы работы газового хроматографа. В схему любого газового хроматографа (рис. 7.8) входят: 1 – баллон с газом-носителем (азотом или гелием); 2 – блок подготовки газа-носителя; 3 – дозатор (испаритель); 4 – колонка; 5 – термостаты испарителя и колонки; 6 – детектор; 7 – регистрирующая аппаратура (самописец, интерфейс и т. п.). Подготовка газа-носителя подразумевает его очистку от микропримесей. Одновременно устанавливают необходимые значения давления газа и скорости его движения через колонку. Точно измеренный объем жидкой (или реже газообразной) пробы быстро вводят в поток газа с помощью шприца, прокалывая им резиновую прокладку и отмечая момент ввода пробы в испаритель. Другой способ ввода – использование специальных кранов-дозаторов. Обычно объем жидкой пробы – от 0,5 до 10 мкл.

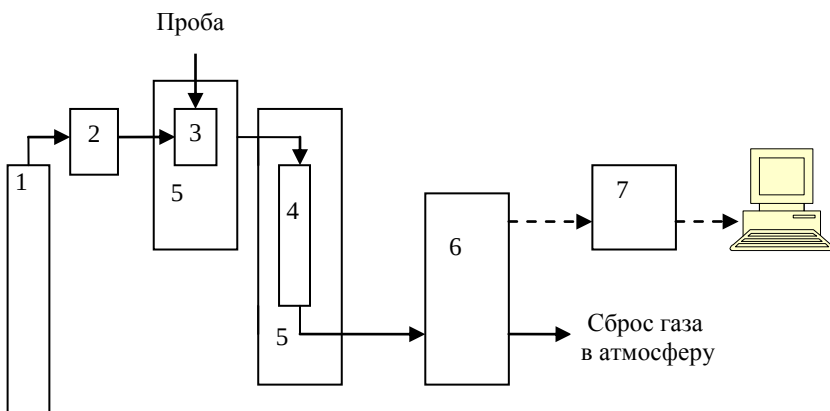


Рис. 7.8. Схема газового хроматографа.
Сплошными линиями показано движение газа,
пунктиром – передача электрического сигнала

В испарителе создается температура, намного более высокая, чем температура кипения наименее летучего компонента пробы. По-

сле испарения компоненты пробы попадают в хроматографическую колонку. Колонки изготавливают из инертных материалов (медь, сталь, стекло, кварц). Колонки могут быть *насадочными* или *капиллярными*. Насадочные колонки изогнуты в виде U-образной трубки или спирали, они сравнительно короткие (до 6 м) и широкие (внутренний диаметр – менее 1 см). Внутри насадочной колонки находится мелкодисперсный сорбент (носитель с нанесенной на его поверхность НЖФ). Капиллярные колонки имеют гораздо большую длину (до 500 м, обычно 50–100 м) и меньший диаметр (1–2 мм), чем насадочные. Такие колонки являются гибкими, и их наматывают на специальные катушки. НЖФ наносят на внутренние стенки капиллярной колонки.

В ходе разделения компонентов пробы температура колонки может быть постоянной (*изотермический режим*) или постепенно повышаться (*режим программирования*). Если число компонентов исследуемой смеси невелико, и они относительно близки по температуре кипения и другим свойствам, программирование температуры не требуется. Однако смеси, компоненты которых сильно различаются по молекулярной массе и температуре кипения, в изотермическом режиме разделить не удастся. При сравнительно низкой температуре колонки анализ идет слишком долго, а пики малолетучих компонентов размываются и накладываются друг на друга. А при высокой температуре колонки наиболее легкие (летучие) компоненты пробы моментально проскакивают через колонку и выходят одним пиком (рис. 7.9). Поэтому разделение смесей сложного состава проводят не в изотермическом режиме, а в режиме программирования, т. е. постепенно увеличивают температуру колонки. Разумеется, температура колонки должна оставаться более низкой, чем температуры разложения и испарения НЖФ.

Например, после ввода пробы температуру колонки повышают от начального значения 80 °С до конечного значения 200 °С со скоростью 5 градусов в минуту (линейное программирование). Вначале, пока колонка относительно холодная, в ней эффективно делятся легкие компоненты, а в конце анализа в очень горячей колонке эффективно делятся наиболее тяжелые компоненты. Заданный температурный режим обеспечивается с помощью специального термостата, управляемого заранее заданной программой.

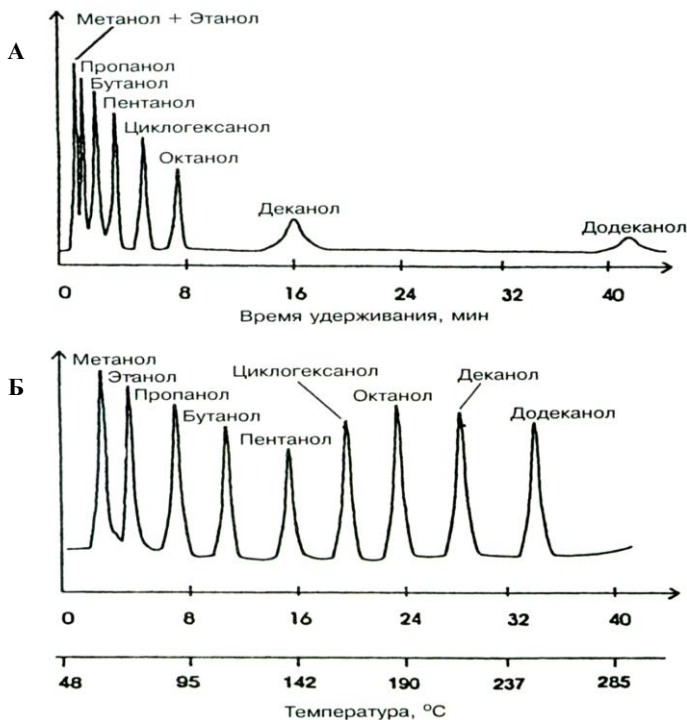


Рис. 7.9. Вид хроматограммы смеси спиртов, полученной на одной и той же НЖФ в изотермическом режиме (А) и при программировании температуры колонки (Б)

Выходящий из колонки газ-носитель с компонентами пробы проходит через детектор. Как правило, для сравнения через другой канал детектора в это же время подается газ-носитель, не содержащий компонентов пробы (на рис. 7.8 это не показано). Отклик детектора, вызванный различием какого-либо физического свойства газа в обоих каналах, усиливается и подается на самописец, вычерчивающий хроматограмму, или преобразуется в цифровую форму для компьютерной обработки с последующей выдачей готовой хроматограммы на экран или на печать. В ходе обработки практически мгновенно определяется точное положение, высота и площадь каждого пика, по заранее заданным формулам производится расчет концентраций компонентов. Некоторые современные хроматографы оснащены базами данных по свойствам всех предполагаемых компонен-

тов пробы и программным обеспечением для автоматического отнесения пиков (так называемые *системы компьютерной идентификации*). Пользователь системы получает не только хроматограмму пробы, но и таблицу, в которой перечислены названия опознанных компонентов и указана концентрация каждого.

Детекторы в газовой хроматографии. Чаще всего хроматограммы регистрируют с использованием *катарометра* (детектора по теплопроводности). Сигнал, формируемый катарометром (отклик), определяется разностью между теплопроводностью газа, выходящего из колонки в данный момент времени, и теплопроводностью чистого газа-носителя. Отклик появляется, когда в выходящем из колонки газе появляется примесь одного из компонентов пробы, а после окончания выхода этого компонента отклик падает до нуля. Катарометр является универсальным детектором, т. е. он реагирует на любые компоненты пробы, за исключением тех, у которых теплопроводность паров не отличается от теплопроводности чистого газа-носителя. При прочих равных условиях отклик катарометра зависит от природы детектируемого вещества. Коэффициенты чувствительности катарометра к разным веществам можно найти в справочной литературе или установить опытным путем.

Намного более чувствителен пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Внутри такого детектора между двумя металлическими электродами горит водородное пламя, в которое попадает газ, выходящий из хроматографической колонки. Чистый газ-носитель не вызывает появления в пламени ионов, и электропроводность пламени практически равна нулю. Не вызывает отклика и выход из колонки неорганических примесей. Однако появление любых органических веществ (компонентов пробы) и их горение в пламени ведет к образованию ионов, к резкому увеличению электропроводности пламени. Сила соответствующего тока и будет откликом детектора, прямо пропорциональным содержанию органического вещества в выходящем из колонки газе. Природа органического вещества не имеет существенного значения, коэффициенты чувствительности ДИП к разным органическим веществам практически одинаковы.

Существуют и еще более чувствительные детекторы, в которых отклик формируется другими способами (детектор электронного захвата, фотоионизационный детектор, термоионный детектор и т. п.). Эти детекторы не универсальны, а селективны, т. е. их отклик формируется лишь некоторыми веществами, выходящими из хрома-

тографической колонки. Так, детекторы электронного захвата реагируют на соединения, в состав которых входят галогены, но не реагируют на углеводороды.

Все вышеперечисленные детекторы являются *дифференциальными*, т. е. они измеряют концентрацию примеси в газе-носителе, выходящем из колонки *в данный момент времени*. Существуют и *интегральные* детекторы, измеряющие суммарное количество прошедших через них веществ-примесей¹. Хроматограмма смеси органических веществ, записанная с применением интегрального детектора, имеет ступенчатую форму, она похожа на полярограмму смеси ионов. По таким хроматограммам тоже можно проводить качественный и количественный анализ смеси, но интегральные детекторы на практике используют реже, чем дифференциальные. В дальнейшем предполагается, что хроматограммы смесей записаны с применением дифференциальных детекторов, т. е. содержат ряд пиков.

Вид хроматограммы и параметры пиков. Если компоненты пробы хорошо разделены, а детектор является универсальным, число пиков на хроматограмме соответствует числу компонентов. Если коэффициенты распределения компонентов между ПФ и НФ не зависят от концентрации (изотермы сорбции линейны), форма пиков соответствует кривой нормального распределения, т. е. пики симметричны (рис. 7.10).

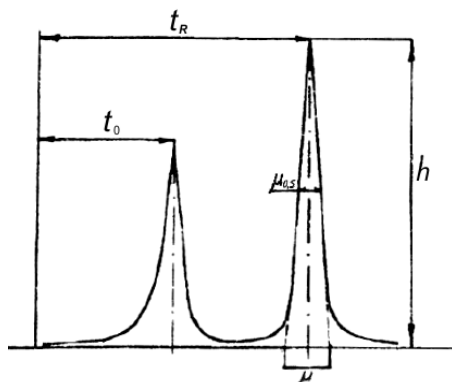


Рис. 7.10. Параметры хроматографического пика

¹ Полезной аналогией может быть очевидное различие между спидометром, измеряющим мгновенную скорость автомобиля, и счетчиком километров, которые этот автомобиль проехал.

Каждый пик имеет ряд численных характеристик (параметров), которые измеряют на хроматограмме или рассчитывают по непосредственно измеренным величинам. Первая группа параметров (характеристики удерживания) характеризует положение пика, они зависят не от концентрации компонентов, а от их природы:

- t_R – время от момента ввода пробы до прохождения компонента через детектор. Эту величину называют измеренным *временем удерживания*. На хроматограмме ему соответствует расстояние l_R (в миллиметрах или сантиметрах) – от начала записи данной хроматограммы до абсциссы максимума пика. Величина t_R складывается из двух составляющих: времени пребывания компонента в подвижной фазе (t_0) и времени пребывания в неподвижной фазе (t'_R). Значение t_0 невелико, его определяют по времени прохождения через колонку несорбируемого компонента пробы или чистого газа-носителя;

- t'_R – *исправленное время удерживания*, его находят по разности:

$$t'_R = t_R - t_0; \quad (7.14)$$

- $t'_{R_{отн}}$ – *относительное время удерживания*. Эта безразмерная величина вычисляется как отношение исправленных времен удерживания данного пика и некоторого другого вещества, условно принятого в качестве стандарта.

$$t'_{R_{отн}} = \frac{t_{R_i} - t_0}{t_{R_{см}} - t_0} = \frac{t'_R}{t'_{R_{см}}}. \quad (7.15)$$

Исправленные времена удерживания лучше воспроизводимы, чем t_R , и точнее характеризуют компоненты пробы. Преимущество относительных времен удерживания – то, что они практически не зависят от скорости движения газа-носителя, а потому позволяют более надежно идентифицировать компоненты. Еще лучше применять для этой цели логарифмические индексы удерживания (индексы Ковача). Этот способ используется в качественном анализе объектов окружающей среды и в анализе нефтепродуктов (обычно при изотермических разделениях). Индекс I_X характеризует удерживание вещества X в данной колонке при некоторой постоянной температуре. Положение пика X на полученной хроматограмме сравнивают с положением пиков двух предельных углеводородов нормального строения (*n*-алканов). Имеются в виду специально добавляемые в

пробу в качестве стандартных веществ n -алканы, между пиками которых находится пик X . Индексы удерживания n -алканов считают равными числу углеродных атомов в их молекулах, умноженному на 100, т. е. индекс удерживания метана равен 100, этана – 200, пропана – 300, n -бутана – 400 и т. д. Положение пиков всех остальных соединений определяют именно в этой шкале. Значение индекса Ковача рассчитывают методом линейной интерполяции по логарифмам исправленных времен удерживания. При этом используют формулу:

$$I_x = 100 \left[\frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} + n \right], \quad (7.16)$$

где $t'_{R(n)}$ и $t'_{R(n+1)}$ – исправленные времена удерживания n -алканов, молекулы которых содержат n и $n+1$ атомов углерода, а $t'_{R(x)}$ – исправленное время удерживания X . Отметим, что при повторном вводе пробы (даже на другом хроматографе) значения индексов воспроизводятся с точностью до десятых долей единицы. Индексы Ковача почти не меняются с изменением температуры и скорости газа-носителя, но сильно меняются при переходе к другим неподвижным фазам.

Другая группа параметров описывает форму и площадь единичного хроматографического пика (рис. 7.10). Это высота пика (h), ширина пика у основания (μ), ширина на половине высоты (полуширина, $\mu_{0,5}$), площадь (S). Площади пиков обычно измеряют электронным интегратором. Если пик симметричен, можно приближенно оценить его площадь и без интегратора, вручную, – как произведение высоты пика на его полуширину.

Третья группа параметров описывает степень наложения двух соседних пиков на хроматограмме. Наиболее важный параметр – разрешение R_S . Тот же параметр иногда называют *критерием разделения*. Его вычисляют по формуле:

$$R_S = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}}. \quad (7.17)$$

Разрешение пиков считается допустимым, если $R_S > 1$, и достаточно полным, если $R_S > 1,5$. Разрешение тем выше, чем длиннее колонка (см. раздел 7.9).

7.8. Способы качественного и количественного хроматографического анализа

Во всех вариантах колоночной хроматографии (ГЖХ, ВЭЖХ, ГАХ, ИОХ и т. п.) используют практически одни и те же способы качественного, а также количественного анализа сложных смесей. Это объясняется тем, что анализ проводится по хроматограмме пробы, а хроматограммы, получаемые во всех этих методах, однотипны. Рассмотрим способы проведения качественного и количественного анализа на примере самого распространенного метода – газожидкостной хроматографии.

Качественный анализ. На хроматограмме пробы сложного состава можно увидеть десятки и даже сотни пиков. Разобраться, какое именно химическое соединение соответствует тому или иному пику, довольно трудно, а ошибка может привести к опасным последствиям. Для расшифровки хроматограмм можно использовать характеристики удерживания предполагаемых компонентов, это самый простой, хотя и не самый надежный способ. Известно, что характеристики удерживания для данной методики хроматографирования определяются только природой компонента (его температурой кипения, молекулярной массой, наличием определенных функциональных групп в молекуле и др.). Характеристики удерживания весьма специфичны, они могут различаться даже у ближайших изомеров. Именно поэтому хроматографисты используют характеристики удерживания в качестве идентификационных признаков.

Как было показано в разделе 7.7, для каждого пика на хроматограмме можно определить несколько разных характеристик удерживания. Вывод о возможном присутствии некоторого вещества в пробе делают, если какой-либо пик на хроматограмме пробы совпадает по своим характеристикам удерживания с пиком соответствующего чистого вещества. При этом хроматограммы пробы и чистого вещества (или модельной смеси известного состава) должны быть получены в идентичных условиях (тот же хроматограф, колонка, температура, скорость движения газа и т. п.). Теоретически все характеристики удерживания не зависят ни от объема пробы, введенной в хроматограф, ни от концентрации компонента в пробе, ни от концентрации других компонентов. Точность измерения разных характеристик удерживания для одной и той же хроматограммы существенно различается. Идентификацию рекомендуется проводить по индексам Ковача. Надежность результатов качественного анализа в этом слу-

чае будет гораздо выше, чем при использовании других характеристик.

Пример 7.4. На хроматограмме бензина исправленное время удерживания некоторого пика – 189 секунд. Этот пик лежит между пиками н-гептана и н-октана, которые, соответственно, характеризуются значениями $t'_{R(7)}$ и $t'_{R(8)}$, равными 172 и 218 секунд. Предполагается, что неидентифицированный пик принадлежит 2,2,4-триметилпентану. Для этого соединения табличное значение индекса Ковача равно 739,0 (для той же НЖФ и в тех же условиях разделения). Можно ли считать данный пик принадлежащим 2,2,4-триметилпентану?

Решение. Подстановка в формулу (7.16) данных из условия приводит к значению индекса:

$$I_x = 100 \left(\frac{\lg 189 - \lg 172}{\lg 218 - \lg 172} + 7 \right) = 100 \left(\frac{2,276 - 2,236}{2,338 - 2,236} + 7 \right) = 739,2.$$

Полученное значение почти не отличается от табличного (различие в 0,2 единицы лежит в пределах погрешности измерения индексов). Следовательно, данный пик вполне может принадлежать 2,2,4-триметилпентану.

Пики считают несовпадающими, если различие между их характеристиками удерживания превышает заранее известную случайную погрешность измерения данной характеристики. Например, если при однократном хроматографировании абсолютное время удерживания эталонного бензола (τ_s) 137 секунд, а некоторый пик на хроматограмме пробы имеет время удерживания (τ_x) 139 секунд, то не ясно, можно ли считать эти пики совпадающими. Но если заранее известно, что времена удерживания на данном приборе измеряются с точностью до 0,1 секунды, то следует считать эти пики несовпадающими, а значит, относящимися к разным веществам. В сомнительных случаях можно использовать известный алгоритм сравнения средних значений случайных величин (t -критерий). Можно также рассчитать доверительные интервалы для обеих сопоставляемых характеристик. Если эти интервалы перекрываются, пики следует считать совпадающими.

Хорошим способом проверки присутствия некоторого вещества в пробе является следующий прием: пробу хроматографируют два раза, первый раз без добавки, а второй раз с добавкой вещества, присутствие которого в пробе проверяется. Если на второй хроматограмме

окажется столько же пиков, сколько на первой, причем один из пиков заметно увеличится по высоте и площади, это укажет на присутствие проверяемого вещества в пробе (или другого, но с тем же временем удерживания!). Такой прием позволяет устранить влияние колебаний температуры и скорости газа-носителя, а также влияние случайных погрешностей измерения характеристик удерживания.

Иногда состав пробы совершенно неизвестен, и не ясно, с какими эталонами надо сопоставлять хроматограмму этой пробы. В лаборатории может не оказаться эталонных веществ – предполагаемых компонентов пробы. Полный набор эталонов не может иметь ни одна лаборатория – число известных химических соединений слишком велико! В обоих случаях ни один из вышеперечисленных способов качественного хроматографического анализа реализовать не удастся. Выходом из положения может быть использование *табличных значений* характеристик удерживания. Начиная с 70-х гг. XX века хроматографисты собирают данные по характеристикам хроматографического удерживания разных веществ на наиболее известных неподвижных фазах (имеются таблицы, справочники, атласы, компьютерные базы данных). Существуют также небольшие базы данных (БД) по характеристикам удерживания однотипных объектов, в частности, пестицидов, наркотиков, углеводов; их применяют для расшифровки качественного состава соответствующих проб. Для анализа проб неизвестного состава создаются универсальные банки данных, содержащие информацию по десяткам и даже сотням тысяч органических веществ. Естественно, просмотр больших БД требует применения быстродействующих компьютеров и специального программного обеспечения. Надежность идентификации по табличным данным ограничена неполнотой справочных данных – в пробе всегда могут оказаться вещества, сведения о которых отсутствуют в используемой БД.

Часто характеристика удерживания некоторого органического вещества отсутствует в БД, но известны значения аналогичных характеристик других соединений (особенно гомологов) при том же режиме хроматографирования. В таких случаях неизвестную характеристику находят методом интерполяции. Например, строят графическую зависимость логарифма удерживаемого объема от числа атомов углерода в молекуле. Эта зависимость для ряда гомологов линейна, что позволяет прогнозировать удерживаемый объем (или другие характеристики) недостаточно изученного соединения. Сущест-

вуют и другие способы прогнозирования (по температурам кипения и т. п.). Значения характеристик, найденные расчетным путем, используют для предположительного отнесения пиков на хроматограмме пробы.

Разные по своей структуре вещества могут случайно совпадать по характеристикам удерживания. Поэтому идентификация компонентов пробы неизвестного состава на основе единичного совпадения характеристик удерживания малонадежна. Зато отрицательный результат такой проверки надежно доказывает, что предполагаемого вещества в пробе на самом деле нет.

Чтобы повысить достоверность идентификации, следует проверять совпадение характеристик удерживания *в нескольких разных режимах разделения* (разные НЖФ, разные температуры колонки и др.). Если характеристики пиков пробы и эталона снова и снова будут совпадать между собой, то это не может быть случайностью. Такой результат позволит с уверенностью считать проверяемое вещество действительно присутствующим в пробе.

Надежность идентификации может быть дополнительно повышена, если проводить предварительную химическую обработку пробы какими-либо реагентами. Так, пики, исчезающие после обработки смеси органических веществ бромом или перманганатом, обычно принадлежат непредельным соединениям. Еще выше будет надежность отнесения пиков, если использовать селективные детекторы. Например, на хроматограмме некоторой сложной смеси, записанной с применением катарометра, можно увидеть сотню хроматографических пиков. Довольно трудно определить, какие из них принадлежат предельным углеводородам, какие – ароматическим углеводородам, а какие – хлорпроизводным углеводородов. Но можно записать хроматограмму той же смеси с помощью детектора электронного захвата (ДЭЗ). Так как на углеводороды ДЭЗ не реагирует, на новой хроматограмме будут видны лишь немногие пики, принадлежащие хлорпроизводным. А на хроматограмме, записанной с применением фотоионизационного или спектрофотометрического детектора, будут видны только пики ароматических соединений. Очевидно, пики, зафиксированные катарометром на первой хроматограмме, но не зафиксированные ни тем, ни другим селективным детектором, принадлежат предельным углеводородам.

Некоторые детекторы позволяют зарегистрировать спектр компонента пробы в момент его выхода из колонки (ИК-спектр,

спектр люминесценции, масс-спектр и др.). Затем с помощью компьютера каждый полученный спектр сопоставляется с эталонными спектрами предполагаемых компонентов пробы. Одновременное совпадение по характеристикам удерживания и по спектрам позволяет абсолютно надежно идентифицировать известные вещества.

Количественный анализ. Пределы обнаружения и нижние границы определяемых концентраций в хроматографическом анализе целиком зависят от используемого детектора. Так, применяя катарометр, можно достаточно точно определять компоненты пробы при их содержании на уровне 0,1 % и более. При использовании ДИП эта граница снижается до 10^{-4} %. Она может быть снижена и далее – путем перехода к еще более чувствительным детекторам. Однако непосредственно измеряемая детектором физическая величина (отклик детектора) в хроматографическом анализе не является аналитическим сигналом, по которому рассчитывают содержание того или иного компонента. Таким сигналом обычно служит площадь пика (S) на хроматограмме. В качестве аналитического сигнала можно использовать и высоту пика. Какой вариант расчета концентраций (по площадям или по высотам) приведет к более точным результатам анализа, зависит от типа используемого детектора и вида хроматограммы. Изредка в качестве вторичного аналитического сигнала применяют другие характеристики, например, произведение высоты пика на его время удерживания.

Наиболее распространенные методы количественного хроматографического анализа предполагают выполнение следующих условий:

- при вводе в хроматограф всех анализируемых проб и эталонов известного состава режим работы хроматографа не меняется. Во всех случаях вводится один и тот же объем пробы;
- при вводе и испарении пробы, а также при ее разделении в колонке вещество X не вступает в какие-либо химические реакции и полностью доходит до детектора;
- хроматограмма записывается с помощью дифференциального детектора, отклик которого прямо пропорционален концентрации X (обычно это бывает при достаточно низком содержании X);
- пик X не накладывается на пики других компонентов.

При одновременном выполнении всех перечисленных требований площадь пика можно связать с массой определяемого вещества (m_x) и с его концентрацией (C_x) в пробе:

$$S = km_x = KC_x. \quad (7.18)$$

Зависимость (7.18) позволяет рассчитывать концентрацию X в анализируемых пробах теми же способами, что и в других инструментальных методах количественного анализа, а именно: путем сравнения с эталоном, по градуировочному графику, с применением известных добавок X . Обобщенное название всех вариантов количественного хроматографического анализа, непосредственно основанных на соотношении (7.18) – *метод абсолютной калибровки*. Например, в ходе анализа в хроматограф вводят одинаковые объемы пробы и эталонного раствора X , получают в строго одинаковых условиях две хроматограммы, измеряют на них площади пиков, создаваемых веществом X (S_x и S_{oc}) и рассчитывают концентрацию X в пробе по формуле:

$$C_x = \frac{C_{oc} \cdot S_x}{S_{oc}}. \quad (7.19)$$

Здесь C_{oc} – концентрация вещества X в образце сравнения (эталонном растворе). На практике чаще используют другой вариант метода абсолютной калибровки, когда массу или концентрацию X рассчитывают с применением заранее найденных калибровочных коэффициентов.

Дважды ввести в испаритель совершенно одинаковые объемы раствора с помощью шприца очень трудно, а при несовпадении объемов пробы и образца сравнения расчет по формуле (7.19) приведет к неверным результатам анализа. Поэтому метод абсолютной калибровки хроматографисты применяют редко. Этот метод дает точные результаты лишь при работе на автоматизированных приборах, где проба вводится в испаритель с помощью высокоточных кранов-дозаторов.

На любых хроматографах хорошие результаты количественного анализа можно получить по *методу внутреннего стандарта*. В этом методе от абсолютных значений аналитического сигнала (высоты или площади пика) переходят к нормированным сигналам, а именно к *относительным площадям* (или относительным высотам) хроматографических пиков. Для этого измеренную площадь пика X делят на площадь пика вещества Y на той же хроматограмме. Вещество Y называют внутренним стандартом. Изначально Y в исследуемых пробах отсутствует, но его вводят в ходе пробоподготовки таким образом, чтобы концентрация Y во всех пробах была одной и той же (близкой к ожидаемой концентрации X). Если в испаритель случайно

введут слишком малый (или слишком большой) объем какой-либо пробы, то это одинаково повлияет на площади пиков X и Y, но не отразится на относительной (нормированной) площади пика X.

$$S_{\text{отн}} = \frac{S_x}{S_Y} = kC_x. \quad (7.20)$$

В одном из вариантов метода внутреннего стандарта используют набор образцов сравнения с разными концентрациями X. Для каждого образца определяют нормированные сигналы X, строят градуировочный график в координатах $S_{\text{отн}} - C_x$ и пользуются им для последующего анализа проб неизвестного состава. В другом варианте по хроматограммам ряда образцов сравнения заранее рассчитывают коэффициент k в формуле (7.20) и затем используют его в серийных анализах проб неизвестного состава. Можно применять метод добавок и т. п. Разные варианты расчета C_x и соответствующие расчетные формулы приведены в современных практикумах по курсу аналитической химии, а также в специальной литературе. Метод внутреннего стандарта обычно дает более точные результаты, чем метод абсолютной калибровки.

В хроматографии (в отличие от многих других аналитических методов) результат анализа можно получить даже в том случае, когда в распоряжении аналитика нет вещества X в чистом виде или образца сравнения с точно известной концентрацией X. Тогда следует использовать *метод внутренней нормировки (метод нормализации)*. Этот быстрый и простой метод применяют даже при наличии образцов сравнения, особенно если цель анализа – определение *полного состава* исследуемого объекта.

В методе внутренней нормировки расчеты ведут по формуле:

$$C_{i,\%} = \frac{k_i S_i \cdot 100\%}{\sum k_i S_i}, \quad (7.21)$$

где $C_{i,\%}$ – массовая доля i -го компонента пробы; S_i – площадь i -го пика на хроматограмме пробы; k_i – коэффициент чувствительности используемого детектора к i -му компоненту пробы. Суммирование площадей ведут по всем пикам хроматограммы.

Метод внутренней нормировки применим далеко не всегда. Его нельзя применять, если:

- проба не полностью испаряется при вводе в хроматограф;

- при испарении или разделении каких-либо компонентов пробы идут химические реакции;
- некоторые компоненты пробы остаются в колонке или после выхода из нее не регистрируются детектором (в обоих случаях число пиков меньше числа компонентов пробы);
- нет полного разделения пиков на хроматограмме;
- детектор дает нелинейный отклик на концентрацию какого-либо компонента пробы.

Если детектор имеет практически одинаковые коэффициенты чувствительности ко всем предполагаемым компонентам пробы (например, ДИП), то предварительный полный качественный анализ пробы не требуется. Формула (7.21) существенно упрощается, массовая доля любого компонента рассчитывается просто как отношение площади его пика к сумме площадей всех пиков на хроматограмме.

При использовании детекторов с неодинаковой чувствительностью к разным компонентам пробы (например, катарометра) проявляется серьезный недостаток метода внутренней нормировки. А именно: становится необходимым предварительный качественный анализ пробы. Без этого не удастся найти в литературе или определить опытным путем коэффициенты чувствительности детектора для каждого из пиков хроматограммы. Естественно, надежное опознание всех компонентов сложной смеси требует больших затрат труда и времени, а иногда часть пиков на хроматограмме смеси так и не удастся опознать. Тогда для количественного анализа лучше использовать метод внутреннего стандарта, особенно если целью анализа является определение лишь одного из компонентов пробы.

Относительная погрешность количественного хроматографического анализа невелика (1 % и менее), особенно при использовании современных хроматографов с автоматизированным вводом пробы и компьютерной обработкой данных. Возможность грубых ошибок при проведении хроматографического анализа обычно связана с неверным отнесением пиков.

7.9. Селективность и эффективность разделения*

При теоретическом рассмотрении хроматографического процесса можно делать различные упрощения. Например, первые исследователи исходили из самой простой модели процесса, так называемой модели *линейной равновесной хроматографии*. Это означает, что при рассмотрении процессов, идущих в хроматографической колонке, изотерму сорбции считали ли-

нейной, а скорость установления межфазного равновесия – бесконечно большой. Позднее были созданы более сложные модели нелинейной равновесной и, наоборот, линейной неравновесной хроматографии. Они позволяли прогнозировать, какие смеси можно, а какие нельзя разделить в заданных условиях. Если теория правильно описывает реальный процесс в хроматографической колонке, то на ее основе можно математически рассчитать и построить модельные хроматограммы, которые идеально совпадут с реальными. Во многих работах такое совпадение действительно достигнуто.

Для моделирования хроматограмм исследователь должен заранее определить, каким будет механизм разделения компонентов смеси (адсорбционный, распределительный, молекулярно-ситовый и т. п.). Моделирование хроматограмм опирается на известные закономерности химических и фазовых равновесий, теорию скоростей химических реакций, законы диффузии и т. п. На основе выбранной модели составляют системы алгебраических или дифференциальных уравнений, а затем решают их – в общем виде или с применением компьютерной техники. Многократно повторяя такие расчеты в ходе компьютерных экспериментов, исследуют, как влияют разные факторы на вид хроматограмм. Это позволяет делать важные практические рекомендации.

Теория хроматографического процесса должна помочь аналитикам-практикам ответить на ряд важных вопросов, в частности:

- какой длины должна быть хроматографическая колонка и насколько должны различаться свойства компонентов смеси, чтобы в колонке произошло их полное разделение?
- почему на хроматограмме часто получаются широкие расплывчатые пики? Как предотвратить это явление?
- какой должна быть температура колонки и состав неподвижной фазы, чтобы как можно лучше и вместе с тем как можно быстрее разделить смесь заданного состава?

Ответ на первый из этих вопросов был получен еще Мартином и Синджем, создавшим в 40-х гг. XX века так называемую «теорию тарелок». Ответом на второй вопрос стала кинетическая теория хроматографического процесса, разработанная в 50-х гг. Ван-Деемтером и его соавторами. Полный ответ на третий вопрос до сих пор не получен, хотя в этой области проведено много глубоких теоретических исследований, выявлены важные закономерности и сделан ряд практических рекомендаций.

Теория тарелок. Основная идея этой теории заключается в том, что всю хроматографическую колонку по ее длине можно мысленно разбить на ряд небольших участков («тарелок»¹), на каждом из которых успевает уста-

¹ Это название объясняется глубокой аналогией хроматографического разделения с процессом ректификации смесей в ректификационных колоннах, имеющих множество сборников жидкости тарельчатой формы.

новиться межфазное равновесие. В соответствии с заранее известным коэффициентом распределения (коэффициентом Генри) часть вещества X (компонента пробы, сорбата) на первой тарелке переходит в НФ, а часть остается в ПФ. В следующий момент ПФ продвигается далее по колонке – на вторую тарелку, где поглощается часть X, оставшегося в подвижной фазе. На первой же тарелке часть ранее поглощенного X извлекается поступающим туда чистым элюентом. Эти процессы многократно повторяются, что и ведет к формированию в колонке зоны X, занимающей не одну, а несколько десятков тарелок. Распределение X внутри зоны соответствует закону нормального распределения. Это объясняет форму пика X на внешней хроматограмме. Решение соответствующих уравнений показывает, что зона X должна двигаться по колонке с постоянной скоростью w , меньшей, чем скорость движения подвижной фазы (u). Теория тарелок является универсальной, но конечные формулы, описывающие скорость движения компонентов, несколько различаются для разных вариантов хроматографии. Для газожидкостной (распределительной) хроматографии скорость движения компонента X через колонку определяется следующим уравнением:

$$w = \frac{U}{V_G + D \cdot V_{НЖФ}}, \quad (7.22)$$

где V_G – объем газовой фазы в колонке; $V_{НЖФ}$ – объем НЖФ в колонке при данной температуре; D – коэффициент распределения. Формула (7.22) похожа на формулу (7.7), связывающую коэффициент распределения со степенью извлечения X при экстракции. Это не случайно – распределительная хроматография сродни экстракции, а замедление движения компонента X определяется именно степенью его извлечения неподвижной жидкой фазой.

В газодсорбционной хроматографии зависимость скорости перемещения зоны от разных факторов определяется уравнением (7.11), аналогичным уравнению (7.22). Подобные уравнения можно вывести и для других видов хроматографии, но они будут реально выполняться, если изотермы сорбции линейны, а разделение идет в равновесных условиях.

Продолжим рассмотрение хроматографического процесса в рамках теории тарелок на примере метода ГЖХ. Допустим, что длина колонки равна l см, высота, эквивалентная одной теоретической тарелки (ВЭТТ) для вещества X, равна h см, а молекула X за время своего пути в колонке в среднем N раз поглощается неподвижной фазой и десорбируется с нее, т. е. N – число теоретических тарелок для этой колонки. Тогда для X величина ВЭТТ равна:

$$h = \frac{l}{N}. \quad (7.23)$$

Для реальных насадочных колонок величина h обычно составляет около 0,1 см. Это означает, что 5-метровая насадочная колонка имеет поряд-

ка $5 \cdot 10^3$ тарелок. Более точно число тарелок можно определить непосредственно по хроматограмме, полученной на соответствующей колонке. Как показали Мартин и Синдж, величину N можно оценить, сопоставляя ширину пика на хроматограмме с его временем удерживания (в одних и тех же единицах):

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{\mu} \right)^2 = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{\mu_{0,5}} \right)^2. \quad (7.24)$$

Теория тарелок не рассматривает вопрос, какие факторы и как именно влияют на ВЭТТ (этот вопрос рассматривается в рамках кинетической теории Ван-Деемтера).

Для разных компонентов пробы значения ВЭТТ и, соответственно, число тарелок для одной и той же колонки должны различаться между собой, однако для однотипных соединений (например, для ряда гомологов) число тарелок приблизительно одинаково. Это объясняет, почему на хроматограмме смеси гомологов при изотермическом режиме разделения ширина каждого следующего пика несколько больше, чем предыдущего, а последние пики сильно расплываются (см. рис. 7.9).

Зная коэффициенты распределения, можно рассчитать характеристики удерживания соответствующих веществ. Из (7.22) следует, что для вещества X_1 :

$$t_{R1} = \frac{l}{w_1} = \frac{l \cdot (V_G + \Gamma_1 \cdot V_{HЖФ})}{u}. \quad (7.25)$$

Аналогичным образом рассчитывается t_{R2} – время удерживания другого (стандартного) вещества X_2 . Теперь можно найти их отношение, т. е. относительное время удерживания X_1 :

$$t_{R\text{отн}} = \frac{t_{R1}}{t_{R2}} = \frac{V_G + \Gamma_1 \cdot V_{HЖФ}}{V_G + \Gamma_2 \cdot V_{HЖФ}}. \quad (7.26)$$

Выведенная формула объясняет, почему относительные характеристики удерживания не зависят от скорости движения газа-носителя.

Разрешение соседних пиков на хроматограмме (величину R_S) можно не только оценить по уже полученной хроматограмме (см. формулу 7.17), но и прогнозировать заранее, до ввода пробы в хроматограф. Для метода ГЖХ теория тарелок приводит к простой формуле:

$$R_S = 0,424 \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\Gamma_2 + \Gamma_1} \cdot \sqrt{N} = 0,212 \Delta\Gamma \frac{\sqrt{N}}{\Gamma_{cp}}, \quad (7.27)$$

где $\Delta\Gamma = \Gamma_2 - \Gamma_1$, а N – среднее число тарелок для близких по свойствам веществ X_2 и X_1 .

Пример 7.5. Можно ли разделить с помощью 10-метровой колонки два вещества, у которых значения коэффициентов Генри отличаются на 1 %? Высота ВЭТТ для обоих веществ равна 0,1 см. Может быть, следует изменить длину колонки?

Решение. Из (7.23) следует, что для обоих веществ колонка имеет по 10^4 тарелок. По условию отношение $\Delta\Gamma$ к Γ_{cp} равно 1 %, т. е. 0,01. Подстановка в (7.27) приводит к значению R_S , равному 0,212, что указывает на сильное наложение пиков. По-видимому, длину колонки надо увеличить. Если, например, взять 400-метровую капиллярную колонку, то при той же величине ВЭТТ она будет иметь $N = 4 \cdot 10^5$ тарелок. В этом случае $\sqrt{N} = 633$. Тогда $R_S = 1,34$. Полученное значение указывает на хорошее разрешение пиков, обеспечивающее точные результаты хроматографического анализа. Отметим, что для достижения хорошего разрешения потребовалось увеличить длину колонки в 40 раз!

В формуле (7.27) можно выделить два фактора, влияющих на разрешение соседних пиков. Первый множитель $-\frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\Gamma_2 + \Gamma_1}$ — характеризует се-

лექтивностъ колонки по отношению к разделяемым компонентам, его иногда называют коэффициентом хроматографической селективности. Второй множитель ($\sqrt{N}$) характеризует эффективность колонки, которую определяет число теоретических тарелок. На рис. 7.11 показано, какой вид может иметь хроматограмма двухкомпонентной смеси при разной эффективности и селективности колонки.

Широкие размытые пики на реальной хроматограмме указывают на низкую эффективность колонки. В таких случаях проще всего перейти к использованию более длинной колонки с той же НЖФ (как в примере 7.5). Однако пропорционально длине колонки будет возрастать время, затрачиваемое на анализ. Поэтому можно попытаться увеличить N другим способом — уменьшая высоту теоретической тарелки ($h_{ВЭТТ}$). Кинетическая теория хроматографического разделения, излагаемая в специальной литературе, доказывает, что ВЭТТ сложным образом зависит от скорости газа-носителя, относительного содержания НЖФ в сорбенте и от температуры колонки. Поэтому улучшить эффективность колонки при той же ее длине можно, подбирая оптимальные значения каждого из этих факторов. Так, высота теоретической тарелки в методе ГЖХ минимальна при определенной скорости движения газа-носителя. Минимальное значение ВЭТТ для колонки заданной длины приведет к ее максимальной эффективности, а следовательно, к оптимальному режиму разделения.

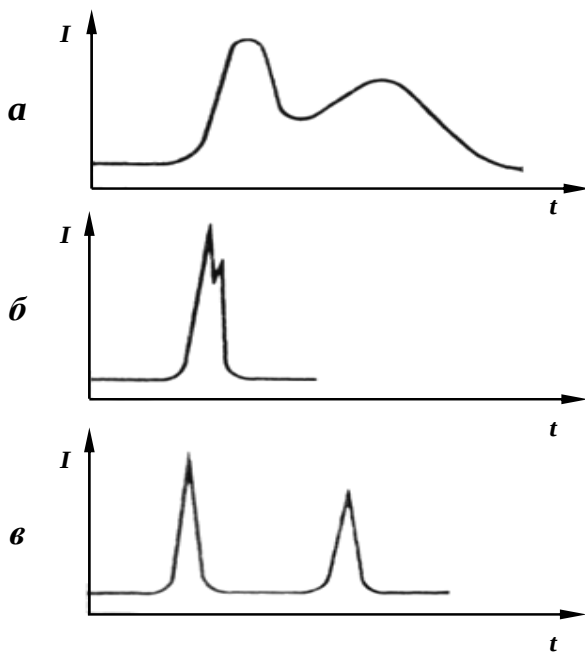


Рис. 7.11. Вид хроматограммы смеси при разной селективности и эффективности колонки:

а – высокая селективность, низкая эффективность;

б – низкая селективность, высокая эффективность;

в – высокая селективность, высокая эффективность

Если на реальной хроматограмме узкие пики разных компонентов оказались слишком близки друг к другу (низкая селективность колонки), лучше всего перейти к другой НЖФ. Было бы правильно выбирать подходящую НЖФ, сопоставляя коэффициенты Генри разделяемых компонентов на разных фазах, с учетом предполагаемой температуры разделения. К сожалению, значения коэффициентов Генри известны лишь для некоторых НЖФ и лишь для немногих разделяемых соединений, а рассчитывать эти коэффициенты теоретическим путем, исходя из структуры компонентов, пока не удастся. Поэтому при выборе НЖФ учитывают другие характеристики разделяемых соединений. Так, на некоторых НЖФ разделяются вещества, которые различаются по температуре кипения. Каждый следующий пик на хроматограмме соответствует веществу с большей температурой кипения. Другие факторы (строение молекулы, наличие тех или иных функциональных групп в структуре молекулы и т. п.) оказываются слабо влияющими на возможность разделения и на положение соответствующих пиков.

Существуют также неподвижные фазы иного типа, избирательно растворяющие компоненты пробы, относящиеся к определенным классам соединений. Температура кипения компонентов смеси при этом играет второстепенную роль. Примером фаз первого типа является сквалан, второго – дициандиэтиловый эфир. Если делить углеводородные смеси на сквалане, то пик бензола ($t_{кип} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) в строгом соответствии с температурами кипения компонентов смеси появляется между пиками н-гексана ($t_{кип} = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$) и н-гептана ($t_{кип} = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако из колонки с дициандиэтиловым эфиром пик бензола появляется после пика додекана, имеющего $t_{кип} = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$. Причиной является гораздо лучшая растворимость в этом эфире предельных углеводов по сравнению с ароматическими.

Еще более избирательны неподвижные фазы, являющиеся жидкими кристаллами. Они сильно удерживают молекулы линейной структуры, но почти не растворяют вещества с разветвленной структурой молекул. Это свойство используется для разделения изомеров с одинаковым набором функциональных групп и одинаковой температурой кипения. На жидких кристаллах делят даже стереоизомеры, например, левовращающие и правовращающие аминокислоты, что является труднейшей задачей. К сожалению, необходимые для этого неподвижные жидкие фазы находят преимущественно эмпирическим путем. Актуальной задачей в области теории хроматографического анализа сегодня представляется создание моделей, которые позволили бы предсказывать значения коэффициента Генри для произвольной системы сорбат-сорбент с учетом структуры соответствующих молекул, а также прогнозировать изменение этих коэффициентов в зависимости от температуры.

Контрольные вопросы

1. Почему в ходе анализа приходится разделять и концентрировать компоненты пробы? В каких случаях можно было бы обойтись без соответствующих методов? Почему методы, направленные на достижение разных целей, рассматриваются вместе, что у них общего?
2. Какие существуют методы разделения и концентрирования, как их можно систематизировать? Укажите методы, которые преимущественно направлены на разделение компонентов пробы, а также те, которые направлены на абсолютное или относительное концентрирование микропримесей.
3. Дайте определения понятий «коэффициент распределения», «константа распределения», «коэффициент концентрирования», «коэффициент разделения». Как связаны друг с другом эти характеристики?

От каких параметров они еще зависят? Почему, подбирая условия проведения анализа, следует стремиться к повышению этих характеристик?

4. Что такое степень извлечения, от каких факторов она зависит при проведении однократной экстракции? Как можно добиться полноты экстракционного извлечения некоторого компонента пробы? Как можно добиться сильного концентрирования экстрагируемой микропримеси? Возможно ли выполнить эти два требования одновременно и если да, то как?

5. Почему коэффициент распределения экстрагируемого компонента между двумя фазами во многих случаях зависит от pH? Как определить оптимальное значение pH для его экстракции?

6. За три экстракции удалось извлечь 80 % некоторого компонента пробы. Сколько таких экстракций еще потребуется, чтобы извлечь 99 % этого компонента? В каких случаях подобные прогнозы будут ошибочны?

7. Как можно анализировать экстракты и в каких случаях проводят реэкстракцию определяемого компонента пробы?

8. Приведите примеры процессов анионного и катионного обмена на синтетических ионитах. От каких факторов зависит равновесие ионного обмена и как оценить обменную емкость ионита?

9. Приведите конкретные примеры применения ионитов (например, при разделении микропримесей, при удалении веществ, мешающих анализу, и т. п.).

10. Как с помощью катионообменной колонки определить суммарную концентрацию солей в некотором растворе (минерализацию природной воды)? Как использовать ту же колонку для приготовления стандартного раствора HCl?

11. Используя дополнительную литературу, ознакомьтесь с устройством ионного хроматографа и аналитическими возможностями соответствующего метода анализа.

12. Какие общие признаки объединяют все хроматографические методы? Как их классифицировать? С какой целью применяют хроматографические методы в аналитических лабораториях?

13. Почему в опытах Цвета разные фракции хлорофилла разделялись при их продвижении через колонку с твердым сорбентом?

14. Почему именно М.С. Цвет считается основателем хроматографического анализа – ведь разделение компонентов смеси при их движении через неподвижную фазу химики наблюдали и до Цвета?

15. Какие преимущества имеет распределительная хроматография по сравнению с адсорбционной? В каких случаях применяют тот и другой вариант хроматографического анализа?

16. Как определить, какому компоненту принадлежит то или иное пятно на проявленной хроматограмме в методе ТСХ? Можно ли использовать метод ТСХ для количественного анализа?

17. Сопоставьте устройство газового и жидкостного хроматографов. Найдите сходство и различия. Какие детекторы используются в том и другом случаях? Сопоставьте аналитические возможности и области применения методов ГЖХ и ВЭЖХ.

18. Как по хроматограмме определить характеристики удерживания некоторого вещества и как по этим характеристикам определить, что это за вещество? Как дополнительно повысить надежность опознавания веществ по характеристикам удерживания?

19. Как рассчитать содержание компонентов смеси по ранее полученной хроматограмме? Обязательны ли для этого какие-либо эталоны? В каких случаях метод внутренней нормировки дает ошибочные результаты? Какие вообще могут быть причины получения неверных результатов (систематически завышенных и систематически заниженных) в хроматографическом анализе?

Глава 8

АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ОБЪЕКТОВ*

Объекты, с которыми сталкиваются специалисты-аналитики, весьма разнообразны. Их можно классифицировать по многим признакам. Проще всего выделять объекты анализа не по их составу (его еще только предстоит определить!), а по происхождению. Выделяют, в частности, объекты окружающей среды, геологические объекты, объекты криминалистической экспертизы, пищевые продукты, нефтепродукты, лекарственные препараты и некоторые другие объекты. Каждая группа объектов тесно связана с какой-либо областью человеческой деятельности. Научные исследования в области органической химии требуют выяснения состава и структуры множества природных и синтетических веществ. Медицинские исследования и практика здравоохранения формируют свой перечень объектов (кровь, слюна, выдыхаемый воздух и т. п.). В каждой отрасли промышленности также сложился собственный список объектов анализа и показателей их состава.

Рассказать подробно о том, как анализируют объекты *каждого типа*, в рамках одной книги невозможно. Далее будет кратко рассказано об анализе объектов трех типов. В качестве примера неорганических объектов взяты геологические материалы (например, руды металлов), а также металлы и их сплавы (раздел 8.1). С использования металлов когда-то началось развитие цивилизации (переход человечества из каменного века в «бронзовый» и «железный»), а с исследования состава руд и металлов – развитие химического анализа.

Примером обширной группы органических объектов анализа могут быть индивидуальные органические соединения, продукты тонкого лабораторного синтеза (раздел 8.2). Результаты их анализа позволили в конце XIX века установить строение молекул и создать теорию химических реакций, т. е. легли в основу современной химической науки.

Исключительную значимость в конце XX века приобрел анализ объектов окружающей среды и основанный на результатах такого анализа экологический мониторинг. Анализ объектов окружающей среды будет рассмотрен более подробно (разделы 8.3–8.6).

8.1. Анализ геологических объектов и металлов

Геологические объекты. К этой группе относят горные породы, разные руды и минералы, нерудные полезные ископаемые (например, различные соли и др.). Результаты анализа таких объектов необходимы геологической службе и отраслям промышленности, потребляющим минеральное сырье, – черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов. Результатом химического анализа геологических объектов стало открытие многих месторождений полезных ископаемых.

При анализе геологических объектов основное значение имеет элементный анализ. Определяют содержание макро- и микрокомпонентов. Микрокомпонентами обычно считают элементы, содержание которых не превышает 0,01 %. Разнообразие состава геологических объектов требует создания множества стандартных образцов с известным содержанием макро- и микрокомпонентов.

Анализ нерастворимых в воде минералов в течение долгого времени вели, сплавляя их с щелочами, содой или другими веществами, а затем растворяя полученную смесь в кислотах. Отдельные макро- и микрокомпоненты пробы затем определяли в растворе методами гравиметрии, титриметрии, фотометрии. Соответствующие методики были исключительно трудоемкими и длительными. Иногда анализ одной пробы требовал нескольких недель напряженной работы. В настоящее время макрокомпоненты в геологических материалах обычно определяют без перевода пробы в раствор, например рентгенофлуоресцентным методом.

Более сложной задачей является определение микропримесей. Ее также старались решить без растворения пробы, используя, например, методы атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением. При этом одновременно определяли множество индивидуальных компонентов пробы. В анализе минерального сырья в конце XX века получили распространение ядерно-физические методы. Так, уран, торий и калий обычно определяют по радиоактивности, бериллий – фотонейтронным методом, золото и серебро – гамма-активационным методом, олово – методом резонансной спектроскопии.

При анализе геологических объектов важно не только определение общего содержания элементов. Необходимо знать, в какой форме они присутствуют (вещественный анализ), какие фазы образуют (фазовый анализ). Это важно для разработки оптимальной технологии переработки минерального сырья. Вещественный и фазовый анализ геологических объектов, как и элементный анализ, в настоящее время проводят физическими методами, прежде всего рентгеноспектральными. Отметим, что в области анализа минерального сырья и других геологических объектов в нашей стране работали крупнейшие специалисты-аналитики, в частности акад. И.П. Алимарин и проф. А.К. Русанов. Под их руководством были созданы экспрессные и точные «инструмен-

тальные» методики, с помощью которых теперь в сотнях лабораторий геологического профиля ежегодно выполняют миллионы анализов.

Металлы. Чистые металлы преимущественно анализируют на предприятиях, производящих редкие металлы и изделия из них, а также радиоэлектронную аппаратуру. Сплавы (сталь, чугун, бронза и т. п.) в технике используют гораздо чаще, чем чистые металлы. Сплавы на основе черных и цветных металлов анализируют на предприятиях черной и цветной металлургии, в лабораториях электротехнических, радиотехнических и машиностроительных предприятий. Свойства сплавов в значительной степени зависят от характера и содержания примесей, в том числе специально вводимых легирующих добавок. Например, известно о вредном влиянии висмута, олова, сурьмы, кадмия, селена и мышьяка на свойства сплавов никеля и кобальта, применяющихся для изготовления лопастей турбин самолетов. Эти примеси в концентрациях выше $10^{-3}\%$ вызывают трещины и разрушения лопастей турбин. Примеси хрома и никеля в сталях делают их нержавеющими, примесь ванадия – ударопрочными.

Анализ металлов и сплавов на их основе – вероятно, наиболее древняя область химического анализа. История этого анализа очень интересна. Примером могут быть работы Т. Бергмана (конец XVIII века), который установил, чем с точки зрения химического состава отличается сталь от чугуна. Оказалось, что получение стали из чугуна требует целенаправленного снижения содержания углерода. Содержание углерода в сплавах Бергман определял, используя только что созданный им гравиметрический метод. Химико-аналитические работы Бергмана стали основанием для создания научной металлургии.

Для анализа металлов и их сплавов последовательно применяли самые разные методы. В средневековье для этой цели использовали методы «пробирного искусства», основанные на плавлении пробы с флюсами. Позднее образцы сплавов стали растворять, а компоненты определять в растворе химическими методами. В первой половине XX века основными методами анализа металлов стали электрохимические (особенно электрогравиметрия) и фотометрические. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (в основном с искровым возбуждением) в анализе металлов используют с 20-х гг. XX века, но металлургам обычно требовалась большая точность, чем геологам, и в анализе металлов классический атомно-эмиссионный спектральный анализ применяли не так широко, как в геологии. Зато метод атомно-абсорбционного анализа металлурги и машиностроители стали широко использовать сразу же после его изобретения. Сегодня в лабораториях главные компоненты сплавов определяют методами титриметрического анализа, электрогравиметрии, спектрофотометрии, рентгеновскими методами, а микропримеси – в основном методом атомной абсорбции, а также эмиссионным методом с применением индуктивно связанной плазмы. Для определения так называемых газообразующих примесей (водорода, кислорода, азо-

та, углерода, серы) применяют плавление в вакууме и масс-спектрометрию. А сплавы на основе платиновых металлов в некоторых лабораториях анализируют, используя излучение, создаваемое ядерными реакторами.

Задачи анализа металлов и сплавов в современную эпоху многообразны: определение примесей, в том числе газообразующих (О, Н, N, С, S), определение легирующих добавок, анализ отдельных фаз (например, карбидных включений). Иногда необходимо определить не только общее содержание компонентов в пробе, но и их распределение по площади или глубине. Труднейшей задачей для аналитиков стал контроль быстро протекающих металлургических процессов. В ходе выплавки стали надо за 15–20 минут успеть провести несколько последовательных анализов состава расплавленного металла, определить содержание углерода, азота, серы, фосфора, легирующих металлов и периодически, чуть ли не ежеминутно, выдавать технологам быстро меняющиеся результаты анализов. Эту сложную задачу удалось решить, благодаря применению спектрального и масс-спектрометрического анализа, с помощью средств автоматизации, а позднее – компьютерной техники.

8.2. Органические соединения

При изучении некоторого органического соединения (синтезированного или выделенного из природной смеси) химику приходится последовательно решать несколько отдельных задач:

- проверка индивидуальности и чистоты образца;
- качественный анализ (элементный);
- количественный элементный анализ и установление брутто-формулы;
- выявление функциональных групп и других структурных элементов;
- идентификация соединения (для впервые синтезированных веществ – доказательство предложенной структуры).

Арсенал приемов и методов для подобных исследований сложился еще в XIX веке. К концу XX века развитие физических методов анализа существенно обновило этот арсенал, позволило устанавливать состав и структуру органических соединений гораздо быстрее и надежнее. Сегодня в лабораториях элементного и функционального анализа органических соединений применяют газовую и жидкостную хроматографию, масс-спектрометрию низкого и высокого разрешения, ИК-спектрометрию, резонансные методы (спектрометрию ядерного магнитного резонанса для ядер водорода H^1 или углерода C^{13}). Применяют компьютерные базы данных и метод искусственного интеллекта. Но не забыты и чисто химические методы, с помощью которых когда-то были установлены состав, химические формулы и детали строения всех основных органических соединений. Эти классические методы весьма просты, достаточно надежны и доступны для любой лаборатории.

Каким бы методом ни были получены результаты, их проверяют, сопоставляя свойства исследуемого образца со свойствами ранее синтезированных образцов известного строения (эталонов). Еще Лавуазье писал: «У химии есть вообще два способа определить состав какого-либо вещества: синтез и анализ. Не следует считать себя удовлетворенным, пока не удастся использовать для проверки оба эти способа...»

Проверка индивидуальности и чистоты образца. Исследуемое соединение до начала анализа стремятся получить в максимально чистом виде. Для этой цели используют дистилляцию, перекристаллизацию, сушку, жидкостную колоночную хроматографию и другие методы. Чтобы убедиться в индивидуальности вещества, проверяют его температуру плавления и кипения (см. раздел 5.4). Затем проверяют чистоту образца, получая его хроматограммы, по возможности в разных условиях. На хроматограмме чистого соединения должен быть только один пик! Отметим, что методы ГЖХ и ВЭЖХ с высокочувствительными детекторами обеспечивают большую надежность результата, чем обычная в лабораториях органического синтеза проверка чистоты веществ методом ТСХ.

Элементный качественный анализ с применением химических реакций. Присутствие углерода и водорода в образце органического вещества обычно не проверяют. Полагают, что эти элементы присутствуют во всех случаях. Гораздо большее значение имеет проверка на присутствие галогенов, серы, мышьяка, фосфора и других гетероэлементов. Проверку ведут с помощью подходящих качественных реакций. В органическом анализе используют совершенно другие качественные реакции, чем описанные в разделе 4.1 реакции катионов и анионов. Нередко реакции выполняют, даже не переводя пробу в раствор. Зато обязательно воздействие высоких температур – для разрушения соответствующих органических соединений и выделения искомого элемента в свободном виде или в виде нового соединения.

Примерами могут быть качественные реакции на мышьяк (реакция Марша) и на хлор (проба Бейльштейна). В первом случае высокотемпературная обработка в присутствии восстановителей переводит органические соединения мышьяка в летучий арсин AsH_3 , который отгоняют из исследуемой пробы. Мышьяк опознают после разложения арсина на поверхности твердых веществ. Характерный черный налет свободного мышьяка не раз позволял следователям доказать присутствие этого элемента в тканях человеческого тела и таким образом установить факт отравления человека мышьяксодержащим ядом. В основе второго метода лежит способность оксида меди оказывать разрушительное действие на галогенпроизводные, сопровождающееся выделением галогеноводородов и галогенидов меди. Эти летучие продукты окрашивают пламя газовой горелки в яркий зеленый цвет, что позволяет доказать присутствие галогена в исследуемом образце.

Вместо подобных реакций можно провести спектральный или рентгенофлуоресцентный анализ исследуемого образца. Присутствие соответст-

вующих элементов будет установлено по положению характеристических спектральных линий.

Количественный элементный анализ. В главе 4 описывались классические методы гравиметрического определения углерода и водорода в органических соединениях, созданные Лавуазье, Либихом, Преглем и другими классиками органического анализа. Все они основаны на окислительном высокотемпературном разложении пробы до CO_2 и H_2O , в некоторых из них используют специальные катализаторы (раздел 4.2). Содержание С и Н удается определить таким способом с точностью до сотых долей процента. Для определения азота пробу разлагают с выделением молекулярного азота, объем которого измеряют (метод Дюма), либо переводят весь азот в аммиачную форму, а затем определяют аммиак методом кислотно-основного титрования (метод Кьельдаля).

В настоящее время элементный анализ органических веществ проводят в основном с помощью автоматических анализаторов, в которых продукты разложения пробы определяют без их взвешивания, используя подходящие детекторы (как в хроматографическом анализе). Анализатор использует очень малые навески вещества (0,1–0,3 мг) и выдает результаты анализа (содержания углерода, водорода и азота) уже через 8–10 минут.

Содержание серы (или галогенов) нередко определяют, сжигая навеску исследуемого соединения в колбе с кислородом, содержащей металлическую платину (катализатор) и поглотительный раствор. После сгорания навески определяемые элементы переходят в поглотительный раствор в виде сульфат-ионов (или галогенид-ионов). Затем их оттитровывают, используя реакции осаждения. Такой способ анализа («метод Шенигера») дает очень хорошие результаты. Еще выше точность методов количественного анализа, вообще не требующих разложения пробы. В частности, разработаны неdestructивные методы определения серы в органических веществах и нефтепродуктах, основанные на измерении флуоресценции атомов серы в рентгеновской области спектра.

Зная содержание разных элементов в образце, можно рассчитать простейшую брутто-формулу анализируемого соединения. Чтобы перейти к действительной формуле исследуемого соединения, надо еще определить его молярную массу. В истории химии эту задачу решали, измеряя плотность паров этого соединения, температуру кипения или замерзания его растворов, осмотическое давление, вязкость и другие характеристики. В настоящее время чаще всего используют масс-спектрометрию низкого разрешения, отыскивая пик молекулярного иона. Если оказывается, что молярная масса соединения в несколько раз больше молярной массы, вычисленной по простейшей брутто-формуле, число атомов каждого элемента в молекуле увеличивают по сравнению с простейшей брутто-формулой, найденной по результатам элементного анализа. Примером может быть глюкоза. Результаты элементного анализа этого соединения: С – 40,0 %, Н – 6,7 %, О – 53,3 %. Отсюда легко вычисляется

простейшая брутто-формула – CH_2O . Молярная масса такого соединения – 30 а.е.м., но в масс-спектре глюкозы есть молекулярный пик однозарядного иона с массой 180 а.е.м. Следовательно, действительная брутто-формула – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Теперь надо понять, какое строение может иметь молекула глюкозы, а для этого – выявить, какие функциональные группы входят в состав этой молекулы, каково число групп каждого вида, как они расположены. Эти задачи решаются методами *функционального анализа*.

Отметим, что брутто-формулу небольших молекул можно найти и другим путем, не определяя содержание элементов. Для этого надо, чтобы в масс-спектре пробы присутствовал пик молекулярного иона, а соотношение массы к заряду было измерено с высокой точностью, до тысячных долей единицы (так называемая масс-спектрометрия высокого разрешения). Зная точные значения массовых чисел соответствующих изотопов, можно рассчитать, какие атомы входят в молекулярный ион, а следовательно, какова брутто-формула исследуемого соединения.

Определение функциональных групп. В классическом функциональном анализе используют химические методы, основанные на применении подходящих реагентов. Известны качественные реакции на те или иные функциональные группы. Количественный функциональный анализ обычно проводят титриметрическим методом. По результатам титрования можно, например, определить, сколько карбоксильных или гидроксильных групп имеется в молекуле исследуемого соединения. В функциональном анализе применяют также электрохимические, хроматографические и фотометрические методы. Очень часто функциональную группу нельзя определить непосредственно, тогда ее с помощью подходящей химической реакции заранее превращают в другую, более активную форму, а уже затем вводят основной реагент. Примером может быть анализ эфиров после их гидролиза.

Методы функционального анализа по своей сути очень похожи на методы анализа сложных смесей, в которых определяют суммарное содержание компонентов, имеющих одну и ту же функциональную группу (так называемый *структурно-групповой анализ*). Например, взаимодействие с перманганатом – это и способ функционального анализа (по расходу перманганата можно определить число двойных связей в молекуле исследуемого углеводорода), и способ определения суммарного содержания непредельных углеводородов в пробе сложного состава.

Функциональный анализ с применением химических реакций в значительной степени потерял свое значение после появления методов ИК-спектрометрии и резонансных методов. Теперь все функциональные группы исследуемого соединения и многие другие его структурные элементы можно опознавать по положению пиков в ИК-спектрах (см. раздел 6.3) и в спектрах ЯМР.

Идентификация органического соединения в отсутствие посторонних веществ – сравнительно несложное дело, если существуют обоснованные предположения о структуре этого соединения, и надо только ответить

на вопрос «оно или не оно». В этом случае сопоставляют спектры пробы и соответствующих эталонов из базы данных, при условии, что они получены в одинаковых условиях. Чаще всего используют масс-спектры, спектры ЯМР, ИК- и УФ-спектры, а также спектры люминесценции (см. разделы 5.4 и 9.3). А необходимые гипотезы о возможном составе пробы возникают с учетом результатов элементного и функционального анализа, а также с учетом способа получения исследуемого соединения. Еще один способ проверки – это проверка совпадения характеристик хроматографического удерживания. Совместное использование методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии позволило установить структуру всех соединений, отвечающих за запах пищевых продуктов, несмотря на их исключительно малое содержание. Естественно, вначале потребовалось разделить десятки соединений, являющихся компонентами запаха.

Гораздо более трудной, но, тем не менее, вполне разрешимой является задача установления строения ранее неизвестных (например, впервые синтезированных) веществ. В этом случае говорить об идентификации не следует, термин «идентификация» предполагает сопоставление некоторых характеристик пробы и эталона, а у впервые синтезированного вещества эталона быть не может. Для установления строения молекул впервые синтезированного соединения нужно накопить как можно больше информации – об элементном и функциональном составе пробы, о ее спектрах и хроматограммах, о реакционной способности и растворимости пробы. Структуру некоторых сложных молекул (инсулина или гемоглобина) специалисты расшифровывали годами. Теперь подобные задачи решают быстрее. Например, комбинирование УФ- и ИК-спектроскопии, ЯМР и масс-спектрометрии позволяет однозначно и достоверно установить структуру исследуемого соединения за несколько часов. Создан и ряд математических алгоритмов, помогающих установить структуру нового соединения (метод искусственного интеллекта, метод распознавания образов и др.). Познакомиться с ними можно, пользуясь дополнительной литературой.

8.3. Объекты окружающей среды и показатели их состава

Необходимость анализа объектов окружающей среды. В конце XX века человечество столкнулось с грозной опасностью – рост энергетической и технической мощи общества, не подкрепленный научным предвидением, привел к *антропогенному загрязнению окружающей среды*. Невозможно перечислить все, чем человек загрязняет атмосферу, природные воды и почву. Это смывы с полей удобрения и пестициды, использованные моющие средства и упаковочные материалы, отбросы городской канализации, огромные свалки бытовых отходов и т. п. Важнейшая составляющая антропогенного загрязнения – *техногенные выбросы*. Этот термин объединяет сточные

воды промышленных предприятий, дымовые газы тепловых электростанций, выхлопные газы транспортных средств, твердые промышленные отходы. Техногенные выбросы по массе соизмеримы с природными потоками в кругообороте химических веществ. Так, выбросы одного только диоксида серы теперь во много раз превышают его природное поступление в атмосферу. Важно, что окружающая среда загрязняется и химическими веществами, вообще не свойственными природе и очень медленно разрушающимися, – так называемыми *ксенобиотиками*. В частности, в почве рассеяно до 3 миллионов тонн опаснейшего хлорсодержащего пестицида – ДДТ, хотя его промышленное производство давно прекращено. Ежегодная эмиссия канцерогенного 3,4-бензпирена превышает 5 тысяч тонн, хотя смертельно опасны даже микрограммовые количества этого вещества. Результатом необратимого загрязнения окружающей среды подобными веществами стало исчезновение многих видов животных и растений, повышение частоты рождения детей с генетическими нарушениями, кислотные дожди, «озоновые дыры» в атмосфере, изменение климата (в том числе глобальное потепление), нехватка чистой воды и многое другое.

Для достоверного выявления размеров опасности и борьбы с самым опаснейшим загрязнением нашей планеты в конце XX века потребовалась и была создана *система эколого-аналитического мониторинга*. Многочисленные лаборатории контролируют элементный, изотопный и особенно молекулярный состав объектов окружающей среды, выявляя динамику их загрязнения. В сферу эколого-аналитического мониторинга входят:

- *природные воды разного типа* (пресные воды рек и других водоемов, морская вода, грунтовые и подземные воды, атмосферные осадки);
- *атмосферный воздух* (в частности, на рабочем месте, в жилой зоне, «чистый» воздух вдали от источников загрязнения и т. п.);
- *почва и донные отложения*;
- *материалы растительного и животного происхождения*, не проходившие технической обработки: овощи, фрукты, злаковые культуры, листья растений, мох, хвоя и пр.

Кроме этих, чисто природных объектов, при изучении экологических проблем аналитики исследуют состав сточных вод, газовых выбросов, бытового мусора, твердых промышленных отходов и других выбросов в окружающую среду. Этим нередко занимаются те же лаборатории, которые контролируют состав объектов окружающей среды. Но способы анализа техногенных выбросов, пищевых продуктов и биоматериалов сильно отличаются от способов анализа объектов окружающей среды. Далее будут рассмотрены способы анализа только двух, но зато наиболее важных объектов – *природных вод и атмосферного воздуха*.

Организация анализа окружающей среды. Химические анализы воды и воздуха начали проводить очень давно. Так, еще в конце XVII века Бойль изучал состав минеральных вод Англии. В XVIII веке Лавуазье опре-

делил в атмосферном воздухе содержание его наиболее важного компонента – кислорода. В конце XIX века были обнаружены инертные газы и некоторые другие микрокомпоненты, присутствующие в воздухе благодаря естественному кругообороту веществ. По современным данным, содержание водорода в чистом воздухе – около $10^{-4}\%$, оксида углерода – $2 \cdot 10^{-5}\%$, озона – $7 \cdot 10^{-6}\%$, аммиака – $2 \cdot 10^{-6}\%$. В начале XX века стали систематически определять естественные микропримеси в природных водах, а также такие показатели их состава, как жесткость, кислотность и окисляемость. Однако сегодня, говоря об анализе природных вод или атмосферного воздуха, обычно имеют в виду другие показатели состава, характеризующие содержание *токсикантов* – опасных веществ техногенного происхождения. Исследовать локальные изменения состава воды и воздуха, связанные с техногенными выбросами, начали в XX веке. Особое внимание токсикантам в окружающей среде стали уделять в 70-х гг. XX века.

Подчеркнем, что токсикантами в объектах окружающей среды занимается множество людей и организаций. Их определяют ученые-экологи в ходе своих научных исследований, энтузиасты природоохранных общественных движений («зеленые»), даже студенты и школьники. Но основное значение имеет работа профессиональных химиков-аналитиков – сотрудников специальных государственных организаций, систематически контролирующих загрязнение воздуха и воды по множеству показателей. Те же организации следят за реальным объемом техногенных выбросов и за соблюдением соответствующих законов предприятиями. *Контроль чистоты воздуха и природных вод стал делом государственной важности, более того – общей заботой всего международного сообщества.* На основе специальных исследований установлены международные и национальные нормативы, определяющие предельно допустимые значения каждого контролируемого показателя, а также рекомендации по способам определения этих показателей.

В России содержание токсикантов в природных объектах нормируется в виде *предельно допустимых концентраций* (ПДК), которые устанавливаются в опытах на животных, утверждаются Минздравом РФ и периодически пересматриваются. Существуют целый ряд таких показателей: предельно-допустимые концентрации для атмосферного воздуха – среднесуточные и максимально разовые (в литературе они обозначаются символами ПДК_{сс} и ПДК_{м.р.}); для воздуха рабочей зоны – ПДК_{р.з.}; для питьевой воды – ПДК_в и т. п. Набор токсичных микропримесей техногенного происхождения, обнаруживаемых в некоторой местности, не является постоянным. Содержание каждой примеси в воздухе, а также в воде водоемов (реки, озера) постоянно меняется. Именно поэтому состав воздуха и воды необходимо определять снова и снова. Анализы проводят в соответствии с установленным для данного показателя регламентом (несколько раз в сутки, ежедневно, еженедельно, по особому указанию и т. п.). Результат анализа сопоставляют с величиной ПДК. Следует отметить, что в СССР были установлены, а в России в

основном сохранены особо жесткие (по сравнению с другими странами) нормативы на предельное содержание токсикантов (табл. 8.1).

Таблица 8.1

**Предельно допустимые концентрации некоторых токсикантов
(в мг/м³) (по стандартам СССР 80-х гг.)**

Токсикант	Атмосферный воздух, среднесуточная концентрация	Воздух рабочей зоны
Ацетон	0,35	200
Аммиак	0,15	5
Бензол	0,1	5
Серы(IV) оксид	0,05	10
Азота(II) оксид	0,06	30
Азота(IV) оксид	0,04	2
Хлор	0,03	1
Формальдегид	0,012	0,5
Фенол	0,003	0,3
Сероводород	0,008	10
Ртуть (пары)	0,0003	0,01
Свинец	0,0003	0,01
Бериллий	0,00001	0,001
3,4-Бензпирен	0,000001	0,00015

Содержание токсикантов в объектах окружающей среды контролируют организации природоохранного профиля (центры мониторинга среды) и региональные центры санэпиднадзора. Воздух на рабочих местах и сточные воды анализируют заводские контрольно-аналитические лаборатории. А наиболее «грязные» объекты – например, газовые выбросы из труб заводов и тепловых электростанций – контролируют региональные центры Ростехнадзора. Все эти организации имеют в своем составе крупные и хорошо оснащенные лаборатории. Очевидно, что информация, поступающая из разных лабораторий, должна быть сопоставимой, поэтому для определения каждого токсиканта повсеместно используются одни и те же методики анализа – надежные, унифицированные, прошедшие аттестацию на международном или национальном уровне. Стандартные методики определения токсикантов разрабатывают специальные научно-исследовательские институты.

В системе контроля объектов окружающей среды работают тысячи высококвалифицированных специалистов. Возможны три способа организации такого контроля.

1. *Непрерывная регистрация соответствующих показателей с помощью подходящих сенсоров.* Примером может быть анализ воздуха с помощью специальных газоанализаторов или непрерывно работающих датчи-

ков (см. раздел 5.6). Оптические газоанализаторы, предназначенные для определения метана, оксида или диоксида углерода в воздухе, по принципу своего действия довольно похожи на систему дистанционного управления телевизором. Они тоже содержат источник и приемник ИК-излучения, разнесенные на строго определенное расстояние. Длина волны ИК-излучения должна быть характерна для того или иного определяемого вещества. Повышение концентрации этого вещества в воздухе между источником и приемником приведет к усилению поглощения света и ослаблению фототока. Результаты измерений непрерывно передаются в центральный компьютер, регистрирующий сигналы многих сенсоров (из разных точек контроля). Аналитический сигнал можно автоматически выразить в единицах концентрации токсиканта с помощью предварительно построенной градуировки. К сожалению, большинство опасных токсикантов так определять не удастся – слишком мала их концентрация. Кроме того, поглощение ИК-излучения молекулами токсиканта часто недостаточно селективно, на аналитический сигнал влияют и другие компоненты исследуемой среды.

2. *Внелабораторный контроль состава объектов с помощью тест-методов.* Некоторые показатели состава можно определять химическими или физико-химическими методами вне специализированной лаборатории. Это возможно, если для проведения анализа не нужна пробоподготовка, не требуется сложное стационарное оборудование. Внелабораторный анализ объектов окружающей среды ведут по упрощенным методикам, с помощью портативных приборов или с помощью простейших тест-средств. Тест-методы анализа объектов окружающей среды будут рассмотрены в разделе 8.6.

3. *Лабораторный контроль.* Обойтись без пробоотбора и без доставки пробы в специализированную аналитическую лабораторию в подавляющем большинстве случаев не удастся. Способы отбора проб воздуха и воды будут рассмотрены в разделе 8.4, а методики анализа отобранных проб – в разделе 8.5.

Если по результатам проведенных анализов оказывается, что содержание какого-либо токсиканта в некоторой местности систематически превышает уровень ПДК, природоохранные организации выявляют конкретный источник техногенного загрязнения и принимают меры по снижению выбросов. Для каждого предприятия устанавливается предельно допустимый объем выбросов (ПДВ). Размер платежей за природопользование определяется с учетом реального объема выбросов и содержания токсикантов в сточных водах и газовых выбросах данного предприятия. Контролирующие и природоохранные организации могут налагать штрафы на предприятия, сильно загрязняющие окружающую среду, требовать изменения технологии и, что наиболее важно, ограничивать либо вообще закрывать особо опасные производства.

Показатели состава объектов окружающей среды. Какие же показатели состава определяют в контрольно-аналитических лабораториях природоохранного профиля? Во-первых, – некоторые интегральные показатели,

характеризующие пробу в целом. Так, при исследовании пробы воды определяют рН, общую кислотность, окисляемость, минерализацию, жесткость, суммарное содержание нефтепродуктов и некоторые другие характеристики. Во-вторых, определяют некоторые нетоксичные микропримеси. В почвах определяют микроэлементы (Fe, Mn, B, Zn, Mo), в воде – содержание растворенного кислорода и хлоридов, в воздухе – пыль, углекислый газ и некоторые другие вещества, имеющие преимущественно природное происхождение. Наиболее важны показатели третьей группы, характеризующие содержание индивидуальных токсикантов техногенного происхождения.

В зависимости от величины ПДК, а также от других показателей, все химические вещества разделяют на 4 класса опасности. Для воздуха рабочей зоны значения ПДК наиболее опасных веществ (I класс) – менее $0,1 \text{ мг/м}^3$, для веществ II класса они находятся в диапазоне $0,1\text{--}1,0 \text{ мг/м}^3$ и т. д. Например, канцерогенный 3,4-бензпирен относится к веществам I класса опасности, озон и циановодород – II класса, аммиак – III класса. Как правило, чем опаснее какой-либо токсикант, тем ниже его обычное содержание в исследуемых пробах и тем более чувствительные методы следует использовать для обнаружения и определения этого токсиканта.

По экономическим соображениям невозможно регулярно и повсеместно определять все известные токсиканты. Из многих тысяч химических соединений, выбрасываемых в окружающую среду, необходимо выбрать и в дальнейшем систематически контролировать содержание тех веществ, которые в каждом случае представляют наибольшую опасность. Каждое государство устанавливает свой перечень «приоритетных загрязнителей». При этом учитывают не только токсичность веществ, но и их распространенность, устойчивость в окружающей среде, способность к миграции и к накоплению в организмах, возможность трансформации в другие, еще более опасные соединения. Надо учесть, что действие многих токсикантов неаддитивно, т. е. при одновременном присутствии двух токсикантов они действуют гораздо сильнее, чем порознь. При формировании перечня контролируемых показателей учитываются и реальные возможности аналитических лабораторий.

В природных водах чаще всего определяют:

- ионы тяжелых металлов (ртуть, кадмий, свинец);
- некоторые переходные металлы (медь, цинк, железо, хром);
- фенолы, метанол и некоторые другие органические токсиканты;
- хлорорганические и фосфорорганические соединения (пестициды, диоксины).

Для атмосферного воздуха приоритетными загрязнителями являются:

- диоксид серы, оксиды азота (NO_x), оксид углерода(II), ароматические углеводороды и другие повсеместно распространенные токсиканты. Это не самые опасные вещества, однако в число приоритетных они включены по причине больших объемов выбросов;

- хлороводород HCl , формальдегид CH_2O , аммиак NH_3 , сероводород H_2S , озон O_3 и его производные («фотооксиданты»), а также аэрозоль сажи;
- «суперэкоотоксиканты» – HF , HCN , аэрозоли Pb и Hg , галогены, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- «местные токсиканты» – вещества, которые определяют не повсеместно, а лишь там, где возможен их выброс в окружающую среду. Так, в Омске (крупном центре нефтехимии) в воздухе определяют бензол, ацетальдегид, метилвинилпиридин, синтетические жирные кислоты и т. п. А в Брянске (неподалеку от Чернобыля) эти вещества не определяют, зато регулярно контролируют содержание некоторых радионуклидов (изотопный анализ).

8.4. Отбор, консервирование и хранение проб воздуха и воды

Результаты самого точного и тщательно выполненного анализа теряют смысл в случае неправильного отбора исходной пробы. Пробы отбирают в соответствии с заранее установленным регламентом, где указаны необходимая масса (или объем) пробы, периодичность и конкретная методика отбора. Особенно важно правильно выбрать место и время отбора пробы. Эти и другие данные по каждой пробе записывают в специальный журнал, а копию записи прилагают к пробе в виде этикетки. Объем отобранной пробы должен быть достаточен для точного определения содержания токсиканта (лучше сразу нескольких) выбранным методом.

Отбор проб воздуха. Качественный и количественный состав примесей в исследуемом атмосферном воздухе зависит не только от интенсивности техногенных выбросов, но и от расстояния до места выброса, от метеорологических условий (направление ветра, влажность и температура воздуха), а также от топографических факторов. Учет всех этих факторов обязателен. Если воздух отбирают в *жилой зоне*, выбирают места достаточно открытые, не слишком близко от автомагистралей. Принимают во внимание рельеф местности и розу ветров. Существуют стационарные посты контроля, где периодически проводится отбор проб воздуха. Они оборудованы автоматизированной аппаратурой для отбора проб и последующего их анализа, а также газоанализаторами для непрерывной регистрации содержания некоторых токсикантов. Кроме стационарных постов, существуют передвижные (например, автомобильные), которые служат для разовых наблюдений в зонах непосредственного влияния газовых выбросов. Пробы воздуха *рабочей зоны* отбирают на наиболее неблагоприятных в санитарно-гигиеническом отношении рабочих местах. Объем разовой пробы воздуха составляет несколько литров. При определении особо опасных токсикантов, содержание которых в воздухе очень мало, отбирают несколько кубометров воздуха.

В зависимости от предполагаемого содержания токсиканта отбор проб может осуществляться с применением концентрирования или без него.

В последнем случае в качестве пробоотборных емкостей используют стеклянные шприцы, газовые пипетки, мешки из полимерных пленок, резиновые камеры и др. Такой способ пробоотбора годится для определения в воздухе загрязнителей, находящихся в относительно высокой концентрации, например, оксида углерода. При определении микроконцентраций пробы воздуха обычно отбирают *аспирационным методом*, основанным на протягивании известного объема воздуха через ту или иную поглотительную среду. Специальные приборы – *аспираторы* – аналогичны бытовым пылесосам. В ходе отбора пробы происходит концентрирование токсикантов. Поглотительной средой может являться трубка, наполненная сорбентом, или емкость с жидкостью, или фильтры. Выбор поглотительной среды (сорбент, фильтр или жидкость) определяется природой определяемого токсиканта, а также формой его нахождения в воздухе (газ или аэрозоль). Правильная оценка агрегатного состояния токсиканта способствует уменьшению погрешности пробоотбора. Наибольшие методические трудности возникают при отборе проб органических супертоксикантов. Нередко они находятся в воздухе одновременно в газообразной и аэрозольных фазах, причем содержатся в очень низких концентрациях. Исходя из этого, для отбора проб воздуха применяют одновременно фильтры и сорбенты. Определяемое вещество частично осаждается на фильтре (вместе с пылью), а частично улавливается сорбентом. При отборе проб аспирационным методом должна быть обеспечена полнота поглощения определяемого токсиканта. Это достигается правильным выбором скорости аспирации и конструкции поглотительного устройства. Для предотвращения потерь токсиканта исследуемый воздух последовательно прокачивают через несколько одинаковых поглотителей. В дальнейшем их содержимое объединяют, доставляют в специализированную лабораторию, где и анализируют.

Нередко лабораторный анализ проводится не в день отбора, а позднее. Возможность хранения отобранных проб зависит от летучести и реакционной способности примесей, от условий отбора, особенно от влажности воздуха, и от условий хранения проб – времени, температуры, освещения. Сорбция примесей – основной источник потерь при хранении проб, вторая причина – разложение примесей. Сконцентрированные вещества могут взаимодействовать между собой и с сорбентами. Сохранность проб влажного воздуха меньше, чем сухого, и может составлять всего 2–3 дня. Обычно же предельные сроки хранения проб составляют от 1–2 недель до 3 мес. Трубки с сорбентом хорошо сохраняют сконцентрированные примеси, если после отбора их тщательно герметизировать. В некоторых случаях необходимо охлаждение.

Отбор проб воды. Обычно отбирают пробы воды объемом 0,5–2 литра. Пробу *речной воды* принято отбирать в трех точках (у обоих берегов и в фарватере). Глубина отбора 0,2–0,3 м под поверхность воды. Такие пробы можно отбирать прямо в бутылки из стекла (лучше темного). Придонные пробы

отбирают на расстоянии 0,3–0,5 м от дна с помощью специальных приборов (батометров) для оценки вторичного загрязнения воды вредными веществами, накопленными в донном иле. Для большей надежности оценки загрязнения водоемов отбор проб в первую очередь проводят в наихудших гидрогеологических условиях: в подледный период и в паводок, когда идет интенсивный смыв загрязняющих веществ с прилегающей территории.

Отбор *производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод* – более сложная операция, чем отбор речной или морской воды. Состав сточных вод меняется даже в течение суток в зависимости от режима работы производственных установок. Однократный отбор здесь недостаточен. Как правило, исследуют не разовые, а смешанные пробы, отобранные за определенные периоды времени (час, смену, сутки) и составленные таким образом, чтобы они отражали среднее содержание определяемых компонентов в сточной воде. Для хранения сточной воды пользуются посудой из боросиликатного стекла или из полиэтилена, поскольку обычное стекло может разрушаться сточной водой и в воду перейдут такие катионы, как цинк, кальций, магний, а также сульфид- и хлорид-ионы.

Для получения достоверных результатов отобранные пробы воды следует анализировать как можно скорее, поскольку при хранении возможны разные физико-химические и биохимические процессы, искажающие состав пробы. Некоторые микропримеси могут окисляться или восстанавливаться, перерабатываться микроорганизмами, выпадать в осадок, сорбироваться на стенках посуды. Пробы, содержащие неустойчивые компоненты, сразу после отбора «консервируют». Для этого к пробе добавляют немного соляной кислоты, хлороформа, формалина, соли ртути или какого-либо другого вещества, предотвращающего нежелательные вторичные процессы. Универсальных консервирующих средств нет, способы консервации отдельных компонентов приводятся в конкретных методиках анализа. Так, в пробы, где будут определять ртуть, вносят азотную кислоту и бихромат калия. Пробы для определения сероводорода консервируют с помощью ацетата кадмия или едкого натра; пробы для определения пиридина – с помощью серной кислоты. Особое значение имеет консервация проб сточной воды, поскольку возможность вторичных процессов здесь гораздо больше. Консерванты обеспечивают постоянство состава лишь на некоторое время, поэтому к анализу следует приступать как можно скорее, избегая длительного хранения проб.

8.5. Методы анализа объектов окружающей среды

Токсиканты определяют в основном *инструментальными* методами. Они позволяют определять с необходимой точностью опасные токсиканты на уровне их ПДК, причем в присутствии избытка макрокомпонентов. Чаще всего отобранные пробы воздуха или воды анализируют методами газовой

хроматографии и спектрофотометрии. Реже применяют атомно-абсорбционный или атомно-эмиссионный спектральный анализ. Эти методы позволяют определять микропримеси на уровне 10^{-4} – 10^{-2} %, что соответствует содержанию многих токсикантов в образцах, полученных в ходе пробоотбора. Однако особо опасные микропримеси (супертоксиканты) необходимо определять на еще более низком концентрационном уровне. Так, ПДК 3,4-бензпирена в воде водоемов составляет всего $5 \cdot 10^{-10}$ %. Лишь немногие методы измерения аналитического сигнала настолько чувствительны, что с их помощью удастся непосредственно (без дополнительного концентрирования) определять супертоксиканты на уровне ПДК и ниже. Это люминесцентный анализ, переменноточковая и инверсионная вольтамперометрия, масс-спектрометрия, нейтронно-активационный анализ и некоторые варианты хроматографии (с особо чувствительными детекторами). Все перечисленные методы требуют применения сложного и дорогого оборудования, для проведения массовых анализов они обычно неприменимы. Такие методы доступны пока лишь для некоторых научно-исследовательских лабораторий. Быстро развиваются и другие методы анализа объектов окружающей среды. Следует упомянуть кинетические методы, в первую очередь ферментативный анализ, сочетающий высокую чувствительность с простотой оборудования.

При выборе методики определения каждого токсиканта учитывают не только чувствительность, но и селективность методик. Определению микропримесей всегда мешает избыток других компонентов пробы, особенно тех, которые сходны по свойствам с определяемым веществом. Поэтому нередко приходится проводить предварительное отделение макрокомпонентов, а затем разделять микропримеси (экстракция, хроматография и т. п.).

Методы анализа воздуха. После доставки в лабораторию пористых (твердых) поглотителей или фильтров поглощенные из воздуха микропримеси токсикантов смывают подходящими растворителями. Полученные растворы упаривают, при необходимости разделяют микропримеси, а затем измеряют аналитический сигнал токсиканта. Градуировку проводят по стандартным растворам либо – что значительно надежнее – по эталонным газовым смесям с известным содержанием токсичных микропримесей.

Для определения токсикантов в газовых выбросах (например, в выхлопных газах автомобиля), концентрирование не обязательно, поскольку концентрации токсикантов там гораздо выше, чем в воздухе. Нередко небольшую пробу исследуемого газа (1–10 мл) доставляют в лабораторию, где вводят непосредственно в хроматограф. О присутствии токсикантов судят по появлению соответствующих пиков на хроматограмме. На той же хроматограмме проявляются и пики нетоксичных веществ – как макро-, так и микрокомпонентов воздуха, имеющих природное происхождение.

Примером определения индивидуальных токсикантов в воздухе может быть определение оксидов азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Эти вещества присутствуют в виде смеси и легко переходят друг в друга. Данный токсикант особенно опа-

сен из-за быстрого привыкания человека к его запаху. Затем наступает раздражение слизистых, отек легких, возможна смерть. В ходе анализа оксиды азота обычно поглощают, пропуская с заданной скоростью воздух через водные растворы (кислотные или щелочные). В поглотителе оксид азота окисляется до диоксида, а диоксид азота, взаимодействуя с водой, превращается в нитрит-ионы. Затем при добавлении необходимых реагентов нитрит превращается в интенсивно окрашенный азокраситель (реакция Грисса). Концентрацию красителя определяют спектрофотометрическим методом, по предварительно построенному градуировочному графику. Так можно определять оксиды азота при их содержании от 0,01 до 10 мг/м³. Чем больше оксидов азота в воздухе, тем меньше объем пробы, которую берут на анализ. Определению оксидов азота мешает только SO₂, который маскируют сулемой.

Методы анализа природных вод. Основными методами гидрохимического анализа, как видно из табл. 8.2, сегодня являются хорошо изученные и широко распространенные химические и физико-химические методы: спектрофотометрия, титриметрия, потенциометрия. В последние годы в практику работы отечественных лабораторий природоохранного профиля вошли более чувствительные и селективные методы инверсионной вольтамперометрии (ИВА) и атомно-абсорбционного спектрального анализа (ААС). Наиболее опасные токсиканты, имеющие особо низкие ПДК (диоксины, ПАУ, пестициды и т. п.) определяют лишь в крупных лабораториях, применяя особо чувствительные методы. Примерами анализа природных вод могут быть методы определения фенолов и ионов меди(II).

Таблица 8.2

Некоторые нормативы качества питьевой (водопроводной) воды и стандартные методы их определения

Показатель	Метод	Норматив, мг/л
Минерализация	Гравиметрия	< 1000
Хлориды	Аргентометрия	< 350
Активный хлор	Иодометрия, фотометрия	< 10
Медь	Фотометрия, ИВА, ААС	< 1,0
Фториды	Потенциометрия	< 0,7
Алюминий	Спектрофотометрия	< 0,5
Железо (суммарно)	Фотометрия, ААС	< 0,3
Нефтепродукты	Гравиметрия, ИК-спектрометрия	<0,1
Свинец	Фотометрия, ИВА, ААС	< 0,03
Фенолы	Спектрофотометрия	< 0,001
Кадмий	ИВА, ААС, фотометрия	< 0,001

Фенолы. Это целая группа органических веществ, содержащих ароматические кольца и соединенные с ними ОН-группы. Простейший фенол – C_6H_5OH . Фенолы попадают в водоемы из стоков химических, нефтеперерабатывающих, целлюлозно-бумажных и некоторых других производств. Все фенолы токсичны, но в разной степени. Обычно в водах определяют суммарное содержание фенолов в пересчете на C_6H_5OH . Фенолы неустойчивы (легко окисляются). После хлорирования воды многие фенолы превращаются в еще более опасные хлорфенолы. Сильно загрязненные фенолами пробы воды консервируют щелочью. Пробы, содержащие фенолы на уровне ПДК, необходимо анализировать сразу же после пробоотбора. Все фенолы взаимодействуют с нитритами и аминами, при этом образуются азокрасители желтого, оранжевого или красного цвета. Это та же реакция Грисса, которую используют для определения оксидов азота (в форме нитрит-иона). При определении фенолов методом спектрофотометрии в видимой области градуировочный график строят по растворам одного вещества – простейшего фенола C_6H_5OH . Все фенолы реагируют однотипным образом, но молярный коэффициент поглощения образующегося красителя при одной и той же длине волны может меняться в 2–3 раза в зависимости от того, какой именно фенол был в пробе. Если в пробе на самом деле был не простейший фенол, а какой-то другой, появится систематическая погрешность анализа. Более точные и надежные результаты получают при вольтамперометрическом, кулонометрическом или хроматографическом определении фенолов. В этих случаях аналитические сигналы разных фенолов при одном и том же их содержании приблизительно одинаковы.

Медь. Общепринятый метод определения ионов меди(II) в природных и сточных водах – обработка пробы карбаминатом натрия, при этом ионы меди образуют хорошо экстрагируемые, прочные и интенсивно окрашенные карбаминатные комплексы. Их экстрагируют хлороформом, доводят экстракт хлороформом до постоянного объема и фотометрируют в видимой области спектра. Результат анализа находят по методу добавок. Так можно определять медь при ее содержании от 0,05 до 1 мг/л, т. е. на уровне ниже ПДК. Анализ мешают присутствие органических веществ, связывающих ионы меди в более прочные комплексы. Для определения меди в природных водах лучше применять другие методики (более точные и экспрессные), являющиеся частными случаями инверсионной вольтамперометрии или атомно-абсорбционного спектрального анализа.

8.6. Применение тест-методов в анализе объектов окружающей среды

Большинство вредных веществ в объектах окружающей среды определяют в специализированных лабораториях. Однако продолжительность времени с момента отбора пробы до момента получения результатов анализа

порой слишком велика. Это не позволяет принять своевременные меры для уменьшения загрязнения окружающей среды, обеспечения безопасных условий труда и т. п. Необходимы простые и доступные средства анализа, позволяющие проводить контроль непосредственно на месте, так называемые *тест-средства*. Этим термином называют дешевые и несложные приспособления и устройства для выполнения анализа, главным образом для внелабораторного применения неквалифицированными пользователями. В качестве тест-средств выступают индикаторные трубки, индикаторные бумаги и некоторые другие простейшие устройства. В последние годы для анализа природных вод и других жидкостей стали широко использоваться портативные прямопоказывающие электронные приборы–анализаторы (размером с авторучку), содержащие микросхемы (микрочипы) и подходящие сенсорные устройства.

Внелабораторные методики позволяют решать следующие эколого-аналитические задачи.

1. Оценка обобщенных показателей состояния окружающей среды (для водной среды – pH, БПК, кислотность, прозрачность и т. п.). С этой целью используют портативные БПК-тестеры, иономеры, индикаторные бумаги и т. п.

2. Обобщенная оценка токсичности с помощью биологических (биохимических) сенсоров-биотестов. Так, ферментные и микробные биосенсоры позволяют оценить общее загрязнение среды токсикантами, не определяя качественный и количественный состав смеси токсикантов.

3. Групповое обнаружение и полуколичественная оценка суммарного содержания наиболее опасных токсикантов. Самые известные примеры – тесты для обнаружения фосфорорганических и карбаматных пестицидов, колориметрические тесты для определения суммарного содержания солей тяжелых металлов, аммиака, нитратов. С той же целью используются портативные дозиметрические приборы, а также специальные индикаторные трубки.

4. Определение основных (индивидуальных) токсикантов в воздухе рабочей зоны (в этом случае используются индикаторные трубки и портативные газоанализаторы), в водах и почвах (в этом случае используются индикаторные бумаги).

Кроме того, тест-методы позволяют проводить и предварительные оценочные испытания (скрининг) с целью отбора проб для более детального изучения (см. раздел 9.4).

Тест-методы с использованием *индикаторной бумаги* и других носителей используют в основном для определения катионов тяжелых металлов в природных водах и других объектах окружающей среды. Они основаны главным образом на проведении селективной (иногда специфической) химической реакции между определяемым катионом и реагентом, закрепленным на бумаге. Такие индикаторные бумаги, в виде тонких полосок, легко хра-

нить. Их удобно использовать вне лаборатории, при проведении анализа в полевых условиях. Путем сравнения со стандартной шкалой обычно удается определить концентрации токсикантов в области 10^{-3} – 10^2 мг/л. Основная проблема подобных тест-методов заключается в том, что в объектах окружающей среды, как правило, присутствует множество разных катионов. Для специфического определения каждого из них следует подбирать наиболее селективные окрашенные реагенты, оптимизировать условия их применения, а также добавлять в реагентную смесь маскирующие и буферные вещества. Многие реагенты заранее закрепляют химическими связями (иммобилизуют) с поверхностью бумаги или другого носителя. Кроме бумаги, в качестве носителя перспективны также твердые сорбенты, волокнистые материалы и ткани. Некоторые из них имеют в своем составе ионообменные группы. Полоску ткани погружают в анализируемый раствор, при этом содержащийся в растворе металл сорбируется на ее поверхности. Затем полоску обрабатывают соответствующим реактивом и по интенсивности окраски судят о концентрации компонента в анализируемом растворе. Время анализа 5 проб таким способом составляет около 10 минут. Диапазон определяемых концентраций – от нескольких мг до сотых долей мг/л.

Поиск специфических окрашенных реагентов для создания новых тест-средств в настоящее время ведется во многих исследовательских лабораториях. Уже налажен серийный выпуск индикаторных бумаг для полуколичественного определения десятков токсикантов (например, ртути и нитратов). Успешно развиваются главным образом тест-методы для определения неорганических токсикантов. Для определения органических соединений разработаны лишь единичные методики и соответствующие им тест-средства.

Портативные приборы для проведения экспресс-анализов. Индикаторные трубки. Концентрацию вредных веществ в воздухе во многих случаях можно быстро установить с помощью портативных *газоанализаторов* и *индикаторных трубок*. Газоанализаторы преимущественно используют для анализа воздуха рабочей зоны. Требуемый объем воздуха достаточно мал – 0,2–0,5 л. С их помощью можно определять более 100 различных токсикантов: оксиды азота, углерода, серы, хлор, аммиак, пары азотной и соляной кислоты, бензол, ксилол, ацетон и пр. В отечественной практике наиболее широко применяются оптические газоанализаторы – фотоколориметрические, ИК, УФ, а также электрохимические, ионизационные, тепловые и другие. Существуют газоанализаторы, предназначенные для определения отдельных компонентов – например, ртуть определяют с помощью газоанализатора «Ртуть-101», для определения диоксида серы и сероводорода применяют «Атмосферу-1М», а для цианидов – газоанализатор «Миндаль».

В настоящее время для оценки состава воздуха рабочей зоны наиболее распространен портативный универсальный газоанализатор УГ-2. Определенный объем анализируемого воздуха с помощью УГ-2 пропускают через индикаторную трубку разового действия, содержащую сорбент с нанесенным

на его поверхность реагентом. Содержание вредных веществ оценивают, например, по интенсивности окраски. Меняя трубки, можно определять различные вещества. Первоначально индикаторные трубки были созданы для экспрессного обнаружения боевых отравляющих веществ. Герметичную стеклянную трубку заполняли твердым носителем, обработанным активным реагентом. Непосредственно перед использованием трубку вскрывали и пропускали через нее определенный объем воздуха. Концентрацию вредного вещества определяли по изменению интенсивности окраски (метод стандартной шкалы) или по длине слоя индикаторного порошка, изменившего первоначальный цвет. Эта длина при прочих постоянных условиях пропорциональна концентрации определяемого токсиканта в анализируемом воздухе. Концентрацию токсиканта определяют по градуировочной шкале, нанесенной прямо на трубку. Для устранения мешающего влияния посторонних веществ индикаторные трубки иногда используют совместно со вспомогательными трубками: осушительными, окислительными, фильтрующими. Для повышения селективности применяют и другие вспомогательные устройства, например поглотительные склянки, наполненные растворами для поглощения мешающих веществ. С помощью индикаторных трубок определяют большое число загрязнителей – как органических, так и неорганических.

Контрольные вопросы

1. Перечислите известные Вам объекты анализа и укажите для каждого объекта некоторые (наиболее важные) характеристики состава. С какой целью анализируют каждый из этих объектов?

2. Какие методы анализа используют в анализе минералов и горных пород? Почему для анализа этих объектов в настоящее время практически не используют методы гравиметрии и титриметрии? Какие особые требования к методикам характерны для анализа геологических объектов?

3. Какие материалы анализируют и какие элементы обычно определяют в лабораториях предприятий черной и цветной металлургии? Какие особые требования к методикам аналитического контроля характерны для процесса выплавки стали?

4. Укажите, каким бы методом Вы стали решать следующие аналитические задачи: а) точное определение меди, цинка и олова в бронзе; б) экспрессное определение кальция и кремния в граните; в) определение следов золота в древней медной монете; г) определение углерода в стали.

5. Какие элементы определяют в органических соединениях? Каким образом устанавливали элементный состав таких соединений в XIX веке и как это делают сейчас?

6. Как проверить, является ли исследуемое органическое вещество смесью или индивидуальным соединением? А если это смесь, то как ее разделить до индивидуальных соединений? Как установить брутто-формулу органического соединения по данным элементного анализа? Как можно установить молярную массу этого соединения?

7. Почему для обнаружения и определения наиболее опасных токсикантов в объектах окружающей среды не применяются классические химические методы анализа?

8. Какие показатели химического состава объектов окружающей среды определяют в лабораториях природоохранных организаций? Как отбирают пробы воздуха и воды? Какие методы анализа используют в анализе атмосферного воздуха? Природных вод?

9. Какие задачи удастся решать с помощью тест-методов?

10. Придумайте и укажите, какими методами Вы стали бы решать следующие задачи: а) определение тяжелых металлов, нитритов и хлора в питьевой воде; б) определение жесткости и окисляемости природной воды; в) определение суммарного содержания фенолов в сточной воде; г) определение паров бензола в атмосферном воздухе; д) определение суммарного содержания пыли в атмосферном воздухе.

Глава 9

РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

9.1. История аналитической химии¹

История химического анализа и аналитической химии как науки интересна и поучительна. Ее изучение позволяет оценить возможности химической науки в ту или иную эпоху, понять историю химии в целом. История химического анализа содержит множество фактов, которыми преподаватель может заинтересовать тех, кого он обучает. А некоторые давние идеи исследователей-аналитиков не устарели до сих пор, они могут быть полезны и современным ученым.

Периодизация. В развитии химического анализа как сферы человеческой деятельности можно выделить четыре основных периода: 1. *Возникновение и развитие пробирного искусства* (с древнейших времен до середины XVII века); 2. *Создание классических химических методов анализа* (до 70-х гг. XIX века); 3. *Создание инструментальных методов* (до 70-х гг. XX века); 4. *Современный период*. Эта периодизация (рис. 9.1) не совпадает с общепринятой в истории химии (по М. Джуа), поскольку основана на ином принципе. Каждый период характеризуется тем, какие методы анализа в то время создавались, были «главными», вызывали наибольший интерес.

Для испытания качества материалов в начальный период развития анализа проверяли внешний вид, вкус, запах веществ; прокаливали на огне и взвешивали исследуемые материалы. Для той же цели использовали пробирный камень и паяльную трубку. Эти методы позволяли судить о химическом составе материалов. Основными объектами анализа в этот период были руды и изделия из драгоценных металлов.

Во втором периоде появились методы, основанные на проведении химических реакций в растворах. Были созданы три классиче-

¹ Подробнее см.: Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. – М.: Изд. центр «Академия», 2007.

ских метода элементного анализа: качественный анализ с применением цветных реакций, весовой анализ (гравиметрия) и объемный анализ (титриметрия). Два последних метода применялись для определения количественного состава веществ. Основными объектами анализа в то время были неорганические вещества природного происхождения (минералы, природные воды, газы и т. п.), а главным достижением аналитиков – открытие множества химических элементов, изучение их характерных свойств, создание методик обнаружения и количественного определения каждого элемента.

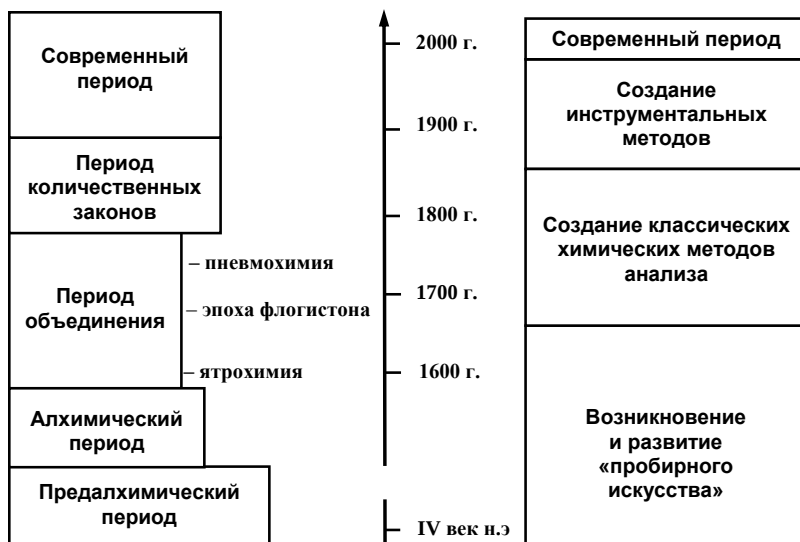


Рис. 9.1. Основные периоды в общей истории химии (слева) и в истории анализа (справа)

В третьем периоде, в конце XIX и в первой половине XX века классические химические методы анализа по-прежнему широко применялись в лабораториях. Они получили и теоретическое обоснование, но их научное развитие постепенно замедлялось. Зато в этот период появились и быстро развивались физико-химические, а также физические методы анализа, например, спектрофотометрия, спектральный анализ, люминесцентный анализ, потенциометрия, полярография. Важнейшим новым объектом исследований в это время стали неорганические материалы техногенного происхождения: сплавы,

минеральные удобрения, строительные материалы, а в конце периода – материалы атомной энергетики и полупроводниковые материалы. Во многих отраслях промышленного производства появились заводские лаборатории. Химический анализ стал важнейшим способом контроля качества сырья и готовой продукции. При этом впервые потребовалось определять содержание микропримесей, а для этого – разделять и концентрировать их. Понадобились специальные аналитические приборы, и был налажен их серийный выпуск.

Для современного, четвертого периода характерно торжество инструментальных методов (преимущественно чисто физических). Бурно развиваются масс-спектрометрия, хроматография, рентгеноспектральные и резонансные методы. Они позволяют надежно определять не только состав, но и структуру веществ, проводить локальный анализ. Хотя эти методы возникли еще в третий период, вся их значимость стала вполне очевидной лишь к концу XX века. Теперь эта группа инструментальных методов понемногу вытесняет со страниц научных журналов (и даже из аналитических лабораторий!) не только титриметрию, но и фотометрию. Растет внимание к биохимическим и биологическим методам. Активно развиваются математические и метрологические аспекты анализа. Возник ряд методов, основанных на применении компьютеров. Важнейшими объектами анализа в конце XX века стали органические вещества и биообъекты, пищевые продукты и особенно объекты окружающей среды.

Разумеется, методы анализа, возникшие в какой-либо период, уже не забываются – они продолжают использоваться на практике и даже развиваются в теоретическом отношении. Например, весьма серьезные исследования выполняются сейчас в области титриметрии, хотя этот метод возник еще в XVIII веке. Но основное внимание исследователи-аналитики теперь уделяют другим методам.

Различным периодам в истории химического анализа соответствуют изменения в содержании аналитической химии как науки. Стимулом ее развития были не только потребности практики, но и внутренняя логика развития науки, а также взаимосвязи различных наук. В развитии аналитической химии можно выделить те же четыре периода, что и в развитии химического анализа, временные границы периодов совпадают (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Периодизация истории аналитической химии как науки

Период	Стадия развития АХ	Теоретические достижения	Виднейшие ученые-аналитики
Современный период	Междисциплинарная наука	Начало формирования единой теории, обобщающей все методы анализа. Развитие метрологии анализа и хеометрики.	Наши современники
Создание инструментальных методов	Одна из химических наук	Создание теоретических основ химических и ряда физических методов. Теория органических реагентов. Формирование учебного курса АХ	Бунзен, Прегль, Цвет, Файгль, Гейровский, Кольтоф, Тананаев, Шварценбах, Бабко, Алимарин
Создание химических методов	Формирование науки	Открытие элементов и их характеристических свойств. Систематизация знаний о методах и объектах анализа. Специальная терминология	Бойль, Шееле, Бергман, Лавуазье, Гей-Люссак, Либих, Берцелиус, Мор, Фрезениус
Пробирное искусство	Предыстория	Накопление знаний о веществах. Появление базовых понятий	Агрикола, Либавий, Глаубер

В *первом периоде* развития химического анализа науки «Аналитическая химия» фактически еще не было, складывались лишь предпосылки для ее возникновения, в частности, накапливались знания о свойствах веществ и методах их испытания. Но именно в этот период возникли такие теоретические понятия, как *чистое вещество*, *смесь*, *примесь*, даже *состав* и *структура*. Отдельные мыслители (в частности, Аристотель) осознали, что свойства веществ определяются их составом и структурой, каждое вещество имеет свой состав и его можно определить. Эти понятия и идеи были базовыми для будущей науки о химическом анализе.

Во *втором периоде* аналитическая химия сформировалась как наука. Вначале она составляла основную часть единой химической науки, потом, к концу периода, стала самостоятельной наукой (одной из химических наук). В это время аналитическая химия в основном систематизировала эмпирические знания о методах и объектах анализа. Были сформированы общие представления о химическом анализе, его видах и методах, возникли понятия *аналитический реагент*, *методика анализа*, *погрешность анализа*, *правильность*, *воспроизводимость* и *чувствительность*. Таким образом, возникла специальная терминология. Началась и целенаправленная подготовка специалистов в области химического анализа.

Необходимо подчеркнуть, что в период создания классических методов анализа новая наука еще не имела глубоких теоретических обоснований. Даже атомно-молекулярное учение воспринималось тогда как смелая и совершенно бездоказательная гипотеза! Не известны были способы управления аналитическими реакциями, нельзя было теоретическим путем выбирать наиболее подходящие аналитические реагенты, а тем более прогнозировать оптимальные условия их применения.

Третий период в развитии аналитической химии как самостоятельной науки характеризуется прежде всего теоретическим обоснованием химических методов анализа (на базе достижений физической и органической химии). Развитие физики позволило теоретически обосновать и многие инструментальные методы анализа. Важным научным достижением стало создание особого математического аппарата для моделирования процессов, происходящих в ходе анализа, и самих методик анализа. В основном этот аппарат заключался в приложении закона действия масс к различным равновесиям, при этом использовались методы алгебры и математической статистики.

Для *четвертого периода* характерно превращение аналитической химии в междисциплинарную науку, дальнейшее развитие ее математического аппарата (хеометрика), сближение с метрологией. Но наиболее важен постепенный, еще далеко не завершенный процесс формирования единой теории аналитической химии, охватывающей все методы анализа, как химические, так и физические.

Об истории отдельных методов анализа мы кратко рассказывали в соответствующих главах этой книги. Но целесообразно рассмотреть эти вопросы еще раз, более детально и в хронологическом аспекте.

Пробирное искусство в древнем мире и во времена алхимиков. Трудно сказать, когда люди начали проводить анализы. Во всяком случае, весы и гири появились в Вавилоне еще во втором тысячелетии до н. э. На каждой гире был указан ее вес и стояла государственная печать. Вскоре весы стали использовать не только для измерения количества, но и для проверки качества благородных металлов. Дошедшее до нас письмо владыки Вавилона египетскому фараону (1375 г. до н. э.) свидетельствует, что о чистоте драгоценных металлов (о составе сплавов) судили по изменению веса сплава при его прокаливании. Методики, родственные современному гравиметрическому анализу, применяли и в других странах. Качество товаров, в том числе состав лекарственных и косметических веществ, чистоту масла или вина продавцы и покупатели проверяли по цвету, прозрачности, запаху (органолептические признаки), как это делается и сейчас. При поиске полезных ископаемых пользовались накопленными в ходе многовековых наблюдений признаками присутствия разных металлов, например, перечнями растений, растущих поблизости от залежей тех или иных руд, особенностями внешнего вида этих растений и т. п.

Постепенно человечество накапливало сведения о веществах и их свойствах. В Библии упоминаются семь металлов – золото, серебро, медь, олово, свинец, железо, ртуть; их сплавы, а также ряд других химических веществ (сера, соль, сода, известь, природные красители и др.). Металлурги древности имели свои методы испытания металлов и обнаружения в них примесей. Так, в древнеегипетском Лейденском папирусе указано, что, если золото после обжига твердеет, в нем есть медь, а если белеет – серебро. Методики распознавания руд и минералов в те времена были тайными знаниями. Операции кристаллизации, выпаривания, фильтрования и перегонки описывались в зашифрованном виде.

Более сложные методики включали обработку расплавленной пробы солью (цементация) и/или свинцом (пробирная плавка). Примесные металлы образовывали соединения, которые поглощались стенками специального плавильного сосуда («купели») или испарялись, а на дне оставался «королек» из чистого золота. Надо было лишь правильно выбрать состав смеси для изготовления купели. По разным данным, абсорбентами примесей могли быть толченый кирпич, сланец, зола, пережженные кости. Римский писатель Плиний в I веке н.э. писал об этой операции («купелировании»): «Смесь заберет все, что не золото, и золото станет чистым».

К сожалению, многие труды античных авторов в области анализа до нас не дошли, но в целом уровень их знаний был достаточно высоким. Об этом свидетельствуют рекомендации знаменитого архитектора Витрувия, как проверять чистоту воды при строительстве водопроводов. По его мнению, надо выпарить известный объем воды и точно взвесить осадок, а для повышения точности результата объем исходной пробы брать как можно большим. Античные авторы знали способы определения плотности материалов и применяли их для анализа. Об этом свидетельствует жизнеописание великого Архимеда, который сумел определить состав короны сиракузского царя Гиерона по ее массе и объему, не повредив ее. Он доказал, что корона состоит из чистого золота, без примеси серебра. Обычно же анализ драгоценных металлов вели путем испытания на пробном (пробирном) камне. По цвету и виду черты, которую оставлял металл на этом камне (кремнистом сланце), судили о содержании примесей в металле. Причем для сравнения использовали эталоны (иглы) с известным содержанием разных примесей! Таким образом, физические методы анализа возникли ранее химических, но вплоть до XIX века развивались очень медленно.

Конкретные методики испытания материалов и теоретические представления о составе и структуре веществ в этот период развивались без всякой связи друг с другом. Как известно, химия возникла во времена Римской империи, а затем развивалась арабскими и европейскими алхимиками. Философская идея о единстве объектов материального мира, состоящих из одних и тех же элементов-субстанций, и наблюдения за разными химическими превращениями (получение металлов из руд и т. п.) привели алхимиков к мысли о возможности превращения любых веществ друг в друга, вплоть до трансмутации свинца в золото. По мнению алхимиков, все вещества должны состоять из одних и тех же первоэлементов (позднее ими стали считать серу, ртуть и соль), а различия между веществами обусловлены лишь разным соотношением элементов в них. Эта идея передавалась от учителя к ученикам как величайшая тайна. Алхимик Альберт Великий писал: «Совершенный химик должен обладать тремя качествами: терпением, сильной волей и умением хранить тайны». Но великий арабский химик Джабир ибн Хайян (721–815 гг.) детально описал методики своих экспериментов, вплоть до количественных соотношений между реагентами, в первых в мире научных трактатах по химии. Важнейшая заслуга Джабира – систематизация всех известных

ему веществ и точное описание их свойств. Так, характеризуя каждый металл, Джабир указывал его плотность, цвет, блеск, ковкость, легкость плавления и т. д. Он впервые описал способы синтеза ряда сильных кислот, которые в дальнейшем можно было применять для растворения минералов. Проведение реакций в растворах позволило Джабиру и его последователям открыть и исследовать свойства цинка, сурьмы, висмута и мышьяка; выделить спирт, аммиак, многие соли и даже некоторые алкалоиды. Эти достижения можно рассматривать как необходимые предпосылки для возникновения химических методов анализа.

С точки зрения современного химика-аналитика, времена алхимиков – это период создания техники эксперимента, необходимой для проведения анализа растворов с применением химических реактивов. В конце этого периода специальную лабораторную посуду и химические реактивы стали даже изготавливать на продажу (И. Глаубер). Алхимиками была изобретена специальная печь («атанор») для проведения длительных химических процессов при высоких температурах, причем она обеспечивала хорошую тягу. Алхимики научились разделять сложные смеси, растворять металлы и другие вещества в кислотах. Они обнаружили некоторые явления, которые потом стали использоваться в анализе. Например, вытеснение меди из растворов ее соединений под действием железа. Но нам ничего не известно о каких-либо попытках алхимиков определять количественный состав реальных веществ.

Проверкой качества материалов в средневековье, как и в античные времена, занимались не алхимики или философы, а обычные ремесленники и купцы. Стандартизация методик анализа, столь важная в наше время, ведет свое начало с указа французского короля, детально регламентирующего методику проверки качества золота. Указ, изданный в 1343 г., предписывал, чтобы свинец, используемый в ходе проверки в качестве реагента для пробирной плавки, был хорошего качества и не содержал бы примесей. Детально излагались и требования к весам.

Естественно, процесс анализа нуждался в теоретическом осмыслении, им должны были, наконец, заняться ученые. Это и произошло в эпоху Возрождения. Для этого времени характерен постепенный отказ от бесплодной идеи трансмутации металлов и поисков философского камня. Было провозглашено, что у химии есть более важные и более реальные цели. Речь шла о создании лекарств (Пара-

цельс, Либавий, Ван Гельмонт и другие ятрохимики) и промышленном производстве металлов (Агрикола, Бирингуччио, Эркер и другие технологи). В работах химиков-технологов окончательно сложились методы пробирного искусства, как тогда именовали химический анализ металлов и их соединений. В основном методы пробирного искусства представляли собой «малую металлургию». Так, чтобы узнать, есть ли в руде медь, технологи проводили пробную плавку, а потом взвешивали полученную медь. Ятрохимики преимущественно развивали «пробирное искусство мокрым путем». В начале XVII века ятрохимик Тахений предложил ряд качественных реакций и даже пытался использовать их для диагностики заболеваний. А другой ятрохимик – А. Либавий – выпустил первый учебник по химии, который еще назывался по-старому «Алхимия», но содержание его было новым. В частности, автор систематически и совершенно открыто излагал известные ему способы проверки состава веществ.



Роберт Бойль
(1627–1691 гг.)

Создание классических методов анализа. Основоположником химии как науки считают великого английского ученого Роберта Бойля. Но, как уже отмечалось, основным и, пожалуй, единственным разделом химии в XVII – XVIII веках была аналитическая химия, поэтому именно Бойля можно считать первым ученым-аналитиком. По Бойлю, цель любых химических исследований – установление истинного состава веществ, а способом ее достижения является *анализ*. Бойль понимал анализ как разложение вещества до более неразложимых элементов.

Именно Бойль ввел современное понятие «химический элемент», четко разграничив понятия «элемент», «соединение» и «смесь». Сама система работы Бойля резко отличалась от способов работы алхимиков и была близка к современной. Он считал эксперимент единственным основанием для создания теоретических представлений и единственным способом проверки научных теорий. Не случайно главный труд Р. Бойля называется «Химик-скептик». Для работ Бойля характерно использование специально закупаемых хи-

мических реактивов и мерной посуды, предварительное взвешивание реагентов, тщательные записи операций и наблюдений в лабораторный журнал. У него были помощники-лаборанты и ученики-соавторы. Бойль сообщал об итогах завершённых исследований в виде научных докладов в лондонском Королевском обществе (академии наук), в письмах коллегам, в своих книгах, а к концу жизни – и в статьях (к тому времени появились первые научные журналы).

Результаты исследований Бойля относятся к разным областям химии и физики. Остановимся только на достижениях, непосредственно связанных с химическим анализом. При изучении состава веществ Бойль применял качественные реакции, например, образование окрашенных комплексов железа и меди с настоем чернильных орешков. Впервые эти реакции наблюдали ещё древнегреческие авторы, но именно Бойль установил оптимальные условия проведения таких реакций и показал, что интенсивность окраски определяется содержанием металла. Бойль открыл ряд качественных реакций – осаждение солей серебра соляной кислотой с последующим почернением осадка на воздухе, обнаружение олова и свинца в водах при действии сероводорода, исследование формы кристаллов, окрашивание пламени при внесении в него исследуемой пробы. Качественные реакции были применены Бойлем для систематического исследования состава минеральных вод Англии. Он обобщил представления о кислотах и основаниях, описал некоторые растительные кислотно-основные индикаторы и начал исследовать количественные соотношения при реакциях нейтрализации. Таким образом, Бойль стал одним из создателей качественного, гравиметрического и титриметрического анализа.

В XVIII веке другие химики продолжили исследования в области качественного анализа. Крупнейшим аналитиком после Бойля был швед Т. Бергман, который разграничил понятия качественного и количественного анализа, изобрел ряд способов пробоподготовки (сплавление с карбонатами и др.), выдвинул идею систематического разделения анализируемой пробы, предложил первую систему групповых реагентов. Именно Бергман выдвинул задачу повышения чувствительности при обнаружении элементов и имел в этой области серьёзные достижения (например, он мог обнаружить следы меди в бумаге). С помощью паяльной трубки и качественных реакций в растворах Бергман изучил элементный состав множества объектов. Система качественного анализа неизвестного вещества с применением

реакций осаждения разных элементов сероводородом была создана в XIX веке. Но развитие качественного анализа осложнялось из-за нахождения элементов в разных степенях окисления. Впервые мысль о возможности существования разных форм одного и того же элемента возникла у Пруста еще в начале XIX века, но различать эти формы в химических методах качественного анализа стали лишь через многие годы, после создания теории электролитической диссоциации и теории окислительно-восстановительных реакций.

Количественный анализ смесей путем разделения и взвешивания компонентов без проведения химических реакций был известен с глубокой древности (пример – уже упоминавшаяся методика оценки качества воды по Витрувию). Для своего времени революционной была идея Бергмана: чтобы узнать количественное содержание некоего элемента в любом исследуемом материале, надо выделить его в виде соединения известного состава, проводя химические реакции с подходящими реагентами, а затем взвесить продукт реакции. Однако точность анализов была очень низкой, несмотря на наличие довольно точных весов. Невоспроизводимость результатов анализа объясняли вначале частичным превращением элементов друг в друга, а затем участием таинственных невидимых жидкостей (флогистон), невесомых или имеющих отрицательную массу.

Превращение гравиметрии в точный аналитический метод связано с именами Антуана Лорана Лавуазье (1743–1793) и Йенса Берцелиуса (1779–1848). Великий французский химик известен прежде всего как первооткрыватель закона сохранения массы веществ, ставшего основой всех расчетов в химии и химической технологии. Этот закон был ранее сформулирован М.В. Ломоносовым, но Лавуазье не знал работ своего русского предшественника. Лавуазье исходил не из общепhilosophических или атомистических представлений, а из экспериментальных данных, относящихся к самым разным реакциям и доказывающих, что элементы не превращаются друг в друга. Основным методом его исследований стал гравиметрический анализ. В частности, Лавуазье разработал методику гравиметрического анализа органических веществ, основанную на сжигании навески и взвешивании продуктов горения. Эту методику в течение 140 лет совершенствовали крупнейшие химики: Гей-Люссак, Либих, Дюма, Прегль. Последний в начале XX века даже получил Нобелевскую премию за свои работы в области гравиметрического анализа органических соединений. Но основной принцип, который предложил Лавуазье, остался тем же.

Именно гравиметрический анализ позволил Лавуазье опровергнуть общепринятую в его время теорию химических реакций (теорию флогистона) и создать кислородную теорию горения и дыхания. Тот же метод позволил достаточно точно определять атомные веса элементов, выводить формулы химических соединений и изучать стехиометрию химических реакций (Рихтер, Дальтон и другие авторы). В свою очередь, создание основных законов химии, использование уравнений химических реакций, а также развитие лабораторной техники обеспечили возможность резко повысить точность гравиметрического анализа. В работах Берцелиуса был установлен количественный элементный состав более 2 000 веществ (в основном минералов). Им были достаточно точно определены атомные массы 45 известных ему элементов. По большинству элементов расхождение данных Берцелиуса (1826 г.) и современных данных не превышает 1 %, а по некоторым – меньше 0,1 %.

Создателем титриметрического (объемного) анализа считают Ж. Гей-Люссака (1778–1850). Однако еще в XVIII веке некоторые химики проводили кислотно-основные титрования, используя цветные индикаторы и отмеривая (очень неточно) объем затраченного раствора. Гей-Люссак в действительности создал лишь один из вариантов объемного анализа – аргентометрию (1832). Однако именно он впервые добился приемлемой точности объемного анализа, так что метод стал широко использоваться в практике. Гей-Люссак предложил редокс-индикаторы, разработал методики приготовления и стандартизации рабочих растворов и, что наиболее важно, создал терминологию метода. Интересно, что расчет результатов объемного анализа у Гей-Люссака не был связан с уравнениями реакций и нормальными концентрациями, он использовал метод сравнения с эталоном (расчет по пропорции). Ученики и продолжатели Гей-Люссака расширили круг используемых реакций (иодометрия, перманганатометрия и др.). Но многие крупные химики (например, Берцелиус) титриметрию долго не признавали. Первый учебник по титриметрии появился лишь в 1856 г. В нем Карл Мор обобщил достижения в этой области аналитической химии, предложил много новых методик. Теория титриметрического метода там не излагалась – она еще не была создана, как и теория гравиметрического анализа.

Все эмпирические знания, относящиеся к трем классическим методам химического анализа (качественные реакции, весовой и объемный анализ), были сопоставлены и систематизированы в книгах

крупнейшего немецкого аналитика Карла Фрезениуса, работавшего в середине XIX века. Он же создал методику преподавания новой науки и основал первый специализированный научный журнал по аналитической химии.

Развитие теоретических основ химических методов анализа. Любые теории в аналитической химии должны базироваться на более универсальных – общехимических и общезфизических. Именно поэтому теоретические основы химических методов анализа были созданы лишь на рубеже XIX и XX веков, когда химия, физика и математика вышли на необходимый уровень развития. Следует, в частности, указать на следующие предпосылки.

1. Создание атомно-молекулярной теории строения вещества (признана после 1860 г.).

2. Создание теории электролитической диссоциации (С. Аррениус, 80-е гг. XIX века).

3. Создание Периодической системы элементов Менделеева (1869), позволившей установить закономерности в изменении свойств элементов и их соединений, в том числе в изменении их химико-аналитических свойств.

4. Создание учения о химических равновесиях. На основе классической термодинамики в 1870 г. был теоретически выведен закон действующих масс (ранее установленный в экспериментах Гульдберга и Вааге). Возникновение в те же годы химической термодинамики (Дж. Гиббс) дало возможность прогнозировать константы равновесий и равновесные концентрации веществ при любой температуре. Таким образом, был открыт путь к управлению равновесиями реакций, используемых в химических методах анализа.

Не случайно, что именно Фридрих Вильгельм Оствальд (1853–1932 гг.) – один из создателей современной физической химии вообще и теории равновесий в частности – в 1894 г. выпустил небольшую книгу с очень принципиальным названием «Теоретическое обоснование аналитической химии». В этой книге теория равновесий была впервые применена к разным химическим методам анализа. В частности, даны рекомендации по способам смещения равновесий аналитических реакций в качественном анализе. Оствальдом было введено понятие ПР и предложены способы расчета концентрации осадителя, в том числе для разделения ионов. Предложены условия формирования крупнокристаллических осадков, их фильтрования и промывки; рассмотрены адсорбционные равновесия и даны рекомендации по

уменьшению адсорбции примесей при проведении гравиметрического анализа.

В той же книге было рассмотрено состояние вещества в растворе (без введения понятия рН). Создана теория ступенчатой диссоциации слабых кислот, теория гидролиза солей, выдвинута идея буферных растворов. Впервые составлена таблица констант диссоциации слабых кислот, содержащая данные по 270 веществам. Для объемного анализа наибольшее значение имела теория кислотно-основных индикаторов. Подбор индикаторов для кислотно-основного титрования был объяснен на качественном уровне. Оствальд показал, почему титрование многоосновных кислот с разными индикаторами дает разные результаты. Им была поставлена задача моделирования процесса титрования. Это было сделано позднее – в форме расчета кривых титрования (Гильдебрандт, 1913). Далее несложно было научиться рассчитывать пределы разбавления и ошибки титрования (Н. Бьеррум, 1915). Теорию окислительно-восстановительного титрования создал еще один ученик Оствальда – Петерс (1898). На идеях Оствальда основывались и те скандинавские исследователи (Я. Бьеррум, Леден, Рингбом), которые в середине XX века создали теорию ступенчатого комплексобразования. Таким образом, Оствальд и его ученики выполнили задачу создания единой теории химических методов анализа, за исключением кинетических аспектов этой теории, разработка которых не закончена до сих пор.

Создание инструментальных методов. Рассмотрим лишь несколько примеров. По-видимому, первыми *физико-химическим процессом*, который нашел широкое применение в анализе, был электролиз. Его применение основано на использовании законов электролиза, установленных Майклом Фарадеем (1791–1867). Для объяснения процессов электролиза Фарадей задолго до Аррениуса (еще в 30-х гг. XIX века) выдвинул идею о существовании катионов и анионов. Однако он считал, что ионы образуются не под действием растворителя, а за счет действия тока, проходящего через раствор. Тем не менее Фарадей сумел объяснить химизм процессов, протекающих на электродах. Он вплотную подошел к созданию теории окислительно-восстановительных реакций, создать такую теорию ему помешало лишь неверие в реальность существования атомов.

Фарадей не получил систематического образования и прошел непростой жизненный путь. Вначале – рабочий-переплетчик, слуга и личный лаборант крупнейшего химика того времени Г. Дэви. Затем –

заведующий академической мастерской и лабораторией. В 33 года избран в Академию наук Великобритании. Достижения Фарадея в области физики и электротехники общеизвестны, менее известны его работы в области химии и химической технологии (создание оптических стекол, получение нержавеющей стали, открытие и исследование свойств бензола и бутилена, изучение состава натурального каучука, опередившие свое время попытки получить аммиак из азота и водорода, и т. п.). Роль Фарадея в области аналитической химии велика, но весьма своеобразна: Фарадей не разрабатывал конкретных методик – он обосновывал новые физические или физико-химические методы анализа. Кроме методов электрогравиметрии и кулонометрии, им были созданы основы двух оптических методов – рефрактометрии и поляриметрии. Соответствующие частные методики анализа были разработаны гораздо позднее другими авторами. Так, количественный электрогравиметрический анализ медных сплавов с платиновыми электродами впервые был проведен в 1864 г., электрохимическое разделение металлов с контролируемым потенциалом электрода – в 1890 г., а методики кулонометрического анализа – лишь в 1938 г., хотя все они основываются на идеях Фарадея.

Потенциометрический анализ был создан в конце 90-х гг. XIX века. Его теоретическая основа – уравнение Нернста, выведенное термодинамическим путем, когда Нернст был еще 25-летним ассистентом Оствальда. Для экспериментальной проверки, а потом и для аналитического применения потенциометрии была разработана компенсационная схема измерения разности потенциалов. Интересно, что потенциометрическое титрование появилось раньше, чем прямая потенциометрия. В первых работах по потенциометрическому титрованию для определения ртути или хлоридов использовались реакции осаждения (1893). Чуть позже были предложены аналогичные методики кислотно-основного титрования с водородным электродом и окислительно-восстановительного титрования с платиновым электродом. Прямая потенциометрия была предложена позднее и сразу же использована для определения pH (Серенсен, 1909). Метод ионометрии с мембранными электродами появился еще позднее, в 30-е гг. (Б.П. Никольский).

Примером развития *физических методов* может быть спектроскопия. Основы этого важнейшего метода были заложены в конце XVII века великим английским физиком Исааком Ньютоном. Одним из его достижений стал способ измерения констант рефракции, кото-

рый до сегодняшнего дня химии-аналитики применяют для идентификации чистых органических веществ. Ньютон ввел понятия монохроматического и полихроматического излучения. Именно он доказал, что белый свет есть сумма монохроматических излучений. Любой спектрограф или спектрофотометр конструируется теперь на основе созданных Ньютоном законов физической оптики. Позднее эти законы были использованы и для определения длин волн оптического диапазона, т. е. для установления взаимосвязи между видимой окраской излучения и его длиной волны (Юнг, 1802).

Начиная с Бойля, химики пытались опознавать вещества по окраске пламени. Спектры пламени начали изучать в 1826 г. (Тэлбот), когда был построен прибор, включающий горелку, щель и призму. С помощью этого простейшего спектроскопа было установлено, что присутствие определенных (характеристических) линий в спектре доказывает присутствие элемента в исследуемом растворе. О количественном спектральном анализе в то время речь еще не шла. Фотографии спектров появились в 1840 г. Сравнение их привело тогдашних аналитиков к категорическому и вполне современно звучащему выводу: «Спектры, испускаемые элементом, отличаются от спектров других элементов числом полос, их интенсивностью и положением, так что элемент можно идентифицировать путем простого наблюдения...». В те же годы появились таблицы спектральных линий разных элементов.

Слава создателей атомно-эмиссионного спектрального анализа принадлежит немецкому химику Роберту Бунзену и его другу и соавтору физику Кирхгофу. Цикл соответствующих исследований был выполнен ими в 50–70-х гг. XIX века (см. раздел 4.2). Роберт Бунзен был одним из последних ученых-универсалов. Как химик-органик, он синтезировал немало новых органических веществ, открыл мышьякорганические соединения, развил теорию радикалов. Как геолог, исследовал гейзеры Исландии. Как металлург-технолог, предложил радикальные изменения конструкции доменных печей, вдвое сократив расход топлива.



Роберт Бунзен
(1811–1899)

Бунзен был выдающимся изобретателем, придумавшим множество предметов, до сих пор используемых в химических лабораториях (газовая горелка, лабораторные штативы с лапками, водоструйный насос, мощные электрические батареи и многое другое). Он создал методы газометрического анализа, основанные на изменении объема газовой смеси при взаимодействии с реагентами. Бунзен был весьма популярен среди современников, имел множество учеников, в том числе и российских ученых (самым знаменитым из них впоследствии стал Менделеев).

Наибольшую известность Бунзену и Кирхгофу доставило открытие ряда новых элементов (рубидий, цезий и др.). Спектральными методами был установлен химический состав Солнца и звезд (правда, Кирхгоф в ходе этих исследований почти потерял зрение).

Работа Бунзена и Кирхгофа в области спектрального анализа началась в 50-х гг. XIX века с изобретения нового спектроскопа, позволявшего легко получать и сравнивать отчетливые и яркие спектры пробы и эталона между собой, а также со шкалой длин волн. Прибор имел гораздо более высокую чувствительность, чем ранее известные приборы. Его тут же стала выпускать промышленность, и он стал первым широко распространенным аналитическим измерительным прибором (не считая весов). Бунзен и Кирхгоф доказали независимость длины волны спектральной линии от типа возбуждающего ее пламени. Установленная ими тождественность спектров излучения и поглощения одного и того же элемента через сто лет легла в основу атомно-абсорбционного спектрального анализа. Бунзен и Кирхгоф впервые спектральными методами исследовали качественный состав сложных смесей, тогда как их предшественники обычно опознавали уже выделенное индивидуальное соединение.

Далее необходимо было создать методики количественного анализа. Бунзен определял концентрацию растворов, разбавляя пробу до тех пор, пока видимая яркость некоторой линии определяемого элемента становилась совпадающей с интенсивностью той же линии эталонного раствора, с известной концентрацией. Зная, во сколько раз пришлось разбавлять раствор, можно рассчитать и концентрацию элемента в пробе. Этот способ не требовал точного измерения сигнала и знания зависимости сигнала от концентрации.

У Бунзена источником возбуждения спектра в соответствующих методиках анализа всегда было пламя газовой горелки. Дуговой и искровой разряды стали применять в 20-е гг. XX века. При этом

понадобилась фотографическая регистрация сигнала. Способ стал точным и удобным, когда интенсивность почернения фотопластинки начали измерять фотоэлектрическим способом, с помощью микрофотометров (связь почернения с интенсивностью и продолжительностью освещения пластинки была установлена еще Бунзеном). Методики количественного спектрального анализа разных объектов созданы в 30–40-е гг. XX века. Первый пламенный фотометр со светофильтром и фотоэлементом – появился в 1937 г. Однако фотоэлектрическая регистрация дуговых и искровых спектров стала вытеснять фотографическую только в 70-е гг. XX века, и этот процесс еще не закончен.

Можно столь же подробно рассмотреть и развитие других инструментальных методов анализа, например, спектрофотометрического или люминесцентного¹. Однако изучение истории любого метода приводит к одним и тем же закономерностям.

1. Новые методы создавались в основном в XIX и первой половине XX века, преимущественно в Западной Европе. То есть именно тогда, когда был достигнут достаточно высокий уровень научных знаний и именно там, где был наиболее высок уровень фундаментальных научных исследований. Ни одна гениальная догадка (например, Архимеда или Леонардо да Винчи) не превратилась в новый аналитический метод раньше, чем наука в целом не дошла до необходимой ступени своего развития.

2. Инструментальные методы почти никогда не разрабатывались для решения конкретной аналитической задачи. К созданию метода вело развитие науки (химии или физики). Это отличает инструментальные методы от классических химических, которые возникали вначале в виде отдельных, не связанных между собой и теоретически не обоснованных методик анализа конкретных объектов. Инструментальные методы обычно возникали по-другому. Вначале физики открывали и исследовали некое новое явление (например, электролиз, радиоактивность, люминесценцию, атомную абсорбцию, электрофорез и т. п.), потом появлялась теоретическая модель соответствующего процесса и разрабатывались простейшие приборы для определения качественных характеристик и для измерения аналитического сигнала. Затем эти приборы пробовали применить в анализе, и уже химики-аналитики выявляли возможности, ограничения и погрешно-

¹ История хроматографического анализа изложена в главе 8.

сти метода, разрабатывали конкретные методики и отыскивали способы их оптимизации.

3. Аналитические методы обычно возникали в варианте качественного анализа, а позднее развивались способы количественного анализа. Применение каждого метода к разным объектам анализа шло по схеме: однокомпонентная модель – многокомпонентная модельная смесь – реальные объекты анализа.

Развитие аналитической химии в России. О развитии химического анализа в допетровской Руси нет достоверных сведений. Естественно, такой анализ был нужен, и были соответствующие специалисты (рудознаты, кузнецы, травники, знахари), но их знания и умения не были своевременно изучены. Важным отличием в истории российской химии было отсутствие алхимического периода. Усвоение западной науки в целом и химии в частности относится ко временам Петра I. Его личный журнал содержит выписки из книг и собственные наблюдения, относящиеся к проверке состава металлов, признакам присутствия в рудах и металлах тех или иных примесей (мышьяк, медь и т. п.), металлургическим и химическим технологиям, вплоть до чертежей установок. Известно, что Петр и сам проводил анализы – проверял состав сплавов, особенно серебряных, а также сталей. Интересна предложенная Петром уникальная система обязательной доставки со всей огромной страны геологических образцов – руды и минералы должны были испытываться в Берг-коллегии, при которой была создана специальная лаборатория и где работали иностранные специалисты.

При создании Академии наук была предусмотрена должность профессора химии. В 1745 г. первым российским академиком-химиком стал молодой Ломоносов, прошедший обучение в Германии. Химию Ломоносов всегда считал своей главной профессией, хотя при жизни был признан прежде всего как поэт. По собственному проекту Ломоносова была построена и оснащена первая в России химическая лаборатория. Основным методом работы в этой лаборатории стал химический, а точнее весовой анализ. Ломоносова интересовали изменения растворимости в зависимости от внешних условий, механизм кристаллизации, связь окраски веществ с их химическим составом (задача, далеко не полностью решенная даже в наше время). Исследовались также проблемы технологии цветного стекла. Здесь же занимались студенты – Ломоносов читал им лекции по физической химии и по методам пробирного искусства.

Следующим крупным русским химиком, работавшим на рубеже XVIII и XIX веков, был академик Ловиц. Он разработал основное содержание метода микрокристаллоскопии как способа качественного анализа. Ловиц проводил исследования и в области адсорбции, в том числе в области использования этого процесса в анализе. Одновременно с зарубежными исследователями и независимо от них Ловиц выделил и описал свойства хрома.

Ни в XVIII, ни в XIX веке, вплоть до самого его конца, в российской химической науке аналитическая химия не занимала такого ведущего положения, как в западноевропейской науке. Традиционным направлением исследований в России стала физическая химия (эта линия русской науки начата еще Ломоносовым). Непрерывная линия идет от Гесса, Бунзена и Оствальда к Менделееву, Бекетову, Коновалову, Каблукову, Курнакову и другим крупнейшим исследователям, для которых традиционным стало изучение свойств веществ, определение их состава и структуры без разложения этих веществ. Сложные объекты исследовались ими прежде всего на основании математических закономерностей вида «состав-свойство».

Крупные достижения российской аналитической химии появились лишь на рубеже XIX и XX веков. Речь идет о создании органических аналитических реагентов и физико-химическом изучении реакций с участием этих реагентов (Чугаев, Ильинский, Кузнецов и др.). Это направление стало традиционным для российской науки, полностью оно было реализовано уже в СССР. Но, разумеется, это направление не осталось единственным, были получены выдающиеся достижения и в других областях аналитической химии. Прежде всего, следует упомянуть о создании М.С. Цветом метода адсорбционной хроматографии и дальнейшем развитии хроматографических методов.

В 20–40-е гг. XX века в нашей стране были организованы крупные научные институты, развивающие исследования в области аналитической химии. Например, ГЕОХИ РАН (Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского) или ГИРЕДМЕТ (НИИ редких металлов), в которых теперь работают сотни высококвалифицированных ученых. В этот же период в нашей стране были созданы и многочисленные вузовские кафедры аналитической химии, которые не только готовят специалистов-аналитиков, но и ведут первоклассные научные исследования. Особенных успехов достигли отечественные аналитики в 60 – 70-х гг XX века.

Для этого периода характерно создание крупных научных школ – неформальных объединений ученых разных поколений, занимающихся какой-то одной глобальной проблемой. Можно выделить исследования в области органических реагентов (В.И. Кузнецов, И.М. Коренман, С.Б. Саввин и др.), экстракции (Ю.А. Золотов и др.), инструментальных методов анализа (И.П. Алимарин и др.). На Украине работал и основал свою научную школу Н.А. Тананаев (капельный анализ, дробный анализ, гравиметрия). Позднее представители этой школы преимущественно развивали аналитические методы, связанные с реакциями комплексообразования. Это были А.К. Бабко (спектрофотометрический анализ), К.Б. Яцимирский (кинетические методы), Н.С. Полуэктов (органические реагенты, люминесцентный анализ и др.), Н.П. Комарь (равновесия комплексообразования, химическая метрология). Ленинградская школа аналитиков традиционно связана с развитием инструментальных методов анализа. Основными направлениями исследований здесь являются ионометрия (Б.П. Никольский, Ю.Г. Власов), спектроскопия (Б.В. Львов), хроматография, рентгеноспектральные методы. Многие достижения отечественных аналитиков (например, тонкослойная хроматография, электротермическая атомизация в атомно-абсорбционном спектральном анализе, инверсионная вольтамперометрия и др.) уже упоминались в других главах настоящего учебника.

9.2. Особенности современного этапа в развитии аналитической химии

Существенные изменения в направлении научных исследований химиков-аналитиков ведущих стран произошли в 70–80-х гг. XX века. Об этом можно было судить по изменившейся тематике статей в научных журналах, по количеству соответствующих докладов на международных конференциях, по заявлениям ведущих специалистов. Эти изменения можно было рассматривать как начало нового (четвертого) этапа в истории аналитической химии. К особенностям этого этапа можно отнести следующие.

Преимущественное внимание к анализу органических веществ. Разумеется, состав таких веществ начали исследовать очень давно, но даже в 60-х гг. XX века анализу «органики» посвящалось гораздо меньше работ, чем анализу неорганических веществ. Теперь, на рубеже XX и XXI веков, наблюдается обратное соотношение.

Причем число публикаций по неорганическому анализу осталось примерно тем же, зато резко выросло количество книг, статей и патентов по анализу нефтепродуктов и полимеров, лекарственных препаратов и пищевых продуктов, биологических и медицинских объектов. Этот эффект объясняется многими причинами: изменением потребностей общества (развитие медицины, фармацевтической и химической промышленности), использованием в быту все новых и новых органических соединений. В связи с развитием молекулярной биологии и генетики резко возрос интерес самих ученых к составу и структуре наиболее сложных органических веществ (прежде всего, белков и нуклеиновых кислот). Еще одной причиной стало то, что исторически анализ неорганических веществ развивался значительно быстрее. Необходимо преодолеть давнее отставание органического анализа, в том числе в теоретическом отношении.

Преимущественное внимание к молекулярному анализу. В главе 1 уже отмечалось, что один и тот же материал можно изучать на разном уровне. Объектами обнаружения и определения могут быть либо изотопы, либо элементы, либо молекулы, даже определенные совокупности молекул, имеющих общие структурные особенности, и т. д. В истории аналитической химии всегда, начиная с Р. Бойля, ведущую роль играл элементный анализ. Но при исследовании сложных органических объектов (например, тканей человеческого тела или лекарственных препаратов) элементный состав оказался малоинформативным – все органические вещества содержат одни и те же элементы! Поэтому, начиная с 70-х гг. XX века, основное внимание химики-аналитики стали уделять молекулярному анализу.

Лидирующее положение хроматографии, масс-спектрометрии и других новых инструментальных методов. На новом этапе потребовалось определять содержание молекул каждого вида по отдельности, нередко – при очень низком их содержании и в присутствии множества структурных аналогов (изомеров и гомологов). Такие ситуации постоянно возникали и в анализе биообъектов, и в анализе объектов окружающей среды. Для решения подобных задач классические химические методы анализа были совершенно не пригодны – они недостаточно чувствительны и селективны. Здесь не годятся методы атомной спектроскопии и электрохимические методы, далеко не всегда «работают» методы спектрофотометрического анализа. Именно поэтому в современных условиях на первый план вышли такие высокочувствительные и высокоселективные методы молеку-

лярного анализа, как хроматография (ГЖХ и ВЭЖХ), масс-спектрометрия (как правило, в сочетании с хроматографией), новые виды оптической молекулярной спектроскопии, а также ферментные методы. Именно этим методам уделяют теперь основное внимание научные журналы по аналитической химии. Для этих методов промышленность выпускает множество приборов, все более совершенных и высокопроизводительных. Меняются даже программы подготовки специалистов – в них все больше места занимают хроматография и родственные ей методы.

Компьютеризация анализа. Появившиеся в конце 70-х гг. персональные компьютеры оказались исключительно важными для современной аналитической химии. Они не только позволили решать новые задачи (см. выше), но и в определенной степени изменили содержание аналитической химии как науки. Использование компьютеров идет по многим направлениям:

- поиск и хранение информации. При составлении методики анализа и интерпретации результатов компьютер выступает в роли огромного справочника. Оперативно получать со всего мира информацию, относящуюся к аналитической химии, также можно с помощью компьютера – через Интернет;
- проведение сложных расчетов («компьютер как калькулятор»);
- управление аналитическим прибором и запись сигналов;
- цифровая обработка аналитических сигналов;
- компьютерная идентификация веществ;
- расчет содержания компонентов пробы (реализация многомерных градуировок);
- компьютерное моделирование и оптимизация методик анализа;
- сбор, сопоставление, интерпретация и использование результатов анализа.

Разные направления использования компьютеров будут кратко охарактеризованы в следующем разделе (для факультативного изучения), детали можно найти в дополнительной литературе последних лет издания и в научных журналах.

В каждом конкретном методе химического анализа компьютер может облегчить проведение отдельных стадий анализа и обеспечить получение более точных результатов. Однако существуют такие методы, которые целиком базируются на применении компьютеров, без них эти методы были бы вообще невозможны. Эти методы в англоязычной литературе объединяются под названием СОВАС («компью-

терная аналитическая химия»). Сюда входят, например, методы фурье-спектроскопии, хромато-масс-спектроскопии, а также мульти-сенсорные методы, условно называемые «электронный нос» и «электронный язык». Несомненно, значение таких методов в будущем будет постоянно возрастать.

Усиление значимости математических методов (хеометрика). Аналитическая химия всегда была одной из самых «математизированных» наук. Однако в 70–80-х гг. XX века ее математический аппарат существенно изменился. Кроме традиционных алгоритмов математической статистики и алгебры, появилось много новых направлений, специально созданных для решения химико-аналитических задач, для извлечения максимально возможного количества полезной информации из совокупности полученных аналитических сигналов. Этот математический аппарат получил специальное название – *хеометрика*. Исходным материалом для соответствующих расчетов служат всевозможные спектры, хроматограммы, кинетические кривые, кривые титрования и т. п., зарегистрированные современными аналитическими приборами и переведенные в цифровую форму. Техническим средством обработки этой информации являются мощные компьютеры. А сами расчеты проводятся по алгоритмам, создаваемым математиками вместе с химиками-аналитиками. Последние формулируют задачи, определяют границы применимости тех или иных расчетных моделей, интерпретируют полученные результаты.

В качестве примера можно указать одно из многих направлений хеометрики – **использование многомерных градуировок**. Как показано в разделе 6.3, традиционный «докомпьютерный» подход к физическим методам количественного анализа – это построение одномерных градуировочных функций в координатах «аналитический сигнал – содержание определяемого компонента», $I = f(C)$. Влиянием остальных компонентов пробы либо пренебрегают, либо обеспечивают постоянство такого влияния. Для этого подбирают для построения градуировочных графиков образцы сравнения (эталонные) с одинаковым набором примесей, приблизительно тем же, что и в исследуемых пробах. В хеометрике реализуется другой подход к количественному анализу – учитывается влияние каждого компонента пробы на измеряемую физическую величину. Речь идет о нахождении и использовании зависимостей вида $I = f(C_1, C_2, C_3, \dots)$, где C_i – содержание i -го компонента в данном эталоне (или пробе). Чтобы получить

многомерную градуировку, нужны образцы сравнения, эталоны с известным содержанием каждого компонента. Они вовсе не обязаны отличаться только содержанием одного компонента и быть одинаковыми по всем другим показателям! Например, в ходе спектрофотометрического анализа снимают спектры множества таких эталонов. Затем составляют систему алгебраических уравнений, в которые входят значения концентраций компонентов в каждом из эталонов и сигналы всех эталонов, измеренные на многих длинах волн. Число используемых эталонов и число аналитических длин волн должно быть гораздо больше, чем число определяемых компонентов.

Решение системы из большого числа линейных или даже нелинейных уравнений со множеством неизвестных обязательно требует специальных программ и без компьютера нереально. Результатом решения являются градуировочные функции, связывающие концентрации каждого компонента со спектральными данными. Затем на том же приборе и в тех же условиях снимают спектр пробы и с помощью ранее найденных градуировочных функций рассчитывают неизвестные значения концентраций компонентов пробы. Похожий, но гораздо более простой метод впервые был предложен Фирордтом для спектрофотометрического анализа смесей еще в XIX веке (см. 6.3). В отличие от метода Фирордта, хемометрические алгоритмы не предполагают использования заранее определенных коэффициентов чувствительности каждого сигнала к каждому компоненту смеси, не требуют детального исследования свойств компонентов по отдельности. Естественно, для многомерных градуировок можно использовать не только спектральные характеристики смесей, но и сигналы другого типа (например, потенциалы, значения электропроводности, плотности, вязкости и т. п.). Можно использовать и такие градуировки, где сигнал нелинейно связан с концентрациями. Аналитики традиционно избегают работы с нелинейными графиками, но для компьютера они принципиально не отличаются от линейных.

Мы перечислили далеко не все характерные особенности современного этапа в развитии химического анализа и аналитической химии как науки. Можно было бы указать на усиление внимания к метрологическим аспектам анализа и сближение аналитики и метрологии (см. главу 2), автоматизацию анализа и применение сенсоров (см. главу 5), усиление значимости биохимических и биологических методов (см. раздел 4.8), широкое применение тест-методов и других способов внелабораторного анализа. Новые направления развития

нашей науки требуют дальнейшего развития связей со смежными областями знаний – физикой, математикой, биологией, инженерными науками. Именно поэтому современную аналитическую химию стали считать междисциплинарной наукой, а не одной из химических наук, какой она была в предыдущий период.

9.3. Применение компьютеров в аналитической химии*

Основные направления использования компьютеров в анализе были перечислены в предыдущем разделе. Рассмотрим некоторые из них более подробно.

Компьютер как средство поиска информации. Аналитики могли обходиться традиционными справочниками до тех пор, пока работали со сравнительно узким кругом определяемых компонентов, анализировали немногие неорганические материалы и пользовались при этом всего 5–7 методами. Теперь же огромное множество методик и соответствующих им справочных данных уже нельзя хранить в традиционной бумажной форме, слишком трудно будет найти информацию, необходимую в каждом отдельном случае. Объем информации так велик, что иногда аналитику гораздо быстрее самому определить какую-нибудь константу или разработать новую методику анализа, чем отыскать их в книгах и журналах. Выходом из ситуации является использование компьютеров. С их помощью можно найти следующую справочную информацию:

- *сведения об определяемых веществах*, а также о сопутствующих им компонентах исследуемой пробы. Это – характеристики физических свойств, спектры индивидуальных веществ, константы химических и фазовых равновесий, сведения о биологической активности, токсичности, ПДК и т. п.;
- *данные о составе и свойствах объектов анализа*. Например, характеристики нефтей и нефтепродуктов разного типа, нормативные требования к ним (ГОСТы), сведения о технологических процессах. Аналогичным образом компьютер может стать источником сведений о металлах и сплавах, минералах, объектах окружающей среды и др.;
- *описания методик анализа и средств его проведения*. В том числе нормативные документы (ГОСТы по методикам), сведения о химических реактивах, каталоги и прайс-листы фирм, производящих аналитические приборы, и т. п.;
- *библиографическая информация*. Она особенно важна для аналитика-исследователя. Просмотр библиотечных каталогов, оглавлений научных журналов, поиск по реферативному журналу и т. п., получение электронных копий необходимых статей и даже книг – все это позволяет оценить современное состояние интересующей аналитика научной проблемы, узнать, кто еще зани-

мался и занимается данной проблемой, натолкнуться на ценную идею и не изобретать уже изобретенное. Аналитики пользуются специальными *системами библиотечного поиска*, которые собственно и работают с банками справочных данных (БД). Иметь в полном объеме у себя в лаборатории соответствующие БД аналитик не может, хотя бы по экономическим соображениям – зато можно с помощью компьютерных сетей получить доступ к БД коллективного пользования и находить в них необходимую информацию. В этом отношении для аналитика весьма важен Интернет – надо лишь уметь им пользоваться и знать, где что искать.

Компьютер как устройство для расчетов. Относительно простые расчеты, например, расчет результатов анализа или их статистическую обработку, выполнять на компьютере не обязательно, хотя и весьма удобно. Другие, более сложные расчеты без компьютера вообще невозможны. В частности, разрабатывая методику анализа, приходится:

- рассчитывать отсутствующие в справочниках физические свойства веществ;
- оценивать реакционную способность аналитических реагентов (веществ заданной структуры). Для этого часто используются методы квантовой химии;
- рассчитывать выходы продуктов реакций по константам равновесий, а константы равновесий по термодинамическим данным (или наоборот);
- моделировать и интерпретировать спектры разного типа;
- моделировать сложные химические и фазовые равновесия, важные для аналитика (например, заранее рассчитывать ионные диаграммы, вольтамперные кривые, хроматограммы, кривые титрования и т. п.);
- иногда с помощью компьютера удается моделировать методику анализа в целом. В этом случае мы сможем заранее оценить точность результатов, которые можно будет получить в тех или иных условиях.

Список расчетных задач в аналитической химии на самом деле гораздо длиннее, чем приведенный краткий перечень. Аналитику приходится решать как *прямые задачи* (например, моделировать кривую титрования по известным константам равновесия), так и *обратные задачи* (например, оценивать константы равновесия по полученной в эксперименте кривой титрования). При этом аналитики участвуют в разработке специфического программного обеспечения и самостоятельно используют его.

В последние десятилетия, по мере появления все более мощных компьютеров и все более совершенных программ, точность расчетов постепенно возрастала. Но главной проблемой был и остается выбор оптимальной модели и математического алгоритма для проведения будущих расчетов. Надо заранее учесть точность модели (правомерно ли пренебрежение таким-то фактором?) и оценить погрешность исходных данных. Никакой компьютер не сможет получить правильные выводы из неточных экспериментальных данных.

Правильность компьютерных расчетов может быть проверена в специальном химическом эксперименте. Другая возможность – провести проверочные расчеты для некоторых эталонов. Например, чтобы решить, можно ли оттитровать некоторое органическое вещество X в некотором растворителе, требуется знать соответствующую кислотную константу. Допустим, никакой информации по кислотно-основным свойствам X в данном растворителе в справочниках не обнаруживается. Зато есть компьютерная программа ACD-Labs, которая специально предназначена для подобных расчетов. Она определяет значение $\lg K_a$ по структуре молекулы X. Получив его, следует провести еще несколько аналогичных расчетов – для однотипных X веществ Y, Z, T, у которых кислотные константы известны, определены экспериментальным путем. Если все они идеально совпадут с результатами работы данной программы, можно будет принять и величину $\lg K_a$, найденную для вещества X.

Компьютер как средство управления аналитическим прибором и записи сигнала. Усложнение аналитических приборов привело к тому, что управление ими вручную стало утомительным и ненадежным. Представим себе запись спектра поглощения некоторой пробы – традиционная регистрация спектра «по точкам» требует многократного повторения однотипных операций (установка длины волны, настройка прибора, считывание показаний со шкалы, запись их в лабораторный журнал). Затем строят (не очень точно) спектральную кривую на миллиметровой бумаге. Для записи самых простых спектров достаточно было бы 10–20 точек, но для спектров сложной формы пришлось бы повторить эти операции несколько тысяч раз. В некоторых случаях надо записывать вовсе не ту величину, которую мы регистрируем, а результат ее сложных математических преобразований (фурье-спектрометрия, дифференциальная вольтамперометрия и др.). При управлении измерительным прибором вручную очень легко совершить ошибку, даже грубый промах. Иногда управление прибором вручную вообще невозможно – слишком много параметров придется контролировать, слишком быстро надо их изменять.

Непрерывная запись показаний прибора с помощью электронного самписца гораздо удобнее и дает гораздо более воспроизводимые результаты, чем построение спектра вручную («по точкам»). Но и такие записи не устраивают аналитиков. Традиционные записи («регистраграммы») спектров, вольтамперных кривых или хроматограмм неудобно хранить, сравнивать, усреднять и проводить по ним дальнейшие измерения или расчеты. Аналитику нужны реализуемые с помощью компьютера программы автоматической настройки измерительного прибора, проверки правильности его показаний, усиления или преобразования сигнала, и наконец, быстрой и автоматической записи преобразованного сигнала в форме, удобной для хранения и последующего использования.

Разумеется, любым аналитическим прибором можно пользоваться и без компьютера, но делать это с его помощью гораздо удобнее. Тем более

что записывать вольтамперную кривую или спектр по заданной программе можно много раз подряд. При повторной регистрации спектра или хроматограммы мы получаем похожие, но вовсе *не одинаковые* записи. Их усреднение позволяет очистить спектры или хроматограммы от случайных погрешностей регистрации. Многократная регистрация и усреднение сигналов без компьютера практически невозможны.

Компьютер как средство обработки аналитического сигнала. Существуют специализированные программы обработки спектров, хроматограмм, вольтамперных кривых, кривых титрования и т. п. Есть и универсальные программы, применимые к любым массивам экспериментальных (числовых) данных. Рассмотрим некоторые направления работы таких программ, независимо от их узкой специализации. Термин «обработка аналитических сигналов» подразумевает выполнение следующих операций:

- *устранение шумов*, т. е. короткопериодных случайных погрешностей процесса регистрации сигнала. Достичь этого проще всего усреднением данных, многократно полученных в одинаковых условиях (рис. 9.2). Так, современный компьютеризированный спектрометр для ближней ИК-области за минуту успевает 50–100 раз снять спектр, а затем вычислить и записать усредненный спектр, освобожденный от шумов;

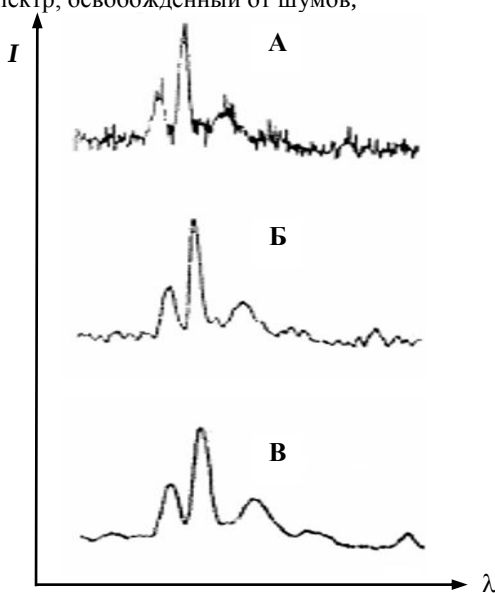


Рис. 9.2. Спектры поглощения в ИК-области, полученные при однократной регистрации без сглаживания (А) и с применением сглаживающего фильтра (В), а также усредненные по результатам 10-кратной регистрации без фильтра (Б)

- *сглаживание данных.* С помощью компьютера можно обрабатывать не только повторно зарегистрированные, но и единичные записи спектров, вольтамперных кривых и т. п. Программы, используемые для отбраковки «выскакивающих» точек и сглаживания регистрограмм, обычно называют *фильтрами*. Например, фильтр Кальмана или фильтр Савицкого–Голея. Обычно численные критерии отбраковки не задаются, но сглаживаемые данные автоматически «прогоняются через фильтр» до тех пор, пока результаты не перестанут меняться («сходимость алгоритма»). Так, спектр некоторой пробы при его однократной регистрации сильно искажен из-за случайных погрешностей (кривая А на рис. 6.6). При усреднении 10 повторно снятых спектров получают плавную кривую Б. При сглаживании кривой А с помощью цифрового фильтра получают плавную кривую В, похожую на кривую Б. Однако при сглаживании однократно зарегистрированной кривой существует опасность – можно сгладить кривую так сильно, что будут потеряны какие-то важные ее характеристики (при усреднении повторно зарегистрированных кривых такие характеристики сохраняются). Например, в хроматографии можно вместе с шумами детектора потерять пики микропримесей;

- *устранение систематических погрешностей.* Компьютер можно использовать для вычитания фона (например, при регистрации вольтамперных кривых), для корректировки изменяющейся чувствительности фотоэлемента при сканировании спектра и т. д. Обратите внимание – усреднение или сглаживание сигналов убирает только шумы (случайные погрешности), но не устраняет помехи (систематические погрешности), для их устранения нужны совершенно иные алгоритмы и программы;

- *аппроксимация, интерполяция, экстраполяция и линеаризация.* Примером могут быть программы, которые находят уравнение функции, наилучшим образом описывающей зависимость сигнала I от концентрации X . Эти программы позволяют вычислять I методом интерполяции, или, что важнее для практики, проводить обратную операцию, т. е. рассчитывать концентрацию X для измеренной прибором величины сигнала. Более сложные программы позволяют прогнозировать график и для тех условий, в которых эксперимент не проводился (экстраполяция), а также представлять данные в новых координатах, в которых наблюдается линейная зависимость вторичного сигнала I^* от C_X (линеаризация). Метод линеаризации используется не только для повышения точности расчетов, но и для оценки значений констант, от которых зависит исследуемый процесс. Так, кривые потенциометрического титрования можно представить не в обычном, а в линейном виде (для этого используется алгоритм метода Грана и основанные на нем компьютерные расчетные программы). По наклону линеаризованной кривой можно оценить величину условной константы равновесия соответствующей реакции;

- *определение координат особых точек.* Компьютер определяет положение точек перегиба при регистрации кривых титрования, положение максимумов (времена удерживания на хроматограмме) и т. п.;

- *численное дифференцирование и интегрирование.* Практически любую кривую, которую мы получили с помощью аналитического прибора, можно представить в дифференциальной форме, что позволит получить скрытую информацию, например, выявить сигналы разных компонентов пробы. А численное интегрирование исключительно важно для обработки хроматограмм (расчет площадей), в кулонометрии, термогравиметрии и в некоторых других методах;

- *разложение сложной функции на сумму слагаемых известного вида.* Например, разложение на «гауссовы составляющие» или на совокупность синусоид разной амплитуды и частоты (разложение в ряд Фурье). Эти приемы позволяют выявить вклад разных процессов в аналитический сигнал или, и что особенно важно, отделить друг от друга сигналы разных компонентов. Представим себе хроматограмму с двумя плохо разрешенными, частично перекрывающимися пиками. Выделение двух гауссиан из результирующего контура поможет нам найти концентрацию обоих компонентов.

Нередко приходится с помощью компьютера решать и обратную задачу. Так, с помощью интерферометра можно зарегистрировать поглощение света пробой в виде совокупности синусоид разной амплитуды и частоты, а затем, математически сложив эти синусоиды, можно получить спектр сложной формы в его обычном виде. Например, ИК-спектр. Или спектр в видимой области для слабо поглощающих растворов. Этот способ регистрации спектров – самый точный, быстрый, надежный и чувствительный – называется фурье-спектроскопией. Без компьютера он просто невозможен.

Компьютерная идентификация. Использование баз данных. Еще в 60-х гг. XX века появились простейшие *информационно-поисковые системы*, которые сравнивали спектр пробы с эталонными спектрами различных веществ (обычно спектрами индивидуальных органических соединений). Эталонные спектры входят в состав компьютерной БД. ИПС перебирает и анализирует их, находит среди эталонных спектров наиболее похожий на спектр пробы и выдает название соответствующего эталона пользователю. То же самое в принципе можно делать и вручную, но многочисленность органических соединений и необходимость строго количественной оценки степени сходства подталкивали аналитиков к разработке именно компьютерных программ. При этом аналитики понимали, что надежно опознать вещество по спектру пробы можно только в том случае, когда в БД имеется эталонный спектр этого вещества, записанный в стандартных условиях – и в тех же условиях должен быть снят спектр пробы. Понадобились как можно более полные БД, и сейчас некоторые базы – по масс-спектрам, по ИК-спектрам – содержат по несколько сот тысяч эталонных спектров. Ежегодно объем этих БД нарастает. Наиболее надежные результаты дает именно спектральная идентификация, и это направление наиболее развито. Только для опознания чистых веществ по ИК-спектрам разработано не менее сотни разных ИПС.

Несколько позднее возникли компьютерные системы для хроматографической идентификации – в этом случае в БД хранятся характеристики удерживания эталонных веществ, коэффициенты относительной чувствительности детекторов (это тоже идентификационные характеристики) и другие данные.

Разумеется, далеко не во всех случаях компьютерная идентификация дает правильные результаты. Результат работы ИПС будет неверным, если спектр пробы и спектры эталонов сняты на разной аппаратуре, или с ошибками, или в сильно отличающихся условиях. А в тех случаях, когда условия регистрации пробы и эталонов идентичны и система работает безошибочно, ответ получают правильный, но, как правило, неоднозначный. В списке «подозреваемых» оказывается не одно соединение, а несколько! Степень сходства каждого эталонного спектра со спектром исследуемой пробы обычно указывается, например, для вещества А степень сходства 97 %, для Б – 94 % и т. д.). И на первом месте в этом перечне далеко не всегда оказывается действительно присутствующее соединение! При неоднозначном ответе окончательный выбор делает сам аналитик, учитывающий предысторию пробы, ее элементный состав и другие идентификационные признаки (не спектральные). Эффективность работы ИПС зависит от полноты и правильности данных в БД, а также от того, по каким алгоритмам рассчитывали «степень сходства» спектров и какие числовые критерии были выбраны при ограничении перечня эталонов.

Базы данных и ИПС для компьютерной идентификации чистых веществ в 90-е гг. XX века стали частью стандартного программного обеспечения спектрометров и хроматографов высшего класса. Большая часть этих программ создана за рубежом, но есть серьезные успехи и в России. В Сибирском отделении РАН по инициативе акад. Коптюга еще в 70-е гг. был создан научный центр, где разработаны эффективные программы расшифровки различных спектров органических веществ. Дальнейшее развитие этого метода сегодня идет в трех основных направлениях, т. е. создаются ИПС трех типов:

- ИПС, одновременно использующие разнородную информацию. Например, при расшифровке качественного состава пробы учитываются характеристики удерживания каждого компонента и масс-спектры, снятые в момент выхода каждого пика;

- ИПС, позволяющие расшифровывать спектры неразделенных смесей и с заданной надежностью устанавливать, какие компоненты присутствуют в этих смесях;

- ИПС, позволяющие устанавливать структуру веществ, эталонные спектры которых отсутствуют в БД. Решить такую задачу исключительно трудно. Это можно сделать только тогда, когда в БД есть структурные аналоги опознаваемого вещества. Для решения такой задачи существуют и другие методы компьютерной идентификации (искусственный интеллект, распознавание образов), однако они меньше применяются на практике.

Компьютерная оптимизация методик анализа. Создание специальных компьютерных программ, моделирующих методику (например, хроматографического или титриметрического анализа), позволяет проводить компьютерные эксперименты. В них меняют (поочередно или все сразу) условия анализа и смотрят, как будут при этом меняться ожидаемые погрешности анализа. Постепенно удается выйти на условия, где ошибка будет минимальной или даже нулевой. Компьютерный эксперимент можно автоматизировать, чтобы изменение условий шло по заданной программе и автоматически выводило исследователя на оптимальные условия выполнения анализа.

Сопоставление и использование результатов анализа. Иногда легче провести анализ объекта, чем собрать и сопоставить многочисленные результаты анализов по множеству показателей, относящихся к одному объекту. Компьютеры здесь незаменимы – они обеспечивают квалифицированное и своевременное сопоставление результатов анализа друг с другом и с контрольными нормативами. Так, процесс выплавки стали в конвертере контролируют, непрерывно определяя содержание ряда элементов, а также несколько других показателей (температуру и т. п.). Технологию надо успеть осмыслить эти данные и принять необходимые меры для регулировки технологического процесса. А весь процесс проходит меньше чем за полчаса! Для анализа данных нужен компьютер, и лучше, если он немедленно по получении очередных данных анализа проведет корректировку процесса в соответствии с заданной программой.

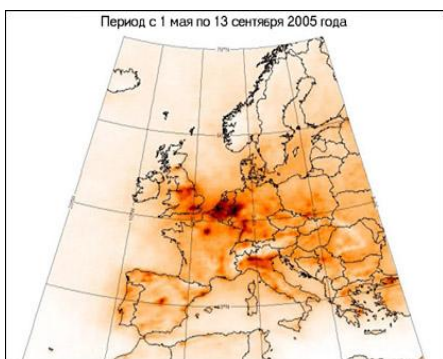


Рис. 9.3. Загрязнение атмосферы Европы диоксидом серы

Не менее важны автоматизированные системы, оценивающие состояние загрязнения водной или воздушной среды по данным множества станций и постов, где стоят автоматизированные анализаторы. Здесь возможен компьютерный анализ данных, накопленных за длительный срок: как меняется загрязнение, где источники выбросов, какой объем и периодичность выбросов и т. п. В качестве примера на рис. 9.3 приведена построенная компьютером по данным дистанционного анализа

(со спутников Земли) итоговая карта загрязнения атмосферы Европы диоксидом серы. Отчетливо видны районы с высоким уровнем загрязнения (Рур, Париж, Лондон) и районы, свободные от такого загрязнения (Норвегия, Финляндия).

9.4. Актуальные проблемы современной аналитической химии

На протяжении всей своей истории аналитическая химия успешно решала возникавшие перед ней глобальные научные проблемы. К их числу можно отнести:

- **формирование перечня возможных объектов определения.** Без выяснения вопроса, какие компоненты в принципе могут входить в состав исследуемых веществ, не может быть никакого химического анализа. Решением проблемы стало открытие (в XVIII–XIX веках) основных химических элементов и их важнейших соединений;

- **выявление характеристических свойств элементов и их соединений, а также изучение возможных форм этих элементов и соединений.** Так, не зная, в каких формах хром может существовать в растворе и какие аналитические реакции характерны для каждой из этих форм, нельзя ни обнаружить, ни определить содержание хрома. В первой половине XX века эта проблема была в основном решена;

- **повышение точности и чувствительности количественного анализа до требуемого практикой уровня.** Эту задачу аналитики всегда решали успешно. Более того, в каждую историческую эпоху они разрабатывали «про запас» методики определения некоторых веществ, более чувствительные и более точные, чем требовали потребители результатов анализа (технологи, медики, геологи и т. п.). Примером могут быть данные по пределам обнаружения (табл. 9.2).

Аналогичным образом росли требования и достижения в аспекте точности анализа. К концу XX века лучшие методики позволяют определять элементы и их соединения с относительной погрешностью, не превышающей 0,001 %. Это полностью удовлетворяет запросы потребителей.

Таблица 9.2

**Оценки пределов обнаружения –
что требовалось и что было достигнуто**

Годы	Потребности практики, %	Достигнуто аналитиками, %
1940	10^{-2}	10^{-4}
1950	10^{-4}	10^{-6}
1960	10^{-6}	10^{-7}
1970	10^{-8}	10^{-10}
1980	10^{-9}	10^{-11}
2000	10^{-10}	10^{-12}

С какими же научными проблемами сталкивается аналитическая химия в нынешний период своего развития? Таких проблем, по-видимому, три:

- прогнозирование характеристических свойств веществ, особенно кинетических характеристик различных процессов;
- выбор метода и методики для решения конкретной аналитической задачи;
- проблема массового анализа по множеству показателей и экономические аспекты такого анализа.

Первая проблема имеет фундаментальный, теоретический характер. Речь идет о возможности без всяких справочников и экспериментов оценить с необходимой точностью физические свойства веществ заданной структуры, термодинамические константы равновесия реакций с участием этих веществ, константы скорости реакций, константы межфазных распределений и т. п. Проблема эта не является чисто аналитической. Представители других химических наук тоже хотели бы иметь возможность узнавать подобные характеристики теоретическим путем. Известен путь достижения этой цели – квантовохимические расчеты, по этому пути химики идут уже в течение нескольких десятков лет. Вначале казалось, что задача вот-вот будет решена. Специалисты по квантовой механике заявляли, что на основе уравнения Шредингера можно вычислить все, что требуется химикам, что химический эксперимент скоро вообще не потребуется. Это мнение оказалось ошибочным, хотя определенные успехи были достигнуты. Так, с помощью компьютерных расчетов *ab initio* (без аналогий и произвольных допущений) удается прогнозировать положение максимумов в спектрах поглощения молекул (не слишком больших) с погрешностью 5–10 нм. Несколько хуже прогнозируются молярные коэффициенты, константы протолиза и константы устойчивости комплексных соединений, в этом случае в ходе расчетов используют данные об аналогичных характеристиках соединений с родственной структурой, а результат находят с точностью до порядка величины. Однако многие характеристики веществ с требуемой аналитикам точностью вообще не удается рассчитать. Например, произведения растворимости, константы экстракции, коэффициенты Генри, эталонные масс-спектры и т. п. Особенно трудно прогнозировать кинетические характеристики процессов (константы скорости и т. п.). Вероятно, для решения подобных задач нужны новые подходы и новые методы.

Вторая проблема имеет сугубо практический характер. Напомним, что для решения каждой аналитической задачи можно найти в литературе или разработать самостоятельно множество разных методик. Так, если надо определить содержание ионов меди в водном растворе на уровне 1 мг/мл, в отсутствие посторонних веществ и с погрешностью, не превышающей 10 %, то эту задачу можно решить по крайней мере десятью разными методами (гравиметрия, комплексонометрия, иодометрия, потенциометрия, кулонометрия, фотометрия и т. п.). Если метод выбран (например, медь решили

определять спектрофотометрическим методом), то можно измерять собственное поглощение ионов меди, а можно переводить медь в новое соединение. В литературе описаны несколько десятков реагентов для фотометрического определения меди, а для каждого реагента – несколько методик, отличающихся условиями определения меди. Выбрать наиболее подходящую методику трудно, но здесь ошибиться не страшно, задача довольно простая, необходимую точность результата даст любая методика. Гораздо сложнее выбрать методику для решения более сложных задач. Например, когда требуется определить медь в образце лунного грунта массой 0,1 мг с погрешностью, не превышающей 0,1 %. Особенно, если содержание меди в этом образце – порядка 10^{-5} %, а содержание других переходных металлов на 2–3 порядка выше!

Решать подобные задачи было бы трудно даже в том случае, если бы в распоряжении аналитика была полная компьютерная база данных по методикам анализа, не содержащая никаких неточностей и пропусков. Создание соответствующей БД нереально. Сегодня количество методов измеряется десятками, объектов анализа – тысячами, а число объектов определения – десятками тысяч. И это не предел – ведь только органических соединений сегодня известно порядка 15 миллионов, и все они – потенциальные объекты определения. Число возможных методик превышает число возможных комбинаций объекта определения, объекта анализа и метода, ведь для каждой комбинации может существовать множество разных методик! Есть еще одна сложность. Компьютер может отобрать методики, удовлетворяющие заданным условиям, но как выбрать среди них наиболее подходящую? Надо учесть и стоимость анализа, и затраты времени, и доступность оборудования, и множество других показателей, в том числе трудно формализуемые. Поэтому глобальная проблема выбора оптимальной методики анализа пока далека от решения.

Третью проблему – проблему массового анализа – нужно решать как можно скорее. Речь идет о принципиальной возможности контролировать состав все большего числа объектов по все большему числу индивидуальных показателей. С этой проблемой аналитики впервые столкнулись при оценке загрязнения окружающей среды. Особая сложность проблемы в этом случае связана с необходимостью множества точек контроля (или пробоотбора), а также с необходимостью проведения повторных анализов в одной и той же точке, но в разное время (например, в разное время года). Конечно, можно создать огромную лабораторию, которая, например, непрерывно оценивала бы загрязнение озера Байкал по десяткам показателей, ежедневно анализировала сотни проб воды, отобранной в разных точках с разной глубины, но расходы на работу такой лаборатории также были бы огромными. Каждый анализ имеет свою себестоимость, для методик, связанных с применением современного оборудования, она измеряется сотнями, а то и тысячами рублей за каждую пробу. А ведь Байкал – далеко не единственный объект, который необходимо контролировать таким образом!

Та же проблема встает в случае контроля качества лекарственных препаратов (опасность фальсифицированных лекарств очень высока и очень реальна). Очевидно, невозможно непрерывно контролировать все лекарства во всех аптеках по всем показателям состава!

Проблема расходов на проведение аналитического контроля стала в конце XX века очень острой даже для самых богатых стран. По экономическим и организационным причинам аналитическая служба любой страны вынуждена либо отказываться от контроля каких-то объектов, либо определять далеко не все необходимые показатели состава, либо отбирать пробы гораздо реже и «избирательнее», чем то требуется, либо, наконец, использовать не самые лучшие, а самые дешевые методики анализа. Чаще всего одновременно применяют все четыре способа сокращения расходов... Все они существенно ухудшают качество и количество информации о химическом составе объектов анализа, которую получает общество.

Однако специалисты в области аналитической химии уже наметили несколько путей решения этой проблемы, которые позволяют снизить стоимость аналитического контроля без уменьшения его результативности. Речь идет, во-первых, о непрерывно действующих автоматизированных системах, оснащенных множеством селективных сенсоров. Такие системы сегодня уже контролируют состав некоторых объектов окружающей среды, водопроводную воду и т. п. Во-вторых, об использовании внелабораторного контроля состава объекта самим потребителем – с помощью простейших и недорогих средств (тест-методы). В-третьих, очень полезен *скрининг*. Так называют двухступенчатую систему контроля. На первой стадии контролируют состав каждой пробы лишь по 1–2 показателям – обычно самыми простыми и дешевыми способами. Нередко это интегральные показатели, суммирующие действие нескольких контролируемых компонентов пробы. Например, суммарное содержание тяжелых металлов, суммарная токсичность, оцениваемая с помощью индикаторных организмов, химическое потребление кислорода и т. п. Пробы, в которых эти показатели оказались на обычном (допустимом) уровне, далее не исследуются (это резко сокращает расходы). А пробы с аномально высоким уровнем интегральных показателей направляются на детальное исследование по полному набору индивидуальных показателей состава.

Несомненно, развитие нашей науки позволит найти и другие, в настоящее время еще не известные способы снижения стоимости массового анализа. При этом важно не снизить объем полезной информации о химическом составе соответствующих объектов и, что еще более важно, не снизить достоверность этой информации.

Контрольные вопросы

1. Какие методы анализа характерны для разных периодов истории аналитической химии? Какие объекты и какие виды анализа в это время имели наибольшее значение?

2. Какие основные научные достижения характерны для этих периодов? Назовите наиболее известных деятелей каждого периода. В каких областях аналитической химии работал каждый из них?

3. Когда и кто ввел в употребление такие термины, как «состав», «химический анализ», «качественный анализ», «титрование», «произведение растворимости»?

4. Чем отличались методы пробирного искусства от современного химического анализа?

5. Как и когда формировались классические химические методы анализа? Какие инструментальные методы анализа возникли в первой половине XIX века? Назовите основоположников этих методов. Для анализа каких объектов в основном применялся каждый из этих методов? В чем принципиальное отличие истории формирования классических от истории создания инструментальных методов?

6. Считается, что в конце XIX века использование достижений физической химии серьезно подтолкнуло развитие аналитической химии. О каких достижениях идет речь и чем они были полезны для практики химического анализа?

7. Какие особенности характерны для современного периода в развитии химического анализа? В развитии аналитической химии как науки?

8. Какие особенности имело развитие аналитической химии в России? Назовите наиболее крупные достижения отечественных химиков-аналитиков.

9. Объясните, какие новые возможности открывает перед химиками-аналитиками применение компьютерной техники.

10. Перечислите те глобальные научные проблемы, которые выходили на первый план перед исследователями-аналитиками в разные периоды и были ими успешно решены. Как решалась каждая из этих проблем?

11. Какие проблемы решаются исследователями в области аналитической химии в настоящее время и какие намечаются пути решения этих проблем?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

1. Основы аналитической химии: в 2 т. / под ред. Ю.А. Золотова – М.: Высшая школа, 2004. *Основной учебник для студентов-химиков, обучающихся в классических университетах.*
2. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 т. / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2003. *Учебник предназначен для химико-технологических вузов, но может использоваться и в университетах.*
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004. *Рекомендован в качестве общеевропейского учебника для студентов университетов. По объему и стилю изложения материала более похож на энциклопедический справочник по методам анализа, преимущественно инструментальным.*
4. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. / М. Отто – М.: Изд-во УРСС, 2003. *Учебник того же типа, что и предыдущий, но несколько уже по набору рассматриваемых методов и лучше по стилю изложения материала.*
5. Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт. – М.: Мир, 1997. *Хорошо написанный, небольшой по объему современный и весьма информативный учебник, ориентированный на студентов нехимических вузов.*
6. Скуг Д. Основы аналитической химии: в 2 т. / Д. Скуг, Д. Уэст. – М.: Мир, 1979. *Классический американский учебник по аналитической химии того же типа, что и учебник [1].*
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. *Устаревший в научном, но очень хороший в методическом отношении «классический» учебник по химическим методам анализа.*
8. Логинов Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – М.: Просвещение, 1979. *Устаревший учебник для студентов-химиков педагогических вузов. Подробно рассматриваются химические методы качественного анализа катионов и анионов.*
9. Шарло Г. Методы аналитической химии: в 2 т. / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. *Очень давний, но очень ценный учебник нетрадиционного типа. Рассматривается степень протекания аналитических реакций, обратимые и необратимые системы и т. п.*

10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989.
11. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия: в 3 т. / под ред. И.П. Калинкина. – СПб.: Мир и семья, 2002.

Дополнительный

К главе 1

1. *Золотов Ю.А.* Очерки аналитической химии / Ю.А. Золотов. – М.: Химия, 1977.
2. *Золотов Ю.А.* Аналитическая химия: проблемы и достижения / Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 1992.
3. *Золотов Ю.А.* О химическом анализе и о том, что вокруг него / Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 2004.
4. *Данцер К.* Аналитика. Систематический обзор / К. Данцер, Э. Тан, Д. Мольх. – М.: Химия, 1981.
5. *Шаевич А.Б.* Аналитическая служба как система / А.Б. Шаевич. – М.: Химия, 1981.

К главе 2

1. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества количественного анализа / В.И. Дворкин. – М.: Химия, 2001.
2. *Рябов В.П.* Аналитика. Проблемы метрологии / В.П. Рябов. – СПб.: СПбГТУ, 2001.
3. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1994.
4. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов анализа / А.К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984.
5. *Вершинин В.И.* Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. – Омск: ОмГУ, 2005.

К главе 3

1. *Янсон Э.Ю.* Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю. Янсон. – М.: Высшая школа, 1987. *Современное пособие повышенного уровня. Краткое математизированное изложение наиболее трудных теоретических вопросов по химическим методам анализа.*
2. *Дорохова Е.Н.* Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Мир, 2004. *Руководство содержит множество примеров решения расчетных задач теоретического типа.*
3. *Булатов М.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии / М.И. Булатов. – Л.: Химия, 1984.
4. *Гуляницкий А.* Реакции кислот и оснований в аналитической химии / А. Гуляницкий. – М.: Мир, 1975.

6. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М.: Мир, 1979.
7. *Турьян Я.И.* Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я.И. Турьян. – М.: Высшая школа, 1989.
8. Индикаторы: в 2 т. / под ред. Э. Бишопа. – М.: Мир, 1976.
9. *Марк Г.* Кинетика в аналитической химии / Г. Марк, Г. Рехниц. – М.: Мир, 1972. *Классическая монография.*

К главе 4

1. *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1973.
2. *Пилипенко А.Т.* Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. *Детально рассматриваются только химические методы анализа.*
3. *Гармаш А.В.* Кривые титрования для любознательных. – М.: МГУ, 1992.
4. *Крешков А.П.* Аналитическая химия неводных растворов / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1982.
5. *Шварценбах Г.* Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. *Классическая монография.*
6. *Яцимирский К.Б.* Кинетические методы анализа / К.Б. Яцимирский. – М.: Химия, 1967.

К главе 5

1. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. – Т. 2 / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001.
2. *Васильев В.П.* Теоретические основы физико-химических методов анализа / В.П. Васильев. – М.: Химия, 1979.
3. *Юинг Д.* Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989.
4. *Будников Г.К.* Что такое сенсоры / Г.К. Будников // Соревновательный журнал. – 1998. – № 3.

К главе 6

1. *Будников Г.К.* Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Веселов. – М.: Бином, 2003.
2. *Терек Т.* Эмиссионный спектральный анализ / Т. Терек, И. Мика, Э. Гегуш. – М.: Мир, 1982.
3. *Кузяков Ю.Я.* Методы спектрального анализа / Ю.Я. Кузяков, К.Н. Семененко, Н.Б. Зоров. – М.: МГУ, 1989.
4. *Прайс В.В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / В. Прайс. – М.: Мир, 1986.

5. *Пешкова В.М.* Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии / В.М. Пешкова, М.И. Громова. – М.: Высшая школа, 1976.
6. *Вершинин В.И.* Теория фотометрических реакций / В.И. Вершинин. – Омск: ОмГУ, 1985.
7. *Булатов М.И.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986.
8. *Гришаева Т.И.* Методы люминесцентного анализа / Т.И. Гришаева. – СПб.: СПбГУ, 2003.
9. *Головина А.П.* Люминесцентный анализ неорганических веществ / А.П. Головина, Л.В. Левшин. – М.: Химия, 1981.
10. *Вилков Л.В.* Физические методы исследований в химии / Л.В. Вилков, Ю.Я. Пентин. – М.: Высшая школа, 1987.

К главе 7

1. *Москвин Л.Н.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991.
2. *Кузьмин Н.М.* Концентрирование следов элементов / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 1988.
3. *Айвазов Б.В.* Введение в хроматографию / Б.В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1983.
4. *Шпигун О.А.* Ионная хроматография / О.А. Шпигун, Ю.А. Золотов. – М.: МГУ, 1990.

К главе 8

1. Определение рудных и рассеянных элементов в минеральном сырье / под ред. Г.В. Остроумова. – М.: Недра, 1982.
2. *Карпов Ю.А.* Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. – М.: Бинум; Лаборатория знаний, 2003. *Руководство по анализу металлов.*
3. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975.
4. *Сиггиа С.* Количественный анализ по функциональным группам / С. Сиггиа., Дж. Ханна. – М.: Мир, 1983.
5. *Вершинин В.И.* Компьютерная идентификация органических соединений / В.И. Вершинин, Б.Г. Дерендяев, К.С. Лебедев. – М.: Академкнига, 2002.
6. *Другов Ю.С.* Экологическая аналитическая химия / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб.: Lab-press, 2002.
7. *Лурье Ю.Ю.* Методы анализа природных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1977.
8. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984.

К главе 9

1. *Золотов Ю.А.* История и методология аналитической химии / Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. – М.: Изд. центр «Академия», 2007.
2. *Сабадвари Ф.* История аналитической химии / Ф. Сабадвари, А. Робинсон. – М.: Мир, 1984.
3. *Марьянов Б.М.* Избранные главы хеометрики / Б.М. Марьянов. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004.
4. *Шараф М.* Хеометрика / М. Шараф, Д. Иллмэн, Б. Ковальски. – Л.:Химия, 1989.
5. *Золотов Ю.А.* Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: УРСС, 2002.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В ШКОЛЕ (для студентов и преподавателей педвузов)

На первый взгляд аналитическая химия как наука имеет лишь косвенное отношение к общеобразовательной школе. Действительно, в отличие от неорганической и органической химии, аналитическая химия не составляет самостоятельного раздела школьного курса химии. Исходя из этого, некоторые ошибочно считают, что химический анализ в школе вообще не изучают, и более того, он не нужен ни школьникам, ни учителям. Опровергнуть эту точку зрения легко (и далее это будет сделано). Значительно сложнее и важнее показать, где именно в своей деятельности учитель химии может и должен применять знания по аналитической химии, полученные им в вузе. Тем более что в методической литературе будущему учителю нелегко найти ответы на некоторые простые и практически важные вопросы. Что должны знать школьники о химическом анализе? Как можно наиболее эффективно дать эти знания? Как применить сформированные знания при изучении курса химии и других учебных дисциплин, как использовать эти знания для профессиональной ориентации, для формирования в сознании учащихся целостной научной картины мира, наконец, для воспитания необходимых личностных качеств? Дать глубокие и развернутые ответы на все эти вопросы в рамках данной книги нельзя, но некоторые краткие рекомендации сделать можно.

Место химического анализа в структуре общеобразовательной подготовки. Напомним, что в соответствии с действующими (2006 г.) в России нормативными документами курс химии последовательно изучают в виде двух концентров – как часть программы основного общего образования (в VIII–IX классах) и как часть программы среднего (полного) общего образования (в X–XI классах). Базовые химические понятия формируют в основной школе, а затем, в рамках второго концентрира, расширяют объем фактических знаний, развивают теоретические представления, формируют специальные умения и навыки. При этом в «старшей школе» реализуют два возможных уровня подготовки – базовый и профильный. Теперь в структуре обоих концентров появились курсы по выбору учащихся, так называемые вариативные курсы (элективы). Они имеют относительно небольшой объем, но обязательны для выбора учащимися. В отличие от регламентированной стандартами инвариантной части школьного курса, содержание элективов определяет школа, а реально – конкретный учитель химии. В структуре подготовки

школьника предусматривается также изучение факультативов. Здесь творческий подход учителя может проявиться в еще большей мере.

Концентрическая модель школьного курса химии, как и традиционная линейная, направлена на изучение основ общей, неорганической и органической химии. Несмотря на то, что аналитическая химия не представлена в инвариантной составляющей школьного курса как самостоятельная структурная единица, содержание всех образовательных программ предполагает начальную подготовку учащихся в области химического анализа. Ту же цель отражают многие программы элективных и факультативных курсов, а также некоторые направления внеклассной работы. Далее мы последовательно рассмотрим три направления:

- *химический анализ в общеобразовательной подготовке* (в обычном курсе химии);
- *химический анализ в рамках элективных и факультативных курсов*. Сразу же отметим, что курс «Основы химического анализа» – один из самых распространенных факультативов, для него разработаны и программа, и соответствующее учебное пособие;
- *учебно-исследовательская работа школьника*, связанная с анализом веществ. Речь идет о внеклассных занятиях в школьном химическом кружке, во внешкольных образовательных учреждениях, в школе «Юный химик» высшего учебного заведения. Сюда же можно отнести самостоятельное углубленное изучение химии.

Химический анализ на уроках химии. Программа курса химии направлена на формирование знаний и умений, относящихся к составу, строению и свойствам веществ. Эти три основных линии равноправны, но освоение их идет не одновременно, на первом месте – информация о составе веществ. Еще М.В. Ломоносов говорил, что «для познания частных качеств тел и их изменений обязательно требуется познание их состава». Доля времени, отводимого на изучение качественного и количественного состава веществ, в новых стандартах существенно увеличена. Поскольку практически все наши знания о составе веществ получены в результате химического анализа, на уроках необходимо рассматривать источники информации о составе веществ, а для этого – сформировать само понятие «анализ» и рассказать о возможностях и некоторых видах анализа. В соответствии с обязательным минимумом содержания основных образовательных программ, понятие о химическом анализе должно быть сформировано еще в основной школе. Оно должно стать опорой для формирования в старшей школе четких представлений о химическом анализе как одном из методов познания веществ и химических явлений, как научном методе исследования. Это особенно актуально для профильного уровня старшей школы.

Методически неверно сводить вопрос о химическом анализе только к линии изучения состава веществ, как бы важен он ни был для формирования соответствующих знаний. Другие линии школьной программы (материал по химическим реакциям и по структуре веществ) тоже связаны с анализом. К сожалению, многие учителя не понимают, что *вся информация о химических реакциях (стехиометрия, равновесия, кинетика, механизм) получена в ходе количественного анализа соответствующих реакционных смесей*. Значительная часть информации о структуре веществ (например, о строении макромолекул ДНК и других биополимеров) также получена путем анализа, хотя здесь использовались гораздо более тонкие и сложные методы, чем в анализе неорганических веществ или мономерных органических соединений, например, масс-спектрометрия, рентгеноспектральные и резонансные методы.

Очевидно, формирование химических знаний в целом (а не только по какой-то одной линии) требует привлечения материала о химическом анализе. Замалчивание источников знаний ставит под сомнение достоверность соответствующей информации, во всяком случае, для самостоятельно мыслящих учеников, не находящих в учебниках ответа на естественный вопрос: «А откуда известно, что реакции идут именно так?» Без введения в школьный курс химии представлений о химическом анализе невозможно полноценное раскрытие основной мировоззренческой идеи: «Свойства веществ зависят от их качественного и количественного состава, а также от строения». Невозможно и полноценное формирование естественнонаучной картины мира как важнейшего интегрированного результата образования.

Итак, одной из важнейших задач учителя химии – как в основной, так и в старшей школе – является формирование общих представлений о химическом анализе. Начинать решение этой задачи можно одновременно с формирования понятий *чистое вещество* и *смесь*. Раскрывая содержание понятия *чистое вещество* на примерах таких классов неорганических соединений, как кислоты и основания (щелочи), еще в VIII классе следует ввести понятие *качественная реакция*. На этом этапе обучения качественные реакции могут быть определены как реакции, с помощью которых распознают определенные химические вещества (говорить школьникам о распознавании ионов или молекул пока рано). В случае кислот и щелочей это реакции с индикаторами. Именно на основе наблюдений окраски индикаторов у учащихся закладываются первоначальные представления о возможности обнаружения группы веществ, имеющих сходный качественный состав. При этом можно обратить внимание на неодинаковые результаты взаимодействия разных веществ одного и того же класса (например, солей) с индикаторами. Это позволит

перейти от обнаружения группы веществ к обнаружению индивидуальных соединений.

Развитие представлений о химическом анализе осуществляется параллельно изучению состава и свойств основных классов неорганических и органических соединений. Расширение объема представлений о качественных реакциях позволяет ввести видовое понятие – *качественный анализ*. В соответствии с требованиями к уровню общеобразовательной подготовки по химии, учащиеся должны знать и уметь проводить довольно много качественных реакций. Анализ содержания комплекта учебников О.С. Габриеляна и соавторов показывает, что в IX классе школьники изучают реакции на ионы Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , CO_3^{2-} ; реакции на углекислый газ, на крахмал и многоатомные спирты. В аналитическом аспекте рассматриваются свойства индикаторов, аминокислот, взаимодействие этилена с аммиачным раствором оксида серебра и даже цветные реакции белков. В старшей школе сюда добавляются характеристические свойства непредельных соединений, фенолов и ряда других веществ. В рамках профильного обучения школьники должны обнаружить витамин А в растительном масле, витамин С – в яблочном соке, витамин Д – в желтке куриного яйца (это достаточно трудные задачи даже для профессиональных аналитиков, и обоснованность их включения автором учебника в школьный курс вызывает сомнения). Предлагается обнаружить аспирин в готовой лекарственной форме (после гидролиза). Предусматривается выполнение учащимися экспериментальных задач по распознаванию индивидуальных веществ сложного состава (смесей). Например, надо исследовать действие водных растворов брома и перманганата калия на образцы сливочного, подсолнечного и машинного масла. Аналитический аспект этого опыта очевиден – и не случайно далее предлагается распознать образцы сливочного масла и маргарина.

Не только учебники, но и стандарты школьного образования требуют от учителя целенаправленного формирования знаний о методах исследования веществ, умения применять отдельные методы анализа для идентификации типичных и (или) наиболее распространенных представителей основных классов неорганических и органических соединений. В структуре федерального компонента стандартов основного и среднего (полного) общего образования эти требования конкретизированы. В таблице представлены некоторые выписки из нормативных документов. Подчеркнем, что приведенные требования – не исчерпывающие, а минимальные.

Требования к уровню формирования химических знаний и умений выпускников

Структурный элемент стандарта	Основное общее образование	Среднее (полное) общее образование	
		базовый уровень	профильный уровень
<i>Уметь распо- знавать опыт- ным путем:</i>	кислород, водо- род, углекислый газ, аммиак; кислоты и ще- лочи, хлорид-, сульфат-, карбо- нат-ионы		
<i>Выполнять хи- мический экспе- римент:</i>		по распознаванию важнейших неорга- нических и органи- ческих веществ	по распознаванию важнейших неорга- нических и органи- ческих веществ
<i>Использовать приобретенные знания и умения в практической деятельности и повседневной жизни:</i>	для приготовле- ния растворов заданной кон- центрации	для приготовления растворов заданной концентрации в быту и на производ- стве	для распознавания и идентификации важнейших веществ и материалов; для оценки качества питьевой воды и пищевых продуктов

Говоря о качественных реакциях, надо подчеркивать, что эти реак-
ции – лишь один из многих методов качественного анализа, самый про-
стой, самый старый, но сегодня далеко не самый важный. Иначе у уча-
щихся сложится ошибочное мнение, что любой химический анализ сво-
дится к использованию пробирок и индикаторов. Преодолеть этот оши-
бочный стереотип потом (в вузе или на производстве) будет очень трудно.

Следующий этап в формировании представлений о химическом
анализе в основной школе может быть реализован, начиная с введения
понятия *смесь*. Характеризуя свойства смесей, состоящих из одних и тех
же чистых веществ (компонентов), важно указывать, что свойства сме-
сей зависят от количественного соотношения компонентов, что это со-
отношение устанавливают с помощью химического анализа. Таким об-
разом, понятие *химический анализ* рассматривается уже не только как
способ установления качественного состава объектов, но и как способ
установления их количественного состава. Для введения понятия *коли-
чественный анализ* следует давать информацию о качественном и коли-
чественном составе некоторых известных смесей по мере изучения не-

органической и органической химии. Например, характеризуя металлы как простые вещества, целесообразно познакомить учащихся с составом наиболее распространенных сплавов. Аналогичные приемы можно использовать при изучении всех классов неорганических и органических соединений. Однако этого недостаточно. Формирование первоначальных представлений о количественном анализе требует введения понятий *массовая* и *объемная доля* компонента смеси. В дальнейшем вводятся такие понятия, как *молярная концентрация* раствора, *константа равновесия*, *константа диссоциации*, *произведение растворимости*, *ионное произведение воды* и даже *водородный показатель (рН)* раствора). Все они необходимы для осознанного восприятия информации о химических методах количественного анализа. Другое условие – знание основных законов химии: сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов, а также закона действия масс.

Первоначальные представления о двух основных *видах* химического анализа – качественном и количественном анализе – формируются на основе изучаемого на уроках химии материала о неорганических и органических соединениях, а также о качественном и количественном составе некоторых смесей. Вводить на этом этапе обучения другие классификационные основания, выделять другие виды анализа нецелесообразно. Понятия *объект анализа* и *объект определения* еще не вводятся; точность, чувствительность, продолжительность анализа не рассматриваются. Объем фактических знаний, которыми располагают учащиеся, недостаточен для этого. Вместе с тем учитель должен понимать, что, осваивая содержание школьного курса химии, учащиеся реально знакомятся с *элементным*, *молекулярным* и *структурно-групповым* анализом.

Важной составляющей представлений о химическом анализе являются знания о *методах анализа*. Обязательный минимум содержания основных общеобразовательных программ по химии позволяет учащимся познакомиться с некоторыми методами идентификации, разделения и концентрирования. Так, изучаемые на уроках физические методы разделения смесей и очистки веществ – фильтрование, кристаллизация, экстракция, дистилляция и т. п. – позволяют рассказать о методах разделения и концентрирования в целом. Примерами могут быть разделение смеси бензин – вода с помощью делительной воронки, экстрагирование красителей и других веществ (например, иода) бензолом из водных растворов. Освоение этих методов связано с выполнением химического эксперимента, решением экспериментальных задач. А вот серьезное знакомство с методами количественного определения веществ в базовом школьном курсе химии не предполагается. В основном оно сводится к определению рН водных растворов с помощью индикаторной бумаги

(профильный уровень образования в старшей школе). В какой-то степени методы количественного анализа должны быть предметом рассмотрения и при изучении элементного состава органических соединений. В нормативных документах по изучению химии в X классе прямо упоминается тема «Определение элементного состава органических веществ». Целесообразно рассматривать ее и на качественном, и на количественном уровнях.

Школа должна систематически знакомить учащихся и с *результатами применения отдельных методов анализа*. Ими могут быть данные о наличии в структуре молекул (чаще всего, органических соединений) определенных функциональных групп, о качественном и количественном составе важнейших природных и техногенных смесей, о состоянии окружающей среды и техногенных выбросах, о промежуточных и конечных продуктах отдельных химических реакций. На результаты химического анализа нужно ссылаться и при изучении смежных курсов, например, на уроках биологии. Отметим попутно, что в аспекте химического анализа межпредметные связи реализуются и на уроках физики, если там рассматриваются спектры атомов или явление электролиза.

Таким образом, к числу «химико-аналитических» задач, решаемых на обычных уроках химии, следует отнести: формирование общих представлений о химическом анализе и двух его основных видах (качественный и количественный анализ), осознание значимости анализа как способа научного познания природы, первое знакомство с некоторыми методами анализа и, в частности, с некоторыми качественными реакциями. Однако нельзя переоценивать возможности базового курса химии. Сформировать развернутые представления о методах, объектах, методиках анализа в рамках этого курса нельзя, хотя бы из-за недостатка времени. Да такие представления и незачем формировать на обычных уроках. Это можно и нужно делать при изучении элективов и факультативов, реализуя (в какой-то степени) индивидуальную программу обучения.

Химический анализ в рамках элективных и факультативных курсов. Как уже отмечалось, общеобразовательная подготовка по химии предусматривает не только инвариантную, но и вариативную составляющую. Последняя, представленная элективными и факультативными курсами, призвана обеспечить профильное обучение в старшей школе. Естественно, содержание элективов по химии должно отражать специфические особенности химии как области научного знания. Элективы, посвященные химическому анализу веществ, удовлетворяют всем методическим требованиям. Еще в 1935 г. Л.М. Сморгонский, автор одного из первых методических сборников по изучению и применению качественного анализа в средней школе, отмечал, что правильно поставленное

изучение анализа приводит к развитию так называемого *химического мышления*. Развитие представлений о химическом анализе позволит расширять кругозор учащихся, повышать уровень их знаний, формировать естественнонаучное мировоззрение, формировать грамотное поведение в быту, природе, на производстве. Дополнительные занятия по химическому анализу способствуют изменению общего отношения к химии как к учебной дисциплине.

На практике «химические элективы» часто направлены на изучение качественного состава веществ и знакомят школьника с методами качественного анализа. Примером может быть курс «Вещества в моем доме»¹. Основная идея курса – изучение химического состава жизненного пространства жилого дома. Курс рассчитан на 64 часа (2 часа в неделю); основные разделы: «Вещества на кухне», «Вещества в аптечке», «Вещества в ванной», «Вещества в кладовой». В каждом из разделов предусмотрено использование химического эксперимента для подтверждения качественного (а иногда и количественного) состава вещества. Например, в разделе «Вещества на кухне» при знакомстве с питьевой содой учащиеся проводят лабораторные опыты по приготовлению растворов питьевой соды, определению значений pH этих растворов, термическому разложению соды. При этом необходимо опознать продукты разложения.

Можно, но вовсе не обязательно целиком посвящать электив химическому анализу. Так, в опубликованных программах ряда элективов «аналитический» характер имеют лишь отдельные занятия. В частности, учителя-методисты знакомят школьников с методами идентификации веществ при выполнении следующих лабораторных опытов и практических заданий: «Распознавание растворов электролитов», «Получение и обнаружение кислорода», «Определение элементного состав углеводородов», «Обнаружение непредельных соединений в жидких нефтепродуктах», «Распознавание пластмасс и волокон» и др. Некоторые авторы рекомендуют проводить подобные занятия в классической логике вузовского практикума по аналитической химии, но с использованием простых и знакомых школьникам объектов, например, исследуя состав школьных мелков.

Наиболее существенными отличиями элективных курсов, реализуемых в старшей школе, должны стать усложнение используемых методик – речь идет о переходе к количественному анализу! – и исследование объектов более сложного состава. Выполнение таких практических работ, как «Анализ почвы и воды», «Приготовление растворов с опреде-

¹ Айметова Г.Я. // Химия в школе. – 2005. – № 5. – С. 19.

ленной массовой долей растворенного вещества», позволяет приобрести некоторые навыки использования методов разделения и концентрирования. Программы соответствующих элективов могут быть связаны с профессиональной деятельностью в области медицины, экологической экспертизы, стандартизации и сертификации.

Типовых программ элективных курсов химико-аналитической направленности нет, каждую программу разрабатывает сам учитель (вспоминая при этом свой вузовский курс АХ). Можно использовать регулярно публикуемые в научно-методических журналах методики исследования разнообразных природных и техногенных смесей, а также стандартные методики, заимствованные в контрольно-аналитических лабораториях. Примерами могут быть программы «Изучение методов очистки сточных вод в школьном курсе химии»¹ и «Определение качества молока и молочных продуктов»². Существуют и книги по методике преподавания химического анализа в школе и других образовательных учреждениях, а также пособия для учащихся (к сожалению, они издавались довольно давно). Содержание и методика проведения элективов могут соответствовать общей логике вузовского курса аналитической химии, либо использовать отдельные фрагменты этого курса, углубляющие и дополняющие школьный материал по неорганической и органической химии.

Несколько элективов могут объединяться в практикумы обобщающего характера. Цикл элективов может быть следующим: общая и неорганическая химия (9, 10 кл.), качественный анализ неорганических веществ (9, 10 кл.), классический количественный анализ (11 кл.), работы по изучению кинетических закономерностей и характеристик химического равновесия (11 кл.), синтетические задачи (11 кл.). При этом из качественного анализа неорганических веществ в обобщающий практикум предлагается³ включать следующие вопросы: классификация катионов по кислотно-щелочной схеме анализа, использование реакций осаждения в качественном анализе (катионы), групповые и селективные реакции анионов. В практикум по количественному анализу предлагается вводить перманганатометрию – определение концентрации H_2O_2 ; иодометрию – определение концентрации соли меди; фотометрия – определение железа(III) с помощью сульфосалициловой кислоты. Предполага-

¹ По материалам журналов *Journal of Chemical Education*. – 1993. – № 5. – Р. 395; *Химия в школе*. – 2002. – № 8. – С. 68.

² Волков В.Н., Солодова Р.И., Волкова Л.А. // *Химия в школе*. – 2002. – № 1. – С. 57.

³ Астафуров В.И. *Основы химического анализа*. – М.: Просвещение, 1986.

ется самостоятельное приготовление стандартных растворов для титрования, построения градуировочного графика и т. п.

Другой обобщающий практикум «Изучение состава и свойств веществ» позволяет формировать знания, умения и навыки химико-аналитической направленности на более высоком уровне. Этот курс¹ включает следующие занятия:

Содержание практикума	Объект исследования	Осваиваемые и закрепляемые экспериментальные методы
Изучение условий взаимодействия металлов с водой	Алюминиевые изделия, стальные предметы, медный провод	Обнаружение ионов металлов. Количественный анализ
Анализ безалкогольных напитков	Лимонады, газированные напитки, минеральная вода	Определение pH с помощью индикаторов. Обнаружение хлорид-, сульфат-, карбонат-ионов. Кислотно-основная титриметрия, ионометрия
Определение состава молока и обнаружение фальсифицирующих добавок	Молоко, молочно-кислые продукты. Сок квашеной капусты, квас	Бутирометрия, ареометрия. Обнаружение моносахаридов, хлорид-, карбонат-ионов, ионов магния и кальция. Кислотно-основная титриметрия, бумажная хроматография
Определение и устранение жесткости воды	Образцы воды из различных источников	Определение pH среды с помощью индикаторов. Обнаружение ионов магния и кальция. Умягчение воды (осадительное, ионообменное, термическое). Комплексонометрия, кислотно-основная титриметрия
Определение состава карбонатной смеси	Мел школьный, строительная известь, мрамор, «состарившийся» раствор щелочи	Газометрия, гравиметрия. Обнаружение углекислого газа, крахмала, ионов кальция
Определение состава накипи и способы ее удаления	Образцы накипи	Колориметрия (визуальная)

¹ Цобкало Ж.А., Мычко Д.И. // Химия в школе. – 2003. – № 8. – С. 65.

Логике построения курса аналитической химии лучше соответствуют *факультативы*. Они могут и должны отражать современное состояние химической науки и промышленности, способствуя развитию устойчивого интереса к химии, выбору профессии, формированию химической картины мира как составляющей естественно-научной картины мира. Объем факультатива (в часах) обычно несколько больше, чем объем электива.

Одним из традиционных и хорошо разработанных в методическом отношении курсов является факультатив «Основы химического анализа»¹, рассчитанный на школьников 9–11 классов. Его объем может составлять до 136 часов, т. е. 2 часа в неделю в 10–11 классах. Основные элементы курса: правила работы в химической лаборатории, аппаратура и техника проведения полумикроанализа, теоретические основы химического анализа, качественный анализ, количественный анализ. Таким образом, структура факультатива изоморфна структуре классического курса аналитической химии. Содержание раздела «качественный анализ» включает обнаружение катионов (кислотно-щелочной метод), обнаружение анионов на основе различной растворимости солей бария и серебра, анализ раствора или твердого вещества неизвестного состава. Раздел «количественный анализ» представлен гравиметрическим, титриметрическим, колориметрическим и хроматографическим методами анализа. Итогом освоения программы факультатива является способность учащихся провести анализ пищевых продуктов, нефтепродуктов, твердого топлива. Альтернативой этому факультативному курсу может быть курс «Идентификация органических соединений»². Он позволяет расширить представления учащихся об органических соединениях и о методах их обнаружении, приобрести экспериментальные навыки работы в химической лаборатории, повысить интерес и к органической, и к аналитической химии.

Принципиальное отличие элективных и факультативных курсов, построенных на основе химического анализа, от курсов, используемых в профессиональной подготовке (колледжи, техникумы, вузы), – это иная цель преподавания этих курсов. Ознакомление учащихся с методами анализа делается не только ради расширения их кругозора, а, главным образом, ради возможности повторить, углубить и лучше осмыслить материал из общей, неорганической и органической химии. Именно поэтому практические работы по качественному анализу в школе обычно строят не как последовательное изучение реакций ионов разных аналитических групп, а

¹ Факультативные занятия по химии в средней школе / Под ред. Д.А. Эпштейна. – М.: Просвещение, 1971.

² Назаренко Н.Г., Ельчанинова Н.Ф. // Химия в школе. – 2001. – № 2. – С. 79.

по видам применяемых реакций (реакции осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительные и т. п.). Такой подход дает возможность учителю варьировать объем и глубину теоретического рассмотрения материала в зависимости от подготовки учащихся при одном и том же практическом наполнении занятий. Если рассматривать элективы и факультативы химико-аналитической направленности как средство повышения качества знаний по химии, следует прийти к выводу, что рассматривать современные физические методы анализа здесь не следует, как бы они ни были интересны и важны. Правильнее было бы рассматривать такие методы в ходе внеклассных занятий. Однако вряд ли названная выше главная цель «химико-аналитических» элективов и факультативов может считаться единственной. Важной задачей (она характерна и для внеклассных занятий) является выработка профессионально ориентированных умений и навыков. Речь идет об умении взвешивать вещества, измерять объем растворов, готовить растворы заданной концентрации, проводить операции с ними, не допуская потерь вещества и нарушений техники безопасности, и т. п.

Очевидно, «химико-аналитические» задачи, решаемые в ходе предпрофильной и профильной подготовки школьников (в рамках элективов и факультативов), отличаются от аналогичных задач, решаемых на обычных уроках, при освоении инвариантной части школьного курса химии. При изучении элективов и факультативов химико-аналитической направленности должны быть сформированы представления о важнейших методах и некоторых методиках качественного и количественного анализа с применением химических реакций, развиты общие представления о химическом анализе и его объектах, выработаны некоторые профессионально ориентированные умения и навыки.

Химический анализ на внеклассных занятиях. Проявления индивидуального интереса к предмету и склонности к деятельности в области химии, не предусмотренные программами обычных уроков, элективов и факультативов, должны реализовываться на *внеклассных занятиях*. Можно выделить следующие направления внеклассной работы:

- теоретическое (доклады, рефераты, решение задач повышенной трудности);
- экспериментальное (лабораторный практикум, учебно-исследовательская работа учащихся);
- конструкторское (конструирование приборов, макетов, моделей, изготовление наглядных пособий, сбор коллекций).

Одна из лучших форм внеклассных занятий – кружок по аналитической химии, который охватывает все три этих направления. Программа занятий в таком кружке может быть аналогична содержанию выше-

рассмотренного факультативного курса «Основы химического анализа», хотя это не лучший вариант. Программа кружка должна отличаться от программы факультатива, быть менее сложной в теоретическом отношении, но более ориентированной на практику, на самостоятельную работу учащихся. Объем программы может составлять от 70 до 140 часов. В этом случае школьники осваивают технику лабораторных работ, изучают теоретическое введение в аналитическую химию, методы качественного анализа веществ (не только качественные реакции), методы количественного анализа веществ (гравиметрический, титриметрический, фотометрия, ТСХ и т. п.). Основное внимание должно уделяться самостоятельному выполнению анализов, разумеется, речь идет о несложных методиках анализа реальных объектов. Выполняемые в рамках кружка практические работы исследовательского характера вводят учащихся в увлекательный профессиональный мир аналитика и раскрывают общественную значимость этой профессии.

Какие же именно реальные объекты можно исследовать на занятиях кружка? Не только авторы этой книги, но и многие другие руководители кружков и профориентационных школ убедились, на своем опыте, что «лучшими объектами анализа» для школьников являются *природные и сточные воды*. Налицо следующие преимущества объекта:

- непосредственно ощущаемая школьниками значимость соответствующих анализов, их очевидная связь с жизнью;
- повсеместная доступность объекта и легкость пробоотбора;
- отсутствие трудоемких и сложных операций пробоподготовки, благоприятная возможность концентрирования микропримесей (упаривание, экстракция);
- разнообразие методов качественного и количественного анализа, которые могут быть использованы (а значит, и освоены) в ходе исследования состава воды;
- относительная легкость выполнения методик анализа (по сравнению, например, с анализами воздуха, сталей или лекарственных препаратов), возможность обойтись простейшим оборудованием для проведения анализа;
- непосредственная связь результатов анализа с материалом учебных дисциплин, прежде всего с курсом химии (темы «Растворы», «Диссоциация», «Гидролиз» и т. п.);
- громадное экологическое значение результатов анализа природных и сточных вод, ознакомление школьников с такими понятиями, как *ПДК, техногенные выбросы, самоочищение водоемов*;

- возможность использования самостоятельно полученных данных для оценки состояния окружающей среды в разных пунктах или в разное время (мониторинг).

Школьники легко могут определить органолептические показатели воды, ее минерализацию, жесткость, величину pH, показатели ХПК или БПК. Можно обнаружить, а потом и определить катионы некоторых металлов, хлор, хлориды, соединения железа(III). Интересно попытаться обнаружить в воде тяжелые металлы, фосфаты, нефтепродукты, фенолы. Соответствующие методики доступны¹, понятны школьникам и дают хорошо воспроизводимые результаты. Анализы выполняются в основном методами титриметрии и фотометрии. Если фотоэлектроколориметр достать не сумели (хотя это очень распространенный прибор), его вполне можно заменить, применяя для определения железа и фенолов визуально-колориметрический метод стандартной шкалы. Интересным объектом определения может быть растворенный в воде кислород (показатель возможности замора рыбы подо льдом, показатель скорости коррозии металлических изделий и т. п.). Однако определение этого показателя – химическое или электрохимическое (второе предпочтительнее) – часто ведет к плохо воспроизводимым результатам.

В течение одного учебного года в кружке могут быть освоены все указанные методики, определены и сопоставлены с соответствующими ПДК перечисленные показатели, причем не для одной пробы, а для нескольких (например, сточной, речной и водопроводной воды).

Разумеется, наши рекомендации по выбору объекта анализа и набора определяемых компонентов могут быть пересмотрены с учетом местных условий и интересов учителя.

В рамках кружка по химии нередко ведется и подготовка учащихся к практической части олимпиад областного, зонального, всероссийского уровня. Нередко задания практического тура олимпиад включают материал вузовского курса аналитической химии, здесь требуются знания и умения в использовании самых разных методов качественного и количественного анализа. Примером может быть задание экспериментального тура одной из таких олимпиад (зональный уровень, 2000 г.)

10 класс. Определите, карбонат какого металла находится в выданной Вам пробе. Напишите методику определения и необходимые уравнения реакций, учитывая, что выданное вещество плохо растворимо в воде. Обоснуйте выбор индикатора на каждом этапе определения. *Реагенты:*

¹ Лучше всего они изложены в книге: *Лурье Ю.Ю.* Анализ природных вод. – М.: Химия, 1976.

0,1 М НСl, 0,1М NaOH, индикатор метиловый оранжевый. *Оборудование:* стакан термостойкий, 2 бюретки, пипетка Мора, электроплитка.

11 класс. Определите содержание дихромата калия (в г) в выданном растворе методом перманганатометрического титрования. Составьте краткую методику проведения анализа. Приведите уравнения соответствующих реакций и расчетные формулы. Объясните необходимость использования серной и фосфорной кислот. *Реагенты:* 0,01М КМnO₄, титрованный 0,05 М FeSO₄, 1М Н₂SO₄, 2М Н₃PO₄. *Оборудование:* мерная колба, пипетка Мора, бюретка, конические колбы (для титрования), воронка.

Очевидно, составители подобных заданий рассчитывают на школьников, серьезно отличающихся по уровню своей химико-аналитической подготовки от среднего школьника. Действительно, тематика и содержание некоторых докладов на научно-практические конференции школьников, организуемых внешкольными образовательными учреждениями, подтверждают высокий уровень знаний, творческую активность и профессиональную ориентированность соответствующих школьников, хотя таких докладов обычно немного. Примером может быть доклад «Токсичные вещества в природных водоемах города Омска», подготовленный двумя школьниками по материалам собственноручно выполненных анализов (на базе городского Дворца творчества школьников) или доклад «Состояние многоосновных кислот в водных растворах при разных рН», в котором приводятся результаты соответствующих компьютерных расчетов. Второй доклад был подготовлен в рамках профориентационной школы «Юный химик» ОмГУ, причем школьник сам составил программу расчета мольных долей разных форм кислот. В успехе этих школьников несомненны заслуги их учителей и руководителей, которые таким образом реализовали свои знания в области аналитической химии и методики ее преподавания.

В ходе внеклассных занятий хорошо подготовленный преподаватель может рассказать своим учащимся о возникновении и развитии химического анализа, о научных исследованиях, которые привели к открытию химических элементов и выявлению их характеристических свойств, о современных физических и физико-химических методах анализа, об особенностях анализа разных объектов, особенно объектов окружающей среды. В какой-то степени эти вопросы могут затрагиваться и в рамках факультативов и элективов, поскольку они прописаны и в структуре ныне действующих стандартов школьного образования. Так, в обязательный минимум содержания среднего общего образования (профильный уровень) теперь включены «современные физико-химические методы установления структуры веществ», «химические методы разделения смесей», «физические методы разделения смесей и очистки ве-

ществ» (включая экстракцию!) и даже «химическое загрязнение окружающей среды». Ничего этого в школьных программах 20–30-летней давности не было. Проблема лишь в том, чтобы такие – очень непростые для учителя! – темы излагались на должном научном уровне с использованием фактического материала, накопленного исследователями, в частности профессиональными аналитиками.

Конечно, высокий уровень химико-аналитических знаний школьников – не самоцель. Но его достижение способствует и эффективному усвоению всего учебного материала по химии, и развитию творческих способностей и личностных качеств учащихся. Последнюю цель в какой-то степени конкретизируют «Требования к уровню подготовки выпускников (федеральный компонент, среднее общее образование)». В этом документе в число задач включены: «Самостоятельное создание алгоритмов познавательной деятельности для решения задач творческого и поискового характера», «Выдвижение гипотез и осуществление их проверки» и даже «Критическая оценка достоверности химической информации». Химический анализ, как никакая другая область химии, открывает широкие возможности для развития творческих способностей, поскольку в ходе анализа постоянно возникают и разрешаются проблемные ситуации, выдвигаются гипотезы о составе вещества и возможных способах его определения. Готовых, раз навсегда заданных ответов здесь не бывает, любую методику приходится проверять, оптимизировать и снова проверять.

Естественно, для развития профессиональных творческих способностей нужен личный опыт, активная и в достаточной мере самостоятельная деятельность в избранной области. Обеспечить все это могут только внеклассные занятия. Нам представляется, что для развития творческих способностей и личностных качеств наиболее полезным видом деятельности может быть разработка методики анализа некоторого реального объекта, не «вообще», а для решения какой-то конкретной аналитической задачи. Разработка подходящей методики требует не столько детальных и глубоких химических знаний, сколько наличия общехимической эрудиции, логики и четкости самостоятельного мышления, даже в какой-то степени интуиции – все эти качества для химиков-аналитиков профессионально значимы. Вовсе не случайно, что многие в будущем знаменитые химики (например, Либих) в свои школьные годы втайне от взрослых или с их помощью организовывали собственные химические лаборатории и анализировали в них разные вещества. Оценка достоверности полученных результатов требует (и вырабатывает!) определенные личностные качества. В этой связи стоит привести характерное высказывание одного из основателей аналитической химии Карла

Фрезениуса, сделанное им в 1847 г.: «Знание и умение должны сочетаться со стремлением к достижению цели, а также с честностью и добросовестностью. Каждый аналитик иногда сомневается в точности полученных результатов, а иногда и заведомо знает, что они неверны. Он может пролить несколько капель раствора или сделать какую-либо другую ошибку. Единственное, что должен сделать аналитик в такой ситуации, это повторить анализ; оценивать потерю на глаз или вносить поправку недопустимо. Тот, у кого на это не хватит силы воли, не годится в аналитики, даже если он хорошо владеет техникой анализа и обладает достаточными знаниями. Химик, который не может поклясться, что результаты его работ надежны и достоверны, не должен их публиковать, если он все же делает это, то причинит вред не только себе, но и всей науке». Несомненно, высказывание Фрезениуса совершенно не устарело и относится не только к подготовке профессиональных химиков-аналитиков.

Рассматривая вопрос о связи химического образования и химического анализа, Д.И. Менделеев писал: «Главную же помощь для самостоятельного, а потому наиболее верного и полного развития пусть ищут начинающие... в изучении и в практических работах по аналитической химии». Этой замечательной цитатой авторы хотели бы завершить свою книгу.

Учебное издание

Вячеслав Исаакович Вершинин,
Ирина Васильевна Власова,
Ирина Анатольевна Никифорова

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Санитарно-гигиенический сертификат
№ 77.99.60.953 Д 000323.0107 от 18.01.07

Технический редактор *М.В. Быкова*
Редактор *Л.Ф. Платоненко*
Оформление обложки *З.Н. Образова*

Подписано в печать _____ 2007. Формат бумаги 60х84 1/16.

Печ. л. 37,0. Уч.-изд. л. 36,9. Тираж 250 экз. Заказ ____.

Издательство ОмГУ
644077, г. Омск 77, пр. Мира, 55а