

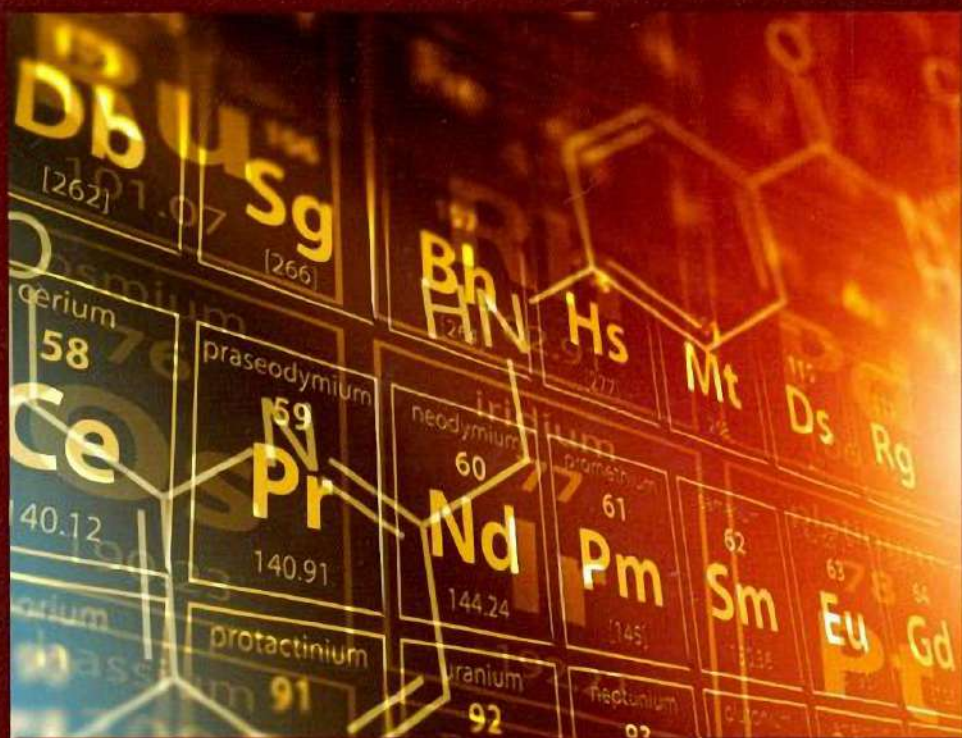
УЧЕБНИК

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А.А. Ищенко

Том 1

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А.А. Ищенко

В трёх томах

Том 1

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рекомендовано

*Федеральным государственным автономным учреждением
«Федеральный институт развития образования»
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
направлениям и специальностям*



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2019

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

А 64

Авторский коллектив:

Гармаш А.В. (гл. 2, 3), Глубоков Ю.М. (гл. 6), Головачёва В.А. (гл. 4),
Дедков Ю.М. (гл. 10), Ефимова Ю.А. (гл. 5), Ищенко А.А. (гл. 6, 7),
Маслов Л.П. (гл. 9), Моросанова Е.И. (гл. 8), Соломонов В.А. (гл. 1, 5),
Туркельтауб Г.Н. (гл. 7), Федорина Л.И. (гл. 4).

Аналитическая химия. В 3 т. Т.1. Химические методы анализа /
Под ред. проф. А.А. Ищенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019. — 456 с. —
ISBN 978-5-9221-1863-7 (Т. 1).

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным стандартом по направлению подготовки «Химическая и биотехнология» (квалификации «бакалавр» и «магистр»).

В трех томах учебника представлены важнейшие разделы современной аналитической химии. В первом томе изложены теоретические основы аналитической химии, рассмотрены химические методы анализа, включая гравиметрические и титриметрические, методы разделения и концентрирования, хроматография, тест-методы химического анализа. Рассмотрены основы качественного химического анализа и производственный аналитический контроль. Особое внимание уделено вопросам статистической обработки результатов анализа, метрологии аналитических измерений.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по химико-технологическим направлениям. Может быть полезен аспирантам, преподавателям и научным работникам.

Рисунок на переплете: 2019 год провозглашен Генеральной Ассамблеей ООН Международным годом Периодической таблицы химических элементов. Это масштабное событие посвящено 150-летию открытия Периодического закона химических элементов великим русским ученым Д.И. Менделеевым.

Рецензенты:

академик РАН *Б. Ф. Мясоедов*, ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского;
профессор, доктор химических наук *О. В. Михайлов*,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

ISBN 978-5-9221-1863-7 (Т. 1)

ISBN 978-5-9221-1848-4

© ФИЗМАТЛИТ, 2019

© Коллектив авторов, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	10
Глава 1. Общие вопросы химического анализа	37
1.1. Стадии химического анализа	37
1.2. Физические величины для выражения химического состава вещества . . .	45
1.2.1. Международная система единиц (СИ)	45
1.2.2. Закон химических эквивалентов	49
1.2.3. Оценочные и точные расчеты	52
Контрольные задания	56
Список литературы	58
Глава 2. Элементы математической статистики	59
2.1. Варианта, выборочная и генеральная совокупности	60
2.2. Частота, распределение и вероятность случайной величины	60
2.3. Генеральные характеристики случайной величины	63
2.4. Выборочные характеристики случайной величины	64
2.5. Нормальное распределение и некоторые другие часто используемые рас- пределения	67
2.6. Статистические критерии значимости	72
2.7. Критерии выявления резко выпадающих значений (грубых промахов). . . .	75
2.8. Критерий значимости различия среднего и константы (тест Стьюдента) . .	76
2.9. Критерии значимости различия двух средних	77
2.10. Критерий значимости различия двух дисперсий (тест Фишера)	80
2.11. Закон сложения дисперсий. Правило пренебрежения малыми погреш- ностями	80
2.12. Регрессионный анализ	82
2.13. Метод наименьших квадратов	82
Контрольные задания	85
Список литературы	86
Глава 3. Метрология аналитических измерений	87
3.1. Химические величины и единицы их измерения	87
3.2. Прямые и косвенные измерения. Аналитический сигнал и градуировочная зависимость	88
3.3. Образцы сравнения и стандартные образцы	89
3.4. Опорное и действительное значение	91
3.5. Погрешность и неопределенность результатов химического анализа	93
3.6. Систематическая и случайная погрешности. Правильность и прецизион- ность	94
3.7. Условия анализа и прецизионность результатов	95

3.8. Количественная оценка прецизионности.	96
3.9. Основные способы проверки правильности.	97
3.10. Чувствительность, предел обнаружения, предел определения и селективность методик анализа	101
3.11. Оценка отдельных составляющих неопределенности результата химического анализа.	105
3.12. Оценка суммарной неопределенности результата химического анализа. . .	107
3.13. Аттестация методик анализа	111
3.14. Контроль качества результатов анализа	112
3.15. Аккредитация аналитических лабораторий.	114
Контрольные задания	115
Список литературы	116
Глава 4. Гравиметрия	117
4.1. Основные понятия.	117
4.2. Равновесия в растворах малорастворимых соединений	119
4.3. Основные операции гравиметрии	124
4.4. Примеры использования гравиметрии	126
Контрольные задания	129
Список литературы	130
Глава 5. Титриметрия	131
5.1. Основные понятия.	131
5.2. Классификация титриметрических реакций	133
5.3. Уравнение связи в титриметрии.	134
5.4. Кривая титрования	141
5.4.1. Элементы теории кривых титрования	141
5.4.1. Критерии осуществимости титрования	147
5.5. Кислотно-основное титрование	150
5.5.1. Кислотно-основное равновесие	150
5.5.2. Титрование сильных кислот и оснований	153
5.5.3. Титрование слабых кислот и оснований	156
5.5.4. Выбор индикатора	161
5.6. Дифференцированное (ступенчатое) титрование.	165
5.6.1. Построение кривой ступенчатого титрования	165
5.6.2. Ступенчатое титрование с двумя индикаторами	175
5.7. Конкурирующие равновесия.	177
5.7.1. Распределительные диаграммы в кислотно-основных равновесиях	178
5.7.2. Распределительные диаграммы в равновесиях комплексообразования . .	181
5.7.3. Влияние конкурирующих равновесий	182
5.7.4. Буферные растворы	184
5.8. Комплексометрическое титрование	188
5.8.1. Комплексоны и их свойства	189
5.8.2. Осуществимость комплексометрического титрования	191
5.8.3. Выбор условий проведения комплексометрического титрования	194
5.8.4. Металлохромные индикаторы	197
5.8.5. Кривые комплексометрического титрования	198
5.8.6. Способы комплексометрического титрования	201

5.9. Окислительно-восстановительное титрование	202
5.9.1. Общие сведения	202
5.9.2. Стандартный водородный электрод	203
5.9.3. Уравнение Нернста	204
5.9.4. Влияние различных факторов на потенциал	205
5.9.5. Кривые титрования в редоксиметрии	209
5.9.6. Способы обнаружения конечной точки титрования в редоксиметрии	212
5.9.7. Перманганатометрия	213
5.9.8. Иодометрия	214
5.9.9. Другие виды редоксиметрии	215
5.10. Осадительное титрование	217
5.10.1. Общие сведения	217
5.10.2. Аргентометрия	217
5.10.3. Меркуриметрия	220
5.10.4. Сульфатометрия	220
Контрольные задания	221
Список литературы	222
Глава 6. Методы разделения и концентрирования	223
6.1. Основные понятия	223
6.2. Общие количественные характеристики разделения и концентрирования	227
6.3. Классификация методов разделения и концентрирования	228
6.4. Методы разделения, основанные на образовании новой фазы	232
6.4.1. Осаждение	232
6.4.2. Методы испарения	233
6.5. Методы разделения, основанные на различиях в распределении веществ	235
между фазами	235
6.5.1. Соосаждение	235
6.5.2. Сорбционные методы	236
6.5.3. Экстракционные методы	241
6.6. Выбор метода концентрирования и разделения	246
Контрольные задания	249
Список литературы	249
Глава 7. Хроматография	251
7.1. Основные понятия	251
7.2. Количественные характеристики хроматографии	254
7.3. Теоретические основы хроматографии	259
7.4. Общая схема хроматографического анализа	264
7.5. Газовая хроматография	267
7.5.1. Газожидкостная хроматография	267
7.5.2. Газоадсорбционная хроматография	278
7.5.3. Детекторы для газовой хроматографии	280
7.6. Жидкостная хроматография	283
7.6.1. Общие сведения	283
7.6.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография	286
7.6.3. Жидкостно-жидкостная хроматография	287
7.6.4. Ионообменная, ионная и ион-парная хроматография	292

7.6.5. Лигандообменная хроматография	297
7.6.6. Ситовая (эксклюзионная) хроматография	298
7.7. Планарная хроматография	300
Контрольные задания	306
Список литературы	307
Глава 8. Тест-методы химического анализа	309
8.1. Тест-методы химического анализа: классификации.	310
8.1.1. Природа реакции или взаимодействия	310
8.1.2. Форма использования тест-реагентов	313
8.1.3. Природа и способ измерения аналитического сигнала	318
8.1.4. Назначение тест-метода	323
8.2. Тест-средства для анализа газообразных сред	324
8.2.1. Индикаторные бумаги, диски и другие формы	326
8.2.2. Индикаторные трубки	326
8.3. Тест-средства для анализа жидких сред	329
8.3.1. Готовые растворы реагентов и их сухие композиции	331
8.3.2. Индикаторные бумаги	331
8.3.3. Таблетки из пенополиуретана	333
8.3.4. Индикаторные порошки	334
8.3.5. Индикаторные трубки	335
Контрольные задания	336
Список литературы	336
Глава 9. Качественный химический анализ	337
9.1. Аналитические операции и реакции. Требования к ним	337
9.2. Аналитические реактивы. Техника выполнения анализа.	340
9.3. Методы качественного анализа	341
9.4. Качественный анализ катионов	343
9.4.1. Аналитическая классификация катионов	343
9.4.2. Кислотно-основная схема проведения анализа смеси катионов	345
9.5. Качественный анализ анионов	373
9.5.1. Аналитическая классификация анионов	373
9.5.2. Аналитические реакции анионов I аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-)	374
9.5.3. Аналитические реакции анионов II аналитической группы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-})	378
9.6. Качественный анализ неизвестного вещества	381
9.6.1. Применение экстракции в качественном анализе	381
9.6.2. Анализ смеси ионов с применением хроматографии	382
9.6.3. Предварительные испытания и подготовка вещества к анализу. Перевод вещества в раствор	383
9.7. Основы качественного анализа органических соединений	385
9.7.1. Принципы идентификации органического соединения	385
9.7.2. Качественный элементный анализ	386
9.7.3. Качественный функциональный анализ	389
Контрольные задания	392

Глава 10. Производственный аналитический контроль	394
10.1. Особенности производственного технического контроля	394
10.2. Пробоотбор	405
10.2.1. Общие сведения	405
10.2.2. Пробоотбор твердых материалов	407
10.2.3. Пробоотбор газов	411
10.2.4. Пробоотбор жидкостей	412
10.2.5. Пробоотбор реактивов и особо чистых веществ	415
10.3. Пробоподготовка	416
10.3.1. Методы вскрытия проб	416
10.3.2. Методы разложения проб	417
10.3.3. Разрушение органических веществ (минерализация пробы)	423
10.4. Методы разделения и концентрирования в техническом анализе	425
10.4.1. Общие положения	425
10.4.2. Индивидуальное и групповое концентрирование	427
10.4.3. Выбор методов разделения и концентрирования	429
10.5. Методы технического контроля	432
Контрольные задания	433
Список литературы	434
Приложения	435
Предметный указатель	453

Предисловие

Настоящий учебник представляет курс аналитической химии для студентов бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям и специальностям: химическая технология и биотехнология, энерго- и ресурсосберегающие процессы химической технологии, нефтехимия, материаловедение и технология материалов, металлургия и машиностроение.

Очевидно, что учебные издания по курсу аналитической химии должны обеспечивать информацией о сложившихся методах аналитической науки и, кроме того, должны учитывать перспективы и требования времени, в котором будет работать сегодняшний студент после окончания вуза. Известна шутка, что прогнозы делать трудно, особенно прогнозы, касающиеся будущего. Далеко не все прогнозы развития науки сбываются; в то же время появляются принципиально новые факты, которые невозможно было предвидеть. И тем не менее нужно смотреть вперед, нужно попытаться оценить перспективы развития науки на ближайшие годы.

Перспективными направлениями развития аналитической химии на ближайшее будущее, по прогнозам Ю.А. Золотова (*Золотов Ю.А. Перспективы развития аналитической химии // Успехи аналитической химии. — М.: Наука, 2007*), являются:

- развитие и совершенствование спектроскопических, масс-спектрометрических, хроматографических и электрохимических методов анализа, методов анализа поверхности, методов и средств распределительного (локального), непрерывного (в потоке), дистанционного и неразрушающего анализа;
- создание принципиально новых средств химического анализа, основанных на использовании наноматериалов и нанотехнологий, в том числе непрерывно действующих химических сенсоров;
- миниатюризация анализа, в том числе разработка универсальных аналитических приборов и простых анализаторов на микрочипах, с использованием микрофлюидных и других систем;
- интенсивное развитие методов и средств внелабораторного химического анализа; создание эффективных и простых в использовании инструментальных средств оперативного обнаружения взрывчатых веществ и наркотиков;
- использование достижений математики и теории информации для перехода от обычного покомпонентного анализа к оценке обобщенных показателей, к распознаванию образов; развитие «электронного носа» и «электронного языка»; дальнейшая разработка приемов многопараметрического градуирования;
- расширение исследований по совершенствованию анализа биомедицинских объектов, в частности с целью медицинской диагностики, идентификации личности, фармакокинетики, для решения фундаментальных задач молекулярной биологии.

Содержание учебника во многом определяется желанием не только изложить традиционные методы аналитической химии, но и представить основы тех методов, которые могут быть использованы при решении прогнозируемых перспективных аналитических задач. Материал учебника изложен в соответствии с утвержденными программами обучения студентов по химико-технологическим специальностям. Представлены как химические, так и физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа. Значительное внимание уделяется вопросам статистической обработки результатов и метрологическим аспектам анализа, описанию основных химических и физических принципов, составляющих основу используемых методов аналитической химии. Без этих знаний осознанный выбор адекватного метода и правильная интерпретация результатов анализа трудно осуществимы.

Авторы хотели бы дать ряд рекомендаций студентам по работе с учебником:

- прежде чем изучать материал главы, познакомьтесь с контрольными заданиями; это поможет вам более осознанно воспринимать информацию;
- особое внимание обращайтесь на те понятия и определения, которые выделены курсивом;
- попытайтесь самостоятельно решить предлагаемые примеры;
- добивайтесь полного понимания изложенного материала;
- не оставляйте невыясненных теоретических положений; задавайте преподавателю вопросы, даже, на ваш взгляд, элементарные.

Учебник создан коллективом авторов — сотрудников Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА — Российского технологического университета. Ряд глав написан сотрудниками химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, ИБХ им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН и Ульяновского университета.

При написании настоящего учебника были использованы материалы двухтомного издания под редакцией А.А. Ищенко «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», М.: ACADEMIA, 2014 г., награжденного премией Правительства Российской Федерации в области образования за 2017 г.

Авторы искренне признательны академику РАН, заведующему кафедрой аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Ю.А. Золотову, профессору М.Н. Филиппову (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), профессору О.В. Михайлову (Казанский национальный исследовательский технологический университет) за материалы, предоставленные для написания некоторых разделов учебника, ценные замечания и пожелания; ректору МИРЭА — Российского технологического университета С.А. Куджу, директору Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова М.А. Маслову, заведующей кафедрой химии и технологии основного органического синтеза А.К. Фролковой, заведующему кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина В.Р. Флиду за внимание и поддержку. Особую признательность редактор настоящего издания выражает Г.В. Булховой за помощь в оформлении рукописи и поддержку при создании учебника.

Современная химия развилась благодаря аналитическим методам; всем ее важнейшим результатам предшествовали успехи в химическом анализе.

*Ф. Сабадвари, А. Робинсон
«История аналитической химии»*

Введение ¹⁾

В предлагаемом учебнике для студентов учреждений высшего профессионального образования химико-технологического профиля представлен материал, позволяющий познакомиться с основными понятиями и теоретическим фундаментом аналитической науки, а также с некоторыми широко используемыми методами анализа.

К настоящему времени нет единого общепринятого определения понятия «аналитическая химия», которое бы точно характеризовало предмет, цели и задачи данной науки. Имеется множество определений; это связано с тем, что единая наука «аналитическая химия» охватывает огромный массив разнообразных видов и методов анализа. Хотя характер исследований многочисленных представителей аналитического сообщества (например, специалистов в области титриметрии, хроматографии и нейтронно-активационного анализа) различен, теоретические основы соответствующих методов связаны единой методологией и общностью решаемых задач. Существует несколько определений, которые приняты сообществом химиков-аналитиков в настоящее время.

В 1993 г. на VIII Европейской конференции по аналитической химии было принято ледующее определение: «Аналитическая химия является научной дисциплиной, развивающей и использующей концепции, методы и средства получения информации о составе и свойствах вещества в пространстве и времени». Предлагается также другое определение: «Аналитическая химия — это наука, развивающая общую методологию, методы и средства изучения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов» ²⁾.

Предложенные определения аналитической химии используют понятия «метод», «методология», «методика», которые здесь употребляются

¹⁾ Использованы материалы: *Золотов Ю.А.* Аналитическая химия и развитие химической науки // *Успехи аналитической химии*. — М.: Наука, 2007. — С. 54–127; *Золотов Ю.А.* Российский вклад в аналитическую химию. — М.: PRESS-BOOK.RU, 2017.

²⁾ *Золотов Ю.А.* Что есть что. О неустоявшихся дефинициях // *Журн. аналит. химии*. — 2005. — Т. 60. — № 10. — С. 1013.

не в общеполософском, а в более узком смысле, в рамках аналитической науки:

- *метод* — прием, способ или принцип анализа;
- *методология* — совокупность методов, применяемых для достижения поставленной аналитической задачи;
- *методика* — документированный алгоритм (перечень операций и порядок их выполнения), реализация которого обеспечивает получение результата анализа с установленными значениями характеристик: сходимости, воспроизводимости, точности и правильности, неопределенности; методика анализа является разновидностью методики выполнения измерений с сохранением традиционной для аналитических работ терминологии; например: определение кислорода в стали, анализ латуни на содержание цинка, определение оксидов азота в атмосферном воздухе и т. п.

В соответствии с предлагаемыми определениями *предметом аналитической науки* является разработка методов и методик, с помощью которых можно получить информацию о вещественных системах — качественный состав и (или) количественные соотношения составных частей исследуемого вещества, включая сведения об их локальном распределении, строении и изменении во времени.

Основная цель аналитической химии — обеспечить в зависимости от поставленной задачи точность, правильность, высокую чувствительность, экспрессность анализа. Разрабатываются методы, позволяющие анализировать микрообъекты (микрохимический анализ), проводить локальный анализ (в точке, на поверхности и т. д.), анализ без разрушения образца (недеструктивный анализ), на расстоянии от него (дистанционный анализ), непрерывный анализ (например, в потоке), а также устанавливать, в виде какого химического соединения и в составе какой фазы существует в образце определяемый компонент (фазовый анализ).

Важные тенденции развития аналитической химии — автоматизация анализов, особенно при контроле технологических процессов (автоматизированный анализ), создание портативных аналитических систем, разработка экспертных систем и анализ без использования стандартных образцов состава (безэталонный анализ), локальный анализ, включая исследование процессов, происходящих в тонких пленках и на поверхности, развитие методов, позволяющих управлять процессами, протекающими в течение сверхкоротких интервалов времени. Эти задачи предопределяют интенсивное проникновение в аналитическую химию самых современных физических и математических методов, новейших достижений высоких технологий.

Структура аналитической химии

Можно выделить три крупных направления аналитической химии:

- 1) общие теоретические основы;
- 2) разработка методов анализа;
- 3) аналитическая химия отдельных объектов.

В зависимости от цели анализа различают качественный анализ и количественный анализ. Задача *качественного анализа* — обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца, задача *количественного анализа* — определение концентраций или масс компонентов анализируемого образца. В зависимости от того, какие именно компоненты нужно обнаружить или определить, различают изотопный анализ, элементный анализ, структурно-групповой (в том числе функциональный) анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ. По природе анализируемого объекта различают анализ неорганических и органических веществ.

В теоретических основах аналитической химии существенное место занимают метрология анализа, в том числе статистическая обработка результатов, а также хеометрика — применение математических и (или) статистических методов для решения химических задач, в частности извлечение информации из химических данных (анализ данных), увеличение информативности данных (планирование) и исследование сложных связей (моделирование). Эти этапы собственно и составляют цепочку научного познания: данные → информация → знание. Теория аналитической химии включает учение об отборе и подготовке аналитических проб, о составлении схемы анализа и выборе методов, о принципах и путях автоматизации анализа, а также основы народно-хозяйственного использования результатов химического анализа.

Благодаря тесным связям с достижениями физики, математики, биологии и различных областей техники (это особенно касается методов анализа) аналитическая химия превратилась в мультидисциплинарную науку.

В аналитической химии различают методы разделения, методы определения (обнаружения) и гибридные методы, сочетающие первые две группы. Методы определения подразделяют на химические методы анализа (гравиметрический анализ, титриметрия), физико-химические (например, электрохимические, фотометрические, кинетические), физические (спектральные, ядерно-физические и др.) и биологические. Иногда методы определения делят на химические, основанные на химических реакциях, физические, базирующиеся на физических явлениях, и биологические, использующие отклик организмов на изменения в окружающей среде.

Практически все методы определения основаны на зависимости каких-либо доступных измерению свойств веществ от их состава. Поэтому важное направление аналитической химии — отыскание и изучение таких зависимостей с целью использования их для решения аналитических задач. При этом почти всегда необходимо найти уравнение связи между свойством и составом, разработать способы регистрации свойства (аналитического сигнала), устранить помехи со стороны других компонентов, исключить мешающее влияние различных факторов (например, флуктуации температуры, в некоторых случаях — воздействия внешней атмосферы, освещения).

Понятие «аналитический сигнал» — одно из основных в аналитической науке. *Аналитический сигнал* — физико-химическая характеристика

объекта, функционально связанная с содержанием аналита и измеряемая или регистрируемая в ходе выполнения методики анализа. *Аналит* — это компонент (вещество), искомый или определяемый в анализируемой пробе. Аналитом может быть, например, химический элемент, химическое соединение, изотоп. Величину аналитического сигнала переводят в единицы, характеризующие количество или концентрацию компонентов. Измеряемыми свойствами могут быть, например, масса, объем, светопоглощение. Регистрируют, например, изменение цвета, выпадение осадка.

Таким образом, аналитический сигнал *измеряют*, или *регистрируют*, концентрацию, или массовую долю — *определяют*, объект анализа (металл, породу, воду и т. д.) *анализируют*.

Большое внимание уделяется теории методов анализа. Теория химических и частично физико-химических методов базируется на представлениях о нескольких основных типах химических реакций, широко используемых в анализе (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, реакциях комплексообразования), и нескольких важных процессах (осаждения, растворения, экстракции).

Внимание к этим вопросам обусловлено историей развития аналитической химии и практической значимостью соответствующих методов. Поскольку доля химических методов уменьшается, а доля физико-химических и физических методов растет, большое значение приобретает совершенствование теории методов двух последних групп и интегрирование теоретических аспектов отдельных методов в общую теорию аналитической химии.

Термин «физико-химические методы анализа» существует, вероятно, только в русском языке. В англоязычной литературе используют понятие «инструментальные методы анализа». Название «инструментальные», конечно, не идеальное; аналитические весы, или титриметры, используемые в классических химических методах, — также инструменты.

Попытаемся проанализировать смысл столь часто употребляемого нами понятия «физико-химические методы анализа». Каково происхождение термина? Происходит ли этот термин от простого объединения слов «физика» и «химия» или от названия «физическая химия»? Если это — объединение слов «физика» и «химия», то рассматриваемое понятие получается очень расплывчатым. Скорее всего, имеется в виду «физическая химия». Но тогда почему в эту группу наряду, скажем, с «законными» электрохимическими или кинетическими методами включают и чисто физические методы, такие как, например, рентгеновские? Возражения против термина «физико-химические методы анализа» высказывались неоднократно на протяжении длительного времени. В научной литературе получает распространение классификация методов анализа, включающая химические (в том числе электрохимические, кинетические, ферментные), физические и биологические методы. В этом случае к химическим методам относят все методы, основанные на взаимодействии вещества с веществом, методы, базирующиеся на химических, в том числе электрохимических реакциях. Физические методы имеют своей основой

главным образом взаимодействие вещества с излучениями, с полями. Биологические методы используют ответные реакции тканей, органов, организмов и даже популяций.

Краткая история развития аналитической химии

Испытания материалов проводились еще в глубокой древности, например руды исследовали с целью установления их пригодности для плавки, различные изделия — для определения содержания в них золота или серебра. Алхимики XIV–XVI вв. впервые применили взвешивание и выполнили огромный объем экспериментальных работ по изучению свойств веществ, положив начало химическим методам анализа. В XVI–XVII вв. появились новые химические способы обнаружения веществ, основанные на реакциях в растворе; например, открытие ионов серебра Ag^+ по образованию осадка с ионами хлора Cl^- .

Родоначальником научной аналитической химии считают Р. Бойля (1627–1691). Научная деятельность Бойля посвящена обоснованию экспериментального метода в физике и химии, развитию атомистической теории. В результате экспериментальных работ по количественному изучению процессов обжига металлов, горения, сухой перегонки древесины, превращения солей, кислот и щелочей Бойль ввел в химию понятие «химический анализ». В 1663 г. Бойль впервые применил индикаторы для определения кислот и щелочей. Важнейшей работой Бойля стала книга «Химик-скептик», вышедшая в 1661 г. Теоретические и экспериментальные работы Бойля оказали решающее влияние на развитие химии.

До первой половины XIX в. аналитическая химия была основным разделом химии. В этот период были открыты многие химические элементы, выделены составные части некоторых природных веществ, установлены закон постоянства состава вещества и закон кратных отношений, закон сохранения массы. Т. Бергман (1735–1784) разработал схему систематического анализа, ввел сероводород H_2S как аналитический реагент (1778 г.), предложил методы анализа в пламени с получением перлов. В XIX в. систематический качественный анализ усовершенствовали Г. Розе (1795–1864) и К. Фрезениус (1818–1897). Этот же век ознаменовался огромными успехами в развитии количественного анализа. Был создан титриметрический метод (Ф. Декрузиль (1751–1825), Ж. Гей-Люссак (1778–1850)), значительно усовершенствован гравиметрический анализ, разработаны методы анализа газов. Большое значение имело развитие методов элементного анализа органических соединений (Ю. Либих (1803–1873)). В конце XIX в. сложилась теория аналитической химии, в основу которой было положено учение о химическом равновесии в растворах с участием ионов (В. Оствальд (1853–1932)). К этому времени преобладающее место в аналитической химии заняли методы анализа ионов в водных растворах.

В XX в. разработаны методы микроанализа органических соединений (Ф. Прегль (1869–1930)). В 1922 г. был предложен полярографический метод (Я. Гейровский (1890–1967)). Появилось много физико-химических

и физических методов, например масс-спектрометрический, рентгеновский, ядерно-физические. Большое значение имело открытие хроматографии (М.С. Цвет, 1903) и создание разных его вариантов, в частности распределительной хроматографии (А. Мартин и Р. Синг, 1941).

В России и СССР большое значение для развития аналитической химии имели работы Н.А. Меншуткина (его учебник по аналитической химии выдержал 16 изданий). М.А. Ильинский и особенно Л.А. Чугаев ввели в практику органические аналитические реагенты (конец XIX – начало XX вв.), Н.А. Тананаев разработал капельный метод качественного анализа (одновременно с Ф. Файглем, 1920-е гг.). В 1938 г. Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер впервые описали тонкослойную хроматографию. В 1940-е гг. были предложены плазменные источники для атомно-эмиссионного анализа. Большой вклад отечественные ученые внесли в изучение комплексообразования и его аналитического использования (И.П. Алимарин и А.К. Бабко — в теорию действия органических аналитических реагентов), в развитие методов фотометрического анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, в аналитическую химию отдельных элементов, особенно редких и платиновых, и ряда объектов — веществ высокой чистоты, минерального сырья, металлов и сплавов.

Развитие аналитической химии в России и СССР

В XIX в. в России фактически не было химиков, которых без колебаний можно было бы назвать аналитиками. Условно к достижениям в рассматриваемой области относят открытие рутения К.К. Клаусом. Часто упоминаемое обнаружение химиком-органиком М.А. Ильинским реакции кобальта(II) с нитрозоафталями — достижение довольно скромное. В преподавании существенную роль сыграл переводившийся на многие языки учебник Н.А. Меншуткина (тоже, кстати, химика-органика) «Аналитическая химия», первые издания которого выходили начиная с 1871 г., еще до известной книги В. Оствальда «Теоретические основания аналитической химии». Зато XX в. оказался существенно более урожайным. Его начало ознаменовалось созданием М.С. Цветом хроматографического метода. Годом рождения хроматографии признан 1903, и в 2003 г. столетие метода было широко отмечено. Безусловно, это — крупнейший вклад в мировую науку.

Если рассматривать достижения не в хронологическом порядке, а по направлениям, то следует еще раз напомнить, что в СССР была опубликована первая работа по тонкослойной хроматографии (Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер, 1938). Близким к хроматографии является капиллярный изотахофорез, разработанный Б.П. Константиновым и О.В. Ошурковой в 1970-е гг. Начиная с 1980-х гг. Л.Н. Москвин и его коллеги развивают оригинальный хромато-мембранный метод.

Значителен вклад в спектроскопические методы анализа. Хотя за открытие комбинационного рассеяния света, лежащего в основе соответствующего метода, Нобелевскую премию получил индийский физик

Ч. Раман, известно, что независимо это явление обнаружили Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг ¹⁾. Теперь спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская) имеет большое значение для химического анализа. В мире общепризнана основополагающая роль Б.В. Львова в создании электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Повсеместно распространенный атомно-абсорбционный метод определения ртути — метод холодного пара — предложен в Одессе Н.С. Полуэктовым, Р.А. Виткун и Ю.В. Зелюковой. Н.С. Полуэков внес также вклад в развитие пламенной фотометрии. Советские ученые многое сделали в области спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, особенно в части исследования химических процессов в растворах (А.К. Бабко, Н.П. Комарь, В.А. Назаренко и многие другие) и определения ионов металлов. Для определения ионов металлов предложено большое число органических реагентов, некоторые из которых получили широкое распространение (торон, арсеназо III и т. д.; это работы В.И. Кузнецова, С.Б. Саввина, М. Лукина и др.).

Необходимо отметить вклад отечественных ученых в развитие масс-спектрометрии. Б.А. Мамырин (Физико-технический институт АН СССР) разработал так называемый масс-рефлектор, взятый на вооружение многими фирмами, производящими масс-спектрометры. Группа Л.Н. Галль из Специального конструкторского бюро аналитического приборостроения Академии наук (АН) СССР создала метод ионизации электрораспылением (электроспрей) ²⁾.

В 1920–1930-е гг. Н.А. Тананаев одновременно с Ф. Файглем (Австрия) разработал капельный метод химического анализа.

Из работ по электрохимическим методам заслуживают упоминания исследования в области ионселективных электродов (уравнение Б.П. Никольского, халькогенидные электроды, «электронный язык» — Ю.Г. Власов и др.) и вольтамперометрии, особенно инверсионной (А.Г. Стромберг, Х.З. Брайнина).

Огромными достижениями в развитии методов разделения и концентрирования являются работы выдающегося ученого России Ю.А. Золотова и его научной школы. Методы разделения, используемые в аналитической химии и лабораторной радиохимии, как правило, одни и те же; технические приемы — в основном тоже. Очевидный пример — экстракция; в сообществе специалистов по этому методу много аналитиков и много радиохимиков. Почти то же можно сказать о соосаждении или ионном обмене. Подтверждением сходства является и то, что многие химики работали и работают одновременно в областях аналитического и радиохимического разделения; особенно это относится к разработке

¹⁾ Об истории открытия комбинационного рассеяния света см.: Гинзбург В.Л., Фабелинский И.Л. // Вестник РАН. — 2003. — Т. 73. — № 3. — С. 215–227.

²⁾ Подробнее о методе ионизации электрораспылением и о Нобелевской премии, которую получил американский ученый Дж. Фенн, см.: Золотов Ю.А. Вклад Петербурга // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58. — № 5. — С. 453.

методов разделения элементов (из отечественных химиков, например, Б.Ф. Мясоедов, Б.Я. Спиваков, Л.Н. Москвин, В.В. Якшин). В.Г. Хлопин, классик-радиохимик, многое сделал и как химик-аналитик. Среди специалистов признаны также достижения отечественных химиков в области жидкость-жидкостной экстракции.

В результате исследований, выполненных в последние два десятилетия XX в. рядом групп в разных странах, были поняты общие принципы построения систем искусственного интеллекта (последние в настоящее время называют экспертными системами), а также разработаны соответствующие алгоритмы, которые прошли испытания на большом числе задач. Формирование концепции и выработка методологического подхода в этой новой области в целом завершились в 1990-е гг. в основном благодаря вкладу российских ученых — Л.А. Грибова и его ученика М.Е. Эляшберга с сотрудниками.

Предмет исследования аналитической химии

Важную роль играет развитие теории отбора проб анализируемых материалов. Обычно вопросы пробоотбора решают совместно со специалистами по изучаемым веществам, например с геологами, металловедами. Аналитическая химия разрабатывает способы разложения проб — растворение, сплавление, спекание и многие другие, которые должны обеспечивать полное «вскрытие» образца, а также не допускать потерь определяемых компонентов и поступления загрязнений извне. В задачу аналитической химии входит развитие техники таких общих операций анализа, как измерение объема, фильтрование, прокаливание.

Одна из задач аналитической химии — определение направлений развития аналитического приборостроения, создание новых схем и конструкций приборов (что чаще всего служит завершающей стадией разработки метода анализа), а также синтез новых аналитических реактивов. Для количественного анализа очень важны метрологические характеристики методов и приборов. В связи с этим аналитическая химия изучает проблемы градуировки, изготовления и использования образцов сравнения (в том числе стандартных образцов) и других средств обеспечения правильности анализа.

Существенное место занимает обработка результатов анализа. Для оптимизации условий анализа используют теорию информации, математическую теорию полезности, теорию распознавания образов и другие разделы математики. Методы математической статистики применяют для обработки результатов. Теорию искусственного интеллекта используют для управления приборами, для учета помех, градуировки, планирования эксперимента, идентификации молекул сложных органических соединений.

Аналитическая химия определяет общий подход к выбору путей и методов анализа, разрабатывает способы сопоставления методов, изучает условия их взаимозаменяемости и сочетания, принципы и пути автоматизации анализа. Для практического использования анализа необходима

разработка представлений о результате анализа как показателе качества продукции, необходимо учение об экспрессном контроле технологических процессов, создание экономических методов. Большое значение для аналитиков, работающих в различных отраслях народного хозяйства, имеет унификация и стандартизация методов.

Методы анализа

В зависимости от массы или объема анализируемого образца методы разделения и определения подразделяют на макро-, микро- и ультрамикрометоды. К разделению смесей обычно прибегают в тех случаях, когда методы прямого определения или обнаружения не позволяют получить правильный результат из-за мешающего влияния других компонентов образца. Особенно важно так называемое относительное концентрирование — отделение малых количеств определяемых компонентов от значительно больших количеств основных компонентов пробы. Разделение смесей может базироваться на различии в термодинамических характеристиках компонентов или кинетических параметрах. Для разделения применяют главным образом хроматографию, экстракцию, осаждение, дистилляцию, а также электрохимические методы, например электроосаждение.

Методы определения — основная группа методов аналитической химии. В основе методов количественного анализа лежит зависимость какого-либо измеряемого свойства, чаще всего физического, от состава образца. Эта зависимость должна описываться определенным и известным образом. Быстро развиваются гибридные методы анализа, объединяющие разделение и определение. Например, газовая хроматография с различными детекторами — важнейший метод анализа сложных смесей органических соединений. Для анализа труднолетучих и термически нестойких соединений более удобна высокоэффективная жидкостная хроматография. Для анализа необходимы разнообразные методы, поскольку каждый из них имеет свои достоинства и ограничения. Так, чрезвычайно чувствительные радиоактивационные и масс-спектроскопические методы требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры. Простые, доступные и очень чувствительные кинетические методы не всегда обеспечивают нужную воспроизводимость результатов. При оценке и сопоставлении методов, при выборе их для решения конкретных задач принимают во внимание многие факторы: метрологические параметры, сферу возможного использования, наличие аппаратуры, квалификацию аналитика, традиции и др. Важнейшие среди этих факторов такие метрологические параметры, как предел обнаружения или диапазон концентраций (количеств), в котором метод дает надежные результаты, и точность метода, т. е. правильность и воспроизводимость результатов. В ряде случаев большое значение имеют «многокомпонентные» методы, позволяющие определять сразу большое число компонентов, например атомно-эмиссионный и рентгеновский спектральный анализ, хроматография. Роль таких методов возрастает. При прочих равных условиях предпочитают методы прямого анализа,

т. е. не связанного с химической подготовкой пробы, однако иногда такая подготовка необходима. Например, предварительное концентрирование исследуемого компонента позволяет определять меньшие его концентрации, устранять трудности, связанные с негомогенным распределением компонента в пробе и отсутствием образцов сравнения.

Особое место занимают методы локального анализа. Существенную роль среди них играют рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд), масс-спектрометрия вторичных ионов, спектроскопия оже-электронов и другие физические методы. Они имеют большое значение, в частности при анализе поверхностных слоев твердых материалов или включений в горных породах. Специфическую группу составляют методы элементного анализа органических соединений. Обычно органическое вещество тем или иным способом разлагают, а его компоненты в виде простейших неорганических соединений (CO_2 , H_2O , NH_3 и др.) определяют обычными методами.

Применение газовой хроматографии позволило автоматизировать элементный анализ; для этого выпускают СНН-анализаторы и другие приборы-автоматы. Анализ органических соединений по функциональным группам (функциональный анализ) выполняют различными химическими, электрохимическими, спектральными (спектроскопия ядерного магнитного резонанса и инфракрасная спектроскопия) или хроматографическими методами. При фазовом анализе, т. е. при определении химических соединений, образующих отдельные фазы, последние предварительно выделяют, например, с помощью избирательного растворителя, а затем полученные растворы анализируют обычными методами; весьма перспективны физические методы фазового анализа без предварительного разделения фаз.

Практическое значение аналитической химии

Химический анализ обеспечивает контроль большого числа технологических процессов и качества продукции во многих отраслях промышленности, играет огромную роль при поиске и разведке полезных ископаемых в горнодобывающей промышленности.

С помощью химического анализа контролируют чистоту окружающей среды (воды и воздуха). Достижения аналитической химии используют в различных отраслях науки и техники: атомной энергетике, электронике, океанологии, биологии, медицине, криминалистике, археологии, космических исследованиях. Велико народнохозяйственное значение химического анализа. Так, точное определение легирующих добавок в металлургии позволяет экономить ценные металлы. Переход на непрерывный автоматический анализ в медицинских и агрохимических лабораториях дает возможность резко увеличить скорость анализов (крови, мочи, вытяжек из почв и т. д.) и уменьшить численность сотрудников лабораторий.

В современной аналитической химии можно выделить несколько прикладных направлений, которые могут оказать определяющее влияние на здоровье и качество жизни человека. Это прежде всего экоаналитический контроль, проблема химической безопасности, химический анализ

пищевых продуктов, медицинская диагностика с использованием новейших аналитических методов, экспрессное обнаружение взрывчатых веществ, криминалистика, анализ атомных материалов, анализ нефти и нефтепродуктов, анализ наноматериалов. Конечно, это далеко не полный список проблем, которые ставит современное общество перед аналитической наукой.

Экоаналитический контроль. Обычно аналитический контроль объектов окружающей среды (*экоаналитический контроль*) базируется на сопоставлении результатов химического анализа с нормируемыми концентрациями контролируемых веществ. В нашей стране это прежде всего предельно допустимые концентрации (ПДК), устанавливаемые гигиенистами для вод различного типа, воздуха и других объектов. Считается, что если на нормируемое вещество установлена ПДК, то должна быть методика определения этого вещества на уровне концентраций хотя бы в 2–5 раз ниже ПДК. В настоящее время в России для вод разного типа нормируется концентрация приблизительно полутора тысяч веществ; это, как уже сказано, означает, что в распоряжении контрольных служб имеется как минимум такое же число надежных методик и все они в нужный момент и в нужном месте могут быть задействованы.

Реальное положение, однако, несколько иное. В основном контролируют ограниченное число показателей, во всяком случае не более нескольких десятков; даже на эти компоненты методики не всегда идеальны, подчас они устарели. Разработка хороших методик на все нормируемые вещества — дело действительно трудное и дорогостоящее. Регулярная проверка, например, пресной поверхностной воды на несколько сотен определяемых компонентов даже при наличии полноценных методик — задача и вовсе нереальная. В контролируемом объекте присутствуют и ненормируемые компоненты, причем обычно неизвестно, что это за компоненты; среди них могут быть столь же нежелательные, как и нормируемые, однако они при существующей системе не будут обнаружены. Следует еще принять во внимание вероятные неточности в установлении ПДК и возможность неаддитивного поведения компонентов в смеси (синергетический эффект).

Есть и другие обстоятельства, в целом приводящие к заключению, что путь покомпонентного контроля объектов окружающей среды на нормируемые компоненты не является перспективным. Рациональнее систематический ход анализа, включающий на первых стадиях использование обобщенных суммарных показателей, тестов, служащих для выбора проб, которые нуждаются в более детальном исследовании. Наиболее общими являются биотесты; их во многих случаях и применяют, а некоторые введены в нормативные документы. Однако биотесты часто длительны, не позволяют вести контроль оперативно. Поэтому разработка экспрессных биотестов — важная задача исследователей. Широко известны другие обобщенные показатели: химическое потребление кислорода, биохимическое потребление кислорода, общий углерод, растворенный органический углерод, растворенный кислород и др. В последнее время предложено

определять общий азот, органический азот, органический хлор, органический фосфор, органическую серу. Для этого созданы новые методы и приборы. Существенное значение имеет также продуманный выбор методов определения для массового контроля отобранных проб. Вовсе необязательно применять, например, дорогостоящую хромато-масс-спектрометрию для контроля компонентов, чья невысокая токсичность требует определения относительно высоких концентраций (высокие ПДК). Этот метод нужен лишь для определения самых опасных веществ с очень низкими ПДК.

Проблема химической безопасности. При этом нужны как многофункциональные высококласные лабораторные средства анализа, так и мобильные, портативные, недорогие массовые средства экспресс-контроля. Пожалуй, последние даже в большей степени. С точки зрения обеспечения химической безопасности анализ «на месте», вероятно, важнее доброкачественного, но длительного исследования в лаборатории. Чтобы оценить содержание метана в угольных шахтах, воздух из шахт в лабораторию не доставляют. Военные химики разрабатывают главным образом полевые методы и средства индикации отравляющих веществ. За процессами в химическом реакторе, который в принципе может взорваться, лучше следить непрерывно с помощью системы датчиков, чем периодически отбирать и направлять пробы в лабораторию. Современная аналитическая химия способна все это обеспечить, она может предоставить или создать подобные средства контроля. Скажем, карманные газоанализаторы разработаны и продаются многими фирмами разных стран. Разработаны и еще более простые и дешевые химические тест-средства анализа. Обычные аналитические приборы — фотометры, люминометры, хроматографы или даже хромато-масс-спектрометры — имеются в вариантах, которые можно перевозить и переносить. Есть неплохие разработки химических сенсоров, делаются попытки составить из них целые системы типа «электронного носа» или «электронного языка». На протяжении ряда последних лет в США регулярно созываются конференции по «полевому анализу», выходит журнал «Field Analytical Chemistry». В нашей стране полевые средства анализа тоже имеются, но их пока мало. Потребность же в них огромная. Можно привести только один пример. Сейчас много занимаются определением несимметричного диметилгидразина («гептила») в районах падения первых ступеней ракет и местах аварий. Конечно, нужно было бы такой анализ проводить на месте, например в лесах Алтайского края, но это сделать трудно. Приходится отбирать пробы, обрабатывать их и доставлять в лабораторию. С точки зрения профессионального аналитика, наиболее сложная задача, с которой приходится сталкиваться, решая проблемы химической безопасности, — это так называемый анализ неизвестного. Такие задачи возникают, например, в аварийных ситуациях, в случае гибели людей или животных под действием каких-либо, предположительно химических факторов. В последнем случае нужно понять, что послужило действующим началом. Наибольший опыт в этой области накоплен, видимо, криминалистами.

Дистанционный контроль атмосферного воздуха. В течение длительного времени ведутся разработки дистанционных методов и соответствующих устройств для контроля атмосферного воздуха. Имеются в виду не распределенные автоматизированные «точечные» датчики и анализаторы, передающие результаты на общий пульт, а оптические системы с лучом, проходящим через «открытый» воздух на расстояния до нескольких сотен метров. Такие системы желательны для контроля воздуха над предприятиями, вплоть до непрерывного наблюдения за заводскими трубами, на аэродромах или городских улицах, особенно вдоль магистралей. В качестве основных контролируемых компонентов можно рассматривать SO_2 , NO_2 , CO , O_3 . В принципе, для этой цели пригодны разные оптические методы: дифференциальная абсорбционная спектроскопия, лазерная спектроскопия с диодными лазерами, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия с фурье-преобразованием и некоторые другие. Известность приобрели устройства на основе лидаров. Практическая реализация таких методов встречает ряд трудностей: помехи за счет рассеяния света в результате действия атмосферных факторов; присутствие «неожидаемых веществ»; кроме того, устройства нередко оказываются довольно сложными и дорогими. Надежность получаемых количественных результатов оказывается невысокой из-за проблем градуирования приборов. Тем не менее исследования и испытания продолжаются. Более того, разработаны национальные и международные программы, нацеленные на создание эффективных систем; одна из программ (Remote Optical Sensing Evaluation — ROSE) была принята в рамках Европейского союза. В соответствии с этой программой для определения различных веществ в воздухе подобраны разные методы и приборы. Например, для определения сероводорода был использован прибор, основанный на дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой области. Анализ можно проводить лучом общей длиной от 30 до 100 м с весьма низким пределом обнаружения.

Химический анализ пищевых продуктов. Еще лет 30–40 тому назад анализом и контролем пищевых продуктов занимался узкий круг специалистов по проблемам питания, работники санитарно-эпидемиологической службы и лишь немногие профессиональные аналитики. Теперь же продукты вошли в число объектов, наиболее важных для аналитической химии. Связано это, в частности, с изменением самих продуктов питания. Во многих из них нужно определять консерванты, ароматизаторы, красители и другие специально вводимые вещества. В продукты питания могут попасть остатки пестицидов, использовавшихся в сельскохозяйственном производстве, а иногда и тяжелые металлы из аппаратуры, тары и почвы, на которой произрастали растения, послужившие сырьем для пищевых продуктов или кормом для животных. Постоянно появляются все новые и новые продукты, достаточно вспомнить названия повсеместно продаваемых напитков. Не будем также забывать, что к пищевым продуктам относится питьевая вода, которая потребляется ежедневно и в немалом количестве, поэтому ее контроль особенно важен. Существует и проблема

фальсификации продуктов питания. Есть необходимость совершенствовать, в том числе ускорять и автоматизировать, анализ пищи на основные компоненты — белки, жиры, клетчатку, витамины. Иногда и в привычных продуктах нужно проверять возможность появления микотоксинов и подобных им веществ. Да и вообще — улучшение качества жизни приводит к росту требований к качеству и безопасности пищи. Все это ставит перед аналитической химией многочисленные и весьма непростые задачи. Например, борьба с фальсификацией продуктов питания требует, помимо прочего, наличия простых средств оперативного внелабораторного обнаружения подделок, в том числе путем химического анализа на компоненты-маркеры. В идеале такую проверку мог бы делать магазин, принимая товар, или даже покупатель. В то же время определение очень низких концентраций возможных опасных примесей, по крайней мере сегодня, требует использования совершенных приборов и привлечения квалифицированных исполнителей. В самом деле, обнаружение и определение микотоксинов едва ли возможно в настоящее время без жидкостной хроматографии или иммунологических методов. Имеются и исследовательские задачи, например оценка аминокислотного состава продуктов или изучение степени сохранности витаминов при хранении и переработке. И есть намного более масштабные практические работы: определение сахаров в винограде или оценка жирности молока; примеров таких широко проводимых анализов можно привести десятки. Промежуточное положение занимают выборочные контрольные анализы при закупках крупных партий продуктов, при таможенном контроле (скажем, на остатки пестицидов или афлотоксины). В качестве примера можно упомянуть об анализе и контроле водки. Для определения нормируемых вредных компонентов (альдегидов, высших спиртов и др.) в водке в настоящее время широко стали использовать хроматографические методы; газохроматографические методики включены в государственные стандарты Российской Федерации. Для более или менее полного анализа водки, включающего, конечно, и определение ненормируемых компонентов, наиболее пригодна хромато-масс-спектрометрия, однако такие исследования проводят очень редко. Для оценки происхождения спирта, а также для надежного обнаружения фальшивок может быть использована спектрометрия ядерного магнитного резонанса, но на практике это не делается из-за сложности и дороговизны аппаратуры и необходимости иметь весьма квалифицированных исполнителей. Были трудности с изготовлением стандартных образцов водки, но сейчас задача решена. В винах определяют органические кислоты, сахара и другие соединения. В мясной продукции нередко присутствуют антибиотики и другие лекарства, которые давали животным и птице, в том числе, например, на птицефабриках. Эти лекарственные препараты нужно уметь определять, для этого используют иммунометоды, а также жидкостную хроматографию и гораздо реже хромато-масс-спектрометрию. Почти то же можно сказать о веществах, способствующих быстрому набору массы тела животных (бета-агонисты). В этом случае иммунометоды не всегда пригодны. Для определения бета-агониста рактопамина и других соединений

подобного типа в Швеции разработана система Bioscope Q, основанная на использовании поверхностного плазменного резонанса, сенсорных чипов и микрофлюидных систем.

Генетически модифицированные продукты. В США еще в 1999 г. половина всей выращиваемой кукурузы была генетически модифицированной (трансгенной). Производятся и потребляются генетически модифицированные соя и томаты. Трансформируют растения путем введения нужной ДНК в отдельную клетку, которая затем служит исходной для целого организма. Путем такой модификации растениям придают устойчивость к болезням, толерантность по отношению к пестицидам и т. д.

В Европе в отличие от США трансгенные продукты полагается помечать; потребитель должен знать, какие продукты он приобретает. Соответственно должны быть созданы и узаконены методы и средства идентификации самих растений и особенно сельскохозяйственной и промышленной продукции на их основе. Контроль, в принципе, можно осуществлять обнаружением новых, синтезированных в результате трансформации растения, относительно простых химических соединений, например жирных кислот, или обнаружением новых протеинов или нуклеиновых кислот (ДНК и РНК).

В случае обнаружения нового химического соединения имеет смысл использовать более или менее обычные методы химического анализа (спектроскопию ядерного магнитного резонанса, хромато-масс-спектрометрию, жидкостную хроматографию), а также иммунологические методы, например метод ELISA (Enzyme Linked Immuno Sorbent Analysis). Этот подход годится, если обнаруживаемое соединение не присутствовало в соответствующем натуральном продукте. При использовании хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса нужна длительная пробоподготовка. Если стоит задача найти трансгенный протеин, то можно использовать хромато-масс-спектрометрию, капиллярный электрофорез или жидкостную хроматографию. Основным ограничением здесь является невысокое содержание трансгенных протеинов, однако известны примеры такого использования; например, скоростная жидкостная хроматография была применена для обнаружения пимозина, продуцируемого генетически модифицированными организмами. Более того, этот метод фактически был рекомендован Европейским союзом.

И точно так же, как в случае простых химических соединений, для обнаружения продуцированных новых протеинов может быть использован иммунологический метод (ELISA или так называемый Western Blot). Один из методов ELISA был аттестован в Европе для контроля сырьевых продуктов и частично переработанных материалов. Однако самым распространенным методом контроля трансгенных продуктов является способ, основанный на цепной реакции полимеразы (Polymerase Chain Reaction — PCR), имеющий, однако, много недостатков. Например, в присутствии полисахаридов метод фактически не работает.

В идеале нужны очень простые и быстро осуществляемые методики, которые можно использовать непосредственно в магазине или на рынке.

Медицинская диагностика с использованием новейших аналитических методов. Биологические и биомедицинские исследования да и медицинская практика на современном уровне требуют нестандартных аналитических решений. Это, в частности, диагностика заболеваний путем обнаружения и определения их биомаркеров в крови, моче, потовых выделениях, в тканях и выдыхаемом воздухе. На фоне известных, длительное время используемых для этой цели методов анализа появляются все новые и новые.

Повышение концентрации глюкозы в крови диабетиков может быть обнаружено не только непосредственно, например биотестами (некоторые из которых, кстати говоря, требуют лишь нескольких микролитров крови), но и косвенно — по повышенному содержанию ацетона в выдыхаемом воздухе. Неинвазивный метод определения гематокрита крови основан на использовании инфракрасной спектроскопии в ближней области и приемов хеометрики.

В Калифорнии (США) создан иммунологический метод определения в крови белка PSA и соответствующее недорогое устройство для данной цели. Появление в крови этого белка, продуцируемого раковыми клетками, свидетельствует о начальной стадии рака простаты. Любопытен принцип устройства: основная деталь его — это крошечный рычажок длиной в несколько микронов, на котором находятся молекулы белка-антитела, реагирующего на белок PSA. Когда последний присоединяется к антителу, рычажок отклоняется; чем больше белка PSA в крови, тем сильнее отклонение.

Возрастающая абсолютная чувствительность методов позволяет анализировать содержимое отдельных клеток. Значение pH в клетках измеряют давно, теперь можно определять ряд компонентов, используя, например, капиллярный электрофорез или масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Примером использования высокой чувствительности последнего метода может служить определение кадмия и цинка в микронавеске ткани, извлекаемой биопсией из простаты (изменение содержания этих элементов позволяет лучше понять механизм канцерогенеза). Абсолютные количества кадмия и цинка в извлеченной пробе, конечно, ничтожно малы.

Аналитики Тайваня определяли марганец в мозговой ткани и формы мышьяка в крови живых (!) крыс. Была использована система on-line, включающая ячейку для микродозатора и прибор для электротермической атомной абсорбции или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Аналитическая химия и криминалистика. По-видимому, первым примером использования аналитического метода в сфере, которую сейчас называют криминалистикой, было определение содержания золота в короне, проведенное Архимедом на основе свойства, теперь именуемого плотностью. Еще в 1844 г. К.Р. Фрезениус написал статью о роли аналитика в судебных решениях, о том, чего может ожидать от аналитика юрист. С тех пор значительно выросло и число криминалистических

задач, которые необходимо решать, и число методов, обладающих многообразными возможностями для этого. Экспертно-криминалистические лаборатории выполняют огромное число исследований, и их заключения в значительной степени способствуют эффективному проведению следствия и судебного разбирательства. П. де Бьевр ставил вопрос ¹⁾: «Может быть, нам нужны юристы-химики или химики-юристы?» На этот вопрос есть ответ: не только нужны, они уже есть; во всяком случае, *juridical chemists* — химики по образованию, ставшие юристами по роду службы. В российском сообществе химиков-аналитиков таким специалистом был, например, Н.М. Кузьмин, работавший во Всесоюзном научно-исследовательском институте Министерства внутренних дел СССР, Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР и МГУ им. М.В. Ломоносова. Анализы, выполняемые для целей криминалистической экспертизы, должны быть надежными. Конечно, надежность аналитического исследования важна и во многих других областях: в медицине, атомной энергетике, но результат химического анализа в криминалистике подчас определяет судьбу крупного предприятия или отдельного человека. Криминалистические лаборатории должны быть в известной мере универсальными, им приходится иметь дело с неорганическими и органическими веществами, с макросоставом и микропримесями, с массивными объектами и микропробами. Поэтому такие лаборатории должны быть оснащены разнообразной и достаточно мощной аналитической техникой и иметь в штате опытных специалистов. Часто приходится выяснять происхождение объекта, устанавливать тождество или различие образцов, решать многие другие задачи.

Экспрессное обнаружение взрывчатых веществ. Обнаружение взрывчатых веществ во внелабораторных условиях необходимо при контроле пассажиров и багажа в аэропортах, при таможенном контроле, обеспечении безопасности зданий и сооружений, при поиске находящихся в земле мин и в других случаях. Существует несколько общих подходов к такому обнаружению, но нас более всего интересует обнаружение паров или микрочастиц взрывчатых веществ аналитическими методами. Пока селективность этих методов уступает возможностям специально обученных собак.

Из аналитических методов для обнаружения, идентификации и, если нужно, определения следов взрывчатых веществ наиболее подходящими в настоящее время считаются спектрометрия ионных подвижностей, хемилюминесценция, газовая хроматография с электронозахватным детектором (используется также электронозахватный детектор без хроматографического разделения) и некоторые электрохимические методы.

Настольные устройства, реализующие спектрометрию ионных подвижностей, газовую хроматографию с электронозахватным детектором и хемилюминесценцию, обеспечивают очень высокую чувствительность — на уровне нескольких частей на триллион. Главной здесь становится

¹⁾ *De Bievre P. // Accredited. Qual. Assur. — 1997. — V. 2. — P. 167.*

проблема пробоотбора; основательно прорабатывается обдув человека в специальной камере, воздухоотбор над возможной миной и т. д.

Решение задачи обнаружения осложняется тем, что взрывчатые вещества весьма разнообразны по химической природе, имеют разброс в давлениях паров и т. д. Например, давление пара тринитротолуола при температуре 25 °С составляет $0,95 \cdot 10^{-3}$ Па, тринитротриазациклогексана — $0,61 \cdot 10^{-6}$ Па, а динитрата этиленгликоля — 3,73 Па.

Наиболее широко в настоящее время для реального обнаружения взрывчатых веществ используется спектрометрия ионных подвижностей. Этот метод близок к времяпролетной масс-спектрометрии. Молекулы обнаруживаемых соединений, находящиеся в паровой фазе, подвергаются химической ионизации при атмосферном давлении; например, в ионном источнике может быть изотоп ^{63}Ni , электроосажденный на фольге. Далее ионы инжектируют в виде дискретного пакета из ионного источника в зону их разделения; для инжектирования в приборе предусмотрено специальное устройство. В зоне разделения ионы подвергают действию электрического поля и они движутся в сторону детектора с различной скоростью, обратно пропорциональной их массе. В результате получается «спектр подвижностей» — кривая зависимости ионного тока от времени пролета. Атомы, образующие молекулы взрывчатых веществ, обладают относительно высокой электроотрицательностью, поэтому для обнаружения удобнее использовать отрицательно заряженные ионы.

Из новых и оригинальных подходов к решению проблемы экспрессного обнаружения взрывчатых веществ можно отметить следующий: синтезирован кремнийорганический полимер, реагирующий на присутствие очень малых количеств тринитротолуола и пикриновой кислоты. Из полимера изготавливают очень тонкие нити и впрессовывают их в обычную бумагу. Волокна ярко светятся при ультрафиолетовом облучении. При контакте же с указанными взрывчатыми веществами свечение отсутствует. Бумагу с волокнами можно хранить на воздухе при комнатной температуре. Процедура обнаружения взрывчатых веществ очень похожа на проверку подлинности банкнот. Эту работу выполнили химики из Калифорнийского университета в г. Сан-Диего (США).

Анализ нефти и нефтепродуктов. Данное направление в последнее время приобрело актуальность, особенно в практике анализа. Необходим быстрый, простой и в то же время надежный метод определения серы, хлора, а также никеля, ванадия, железа и некоторых других элементов как в самой нефти, так и в продуктах ее переработки. Известно, что, например, сера существенно ухудшает качество моторных топлив, отравляет промышленные катализаторы и вызывает экологические проблемы, связанные с выделением диоксида серы в атмосферный воздух. В случае автомобильного транспорта сера, присутствующая в бензине и моторных маслах, служит причиной повышенной коррозии деталей двигателя и отравления каталитических конвертеров — дожигателей выхлопных газов. Очень опасно наличие заметных количеств серы в авиационном топливе. Поэтому содержание серы во всех этих объектах необходимо

тщательно контролировать. Для этой цели весьма удобен рентгенофлуоресцентный анализ, идеальный для определения относительно тяжелых (с высокими атомными массами) элементов в матрице из легких элементов начала Периодической системы. В случае серы и хлора на фоне углеводородов, не говоря уже о тяжелых металлах, мы имеем как раз такой случай.

Анализ радиоактивных материалов. Как известно, в начале 40-х гг. XX в. в США, СССР и Германии почти одновременно были развернуты работы по использованию атомной энергии (точнее — ядерной), в то время — исключительно для военных целей. Практически сразу возникла задача создания материалов для ядерных реакторов и атомных бомб. Конструкционные материалы для реакторов должны были отвечать исключительным, ранее никогда не встречавшимся требованиям. Так, в цирконии практически не должен был содержаться гафний. Понадобился графит с ультранизким (менее 10^{-4} %) содержанием элементов, сильно поглощающих нейтроны: бора, кадмия, некоторых редкоземельных элементов. Жестким требованиям (и не только по элементному, но и по изотопному составу) должен был удовлетворять уран. Получение этих и других материалов с заданными характеристиками было невозможно без соответствующих методик анализа. Поэтому в рамках урановых проектов и в СССР, и в США были созданы специальные научные подразделения, отвечающие за обеспечение аналитического контроля и соответственно за научно-технические решения в этой области. В СССР за химико-аналитическую часть атомного проекта отвечал А.П. Виноградов. Разработка методов анализа урана на нейтронопоглощающие и другие примеси в сильной степени стимулировала создание и совершенствование методов определения очень низких содержаний любых элементов. Такого рода работы применительно к атомно-эмиссионному анализу были обобщены в книге А.Н. Зайделя, Н.И. Калитеевского, Л.В. Липиса и М.П. Чайки «Спектральный анализ атомных материалов» (М.; Л.: Физматгиз, 1960).

Исследование продуктов деления урана выдвинуло задачу определения большого числа радиоактивных элементов в их сложных смесях (радиохимический анализ). Под радиохимическим анализом понимали идентификацию, оценку содержания, а иногда и определение каких-либо физических характеристик радионуклидов в их смеси. Этот вид анализа родился еще в начале XX в., задолго до уранового проекта. С подобными задачами позднее столкнулись физики при расшифровке состава продуктов, полученных при облучении каких-либо элементов или соединений на циклотронах и синхрофазотронах. Решением аналогичных задач занимались и занимаются в основном радиохимии, но и аналитики тоже. В рамках радиохимического анализа возникла совершенно новая проблема: создание аналитической химии трансурановых элементов, прежде всего плутония, затем нептуния, америция и других. Временами возникавшая идея создать ториевый реактор стимулировала интерес к протактинию. Следует учесть, что анализ облученных материалов, сред с высокой радиоактивностью — нелегкая задача не только с научной точки зрения, но и с точки

зрения безопасности работы: радиоактивность есть радиоактивность. Это как раз та область, где нужна максимальная автоматизация, где нужен дистанционный анализ. В этом направлении было многое сделано в разных странах. В 1940–1950-е гг. возник интерес к ультрамикροанализу. Этим термином обозначают совокупность методик, предполагающих операции с очень малыми количествами анализируемого вещества — с пробами массой порядка нескольких микрограммов, объемом около микролитра. Внимание к ультрамикροанализу было стимулировано задачами радиохимического анализа. Ведь количества трансурановых элементов в первые годы были ничтожно малыми! Исследования по ультрамикροанализу успешно развивались в США (П. Кирк, А. Бенедетти-Пихлер и др.), а в послевоенные годы получили продолжение и в СССР (И.П. Алимарин, М.Н. Петрикова). Тогда в ультрамикροанализе применяли чисто химические методы. Но уже через несколько лет ультрамикροанализ (в этом понимании) потерял свое значение в связи с появлением более мощных физических методов.

Существенным разделом аналитических исследований в рассматриваемой нами области был (и остается) изотопный анализ. Долгое время он был лишь методом научного исследования. Его применяли физики, потом физикохимики, радиохимики, геологи (определение возраста горных пород), археологи (датировка углеродным методом). Однако при решении атомной проблемы с начала 1940-х гг. он фактически стал методом производственного контроля; особенно это относилось к определению изотопов урана (^{235}U , ^{238}U). Другая важная область изотопного анализа — контроль состава тяжелой воды.

Разделять изотопы урана (точнее — обогащать уран его активным изотопом) необходимо было в больших масштабах. В СССР для этого использовали газодиффузионный метод, потом — ультрацентрифугирование. Степень разделения изотопов надлежало тщательно контролировать. В США такие работы вели в лаборатории, которая потом стала называться Окриджской национальной лабораторией (штат Теннесси), в СССР — на Уральском электрохимическом комбинате в г. Новоуральске Свердловской области. На этом комбинате масс-спектрометрическая лаборатория для изотопного анализа гексафторида урана существует с 1948 г. Эта лаборатория не только обслуживала производство, но и сама разрабатывала масс-спектрометры. Помимо масс-спектрометрии для изотопного анализа учитывали характеристики изотопного распада, применяли атомно-эмиссионный спектральный метод, впоследствии — спектроскопию ядерного магнитного резонанса. Однако масс-спектрометрия и сейчас остается основным методом изотопного анализа.

В Ленинградском государственном университете в 1948 г. в составе кафедры оптики была организована лаборатория спектрального анализа (А.Н. Зайдель), ее задачей была разработка и внедрение чувствительных методов элементного анализа высокочистых атомных материалов.

В 1960-е гг. на первый план вышли атомные материалы гражданского назначения. Это было, в частности, ядерное топливо для атомных

электростанций. Государственные организации, отвечающие за атомную энергетику, с того времени выступают в роли заказчика и спонсора исследований в области аналитической химии. В США это — Министерство энергетики, в России — Федеральное агентство по атомной энергии; соответствующие органы имеются в Японии, Великобритании, Китае, Франции и других странах. Для аналитической химии открылось новое поле исследований, возникли новые задачи, требующие нестандартных подходов, например контроля состава отработанного ядерного топлива. Интересные и сложные задачи возникали и в других направлениях (обнаружение сверхнизких количеств синтезируемых транскюриевых элементов, следов ядерных взрывов).

Анализ наноматериалов. Развитие нанохимии и нанотехнологий предопределило одну из актуальных проблем современной аналитической науки — разработку методов химического анализа различных объектов, содержащих наноразмерные компоненты, и композиционных материалов на их основе — нанокомпозитов. Они востребованы в различных областях химии, физики, биологии, медицины.

Нанометровый диапазон — от 1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) — открывает новые свойства и подходы к изучению вещества. В этом диапазоне меняются многие физические и химические свойства, и нигде так близко не сходятся физика, химия и биология. В настоящее время здесь накоплен значительный теоретический, экспериментальный и методический материал. В связи с этим возникла необходимость рассмотрения науки о наночастицах (нанообъектах) ¹⁾ как некоторой междисциплинарной области, имеющей многочисленные разветвления и применения.

Нанометровые объекты описаны в литературе уже в XIX в., например коллоидные системы или гетерогенные катализаторы, включающие наночастицы на поверхности носителей. Однако только в последнее десятилетие XX в. произошло выделение таких понятий, как нанокластер, наноструктура, нанокомпозит и связанных с ними явлений, в отдельную область науки. Это произошло главным образом в результате значительного прогресса в получении и исследовании нанообъектов, возникновения новых наноматериалов, нанотехнологий и наноустройств. Достигнут прогресс в методах наблюдения и изучения свойств наночастиц, обусловленный развитием туннельной и сканирующей микроскопии, рентгеновских и оптических методов с использованием оптической лазерной и радиочастотной спектроскопии.

Наноматериалы могут быть использованы, например, в микросистемах полного аналитического контроля, сенсорных устройствах, преобразователях излучения, фотовольтаических устройствах, а также в косметологии и медицине, лакокрасочной и текстильной промышленности.

¹⁾ См.: *Суздаев И.П.* Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: URSS, 2005; Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.

Перед аналитической наукой встали новые проблемы, связанные с особенностями анализа нанообъектов; они окончательно до настоящего времени концептуально не сформулированы.

Особенности спектрально-структурных свойств нанокомпозитов — зависимость их спектра от вида функции распределения по размерам частиц, химического состава оболочки, степени кристалличности центрального ядра — позволяют управлять спектральными характеристиками материалов, полученных с применением данных нанокомпозитов. Например, абсорбционные характеристики наночастиц кремния размером 10 нм и более (содержащих более 10^4 атомов кремния) в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн во многом определяются свойствами обычного кристаллического или аморфного вещества. Оптические свойства нанокластеров кремния, имеющих диаметр центрального ядра 5 нм и менее, зависят от размера наночастицы — эффект размерного квантования, оказывающий существенное влияние на оптические свойства материала. С помощью этого эффекта можно управлять абсорбционными и люминесцентными характеристиками различных материалов, например эмульсионных композитных материалов, обладающих солнцезащитными свойствами ¹⁾.

Космическая аналитика. Методы химического анализа давно и успешно используются в космических исследованиях, с их помощью получена важная информация о Луне, планетах, метеоритах, кометах, межпланетном пространстве. Можно вспомнить об анализе атмосферы Венеры, пород на Марсе, лунного грунта, об обнаружении молекул органических веществ в космическом пространстве. К особенностям аналитических работ в этой сфере относятся использование почти исключительно физических методов, особенно ядерно-физических, рентгеновских и масс-спектрометрических, а также осуществление анализа в автоматизированном дистанционном варианте. Именно космические исследования дали самые яркие примеры анализа на расстоянии. Ряд аналитических проблем решается и для жизнеобеспечения обитателей космических кораблей и космических станций длительного функционирования.

История у космической аналитики богатая. Что же делается сейчас? В апреле 2001 г. был запущен американский космический аппарат «Марс Одиссей», на борту которого находился российский аналитический прибор, основанный на ядерно-физическом методе. Он регистрирует нейтроны и гамма-кванты, образующиеся при бомбардировке марсианских пород космическими лучами. Цель эксперимента — установить, есть ли на Марсе вода (или точнее — лед). Спектры нейтронов и гамма-лучей зависят от того, присутствует ли в изучаемых породах водород как компонент льда. В течение 2002 г. было установлено, что лед на Марсе есть; более

¹⁾ См. *Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А.* Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013.

того, его много. Он залегает в грунте на небольшой глубине — 30–60 см от поверхности и занимает огромные площади. Затем возник вопрос: нет ли в толщах льда живых организмов. Ведь бактерии обнаружены в антарктических льдах, в воде, питающей гейзеры, на глубине 3 км при давлении 200 атм и температуре выше 90 °С. Бактерии найдены в базальтах на глубине около 1000 м. Почему бы ни жить микроорганизмам во льдах Марса, хотя средняя температура там –60 °С? Может быть, решится, наконец, пресловутый вопрос: есть ли жизнь на Марсе? Ну, уж если ее нет, так, может быть, на планете присутствуют следы жизни прошлой?

И вот очередная чисто аналитическая задача: попытаться найти на Красной планете аминокислоты и нуклеиновые кислоты. В американских лабораториях занялись разработкой методов и устройств для такого анализа. В числе прочих был создан сенсор, основанный на рамановской спектроскопии, усиленной поверхностью, причем метод предполагал использование и старой доброй химии. Дело в том, что при разных значениях рН аминокислоты существуют, как известно, в разных формах и эти формы дают различающиеся спектры.

Разумеется, это лишь малый участок масштабных работ по анализу космических объектов. В них участвуют специалисты разных стран, включая, конечно, Россию.

Внелабораторный анализ. Химический анализ все чаще осуществляется там, где находится анализируемый объект, а не в стационарной лаборатории. Перемещение анализа из лаборатории — одна из основных тенденций развития химического анализа. В основе этой тенденции, с одной стороны, непрерывный рост потребностей во внелабораторном анализе, с другой — быстрое увеличение возможностей для осуществления такого анализа.

Одна из возможностей — создание подвижных лабораторий. Так, поезд «Тройка», созданный Институтом физики атмосферы РАН и Всероссийским научно-исследовательским институтом железнодорожного транспорта, с 1996 г. используется для наблюдения за составом атмосферы в ряде регионов России. Это наблюдение включает определение O_3 , NO_x , CO , SO_2 , NH_3 , метана и других летучих углеводородов, озоноразрушающих веществ, радона. В ряде случаев определение проводится дистанционно. Поезд оборудован газоанализаторами, хроматографами, масс-спектрометром. Другим примером мобильной лаборатории может служить лаборатория на катере-катамаране («Экопатруль»), созданная в Санкт-Петербурге и предназначенная для контроля состава вод реки Невы, Ладожского озера, Финского залива. Лабораторию на автомобиле продает фирма «Agilent»; лаборатория служит цели обнаружения химических отравляющих веществ и средств биологического поражения, а также токсичных соединений техногенного происхождения. Впрочем, химические лаборатории на автомобилях для обнаружения боевых отравляющих веществ созданы давно и стоят на вооружении армий ряда стран. Имеются и другие подвижные лаборатории. В таких лабораториях используют более

или менее обычные методики и аналитические приборы, т. е. практически те же, что и в стационарных лабораториях. Приборы только иногда модернизируют, чтобы сделать их устойчивыми, более надежными в условиях движения.

Намного более массовый внелабораторный анализ обеспечивается портативными приборами. Сюда можно отнести как переносные, но не такие уж маленькие и легкие приборы типа ртутного анализатора российской фирмы «Люмэкс» массой 8–12 кг, так и мини-анализаторы, например газов или растворенного в воде кислорода массой не более 0,5 кг и стоимостью обычно не выше 500 долларов. Приборов последнего типа создано много, размер их несколько больше размера мобильного телефона. Особенно много среди них газоанализаторов. Мини-анализаторы очень просты в использовании, работа с ними не требует квалификации. Предназначенные чаще всего для определения одного вещества в данной среде (в воздухе, воде), эти устройства не нуждаются в методике — она исходно «присутствует» в приборе.

Чаще всего данные приборы не нуждаются и в градуировании, ибо градуировочная характеристика тоже заложена в прибор при его изготовлении. Обработка аналитических сигналов такова, что позволяет, обычно после нажатия одной кнопки, сразу получать на небольшом жидкокристаллическом дисплее искомое содержание вещества в нужных единицах, например в процентах.

Некоторые приборы такого типа могут работать в непрерывном режиме, если обратимо реагируют на изменение содержания вещества и имеют небольшое время отклика. Такие устройства — сенсоры — особенно важны, например, в условиях угольных шахт или в опасных цехах заводов. Есть приборы, аккумулирующие аналитические сигналы от определенного вещества, выступающие в роли химического дозиметра.

Однако мини-приборы — это не только мини-анализаторы с ограниченными возможностями. Созданы небольшие переносные приборы для рентгенофлуоресцентного анализа, портативные газовые и жидкостные хроматографы и некоторые другие приборы, предназначенные для многокомпонентного анализа, не говоря уже о мини-фотометрах или рефлектометрах.

Очень важны для массового внелабораторного анализа также химические и биохимические тест-средства, которые далеко не всегда включают приборы. Они еще более простые и еще более дешевые по сравнению даже с мини-анализаторами. Бумажные полоски, индикаторные трубки, таблетки, ампулы и другие тест-средства химического анализа приобретают все более широкое использование по мере их совершенствования. Основные направления этого совершенствования — повышение селективности и увеличение точности определений. Нередко хорошие экспресс-тесты включают в нормативные документы на правах допущенных, рекомендуемых или даже обязательных средств анализа. Агентство по охране окружающей среды США активно включает тест-средства, особенно иммунотесты, в свои инструкции и другие нормативные документы.

Анализ ультрамалых количеств вещества. Возможности аналитической химии по определению ультрамалых количеств веществ постоянно растут прежде всего за счет создания новых методов, модернизации известных, использования современных приемов и средств обработки результатов. Так, впечатляющие результаты получены в последнее время для объектов биохимии, молекулярной биологии и медицины, т. е. для биообъектов.

Известно, что заболевания предстательной железы у мужчин на ранней стадии обнаруживают при использовании так называемого PSA-теста (PSA — это антиген, специфичный для простаты, его можно обнаруживать даже в ничтожно малых количествах). Сейчас созданы способы, позволяющие определять концентрации этого антигена на 5–6 порядков более низкие, чем при использовании PSA-теста. Американские исследователи разработали метод определения 30 аттомолей (1 аттомоль = 10^{-18} моль) антигена, а если использовать еще и полимеразную цепную реакцию, то предел обнаружения снижается до 3 аттомолей. В основе метода лежит иммунологический подход, к тому же использованы магнитные микрочастицы и наночастицы золота ¹⁾.

Аттомольные количества ДНК-мишеней были определены с использованием электрокаталитического окисления нуклеоснований на золотых микроэлектродах. При изучении пептидов методом масс-спектрометрии с фурье-преобразованием и источником типа MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) высокого давления получены спектры 30 аттомолей пептида, а предел обнаружения одного из пептидов оценен в 300 зептомолей (1 зептомоль = 10^{-21} моль).

Качество химического анализа. Результаты химического анализа имеют огромное значение для государства, общества и для отдельных лиц, поэтому возникла необходимость существенно увеличить внимание к обеспечению и контролю качества такого анализа. В самом деле, не очень надежный и тем более ошибочный результат, будучи передан заказчику, может иметь весьма негативные последствия. Неверный диагноз врача, осуждение невиновного, конфликт поставщика и получателя товара, неоправданная дисквалификация спортсмена-лидера, неправильная корректировка шихты при металлургической плавке, отравление водой или пищевыми продуктами, содержание токсичных компонентов в которых определено неверно, — таких примеров можно приводить сколько угодно.

Профессиональные аналитики-исследователи, многочисленные работники аналитических служб, регулярно выполняющие конкретные анализы, метрологи, сотрудники различных государственных учреждений всерьез занялись качеством химического анализа. Аббревиатура QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) получила широкое распространение

¹⁾ Gore M.R., Szalai V.A., Ropp P.A. et al. // Analytical Chemistry. — 2003. — V. 75. — № 23. — P. 6586–6591.

и в сфере химического анализа. Этой тематике посвящено множество монографий и руководств; обширна и соответствующая нормативно-техническая документация.

Способы обеспечения качества анализа, в принципе, известны; важно, чтобы они были использованы. Одно из направлений — оценка потенциала лаборатории, например, путем анализа контрольных зашифрованных образцов. Более обстоятельная процедура предусматривает многостороннюю проверку уровня лаборатории и выдачу соответствующего документа (аккредитация).

Проверка методов и приборов включает использование стандартных образцов и иных образцов сравнения. Новые методики подвергают особенно тщательному испытанию с изменением условий; аттестуют только методики, прошедшие все стадии такой оценки. Давая на анализ различные зашифрованные образцы, проверяют квалификацию аналитика; разумеется, есть и другие пути для этого. Для обработки результатов, извлечения из данных измерений максимального объема надежной и полезной информации используют разнообразные математические методы, в основном компьютерные.

Если говорить о нормативной документации по обеспечению и контролю качества химического анализа, то прежде всего нужно указать на документы Международной организации по стандартизации (International Organization for Standardization — ISO). Таких документов немало; это, например, ISO 5725 (правильность и воспроизводимость), ISO 6143 (градуирование), ISO 11843 (возможности и ограничения детектирования). Имеются также рекомендации организации Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry, образованной в 1993 г. на Питсбургской конференции, общества Eurochem, Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и т. д.

Они относятся к проблеме единства измерений в аналитической химии, стандартным образцам, оценке метрологических характеристик методики и другим аспектам¹⁾.

Для обеспечения требований QA/QC разработаны специальные лабораторные информационные системы (Laboratory Information Management System — LIMS), обеспечивающие компьютерный сбор, хранение и обработку всей лабораторной информации согласно регулирующим документам.

Требования практики всегда стимулировали развитие аналитической химии. Так, в 1940–1970-е гг. в связи с необходимостью анализа ядерных, полупроводниковых и других материалов высокой чистоты были созданы такие чувствительные методы, как радиоактивационный анализ, искровая масс-спектрометрия, химико-спектральный анализ, вольтамперометрия, обеспечивающие определение до 10^{-8} – 10^{-7} % примесей в чистых

¹⁾ Краткое введение в данную проблему см.: Kuselman I. Application of Metrology, Chemometrics and Quality Assurance in Analytical Chemistry // Reviews in Analytical Chemistry. — 2000. — V. 19. — № 3–4. — P. 217–234.

веществах. Для развития черной металлургии, особенно в связи с переходом к скоростному конвертерному производству стали, решающее значение приобрела экспрессность анализа. Использование так называемых квантометров — фотоэлектрических приборов для многоэлементного оптического спектрального или рентгеновского анализа позволяет проводить анализ в ходе плавки за несколько минут. Необходимость анализа сложных смесей органических соединений обусловила интенсивное развитие газовой хроматографии, которая позволяет анализировать сложнейшие смеси, содержащие несколько десятков и даже сотен веществ. Аналитическая химия в значительной мере способствовала овладению энергией атомного ядра, изучению космоса и океана, развитию электроники, прогрессу биологических наук.

Глава 1

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1.1. Стадии химического анализа

Количественный химический анализ, целью которого является определение содержания веществ в различных объектах, можно рассматривать как измерительную процедуру, характеризующуюся рядом специфических особенностей.

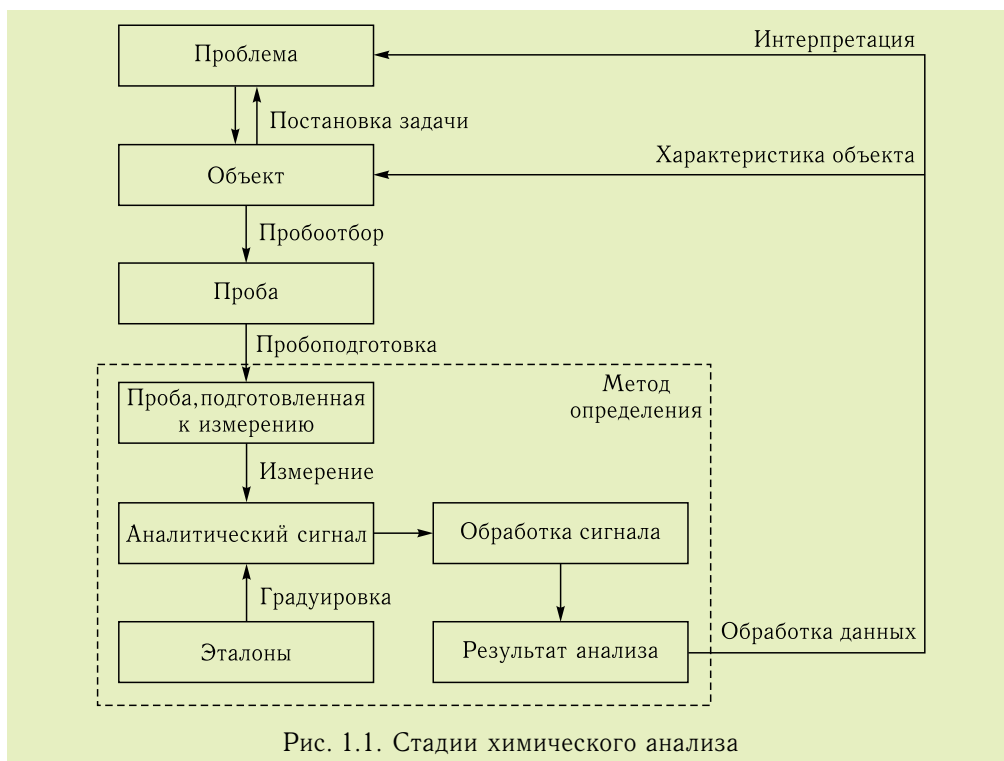


Рис. 1.1. Стадии химического анализа

Количественный химический анализ является прежде всего многостадийным процессом. Можно выделить следующие основные стадии химического анализа (рис. 1.1):

- 1) постановка аналитической задачи;
- 2) выбор метода анализа;

- 3) выполнение анализа;
- 4) оценка качества анализа;
- 5) принятие решения по результатам анализа.

Постановка аналитической задачи и выбор метода анализа

Выбор метода анализа представляет собой трудную задачу, решение которой требует учета химического состава анализируемого образца, оснащённости лаборатории приборами и оборудованием, наличия соответствующих реагентов, учета продолжительности и точности анализа. Правильный выбор метода анализа зависит от правильности постановки аналитической задачи. При постановке аналитической задачи дают характеристику объекта анализа, указывают химическую формулу определяемого компонента, возможный интервал его концентраций, требуемую точность и продолжительность анализа, излагают другую информацию, имеющую значение при проведении анализа.

Методы анализа классифицируют на основе природы физико-химических воздействий на анализируемую пробу с целью получения информации о химическом составе. На рис. 1.2 приведена классификация методов анализа, в том числе описанных в данном учебнике. Данная классификация может быть еще более детализирована. Она носит условный характер, многие методы анализа в зависимости от способа реализации могут быть

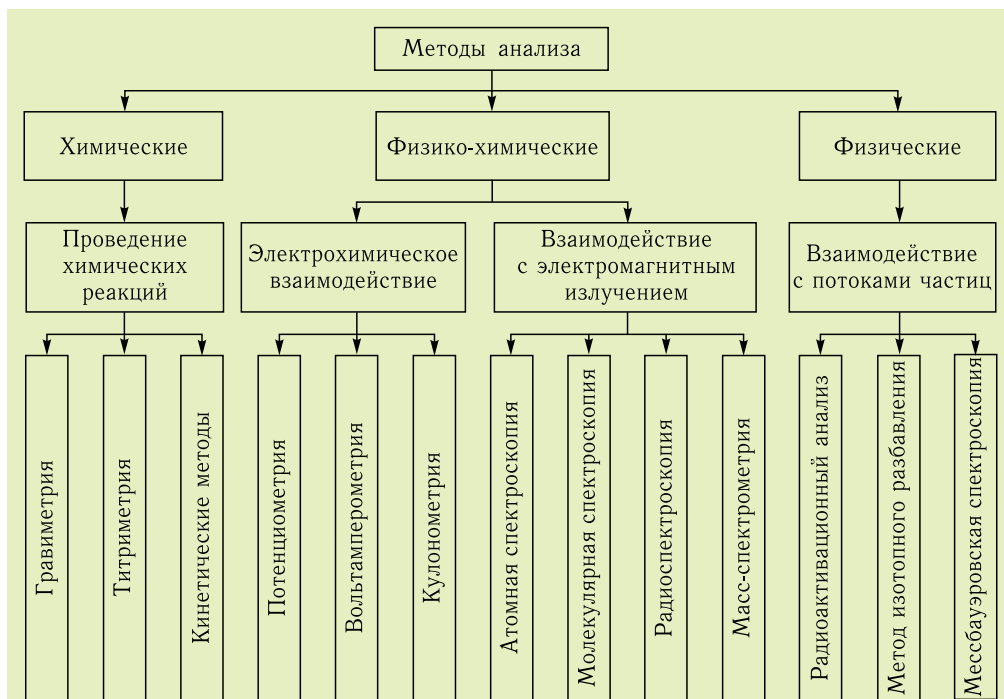


Рис. 1.2. Классификация методов анализа

отнесены к разным группам. Например, кинетические методы анализа могут быть отнесены как к химическим, так и к физико-химическим методам.

В приведенной классификации не отражена группа биологических и биохимических методов анализа. Сущность биологических методов заключается в оценке поведения отдельных органов или целых организмов в зависимости от наличия определяемых веществ. Эти вещества вызывают морфологические или функциональные изменения в живой системе, которые могут быть зафиксированы. Так, дафнии пропускают через свое тело большие объемы воды и за счет этого концентрируют растворенные и взвешенные в воде токсиканты. За 4–6 ч препарат ДДТ (2,2,2-трихлор-1,1-бис-(*n*-хлорфенил)этан) накапливается в концентрации, в миллион раз превышающей концентрацию в окружающей среде. При этом дафнии погибают. Зависимость летального исхода от природы, концентрации и времени действия токсиканта позволяет идентифицировать пестицид и оценить его концентрацию. В США тест на выживаемость дафний в течение 2 сут принят в качестве стандартного показателя чистоты воды.

Среди методов анализа различают абсолютные и относительные. К *абсолютным методам* относят те, в которых концентрацию определяют при помощи фундаментальных физических постоянных и законов, таких как закон сохранения масс и закон химических эквивалентов в гравиметрии и титриметрии (см. том 1, гл. 4, 5), постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии (см. том 2, гл. 1). Абсолютные методы не нуждаются в градуировке, в крайнем случае градуировку можно выполнить один раз.

В *относительных методах* параметры градуировочной функции (коэффициент чувствительности и сигнал фона) следует каждый раз определять заново экспериментально. Методы, основанные на физических явлениях, считаются, как правило, относительными и требуют градуировки.

Выбор метода анализа определяется поставленной аналитической задачей и техническими возможностями аналитической лаборатории.

Наиболее просто решается задача количественного определения одного элемента, содержащегося в приготовленном растворе. Если концентрация его очень мала, для анализа пригодны почти все физические методы, из физико-химических — спектрофотометрические, электрохимические, из химических — кинетические.

Если определяемый элемент является основным компонентом анализируемого материала, т. е. его содержание велико, можно применять гравиметрический и титриметрический методы. Существуют также методы, которыми можно определять как малые, так и большие количества, например рентгено-флуоресцентный метод.

Выбор метода осложняется, если анализируемый объект содержит много сопутствующих элементов в различных количественных соотношениях. Приходится учитывать химическую природу сопутствующих элементов, их количество и близость свойств с определяемым компонентом.

Для достижения требуемой точности большое значение имеют методологические характеристики метода анализа: интервал определяемых

концентраций, селективность, правильность, воспроизводимость и др. При этом не следует забывать, что точность результата анализа зависит не только от градуировки и способа измерения аналитического сигнала, но в значительной степени от отбора средней пробы и подготовки пробы к анализу. Вклад пробоотбора в общую погрешность анализа не выявляется обычными приемами — проведением контрольного (холостого) определения, использованием стандартных образцов и т. п. Бессмысленно бороться за высокую точность на других стадиях анализа, если заведомо известно, что погрешность пробоотбора велика.

Информацию о методах и методиках анализа аналитики получают из справочников, реферативных журналов и периодических изданий¹⁾.

Выполнение анализа

Стадия, непосредственно связанная с выполнением химического анализа, является наиболее трудоемкой и включает ряд этапов (см. рис. 1.1).

Методика анализа включает подробное описание последовательности и условий проведения всех стадий анализа. Точное следование методике позволяет получить результат анализа с минимальной погрешностью.

Одним из этапов проведения химического анализа является отбор средней (представительной) пробы. *Средняя проба* — часть анализируемого объекта, состав и свойства которой соответствуют составу и свойствам объекта в целом. Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т. е. анализируемая проба должна быть *представительной* (см. том 1, гл. 10). Погрешность отбора пробы часто определяет общую погрешность химического анализа и, не оценив погрешность этой стадии, нельзя говорить о точности и правильности определения компонента в анализируемом объекте.

Подготовка пробы к анализу включает ряд сложных операций, например таких, как высушивание пробы, разложение (вскрытие) пробы, устранение мешающего влияния сопутствующих компонентов. В зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода анализа могут быть использованы различные модификации и комбинации этих операций. При правильном проведении химического анализа роль этапа подготовки пробы настолько велика, что химик-аналитик должен каждый раз оценивать его влияние на общую погрешность анализа.

¹⁾ В Российской Федерации вопросам химического анализа посвящены журналы: «Журнал аналитической химии», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», «Журнал прикладной спектроскопии», «Аналитика и контроль», интернет-журналы «Химический анализ» и «Лабораторная практика» (<http://www.anchem.ru/journal/>). Из зарубежных журналов отметим: «Journal of Analytical Chemistry», «Analytica Chimica Acta», «Analytical and Bioanalytical Chemistry», «Chromatographia», «Trends in Analytical Chemistry», «Journal of Electroanalytical Chemistry», «Journal of Analytical Atomic Spectrometry», «International Journal of Mass Spectrometry», «Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry», «The Analyst».

После отбора и подготовки пробы переходят к стадиям химического анализа, на которых проводят определение содержания компонента в анализируемом объекте. С этой целью измеряют аналитический сигнал.

Аналитический сигнал (Y) определяют как среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента. Это может быть сила электрического тока, электродвижущая сила системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д.

При определении содержания компонента измеряют аналитический сигнал. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием *градуировочной характеристики*, представляющей функциональную зависимость аналитический сигнал (Y) – содержание компонента (C): $Y = f(C)$. Градуировочная характеристика устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание при этом может быть выражено в виде абсолютного количества определяемого компонента в единицах массы, количества вещества или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие *полезного аналитического сигнала*, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Эти «шумы» не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить аналитический сигнал фона и, главное, сделать минимальными его колебания.

Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.

На основании зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок. Описанные в литературе другие способы определения содержания компонента являются, как правило, модификацией этих трех основных методов.

Наиболее распространен *метод градуировочного графика*. Выразим градуировочную функцию в виде следующего уравнения:

$$Y = b_0 + b_1 C. \quad (1.1)$$

В координатах аналитический сигнал – содержание компонента ($Y = f(C)$) строят график с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив аналитический сигнал анализируемой пробы (Y_x), находят

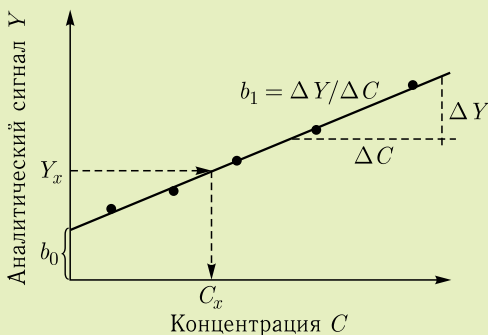


Рис. 1.3. Линейная градуировочная функция, построенная по пяти значениям концентрации C и соответствующим аналитическим сигналам Y

содержание определяемого компонента (C_x) по градуировочному графику (рис. 1.3). Коэффициент b_0 (отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси ординат) представляет сигнал фона. *Сигнал фона* — это аналитический сигнал, соответствующий нулевой концентрации определяемого компонента. Следует иметь в виду, что при обработке градуировочных данных численными методами сигнал фона, вообще говоря, всегда отличен от нуля. Если сигнал фона удастся экспериментально измерить, то его можно вычесть из всех сигналов и представить уравнение градуировки в виде $Y = b_1 C$.

Тангенс угла наклона градуировочной прямой b_1 называют *коэффициентом чувствительности*. В случае нелинейной градуировочной функции значения коэффициента чувствительности в разных точках кривой различные. В этом случае обычно используют значение, соответствующее середине диапазона определяемых концентраций.

В *методе стандартов* измеряют аналитический сигнал образца сравнения — эталонного образца ($Y_{\text{эт}}$) с известным содержанием компонента ($C_{\text{эт}}$) и аналитический сигнал анализируемой пробы:

$$Y_{\text{эт}} = SC_{\text{эт}}, \quad Y_x = SC_x,$$

где S — коэффициент пропорциональности.

Если найденное в идентичных условиях значение S заранее известно, то можно провести расчет по формуле

$$C_x = \frac{Y_x}{S}.$$

Обычно же применяют соотношение

$$\frac{Y_{\text{эт}}}{Y_x} = \frac{C_{\text{эт}}}{C_x},$$

откуда

$$C_x = \frac{Y_x C_{\text{эт}}}{Y_{\text{эт}}}. \quad (1.2)$$

Иногда используют два эталонных образца, в которых содержание компонента отличается от предполагаемого содержания в анализируемой пробе в одном случае в меньшую ($C_{\text{эт1}}$), в другом — в большую ($C_{\text{эт2}}$) сторону. Этот вариант метода стандартов называют иногда *методом ограничивающих растворов*. Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{эт1}} + \frac{(C_{\text{эт2}} - C_{\text{эт1}})(Y_x - Y_{\text{эт1}})}{Y_{\text{эт2}} - Y_{\text{эт1}}}. \quad (1.3)$$

Если сигнал компонента, служащего стандартом, измерен отдельно от анализируемого образца, такой стандарт называют *внешним*. Если стандарт вносят непосредственно в пробу либо если в качестве стандарта используют один из компонентов самой пробы, то говорят о *внутреннем стандарте*. Метод внутреннего стандарта можно использовать и для проверки методик, если необходимо проконтролировать весь ход анализа от пробоподготовки до обработки результатов. В этом случае внутренний стандарт вносят в исходную пробу до начала выполнения анализа.

В случае если при определении малых количеств компонента нужно учесть влияние матрицы образца на аналитический сигнал, часто используют *метод добавок* — расчетный и графический.

При определении содержания *расчетным* методом добавок берут два образца раствора анализируемой пробы. В один из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. Измеряют аналитические сигналы обоих образцов Y_x , $Y_{x,\text{доб}}$.

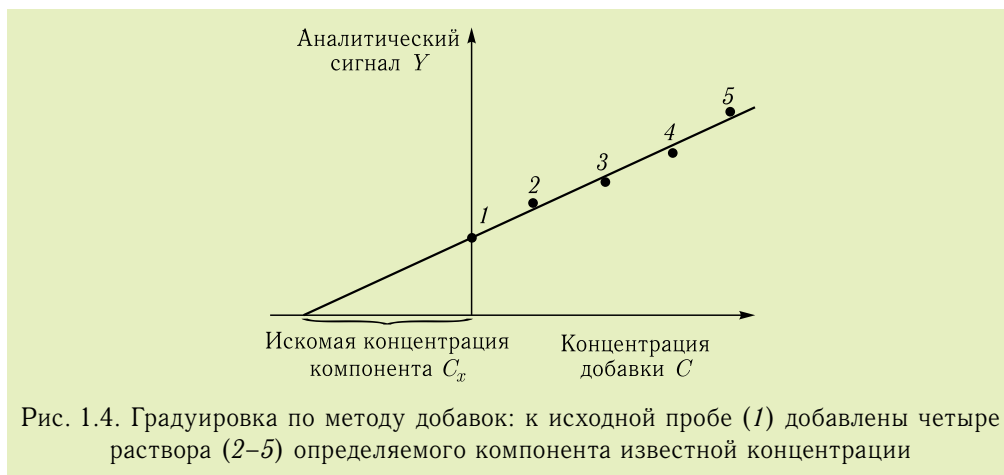
Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{Y_x V_{\text{доб}} C_{\text{доб}}}{Y_{x,\text{доб}} V_{\text{доб}} + (Y_{x,\text{доб}} - Y_x) V}, \quad (1.4)$$

где Y_x , $Y_{x,\text{доб}}$ — аналитический сигнал образца анализируемого раствора и образца анализируемого раствора с известной добавкой определяемого компонента соответственно; $V_{\text{доб}}$, $C_{\text{доб}}$ — соответственно объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V — объем образца анализируемого раствора.

При определении содержания компонента *графическим* методом добавок берут n образцов анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . В образцы 2, 3, ..., n вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Для всех образцов измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал — содержание определяемого компонента ($Y = f(C)$), приняв за условный нуль содержание

определяемого компонента в образце без добавки. Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный слева от начала координат; длина отрезка в выбранном масштабе и в выбранных единицах концентрации соответствует искомому содержанию (C_x) определяемого компонента (рис. 1.4).



Метод добавок позволяет проводить определение и в случае изменения коэффициента чувствительности, обусловленного влиянием матрицы. Однако сигнал фона с помощью метода добавок не может быть найден. При использовании метода добавок сигнал фона должен быть определен независимо по градуировочной характеристике.

Метод стандартов и метод добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функции аналитический сигнал — содержание ($Y = f(C)$). В последнем случае требуется большее число экспериментальных данных и результат определения содержания компонента бывает, как правило, менее точным.

Оценка качества анализа и принятие решения

Методика анализа требует выполнения большого числа экспериментальных операций, каждая из которых вносит свой вклад в общую погрешность анализа. Для оценки погрешности анализа наряду с проведением нескольких параллельных определений используют методы математической статистики. Результат анализа всегда содержит среднее значение физической величины и погрешность ее определения (см. том 1, гл. 2 и 3).

Сотрудники аналитических лабораторий несут ответственность за то, что результаты, поставляемые ими заказчиком, являются правильными; эти результаты могут быть проверены путем сопоставления с данными, полученными другими аналитиками.

Правильность результатов должна быть достаточной для принятия верных решений. В этом и состоит причина необходимости проверки

методик и оценки погрешности результатов: заказчик должен знать, на какую степень достоверности результатов он может полагаться. Поэтому погрешность следует рассчитывать общепринятыми единообразными способами и представлять в легко интерпретируемой форме.

1.2. Физические величины для выражения химического состава вещества

1.2.1. Международная система единиц (СИ). При выполнении химического анализа проводят измерение самых различных величин: массы, объема, концентрации и др. Для определения значения измеряемой величины нужно иметь прибор, устройство, позволяющее сравнивать измеряемое свойство со значением этой же величины, принятым за единицу сравнения. Например, при измерении длины прикладывают линейку к предмету и отсчитывают по делениям шкалы значение длины. Похожим образом поступают при измерении температуры — у термометра есть шкала с делениями. При измерении массы с помощью весов сравнивают массу тела с известной массой гирь. Все это примеры прямых измерений, когда значение величины получают непосредственно в ходе измерений.

В практике химического анализа широко применяют косвенные измерения, при которых значение определяемой величины вычисляют по уравнению, отражающему связь между искомой величиной и величинами, поддающимися прямым измерениям. Например, чтобы определить значение массовой концентрации раствора, проводят прямые измерения массы навески растворенного вещества и объема получившегося раствора. Разделив значение массы на значение объема, получают значение массовой концентрации.

В 1960 г. XI Генеральная конференция по мерам и весам приняла Международную систему единиц (Système International — SI; в русской транскрипции — СИ). Эта система единиц является обязательной для применения в Российской Федерации. В основе Международной системы единиц лежат семь независимых физических величин, называемых основными (табл. 1.1).

Важная для химиков физическая величина — количество вещества (n) и ее единица — моль были введены в Международную систему единиц в 1971 г.

Количество вещества позволяет учитывать число химических частиц (элементарных объектов, структурных элементов, формульных единиц) в химических превращениях. *Моль* равен количеству вещества системы, содержащей столько же условных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Чтобы узнать это число атомов, нужно 12 г разделить на массу атома изотопа углерода ^{12}C , выраженную в граммах:

$$\frac{12 \text{ г}}{m(^{12}\text{C})} = \frac{12 \text{ г}}{1,9926786 \cdot 10^{-23} \text{ г}} = 6,0220449 \cdot 10^{23} \approx 6,022 \cdot 10^{23}.$$

Таблица 1.1. Основные физические величины и их единицы в Международной системе единиц

Физическая величина			Единица физической величины		
Наименование	Размер- ность	Обозначение	Наимено- вание	Обозначение	
				междуна- родное	русское
Основные единицы СИ					
Длина	L	<i>l</i>	метр	m	м
Масса	M	<i>m</i>	килограмм	kg	кг
Время	T	<i>t</i>	секунда	s	с
Термодинамическая температура	Q	<i>T</i>	кельвин	K	К
Сила электрического тока	I	<i>I</i>	ампер	A	А
Сила света	J	<i>J</i>	кандела	cd	кд
Количество вещества	N	<i>n</i>	моль	mol	моль
Дополнительные единицы СИ					
Плоский угол	1	$\alpha, \beta, \gamma, \theta, \nu, \varphi$	радиан	rad	рад
Телесный угол	1	ω, Ω	стерадиан	sr	ср

Полученное число носит название *числа Авогадро* и обозначается N_A . При использовании понятия «количество вещества» нужно обязательно указывать, о каких элементарных объектах идет речь. При определении химического состава речь идет о химических частицах. Химические частицы, как известно, изображают с помощью символов химических элементов и химических формул. При указании химических частиц их формулы часто записывают в круглых скобках рядом с символом физической величины: $n(\text{Hg}) = 0,5$ моль; $n(\text{Hg}_2^{2+}) = 0,25$ моль; $n(\text{Fe}_{0,91}\text{S}) = 2,0$ моль.

Химические формулы правильно передают химический состав вещества, но не обязательно соответствуют реальным структурным частицам вещества. Например, чтобы выразить химический состав твердого хлорида натрия, записывают химическую формулу NaCl. Однако реально твердый хлорид натрия представляет собой ионные кристаллы, в узлах решетки которых находятся ионы натрия и хлора.

Другой пример: химические частицы могут быть представлены в виде произведения определенного коэффициента на химическую формулу молекулы вещества: $n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,012$ моль. Очевидно, что реально не может существовать $1/5$ часть молекулы перманганата калия.

Теперь рассмотрим физические величины, которые используют в Международной системе единиц (см. табл. 1.1) для количественной характеристики содержания определяемого компонента в анализируемом объекте.

В ходе анализа находят массу или количество вещества определяемого компонента X в пробе. Разделив массу определяемого компонента X (m_X) на объем пробы (V), получают физическую величину, называемую *массовой концентрацией* компонента X (C_X):

$$C_X = \frac{m_X}{V}. \quad (1.5)$$

Разновидность массовой концентрации с единицей грамм на миллилитр (г/мл) называют *титром* (Т).

Титр раствора (фр. *titre* — качество, характеристика) — количество растворенного вещества в граммах, содержащегося в 1 мл раствора. Например, $T = 0,001$ означает, что в 1 мл раствора содержится 0,001 г растворенного вещества.

Отношение количества вещества $n(X)$ определяемого компонента, выраженного в молях, к объему пробы V дает значение физической величины, называемой *молярной концентрацией*:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}. \quad (1.6)$$

Массовую и молярную концентрации используют, как правило, для количественной характеристики содержания компонентов в растворах.

При делении массы определяемого компонента m_X на массу пробы m и делении количества вещества определяемого компонента $n(X)$ на сумму количеств веществ всех компонентов пробы n_j получают безразмерные физические величины, называемые *массовой* W_X и *мольной* $x(X)$ *долями* соответственно:

$$W_X = \frac{m_X}{m}, \quad (1.7)$$

$$x(X) = \frac{n(X)}{\sum_j n_j}. \quad (1.8)$$

Мольную и массовую доли часто выражают в процентах (%), промилле (‰), миллионных долях (млн⁻¹; в англоязычной литературе — ppm) и в миллиардных долях (млрд⁻¹; в англоязычной литературе — ppb). Для этого значение доли умножают на 10², 10³, 10⁶ или 10⁹ соответственно.

Размерность физической величины отражает связь данной физической величины с величинами, принятыми в Международной системе единиц за основные. Например, размерность плотности ρ записывают следующим образом: $\dim \rho = L^{-3} \cdot M$ (\dim — сокращение от английского

слова dimension — размерность). Почему размерность плотности имеет такой вид, можно понять, если вспомнить, что плотность вещества есть отношение массы вещества к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \dim \rho = \frac{\dim m}{\dim V} = \frac{M}{L^3} = L^{-3} \cdot M. \quad (1.9)$$

Показатель степени, в которую возведена размерность основной величины, входящая в степенной одночлен, называется *показателем размерности*. Физическую величину называют *безразмерной*, если в ее размерности показатели степеней размерности равны нулю. Так, массовая концентрация является размерной физической величиной, а массовая доля — безразмерной:

$$\dim C_X = \frac{\dim m_X}{\dim V} = \frac{M}{L^3} = L^{-3} \cdot M,$$

$$\dim W_X = \frac{\dim m_X}{\dim m} = \frac{M}{M} = M \cdot M^{-1} = M^0.$$

Таблица 1.2. Особенности обозначения физических величин

Наименование	Обозначение
<i>Величины, зависящие от вида химических частиц определяемого компонента</i>	
Количество вещества	$n(X)$
Молярная концентрация	$C(X) = \frac{n(X)}{V}$
Мольная доля	$x(X) = \frac{n(X)}{n_j}$
Молярная масса	$M(X) = \frac{m_X}{n(X)}$
<i>Величины, не зависящие от вида химических частиц определяемого компонента</i>	
Масса	m_X
Массовая концентрация	$C_X = \frac{m_X}{V}$
Массовая доля	$W_X = \frac{m_X}{m}$

Значения физической величины — количество вещества, а также производных от нее величин, например молярной концентрации, зависят от вида рассматриваемых химических частиц. Этот факт учитывают, указывая в скобках рядом с обозначением физической величины химическую формулу частицы (табл. 1.2).

1.2.2. Закон химических эквивалентов. В начале XIX в. английский ученый Д. Дальтон (1766–1844) установил, что химические элементы соединяются между собой в определенных весовых отношениях. За единицу сравнения был выбран самый легкий элемент — водород.

Химическим эквивалентом стали называть весовое количество элемента, соединяющееся с одной, точнее — с 1,0079 весовой частью водорода или замещающее ее в соединениях.

Закон химических эквивалентов гласит, что химические элементы и их соединения взаимодействуют в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам.

По мере развития химической науки понятие химического эквивалента уточнялось. После введения в Международную систему единиц физической величины — количество вещества — химический эквивалент стали определять следующим образом: *химический эквивалент* — это реальная или условная химическая частица, эквивалентная одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Это определение подчеркивает тот факт, что химическая эквивалентность элементов и их соединений на уровне макроколичеств является следствием химической эквивалентности отдельных атомов и молекул.

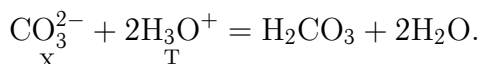
Закон химических эквивалентов широко применяют при выполнении расчетов по уравнениям химических реакций, например в титриметрических методах анализа (см. том 1, гл. 5).

Пример 1.1. Рассмотрим титрование раствора карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым оранжевым.

Запишем уравнение титриметрической реакции:



или в ионной форме:



Определяемый компонент X — ионы CO_3^{2-} , титрант T — H_3O^+ .

Запишем выражения для химических эквивалентов реагирующих веществ, руководствуясь определением эквивалента:

$$X_{\text{eq}} = 1/2\text{CO}_3^{2-}, \quad T_{\text{eq}} = \text{H}_3\text{O}^+.$$

Применим закон химических эквивалентов:

$$n(X_{\text{eq}}) = n(T_{\text{eq}}). \quad (1.10)$$

Уравнение (1.6) позволяет выразить количество вещества через молярную концентрацию и объем раствора:

$$C(X_{\text{eq}})V_X = C(T_{\text{eq}})V_T. \quad (1.11)$$

Выразим количество вещества через массу и молярную массу:

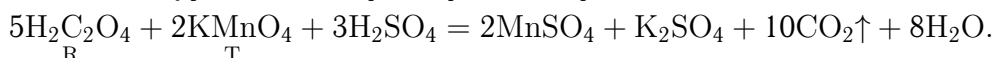
$$n(X_{\text{eq}}) = \frac{m_X}{M(X_{\text{eq}})}, \quad m_X = M(X_{\text{eq}})C(T_{\text{eq}})V_T. \quad (1.12)$$

Уравнения (1.11), (1.12) позволяют рассчитать молярную концентрацию анализируемого раствора и массу карбоната натрия в *аликвотной части* анализируемого раствора (части анализируемого раствора, отобранной для выполнения титрования).

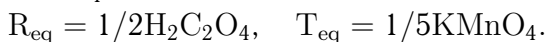
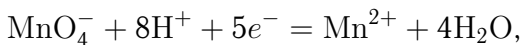
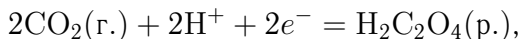
Отметим, что $C(1/2\text{CO}_3^{2-}) = C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $C(\text{H}_3\text{O}^+) = C(\text{HCl})$.

Пример 1.2. Рассмотрим титрование стандартного раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде.

Запишем уравнение титриметрической реакции:



Чтобы выразить химические эквиваленты реагирующих веществ, воспользуемся уравнениями полуреакций:



Теперь, используя закон химических эквивалентов (1.10), можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента титранта $C(1/5\text{KMnO}_4)$. Буквой R в данном примере обозначено титруемое вещество, которое в общем случае может не быть определяемым.

Приведенные примеры показывают, что при использовании в расчетах закона химических эквивалентов главное — правильно записать выражения для химических эквивалентов реагирующих веществ.

Применение закона химических эквивалентов затруднительно без введения дополнительных обозначений и наименований. Ранее шла речь о том, что значения физической величины «количество вещества», а также производных от нее величин, например молярной концентрации, зависят от вида рассматриваемых химических частиц. Этот факт мы подчеркивали, записывая в скобках рядом с обозначением физической величины химическую формулу частицы (см. табл. 1.2).

При применении закона химических эквивалентов переходят от формульных единиц к эквивалентам. При этом перед химической формулой частицы записывают коэффициент, к символу химической частицы добавляют индекс «eq», а в наименования величин вводят слово «эквивалент» (табл. 1.3).

Коэффициент $f_{\text{eq}}(\text{X})$, стоящий перед химической формулой, называют *фактором эквивалентности*. В рассмотренных выше примерах фактор

Таблица 1.3. Наименования и обозначения физических величин при применении закона химических эквивалентов

Формульная единица вещества X		Эквивалент $X_{\text{eq}} = f_{\text{eq}}(X)X$	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Количество вещества	$n(X)$	Количество вещества эквивалента	$n(X_{\text{eq}})$
Молярная концентрация	$C(X)$	Молярная концентрация эквивалента	$C(X_{\text{eq}})$
Молярная масса	$M(X)$	Молярная масса эквивалента	$M(X_{\text{eq}})$

эквивалентности равен 1 для хлороводородной кислоты, 1/2 для карбоната натрия и щавелевой кислоты, 1/5 для перманганата калия:

$$f_{\text{eq}}(\text{HCl}) = 1, \quad f_{\text{eq}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2, \\ f_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

Фактор эквивалентности показывает, какая доля химической частицы эквивалентна одному иону водорода в рассматриваемой кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности, как правило, меньше единицы. Поэтому при переходе от формульных единиц к эквивалентам число частиц в системе увеличивается. При увеличении числа частиц в системе значения количества вещества эквивалента и молярной концентрации также увеличиваются. Поэтому значения количества вещества эквивалента и молярной концентрации эквивалента, как правило, больше значений количества вещества и молярной концентрации для формульных единиц. Значения же молярной массы эквивалента будут, наоборот, меньше значений молярной массы формульных единиц.

При выполнении расчетов следует пользоваться соотношениями:

$$\begin{aligned} n(X) &= n(X_{\text{eq}})f_{\text{eq}}(X), \\ C(X) &= C(X_{\text{eq}})f_{\text{eq}}(X), \\ M(X) &= M(X_{\text{eq}})/f_{\text{eq}}(X). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Вместо фактора эквивалентности во многих руководствах и учебных изданиях используют так называемое эквивалентное число (Z_{β}). *Эквивалентное число* показывает, сколько эквивалентов содержится в одной формульной единице вещества. Между фактором эквивалентности и эквивалентным числом существует простая связь:

$$Z_{\beta} = \frac{1}{f_{\text{eq}}(X)}. \quad (1.14)$$

1.2.3. Оценочные и точные расчеты. Расчеты, которые приходится выполнять в аналитической практике, условно можно разделить на оценочные и точные. *Оценочные расчеты* иногда называют предварительными; к ним относят расчеты при приготовлении растворов (оценка масс навесок проб, стандартных веществ). Расчеты равновесий в растворах также являются в большинстве случаев оценочными. Для того чтобы подчеркнуть приближенный характер вычислений, в заданиях вместо слов «вычислить» или «рассчитать» часто пишут «оценить». При выполнении подобных расчетов можно использовать округленные справочные данные. В результатах оценочных (приближенных) расчетов оставляют, как правило, две значащие цифры.

К *точным расчетам* относят вычисления концентраций рабочих растворов, а также результатов анализа. Их необходимо выполнять с использованием точных (неокругленных) справочных данных, точных объемов мерной посуды, реальных масс навесок веществ и т. д. Особое внимание при точных вычислениях следует обращать на то, что в результатах расчетов необходимо оставлять только значащие цифры.

Значащими называют все достоверно известные цифры, включая первую из недостоверных. Иными словами, все экспериментальные результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

При известной точности измерения определение числа значащих цифр обычно не вызывает затруднений. Так, при взвешивании на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г массу навески следует указывать с соблюдением этой погрешности; например: 1,9521 г, а не 1,95 г или 1,95210 г. При измерении большого объема с точностью до $\pm 0,1$ л правильная запись должна быть 2,5 л, но не 2500 мл. В этом случае значение лучше представить в так называемой «нормальной» форме: $2,5 \cdot 10^3$ мл. Тогда число 0,05270, содержащее четыре значащие цифры, в «нормальной» форме следует представить как $5,270 \cdot 10^{-2}$.

При выполнении расчетов необходимо уметь правильно определять число значащих цифр, оставляемых в промежуточных и итоговых результатах вычислений. При выполнении расчетов в промежуточных результатах оставляют дополнительно одну запасную значащую цифру.

При суммировании и вычитании число значащих цифр в конечном результате определяют с учетом *наименее значимого числа*, т. е. числа с наименьшим числом значащих цифр. Например, необходимо сложить числа $0,0400 + 5,56 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-6}$. Преобразуем числа, представив их в «нормальной» форме и приводя показатели степени к наибольшему. Тогда слагаемые следует представить таким образом: $4,00 \cdot 10^{-2} + 0,556 \times 10^{-2} + 0,0001 \cdot 10^{-2}$ (пренебрежимо малое значение). Сумму следует выразить как $4,56 \cdot 10^{-2}$, поскольку наибольшую недостоверность (наименьшую значимость) имеет число $4,00 \cdot 10^{-2}$ (неопределенность, погрешность $\pm 0,01 \cdot 10^{-2}$).

При умножении и делении число значащих цифр произведения или частного определяется множителем с наименьшим числом значащих

цифр. Это число называют «ключевым». Если в операции встречается несколько таких чисел, то «ключевым» является наименьшее число без учета положения запятой, например:

$$\frac{42,14 \cdot 0,3244 \cdot 0,026000}{1,2345} = 0,2879105 = 0,2879.$$

«Ключевым» является число 0,3244, так как $3244 < 4214$. Результаты вычислений следует записать в виде числа с четырьмя значащими цифрами, т. е. 0,2879.

Однако определение значащих цифр по «ключевому» числу иногда приводит к ошибочным результатам. Например, необходимо определить результат вычисления:

$$\frac{276 \cdot 9,9}{2497,3} = 1,09 \quad \text{или} \quad 1,1?$$

Если руководствоваться числом значащих цифр в наименее значимом числе, то результат вычисления следует представить как 1,1, поскольку с наименьшей точностью известно число 9,9 (оно может быть записано как $9,9 \pm 0,1$, т. е. с точностью приблизительно 1%). Результат 1,1, однако, не является правильным, так как для него вычисление будет проведено с точностью приблизительно 10% ($1,1 \pm 0,1$). Однако такая точность ниже, чем у «ключевого» числа 9,9, почти на порядок. Поэтому в данном случае будет правильным включение в результат вычислений еще одной значащей цифры и его запись как 1,09.

Такая запись показывает, что результат известен с точностью $1,09 \pm \pm 0,01$ (т. е. приблизительно 1%), а это более верная оценка, чем при записи ответа как 1,1. Таким образом, более строгий подход к определению значащих цифр произведения или частного основан на сравнении относительных погрешностей сомножителей и результата операций.

Наряду с экспериментально установленными значениями физических величин (объем раствора, масса навески и др.) при расчетах широко используют справочные данные. Из справочников берут значения таких величин, как молярные массы, плотности, константы равновесия, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и др.

Пример 1.3. Оцените объем раствора серной кислоты плотностью $1,10 \text{ кг/дм}^3$ и массовой долей серной кислоты 14,7%, который необходимо взять для приготовления 700 мл раствора серной кислоты концентрацией 0,10 моль/л.

Дано: $\rho_1 = 1,10 \text{ кг/дм}^3$

$W_1 = 14,7\% \text{ H}_2\text{SO}_4$

$V_2 = 700 \text{ мл}$

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,00 \text{ г/моль}$

$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2 = 0,10 \text{ моль/л}$

Найти: $V_1 - ?$

Решение. В растворе объемом 700 мл (V_2), который необходимо приготовить, должно содержаться такое же количество вещества серной кислоты, что и в исходном растворе серной кислоты объемом V_1 . Обозначим это количество вещества $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и выразим его через величины, характеризующие оба раствора: $C(X) = \frac{n(X)}{V}$, следовательно, $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2V_2$;

$$M(X) = \frac{m_X}{n(X)},$$

отсюда

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

Учитывая, что

$$W_X = \frac{m_X}{m}, \quad \rho = \frac{m}{V},$$

выражаем m_X :

$$m_X = W_X \rho V$$

или

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = W_1 \rho_1 V_1,$$

следовательно,

$$C_2V_2 = \frac{V_1 \rho_1 W_1}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

тогда

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{C_2V_2M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho_1W_1} = \\ &= \frac{0,10 \text{ моль/л} \cdot 700 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 98,00 \text{ г/моль}}{1,10 \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3 \cdot 14,7 \cdot 10^{-2}} = 42,4 \text{ мл} \cong 42 \text{ мл.} \end{aligned}$$

Ответ: 42 мл.

Пример 1.4. Оцените массу навески карбоната натрия, которую необходимо взять для приготовления раствора концентрацией 0,050 моль/л и объемом 250 мл.

Дано: $V = 250$ мл

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,050 \text{ моль/л}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ г/моль}$$

Найти: $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - ?$

Решение. Расчет проводим по формуле

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{Na}_2\text{CO}_3)VM(\text{Na}_2\text{CO}_3).$$

После подстановки значений получим

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,050 \text{ моль/л} \cdot 250 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 105,99 \text{ г/моль} \cong 1,3 \text{ г.}$$

Ответ: 1,3 г.

Пример 1.5. Навеску декагидрата тетрабората натрия массой 3,7595 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Рассчитайте молярную концентрацию тетрабората $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, молярную концентрацию эквивалента тетрабората $C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ и титр тетрабората $T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ в полученном растворе.

Дано: $m_{\text{н}} = 3,7595 \text{ г}$

$V_{\text{к}} = 200,0 \text{ мл}$

$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 387,37 \text{ г/моль}$

$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 201,37 \text{ г/моль}$

Найти: $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - ?$

$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) - ?$

$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} - ?$

Решение. Используя уравнения

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}, \quad M(X) = \frac{m_X}{n(X)},$$

можно получить выражение для расчета $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$:

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m_{\text{н}}}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{к}}}.$$

При этом мы учли, что $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$. После подстановки численных данных получим

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{3,7595 \text{ г}}{387,37 \text{ г/моль} \cdot 200,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,04929 \text{ моль/л}.$$

Из выражения (1.13) следует, что

$$C(X_{\text{eq}}) = C(X)/f_{\text{eq}}(X) = \frac{0,04929}{1/2} = 0,09858 \text{ моль/л}.$$

По определению имеем

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{к}}}, \quad m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_{\text{н}}M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}.$$

Для расчета титра получим следующую формулу:

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_{\text{н}}M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{к}}}.$$

Подставим числовые данные:

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{3,7595 \text{ г} \cdot 201,37 \text{ г/моль}}{387,37 \text{ г/моль} \cdot 200,0 \text{ мл}} = 0,009924 \text{ г/мл}.$$

Ответ: 0,009924 г/мл.

Контрольные задания

1. Оцените объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 95,7 %, необходимый для приготовления 500 мл 1,0 М раствора этой кислоты. (*Ответ: 28 мл.*)

2. Оцените объем раствора серной кислоты ($\rho = 1,835 \text{ кг/дм}^3$), который необходимо взять для приготовления 1,0 л раствора этой кислоты с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,20 моль/л. (*Ответ: 5,6 мл.*)

3. Имеется раствор хлороводородной кислоты концентрацией 0,160 моль/л и объемом 1200 мл. Оцените объем (мл) раствора хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ кг/дм}^3$), который необходимо добавить к исходному раствору, чтобы получить раствор концентрацией HCl 0,200 моль/л. (*Ответ: 3,9 мл.*)

4. К раствору хлороводородной кислоты ($\rho = 1,10 \text{ кг/дм}^3$) объемом 75 мл прибавили 825 мл дистиллированной воды. Оцените концентрацию (моль/л) полученного раствора. (*Ответ: 0,51 моль/л.*)

5. Сколько миллилитров раствора серной кислоты ($W = 95,7 \%$) необходимо взять для приготовления раствора с массовой долей серной кислоты 25,2 % объемом 0,50 л? (*Ответ: 85 мл.*)

6. Сколько миллилитров раствора азотной кислоты плотностью $1,10 \text{ кг/дм}^3$ следует взять для приготовления 1,00 л 0,10000 М раствора? (*Ответ: 32,6 мл.*)

7. Сколько миллилитров раствора серной кислоты плотностью $1,10 \text{ кг/дм}^3$ необходимо взять для приготовления 600 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,050 моль/л? (*Ответ: 9,1 мл.*)

8. Оцените объем раствора хлороводородной кислоты концентрацией 0,125 моль/л и объем воды, которые необходимо взять для приготовления 500 мл раствора кислоты концентрацией 0,100 моль/л. (*Ответ: 100 мл кислоты и 400 мл воды.*)

9. Оцените объем раствора хлорной кислоты концентрацией 0,35 моль/л, который необходимо прибавить к раствору этой кислоты концентрацией 0,080 моль/л и объемом 500 мл, чтобы получить раствор концентрацией 0,10 моль/л. (*Ответ: 40 мл.*)

10. До какого объема следует разбавить 0,50 л 0,20 М раствора азотной кислоты, чтобы получить раствор с титром азотной кислоты, равным 0,0063 г/мл? (*Ответ: до 1,00 л.*)

11. Оцените, сколько миллилитров 1,0 М раствора гидроксида натрия необходимо добавить к 1,00 л 0,10 М раствора гидроксида натрия, чтобы получить 0,20 М раствор. (*Ответ: 125 мл.*)

12. Оцените, сколько миллилитров 1,0 М раствора уксусной кислоты необходимо добавить к 500 мл 0,12 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить 0,20 М раствор. (*Ответ: 50,0 мл.*)

13. Сколько миллилитров серной кислоты молярной концентрацией 2,0 моль/л необходимо добавить к 500 мл 0,050 М раствора, что-

бы получить раствор серной кислоты концентрацией $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,20$ моль/л? (Ответ: 13,2 мл.)

14. Оцените массу (г) навески химически чистого карбоната натрия, необходимой для приготовления 500 мл раствора концентрацией $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,200$ моль/л; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль. (Ответ: 5,3 г.)

15. Оцените массу (г) навески декагидрата тетрабората натрия, необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,050$ моль/л объемом 500 мл; $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38$ г/моль. (Ответ: 4,8 г.)

16. Сколько граммов химически чистого карбоната калия K_2CO_3 необходимо взять для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,10$ моль/л объемом 250 мл; $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,206$ г/моль. (Ответ: 1,73 г.)

17. Оцените массу (г) навески карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,055$ моль/л объемом 500 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286,14$ г/моль. (Ответ: 3,9 г.)

18. Оцените массу (г) навески гидрокарбоната калия KHCO_3 , необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(\text{HCO}_3^-) = 0,10$ моль/л объемом 500 мл; $M(\text{KHCO}_3) = 100,115$ г/моль. (Ответ: 5,0 г.)

19. Оцените массу (г) навески карбоната лития Li_2CO_3 , необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,20$ моль/л объемом 250 мл; $M(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 79,89$ г/моль. (Ответ: 2,0 г.)

20. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, полученном растворением навески дегидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 9,5575 г в мерной колбе вместимостью 500,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38$ г/моль. (Ответ: $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,05012$ моль/л; $C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1002$ моль/л.)

21. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в растворе, полученном растворением химически чистого карбоната натрия массой 2,5518 г в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль. (Ответ: 0,1926 моль/л.)

22. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в растворе, полученном растворением навески $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 6,1748 г в мерной колбе вместимостью 500,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}) = 286,14$ г/моль. (Ответ: 0,08632 моль/л.)

23. Вычислите концентрацию $C(\text{CO}_3^{2-})$ в растворе, полученном растворением навески карбоната калия K_2CO_3 массой 1,5865 г в мерной колбе вместимостью 200,0 мл; $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,206$ г/моль. (Ответ: 0,1148 моль/л.)

24. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{CO}_3^{2-})$ в растворе, полученном растворением навески карбоната лития Li_2CO_3 массой 1,2125 г в мерной

колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 79,891$ г/моль. (Ответ: 0,1214 моль/л.)

25. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$ в растворе, полученном растворением навески декагидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 5,1585 г в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38$ г/моль. (Ответ: 0,1082 моль/л.)

26. Вычислите концентрацию $C(\text{Li}^+)$ в растворе, полученном растворением навески карбоната лития Li_2CO_3 массой 1,0000 г в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 79,891$ г/моль. (Ответ: 0,1001 моль/л.)

27. Вычислите концентрацию $C(\text{Na}^+)$ в растворе, полученном растворением химически чистого карбоната натрия массой 5,3540 г в мерной колбе вместимостью 500,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль. (Ответ: 0,2020 моль/л.)

Список литературы

- Золотов Ю. А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. — М.: Наука, 1992.
- Золотов Ю. А. История и методология аналитической химии / Ю. А. Золотов, В. И. Вершинин. — М.: Издательский центр «Академия», 2007.
- Основы аналитической химии: В 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Издательский центр «Академия», 2010.
- Отто М. Современные методы аналитической химии. — М.: Техносфера, 2006.
- Сабадвари Ф. История аналитической химии / Ф. Сабадвари, А. Робинсон. — М.: Мир, 1984.
- Стоцкий Л. Р. Физические величины и их единицы: Справ. книга для учителя. — М.: Просвещение, 1984.

Глава 2

ЭЛЕМЕНТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Химический анализ — многостадийная измерительная процедура. Измерительный процесс всегда подвержен воздействию ряда посторонних, зачастую неизвестных, факторов, которые не удастся контролировать полностью. Поэтому результат любого измерения, вообще говоря, *никогда в точности не совпадает с истинным значением измеряемой величины*, не является абсолютно достоверным. Отличие результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется *погрешностью*. Поскольку избежать погрешности невозможно, необходимо уметь ее оценивать и по возможности минимизировать. Решением этой важнейшей задачи химического анализа занимается специальный раздел аналитической химии, называемый *химической метрологией* (см. том 1, гл. 3). Одним из основных инструментов химической метрологии является *математическая статистика* — раздел математики, разрабатывающий методы регистрации, описания и анализа данных наблюдений и экспериментов с целью построения вероятностных моделей массовых случайных явлений. В этой главе рассмотрены некоторые основные положения и приемы математической статистики, применяемые в химической метрологии.

Чем же обусловлено широкое применение статистических методов в химической метрологии? Рассмотрим следующий пример. Пусть мы имеем один-единственный результат анализа какого-либо образца и не располагаем при этом никакой дополнительной информацией о возможной величине его погрешности (которую можно получить, например, на основании предшествующих анализов аналогичных образцов по той же или сходной методике). В этом случае оценить степень достоверности полученного результата, очевидно, невозможно. Но такая оценка становится по крайней мере отчасти возможной, если повторить анализ того же образца несколько раз. Из практического опыта все мы знаем, что при многократном измерении одной и той же величины каждый раз получается новое и, вообще говоря, непрогнозируемое значение (в математике такого рода величины называются *случайными величинами*). Располагая *серией* таких значений, можно оценить средний разброс данных в ее пределах и тем самым — степень возможного отличия результата от истинного численного значения ¹⁾.

¹⁾ Сразу же подчеркнем, что для *полной* характеристики достоверности данных *недостаточно* оценить лишь их возможный разброс. Подробнее об этом см. в томе 1, гл. 3.

Таким образом, для оценки достоверности результатов анализа необходимо иметь серию его повторных значений, т. е. совокупность численных значений случайной величины.

2.1. Варианта, выборочная и генеральная совокупности

Фундаментальными понятиями математической статистики являются *варианта*, *выборочная совокупность* и *генеральная совокупность*.

Вариантой (или реализацией) называется какое-либо выбранное значение случайной величины. Например, если образец железной руды три раза проанализировали на содержание железа и получили значения (% масс.) $x_1 = 35,3$, $x_2 = 37,0$ и $x_3 = 36,5$, то каждое значение x_i ($i = 1-3$) можно назвать вариантой случайной величины x , характеризующей содержание железа в руде.

Выборочная совокупность (выборка) — это конечное множество вариантов одной и той же случайной величины. В приведенном примере набор значений $\{x_1, x_2, x_3\}$ представляет собой выборочную совокупность значений x . Число вариантов, составляющих выборку (в данном случае 3), называется ее объемом.

Генеральная совокупность — это бесконечное множество всех вариантов случайной величины. Разумеется, генеральная совокупность есть понятие воображаемое, на практике получить ее невозможно. Однако к ней можно приблизиться, неограниченно увеличивая объем выборки (в приведенном примере — проводя все новые и новые анализы образца руды).

2.2. Частота, распределение и вероятность случайной величины

Прделаем следующий мысленный эксперимент. Выполним определение железа в руде n раз. Разобьем весь диапазон полученных значений на m интервалов, подсчитаем числа значений n_i , попавших в каждый i -й интервал, и представим результаты подсчетов графически в виде гистограммы. Для большей наглядности мы будем откладывать на гистограмме не абсолютное, а относительное число результатов $f_i = n_i/n$, называемое *частотой*.

Предположим, мы повторили анализ 50 раз и получили ряд значений в диапазоне от 32 до 40 % масс. Разобьем этот диапазон на 8 интервалов шириной 1 % и представим результаты подсчета числа значений в табл. 2.1. Наряду с частотами f_i в ней представлены и *накопленные частоты* F_i — суммарное относительное число данных, расположенных в i -м интервале и левее его:

$$F_i = \sum_{j=1}^i f_j. \quad (2.1)$$

Гистограммы значений f_i и F_i представлены на рис. 2.1, *а* и *б* соответственно.

Т а б л и ц а 2.1. Результаты повторных определений железа (% масс.) в образце руды

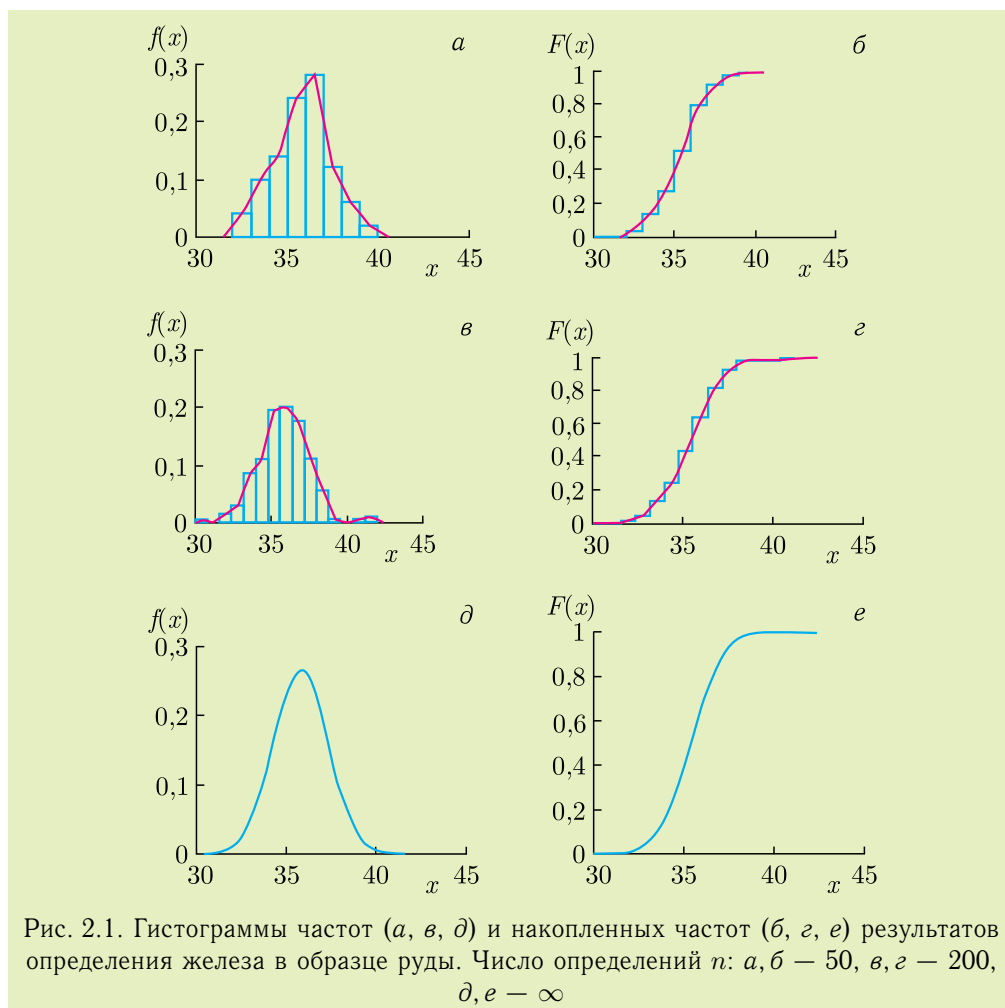
Номер интервала i	Границы значений		Число результатов n_i	Частота f_i	Накопленная частота F_i
	от	до			
1	32	33	2	0,04	0,04
2	33	34	5	0,10	0,14
3	34	35	7	0,14	0,28
4	35	36	12	0,24	0,52
5	36	37	14	0,28	0,80
6	37	38	6	0,12	0,92
7	38	39	3	0,06	0,98
8	39	40	1	0,02	1,00

Увеличим число определений до 200. В этом случае и диапазон значений можно разбить на большее число более мелких интервалов, например на 15 (обычно для построения гистограмм частот рекомендуют выбирать число интервалов m порядка \sqrt{n}). Соответствующие гистограммы изображены на рис. 2.1, *в* и *г*. Если неограниченно увеличивать число данных ($n \rightarrow \infty$) и, соответственно, неограниченно уменьшать ширину интервалов, то ломаные линии, подобные изображенными на рис. 2.1, *а–г*, в пределе превратятся в плавные кривые (рис. 2.1, *д, е*). Эти кривые характеризуют генеральную совокупность значений случайной величины x — результатов определения железа в образце руды. Функции $f(x)$ (рис. 2.1, *д*) и $F(x)$ (рис. 2.1, *е*) называются соответственно *функцией плотности вероятности* и *функцией распределения* величины x . Из способа построения этих функций следует, что

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(t)dt, \quad F(-\infty) = 0, \quad F(+\infty) = 1, \quad (2.2)$$

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)dt = 1. \quad (2.3)$$

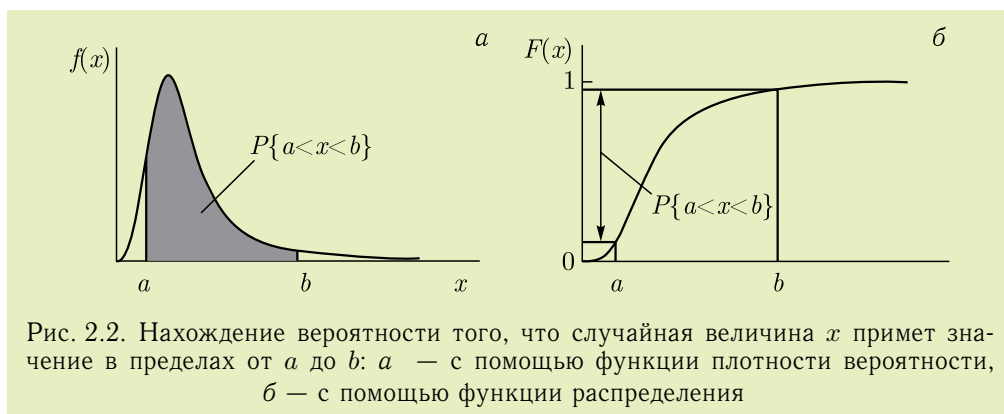
Функции $f(x)$ и $F(x)$ характеризуют важнейшее понятие математической статистики — *распределение случайной величины*, т. е. зависимость вероятности появления тех или иных ее значений. Функция плотности распределения в этом отношении особенно наглядна. Из рис. 2.1, *д* сразу видно, что при определении железа в исследуемом образце наиболее вероятно получить значения вблизи 36,5 %, а чем дальше от этой величины,



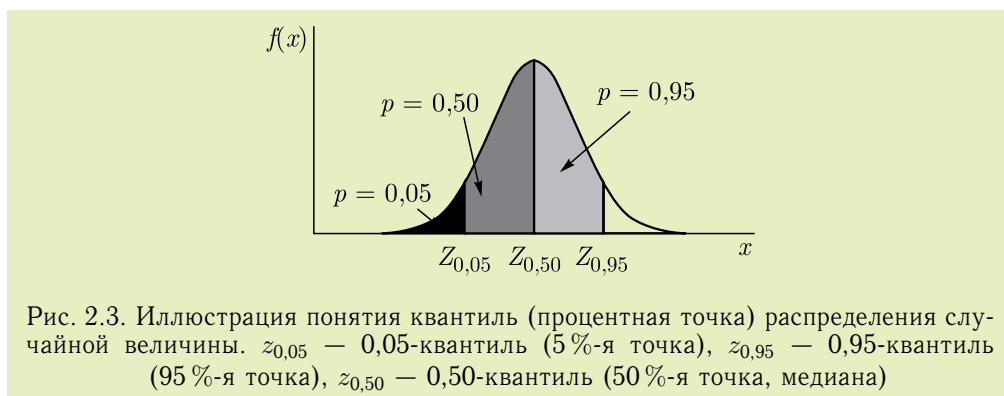
тем соответствующие значения встречаются все реже. При этом, поскольку кривая симметрична, вероятность появления значений как выше, так и ниже 36,5%, одинакова.

Что же касается функции $F(x)$, то с ее помощью можно рассчитать величину $p = P(a < x < b)$ — вероятность того, что величина x примет значение в заданных пределах от a до b . Эта вероятность равна площади под кривой $f(x)$ в соответствующих пределах (рис. 2.2, а), т. е.

интегралу $\int_a^b f(t)dt$. В соответствии со свойствами интеграла эта величина равна $\int_{-\infty}^b f(t)dt - \int_{-\infty}^a f(t)dt$, т. е. $P(a < x < b) = F(b) - F(a)$ (рис. 2.2, б).



В математической статистике большое значение имеет и решение обратной задачи — нахождения границ, в пределах которых вероятность P появления значения случайной величины x равна заданному значению p . В частности, граничное значение z , при котором $P(-\infty < x < z) = p$, называется p -квантилью (если p выражено в процентах — то процентной точкой, рис. 2.3). Для многих часто встречающихся на практике функций распределения значения квантилей приводят в специальных таблицах (см., например, приложения 7–9).



В дальнейшем мы всегда будем считать любой результат химического анализа (и шире, любое численное экспериментальное данные) членом некоторой генеральной совокупности, т. е. предполагать, что он может быть получен повторно неограниченное число раз (даже если на практике такая возможность отсутствует).

2.3. Генеральные характеристики случайной величины

Для численного описания распределения случайной величины x используют целый ряд обобщенных параметров, характеризующих расположение и форму кривой ее плотности вероятности $f(x)$. Важнейшими из них являются следующие.

Математическое ожидание, или генеральное среднее μ , определяется как

$$\mu(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx. \quad (2.4)$$

По смыслу математическое ожидание есть «среднее арифметическое» всех значений генеральной совокупности x , положение «центра тяжести» кривой $f(x)$ вдоль оси x . Для симметричных кривых с максимумом, подобных изображенной на рис. 2.1, б, математическое ожидание совпадает с абсциссой максимума.

Медиана M — это значение, делящее площадь под кривой $f(x)$ на две равные части, т. е. 50 %-я точка распределения (рис. 2.3). Иными словами, медиана — это такая величина, относительно которой в генеральной совокупности равновероятно появление как больших, так и меньших значений. Для симметричных распределений математическое ожидание и медиана совпадают.

Дисперсия случайной величины x определяется как

$$\sigma^2(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [x - \mu(x)]^2 f(x) dx. \quad (2.5)$$

Как видно из способа вычисления дисперсии, ее размерность равна квадрату размерности величины x , что иногда создает неудобства в ее использовании. Поэтому на практике часто используют *стандартное отклонение* σ — корень квадратный из дисперсии:

$$\sigma(x) = \sqrt{\sigma^2(x)}. \quad (2.6)$$

В отличие от математического ожидания и медианы, характеризующих расположение кривой плотности вероятности на оси x , дисперсия и стандартное отклонение характеризуют ее форму, степень разброса вариант случайной величины. Чем больше дисперсия, тем более растянутой и пологой является кривая плотности вероятности. Отметим, что для константы, т. е. величины, не являющейся случайной и каждый раз принимающей одно и то же значение $x_i = x$, математическое ожидание равно x , а дисперсия равна нулю.

2.4. Выборочные характеристики случайной величины

Все параметры, описанные в предыдущем подразделе, называются генеральными, поскольку характеризуют генеральную совокупность случайной величины в целом. Но, как отмечено ранее, получить на практике генеральную совокупность невозможно. Поэтому рассчитать точные

значения μ , σ и других генеральных параметров из экспериментальных данных нельзя. Однако можно оценить, т. е. приближенно рассчитать параметры распределения случайной величины, располагая конечной выборкой ее значений x_1, x_2, \dots, x_n . Параметры, рассчитанные таким способом, называются *выборочными*.

Выборочное среднее величины x обозначается \bar{x} и рассчитывается как среднее арифметическое:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (2.7)$$

Выборочная медиана (med) находится как среднее «по порядку возрастания» значение x_i . Занумеруем варианты выборки так, чтобы $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$. Тогда:

$$\begin{aligned} &= \text{для нечетного } n \ (n = 2k - 1) \ \text{med}(x) = x_k \\ &\quad (\text{средний член упорядоченной последовательности}); \\ &= \text{для четного } n \ (n = 2k) \ \text{med}(x) = (x_k + x_{k+1})/2 \\ &\quad (\text{полусумма двух средних членов}). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Выборочная дисперсия рассчитывается как

$$s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}. \quad (2.9)$$

Величина $n - 1$, стоящая в знаменателе этого выражения, обозначается как f и называется *числом степеней свободы* дисперсии $s^2(x)$. Она равна числу независимых слагаемых в числителе выражения (2.9).

Выборочное стандартное отклонение, как и генеральное, представляет собой корень квадратный из соответствующей дисперсии:

$$s(x) = \sqrt{s^2(x)}. \quad (2.10)$$

Специфической характеристикой, используемой только для выборок, является *размах* — разность максимального и минимального членов выборки:

$$R(x) = x_{\max} - x_{\min}. \quad (2.11)$$

Подобно дисперсии и стандартному отклонению, размах характеризует степень разброса вариант друг относительно друга.

Можно показать, что при неограниченном увеличении объема выборки, т. е. при $n \rightarrow \infty$, все выборочные параметры, рассчитанные

по формулам (2.7)–(2.10), стремятся к значениям соответствующих генеральных параметров:

$$\begin{aligned}\bar{x} &\rightarrow \mu(x), \\ \text{med}(x) &\rightarrow M(x), \\ s^2(x) &\rightarrow \sigma^2(x).\end{aligned}$$

Очень важно подчеркнуть различие между генеральными и выборочными параметрами случайной величины. Генеральные параметры — это константы, точные величины, известные лишь гипотетически (для реальных данных они определены быть не могут). Выборочные же параметры — это оценки, приближенные значения соответствующих генеральных параметров (причем степень этого приближения может быть достаточно далекой, особенно если они рассчитаны из выборок малого объема); *они сами являются случайными величинами*. Поясним это на следующем примере. Так, из выборки трех результатов определения железа в руде, приведенной ранее (35,3, 37,0 и 36,5 % масс.), можно по формулам (2.7)–(2.11) рассчитать значения выборочных параметров распределения:

$$\bar{x} = 36,3, \quad s^2 = 0,76, \quad \text{med} = 36,5, \quad R = 1,7.$$

Проведем еще три анализа руды и получим, например, следующие значения: 34,8, 35,7 и 37,3 % масс. Соответствующие выборочные параметры в этом случае составят

$$\bar{x} = 35,9, \quad s^2 = 1,60, \quad \text{med} = 35,7, \quad R = 2,5.$$

Как видим, они не совпадают с величинами, рассчитанными ранее, т. е. действительно являются случайными. При этом, как и все случайные величины, \bar{x} , s^2 и любой другой выборочный параметр имеет свою функцию распределения, свое математическое ожидание, дисперсию, стандартное отклонение и все прочие атрибуты. В частности, легко показать, что если математическое ожидание случайной величины x равно μ , а стандартное отклонение — σ , то математическое ожидание величины \bar{x} , рассчитанной из n параллельных значений, также равно μ , а стандартное отклонение составляет

$$\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma(x)}{\sqrt{n}}. \quad (2.12)$$

Приведенный пример показывает, насколько осторожно следует делать выводы, основываясь лишь на численных значениях выборочных параметров. Так, исходя из того, что как среднее, так и медиана во второй серии оказались больше, чем в первой, можно было бы заключить, что содержание железа во втором случае выше. Однако это заключение ни на чем не основано. Более того, скорее всего, это вообще не так: ведь для анализа в обоих случаях был использован один и тот же образец руды, а различие в полученных результатах — кажущееся, оно есть следствие

факторов сугубо случайной природы. Для надежного установления различия между любыми экспериментальными данными недопустимо сравнивать их «на глаз», по обычным арифметическим правилам. Для этого существуют специальные математические приемы, называемые статистическими критериями значимости. Некоторые наиболее употребительные из таких критериев-тестов будут описаны далее.

2.5. Нормальное распределение и некоторые другие часто используемые распределения

Для статистических расчетов часто бывает необходимо знать вид функции распределения исследуемой величины, т. е. каким уравнением она описывается. Но функция распределения и функция плотности вероятности характеризуют генеральную совокупность случайной величины, которая не может быть получена реально. Поэтому для результатов химического анализа, как и для любых других экспериментальных данных, закон распределения, строго говоря, неизвестен. Однако на практике для результатов измерений часто постулируют, исходя из разумных предположений, тот или иной вид функции распределения. Чаще всего предполагают, что результаты химического анализа подчиняются *нормальному закону распределения*.

Нормальное распределение. Нормальное распределение, называемое также *распределением Гаусса*, — это распределение случайной величины, функция плотности вероятности которого имеет вид

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}. \quad (2.13)$$

Эта функция (*функция Гаусса*) имеет два параметра — μ и σ . Подставив выражение (2.13) в (2.4) и (2.5), можно показать, что μ является математическим ожиданием, а σ — стандартным отклонением нормального распределения. График функции (2.13) имеет вид симметричной колоколообразной кривой с максимумом при $x = \mu$ (рис. 2.4). Величина σ равна расстоянию от оси симметрии до точки перегиба кривой. Похожий на кривую Гаусса вид имеет и кривая распределения результатов анализа железной руды в рассмотренном ранее примере (рис. 2.1, д).

Почему же для результатов химического анализа в большинстве случаев постулируют именно нормальное распределение? В математической статистике известна так называемая *центральная предельная теорема*. Ее смысл в том, что если случайная величина представляет собой сумму очень большого числа очень малых, независимых и примерно равных по величине слагаемых (ни одно из них не доминирует, не вносит решающего вклада), то распределение такой суммы всегда близко к нормальному

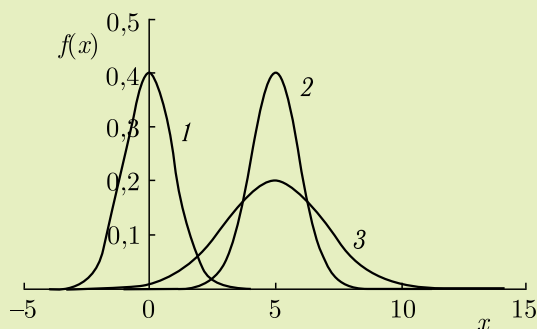


Рис. 2.4. Примеры кривых нормального распределения с различными параметрами μ и σ . 1 — $\mu = 0$, $\sigma = 1$ (стандартное нормальное распределение), 2 — $\mu = 5$, $\sigma = 1$, 3 — $\mu = 5$, $\sigma = 2$

независимо от того, какой закон распределения имеют отдельные слагаемые. А поскольку результаты химического анализа, как и многих других измерений, в большинстве случаев действительно подвержены воздействию множества небольших независимых факторов, то допущение о приближенно нормальном характере их распределения можно считать правомерным.

Рассчитать значения функции плотности вероятности $f(x)$ для случайной величины, распределенной по нормальному закону с заданными параметрами μ и σ , можно непосредственно по уравнению (2.13). Но что касается функции распределения $F(x)$ (интегральной), то ее с помощью стандартных алгебраических функций рассчитать невозможно, поскольку интеграл от функции (2.13) в элементарных функциях не выражается. Создавать же таблицы значений $F(x)$ для каждого набора величин μ и σ крайне неудобно. Поэтому для вычисления интегральной функции нормального распределения используют прием замены переменной. От переменной x переходят к вспомогательной переменной u , определяемой как

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}. \quad (2.14)$$

Соответственно преобразуют и переменную интегрирования t :

$$z = \frac{t - \mu}{\sigma} \Rightarrow t = \mu + \sigma z, \quad dt = \sigma dz. \quad (2.15)$$

Подставив (2.14) и (2.15) в интеграл от функции (2.13), получаем

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-z^2/2} dz = \Phi(u). \quad (2.16)$$

Функция $\Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-z^2/2} dz$ называется *интегралом вероятности* или *интегралом Лапласа*. В отличие от $F(x)$, она не имеет параметров и для нее существуют таблицы. Таким образом, для вычисления $F(x)$ с заданными параметрами μ и σ достаточно рассчитать величину u по формуле (2.14), а затем по таблицам найти соответствующее значение $\Phi(u)$. Отметим, что подынтегральная функция в выражении (2.16), т. е.

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2}, \quad (2.17)$$

есть функция плотности вероятности нормального распределения с параметрами $\mu = 0$ и $\sigma = 1$. Она называется *стандартной*, или *нормированной* функцией Гаусса. Ее график изображен на рис. 2.4 (кривая 1).

***t*-распределение Стьюдента.** Распределение Стьюдента играет важную роль в решении многих широко распространенных задач статистического анализа: оценки статистически значимого различия между двумя выборочными средними, построения доверительных интервалов, оценки вероятности нахождения выборочного среднего в заданном диапазоне, а также в линейном регрессионном анализе.

Пусть x — случайная величина, распределенная по нормальному закону с параметрами μ и σ , а $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ — случайная выборка из n вариантов этой величины. Рассчитаем для этой выборки стандартное отклонение s (формула (2.10)) и величину

$$t = \frac{x - \mu}{s}. \quad (2.18)$$

По способу расчета она аналогична величине u (формула (2.14)) с той разницей, что генеральный параметр σ заменен на выборочный s . Однако в отличие от u , имеющей, как отмечено выше, нормальное распределение, величина t нормального распределения уже не имеет, поскольку s — не константа, а случайная величина. Распределение величины t называется *распределением Стьюдента* или **t*-распределением*. График функции плотности вероятности распределения Стьюдента похож на график нормального распределения, однако имеет более протяженные «хвосты» (рис. 2.5). Обратим внимание, что ход кривой зависит от параметра f — числа степеней свободы стандартного отклонения s , т. е. величины $n - 1$, где n — объем выборки, из которой рассчитано значение s . Отличие кривой распределения Стьюдента от кривой нормального распределения тем больше, чем меньше f . При $f \geq 20-30$ это отличие становится

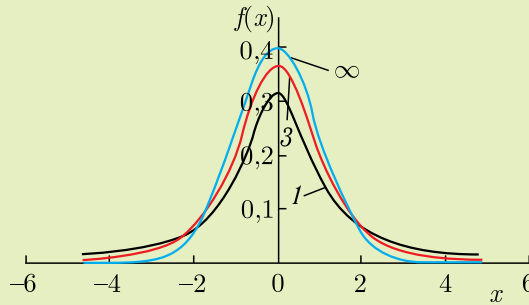


Рис. 2.5. Примеры кривых плотности вероятности распределения Стьюдента с различным числом степеней свободы (указано на рисунке)

несущественным, а при $f \rightarrow \infty$ кривая превращается в кривую стандартного нормального распределения (синяя кривая на рис. 2.5).

Как уже было отмечено, распределение Стьюдента играет ключевую роль при проверке статистических критериев значимости различия средних значений (разд. 2.8, 2.9). Для этой цели существуют статистические таблицы, содержащие процентные точки t -распределения; их называют также *коэффициентами Стьюдента* (приложение 7).

F -распределение Фишера. Во многих задачах математической статистики важную роль играет F -распределение. Это распределение отношения двух выборочных дисперсий впервые было исследовано английским статистиком Р. Фишером. Однако оно нашло широкое применение в статистических исследованиях лишь после того, как американский статистик Дж. Снедекор составил таблицы для данного распределения. В этой связи F -распределение часто называют распределением Фишера–Снедекора.

Пусть x и y — две независимые случайные величины, имеющие нормальное распределение с одинаковыми стандартными отклонениями σ . Возьмем две выборки $\{x_1, x_2, \dots, x_{n_1}\}$ и $\{y_1, y_2, \dots, y_{n_2}\}$, рассчитаем для них выборочные дисперсии $s_1^2 = s^2(x)$ и $s_2^2 = s^2(y)$ и вычислим их отношение

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (2.19)$$

(это отношение обычно выбирают так, чтобы $F \geq 1$). Распределение величины F называют *распределением Фишера*, или *F -распределением*. Вид кривой этого распределения зависит от двух параметров — $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$, чисел степеней свободы дисперсий s_1^2 и s_2^2 соответственно. Распределение Фишера используется в ходе проверки значимости различия выборочных дисперсий. Как и для распределения Стьюдента, для него имеются таблицы процентных точек (*коэффициентов Фишера*; приложения 8, 9).

Равномерное распределение. *Равномерно распределенная* случайная величина — это величина, которая с одинаковой вероятностью может принять любое значение в пределах некоторого интервала $[a, b]$ (рис. 2.6). Математическое ожидание такой величины равно $(a + b)/2$, а дисперсия — $(b - a)^2/12$. Равномерное распределение часто приписывают величинам, относительно распределения которых нет никакой информации и в то же время нет оснований предполагать нормальное распределение — например, некоторым видам систематических погрешностей (см. том 1, гл. 3).

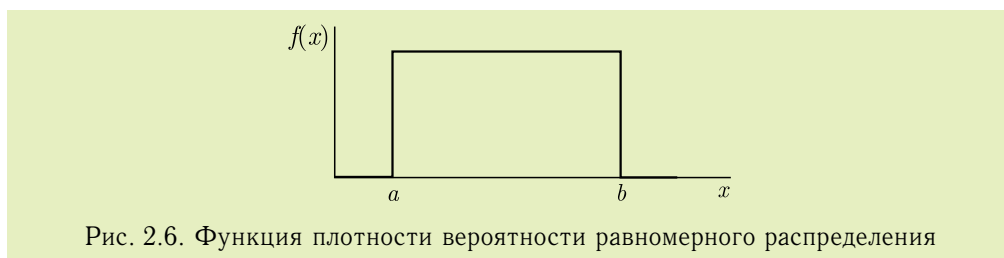


Рис. 2.6. Функция плотности вероятности равномерного распределения

Распределение Пуассона. Все рассмотренные ранее виды распределения — непрерывные: случайная величина может принимать любое значение из некоторого диапазона (ограниченного или неограниченного). В то же время существуют случайные величины, имеющие дискретное распределение, т. е. принимающие только определенные значения, — например целочисленные. В химическом анализе с такими величинами имеют дело в так называемых «счетных» методах, в которых аналитический сигнал представляет собой число некоторых объектов или событий, зарегистрированных («подсчитанных») за определенное время: актов радиоактивного распада (в ядерно-физических методах), импульсов фотонов или ионов (в рентгеновской, масс-спектрометрии) погибших микроорганизмов (в некоторых токсикологических тестах) и др. Такого рода случайные величины, представляющие собой число равновероятных и независимых событий, произошедших за фиксированное время, часто хорошо подчиняются *распределению Пуассона*. Оно описывается уравнением

$$P(k) = \frac{e^{-\mu} \mu^k}{k!}, \quad (2.20)$$

где $P(k)$ — вероятность того, что случайная величина принимает целочисленное значение, равное k . Распределение Пуассона имеет единственный параметр μ , который является одновременно и математическим ожиданием, и дисперсией случайной величины. Следовательно, стандартное отклонение такой величины равно $\sqrt{\mu}$. Примеры распределений Пуассона с различными значениями математического ожидания приведены на рис. 2.7 (см. приложение 10). При малых μ распределение сильно асимметрично, а с ростом значения этого параметра асимметрия уменьшается. При $\mu > 15-20$ распределение

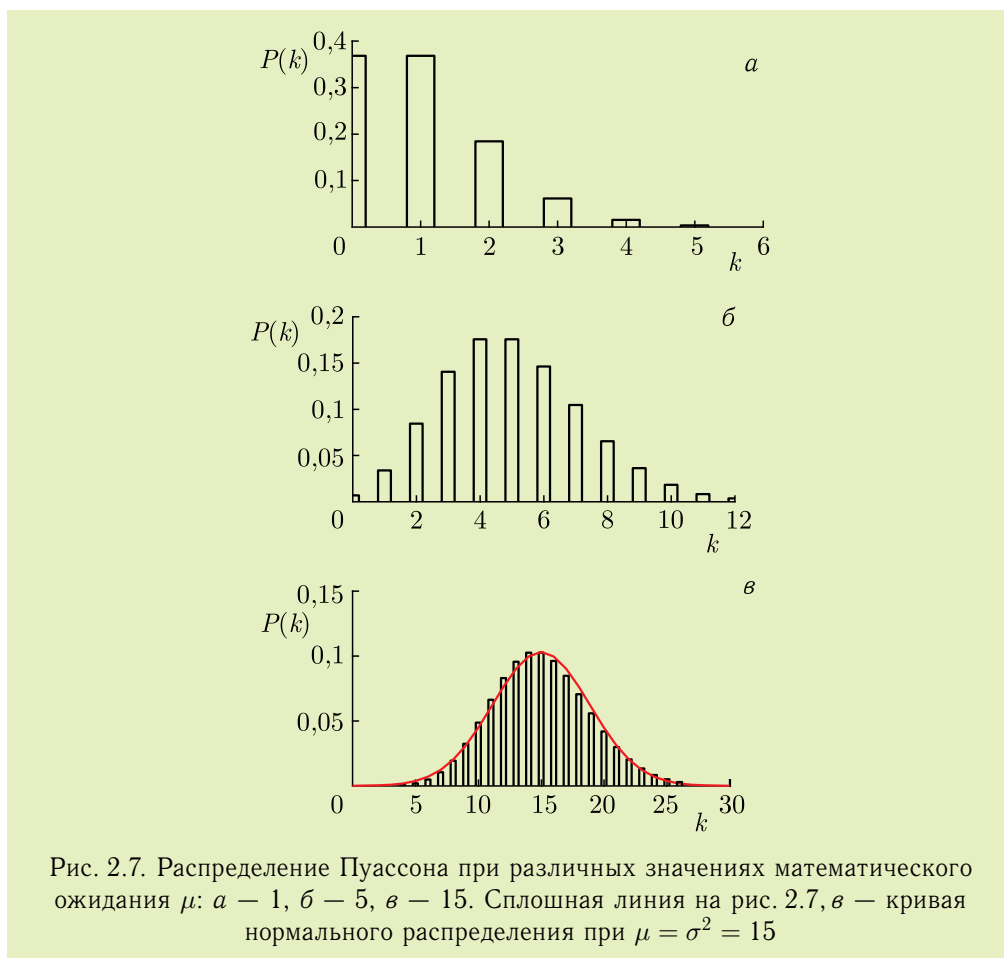


Рис. 2.7. Распределение Пуассона при различных значениях математического ожидания μ : а — 1, б — 5, в — 15. Сплошная линия на рис. 2.7, в — кривая нормального распределения при $\mu = \sigma^2 = 15$

Пуассона практически совпадает с нормальным распределением, имеющим математическое ожидание, равное μ , и стандартное отклонение, равное $\sqrt{\mu}$.

2.6. Статистические критерии значимости

Предположим, мы проанализировали по одной и той же методике два образца руды с целью сравнить содержание железа в них. Поскольку, как мы знаем, результат химического анализа — величина случайная, то полученные результаты могут не совпасть даже тогда, когда содержание железа в обоих образцах на самом деле одинаково. Вывод о различии в содержании железа можно сделать лишь в том случае, если оно настолько велико, что не может быть объяснено *только* случайными причинами. В математической статистике различие величин, превышающее тот уровень, который можно отнести на счет случайных факторов,

называется *значимым*. Математические средства, служащие для установления значимости различия между случайными величинами, называются *статистическими критериями (тестами) значимости*.

Идеи, лежащие в основе таких критериев, рассмотрим на следующем примере. Для проверки правильности методики определения алкоголя в крови был взят специально приготовленный стандартный образец крови, содержащий точно 0,50 промилле (‰) этанола; этот образец был пять раз проанализирован согласно проверяемой методике. Получены следующие результаты (‰): 0,32, 0,48, 0,42, 0,39, 0,28. Среднее значение составило $\bar{x} = 0,378$ ‰, оно ниже аттестованного значения на 0,122 ‰. Однако это еще не дает нам основания утверждать, что методика приводит к заниженным результатам: ведь из сравнения отдельных данных серии видно, что возможная случайная погрешность определения как раз и составляет порядка одной десятой промилле. Как же установить, является ли нет различие между аттестованным ($a = 0,500$) и найденным ($\bar{x} = 0,378$) результатами значимым, т. е. не случайным?

Прежде всего отметим, что в силу случайной природы экспериментальных данных любые выводы относительно значимости или незначимости различий между ними имеют не абсолютный, а лишь *вероятностный* характер. Утверждать о значимости различия с вероятностью 100 % мы не сможем никогда: как бы сильно ни различались величины между собой, всегда имеется какой-то, пусть крайне малый, но все же ненулевой шанс того, что это различие обусловлено случайной погрешностью измерений. Поэтому любые статистические гипотезы проверяют лишь с некоторой вероятностью, которую обычно задают заранее. Эта вероятность называется *доверительной вероятностью* и обозначается P . В большинстве задач химического анализа ее полагают равной 0,95 (95 %). Это значение достаточно велико для того, чтобы выводы были надежными, и в то же время не слишком близко к 100 %, когда вывод о значимом различии можно сделать только при очень большом численном различии сравниваемых значений, т. е. тогда, когда он обычно и так очевиден.

Вернемся к нашим данным. Если различие между \bar{x} и a незначимо, то это означает, что $\mu(\bar{x}) = a$. Воспользуемся предположением, которое обычно делают в отношении результатов химического анализа и которое состоит в том, что они имеют нормальное распределение. Вычислим величину

$$\xi = t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{x} - a}{s(\bar{x})} = \frac{\bar{x} - a}{s(x)} \sqrt{n}, \quad (2.21)$$

называемую *тестовой (проверочной) статистикой*. Если $\mu(\bar{x}) = a$, то величина ξ имеет распределение Стьюдента с $f = n - 1 = 4$ степенями свободы (см. формулу (2.18)). Выделим под кривой плотности вероятности этого распределения интервал, в пределах которого площадь равна заданной доверительной вероятности $P = 0,95$; такой интервал называется *доверительным интервалом*, соответствующим заданной доверительной

вероятности. Он ограничен двумя процентными точками $z_{0,025}$ и $z_{0,975}$, соответствующими вероятностям 0,025 (2,5 %) и 0,975 (97,5 %; рис. 2.8). Эти точки симметричны относительно начала координат. Обозначим их значения как $\pm \xi_{\text{крит}} = \pm t_{\text{крит}} = \pm t$ ($P = 0,95$; $f = 4$). Таким образом, если значение $t_{\text{эксп}}$ попадает в интервал $\pm t_{\text{крит}}$, т. е. $|t_{\text{эксп}}| \leq t_{\text{крит}}$, то утверждать о значимом различии между \bar{x} и a нет оснований. Лишь если $|t_{\text{эксп}}| > t_{\text{крит}}$, то только в этом случае можно утверждать (с вероятностью не ниже 95 %), что это различие значимо, т. е. не может быть объяснено одними лишь случайными причинами.

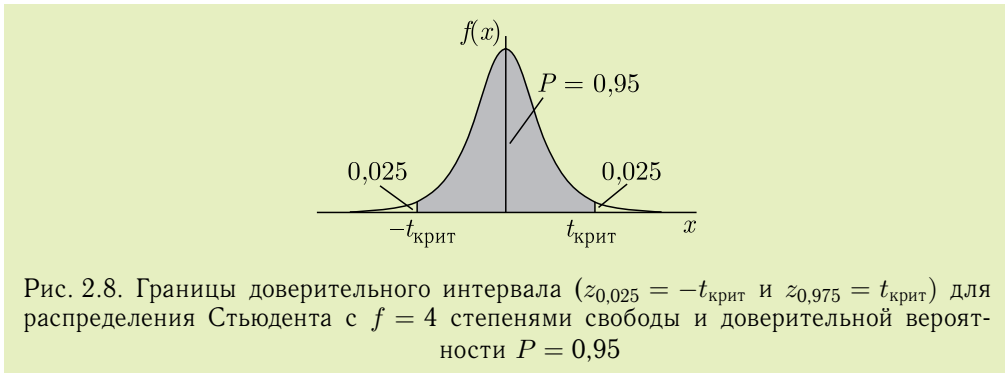


Рис. 2.8. Границы доверительного интервала ($z_{0,025} = -t_{\text{крит}}$ и $z_{0,975} = t_{\text{крит}}$) для распределения Стьюдента с $f = 4$ степенями свободы и доверительной вероятности $P = 0,95$

Применим эту схему к нашему примеру. Имеем:

$$a = 0,500, \quad \bar{x} = 0,378, \quad s(x) = 0,079, \quad n = 5 \rightarrow |t_{\text{эксп}}| = 3,43.$$

Значение $t_{\text{крит}}$ для $P = 0,95$ и $f = 4$ берем из таблиц (приложение 7), оно равно 2,78. Поскольку $|t_{\text{эксп}}| > t_{\text{крит}}$, то мы можем с 95%-й вероятностью утверждать, что различие между найденной и аттестованной величиной значимо, т. е. что результат анализа занижен.

Заметим, что если бы мы выбрали вероятность P равной не 0,95, а 0,99, то значение $t_{\text{крит}}$ было бы равно 4,60, что больше, чем $t_{\text{эксп}}$. Таким образом, с 99%-й вероятностью сделать вывода о занижении результатов анализа уже нельзя.

Рассмотренный пример хорошо иллюстрирует общую схему любого критерия проверки значимости. Она состоит из двух основных этапов — вычисления экспериментальной тестовой статистики и ее сравнения с табличным критическим значением. Тестовая статистика — это величина, которая характеризует степень различия сравниваемых значений и закон распределения которой известен; способ ее вычисления определяется законом распределения сравниваемых данных. Критическое значение, в свою очередь, определяется законом распределения тестовой статистики, а также выбранным значением доверительной вероятности. Если тестовая статистика превосходит критическое значение, различие между сравниваемыми величинами признается (с соответствующей доверительной вероятностью) значимым. В противном случае утверждать о значимости различия нет оснований.

Рассмотрим некоторые наиболее простые и в то же время наиболее употребительные в аналитической химии статистические критерии значимости. При этом, если иное не оговорено специально, мы будем предполагать, что исходные результаты анализа подчиняются нормальному закону распределения.

2.7. Критерии выявления резко выпадающих значений (грубых промахов)

Во всех рассмотренных до сих пор примерах мы обрабатывали серии многократных измерений какой-либо величины «как есть», со всеми их значениями. Однако часто бывает, что одно или несколько крайних (т. е. наибольших или наименьших) результатов существенно отличаются от основной их массы. Как правило, причина появления таких результатов — грубая ошибка в ходе конкретного измерения. Поэтому перед выполнением каких-либо статистических расчетов подобные результаты следует исключить. Для того, чтобы установить, является или нет «подозрительное» значение промахом, иными словами — значимо или нет его отличие от остальной серии данных, существуют соответствующие критерии.

Q-критерий Диксона. Упорядочим нашу выборку по возрастанию: $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$. В качестве кандидатов в промахи x^* будем рассматривать крайние значения — наименьшее (x_1) и наибольшее (x_n). В зависимости от объема выборки n рекомендуется использовать один из четырех вариантов вычисления тестовой статистики $Q_{\text{экср}}$ (табл. 2.2). Критическое значение $Q_{\text{крит}}$ (Q -коэффициент) выбирают в соответствии со способом вычисления $Q_{\text{экср}}$ и конкретным значением n (приложение 11). Если $Q_{\text{экср}} > Q_{\text{крит}}$, рассматриваемое значение считают промахом, исключают из выборки и в дальнейших расчетах не используют.

Таблица 2.2. Способы вычисления тестовой статистики Q -теста Диксона

Объем выборки n	$Q_{\text{экср}}$		
	Обозначение	Способ расчета	
		$x^* = x_1$	$x^* = x_n$
3–7	$Q_{1,0}$	$(x_2 - x_1)/(x_n - x_1)$	$(x_n - x_{n-1})/(x_n - x_1)$
8–10	$Q_{1,1}$	$(x_2 - x_1)/(x_{n-1} - x_1)$	$(x_n - x_{n-1})/(x_n - x_2)$
11–13	$Q_{2,0}$	$(x_3 - x_1)/(x_{n-1} - x_1)$	$(x_n - x_{n-2})/(x_n - x_2)$
14–20	$Q_{2,1}$	$(x_3 - x_1)/(x_{n-2} - x_1)$	$(x_n - x_{n-2})/(x_n - x_3)$

Применим Q -критерий к серии параллельных результатов определения алкоголя в крови (см. выше). Упорядоченная выборка выглядит так: 0,28, 0,32, 0,39, 0,42, 0,48. В качестве подозрительного значения рассмотрим величину $x_n = 0,48$. Поскольку $n = 5$, тестовую статистику вычисляем как $Q_{1,0} = (0,48 - 0,42)/(0,48 - 0,28) = 0,30$. Критическое значение $Q_{1,0}$

для $n = 5$ равно 0,64. Экспериментальная величина ниже критической, поэтому значение 0,48 промахом не является. Тем более не является промахом значение $x_1 = 0,28$, так как $x_2 - x_1 = 0,04 < x_n - x_{n-1} = 0,06$.

MAD-тест. Этот тест можно применять и для данных с распределением, отличным от нормального; статистические тесты, применимые к данным с произвольным распределением, называют *непараметрическими*. Для вычисления экспериментальной тестовой статистики сначала рассчитывают медиану выборки $\text{med}(x)$, затем абсолютные значения отклонений вариант выборки от медианы $d_i = |x_i - \text{med}(x)|$ и затем — медиану полученной серии значений $\text{med}(d) = \text{med}\{|x_i - \text{med}(x)|\}$, называемую *медианой абсолютных отклонений* и обозначаемую MAD. Кандидат в промахи x^* — одно из двух крайних значений (x_1 или x_n), для которого разность $|x^* - \text{med}(x)|$ больше. Тестовой статистикой служит отношение

$$\xi = \frac{|x^* - \text{med}(x)|}{\text{MAD}}, \quad (2.22)$$

а критическую величину обычно принимают равной 5. Если отношение (2.22) больше 5, рассматриваемое значение x^* считают промахом.

Применим MAD-тест к результатам определения алкоголя в крови. Медиана этой выборки равна 0,39, а абсолютные отклонения от нее — 0,11, 0,07, 0,00, 0,03, 0,09. Наибольшее из этих значений (0,11) соответствует $x^* = 0,28$. Величина MAD равна 0,07, а $\xi_{\text{эксп}} = 0,11/0,07 = 1,6 < 5$. Таким образом, серия не содержит промахов и согласно MAD-тесту тоже.

2.8. Критерий значимости различия среднего и константы (тест Стьюдента)

Едва ли не самая распространенная статистическая задача в ходе химического анализа — сравнение среднего результата с некоторой постоянной величиной (константой). Правильные ли результаты дает методика анализа, соответствует ли качество продукции заявленному, превышено ли предельно допустимое содержание опасного вещества — эти и многие другие подобные задачи требуют проверки значимости отличия случайной величины \bar{x} (среднее из n результатов параллельных определений) от константы a (номинальное содержание компонента в продукте, величина предельно допустимой концентрации, аттестованное содержание аналита в стандартном образце и т. д.).

Средством для решения таких задач служит *тест Стьюдента*, описанный выше. Тестовая статистика $t_{\text{эксп}}$ вычисляется по формуле (2.21), а критическим значением $t_{\text{крит}}$ служит коэффициент Стьюдента. На практике критерий Стьюдента часто применяют по-другому: вместо вычисления $t_{\text{эксп}}$ рассчитывают границы доверительного интервала для величины \bar{x} как

$$\bar{x} \pm \frac{s(x) \cdot t(P; f = n - 1)}{\sqrt{n}}. \quad (2.23)$$

Если значение a попадает в пределы этого доверительного интервала, различие между \bar{x} и a признают незначимым, в противном случае — значимым.

Для рассмотренного ранее примера границы доверительного интервала составляют

$$0,378 \pm \frac{0,079 \cdot 2,78}{\sqrt{5}} = 0,378 \pm 0,099 = [0,279; 0,477].$$

Аттестованное значение $a = 0,500\%$ в доверительный интервал не попадает, поэтому результаты анализа нельзя признать правильными.

2.9. Критерии значимости различия двух средних

Очень часто в ходе химического анализа приходится сравнивать среднее не с константой, а с другим средним. Это может быть, например, сравнение результатов анализов двух образцов с целью выяснить, различаются ли они по составу, или проверка правильности результатов некоторой методики путем повторного анализа того же образца, но по другой, заведомо правильной методике. Для решения таких задач можно использовать критерий Стьюдента или непараметрический критерий Уилкоксона–Манна–Уитни.

Критерий Стьюдента для сравнения двух средних. Пусть мы имеем две выборки $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ и $y = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$. Для каждой выборки рассчитаем средние \bar{x} , \bar{y} и дисперсии $s^2(x)$, $s^2(y)$; будем при этом считать, что $s^2(x) > s^2(y)$ (в противном случае обозначения x и y поменяем местами). Предварительно проверим, значимо ли различаются дисперсии $s^2(x)$ и $s^2(y)$ (критерий Фишера, см. ниже). В зависимости от результатов этого теста выберем один из вариантов сравнения \bar{x} и \bar{y} .

а) *Модифицированный тест Стьюдента.* Этот вариант применяется в случае, когда дисперсии различаются незначимо. Тестовая статистика вычисляется следующим образом. Сначала рассчитывают средневзвешенное стандартное отклонение \bar{s} по формуле

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{f_1 s^2(x) + f_2 s^2(y)}{f_1 + f_2}}, \quad (2.24)$$

где $f_1 = n_1 - 1$, $f_2 = n_2 - 1$. Затем вычисляют тестовую статистику по формуле, аналогичной (2.21):

$$t_{\text{экср}} = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\bar{s}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (2.25)$$

Критической величиной служит коэффициент Стьюдента $t(P, f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2)$. Если $t_{\text{экср}} > t_{\text{крит}}$, различие между средними значимо.

б) *Приближенный тест Стьюдента*. Если дисперсии различаются значительно, то меньшей из них ($s^2(y)$) можно пренебречь, считать соответствующее среднее (\bar{y}) точной величиной, положив $\bar{y} = a$ (напоминаем, что для точных величин дисперсия равна нулю) и применив для сравнения \bar{x} и a простой тест Стьюдента, описанный ранее (формула (2.21)). В этом варианте критерий дает более достоверные результаты, чем больше различие между $s^2(x)$ и $s^2(y)$.

U-критерий Манна–Уитни называют также критерием Манна–Уитни–Уилкоксона (Mann–Whitney–Wilcoxon, MWW), критерием суммы рангов Уилкоксона (Wilcoxon rank-sum test) или критерием Уилкоксона–Манна–Уитни (Wilcoxon–Mann–Whitney test, WMW). Этот критерий является непараметрическим, т. е. не требует обязательного подчинения данных нормальному или какому-либо другому определенному закону распределения (однако для нормально распределенных данных, особенно в случае выборок малого объема, он менее надежен, чем критерий Стьюдента). Кроме того, этот критерий мало чувствителен к наличию промахов, поскольку рассматривает не численные значения данных, а лишь порядок их следования. Применение этого критерия проще всего объяснить на конкретном примере.

В двух лабораториях проведены многократные измерения концентрации серы (% масс.) в одном и том же образце авиационного смазочного масла. Получены следующие результаты.

Лаборатория 1: 0,39, 0,38, 0,36, 0,10, 0,25, 0,25, 0,46.

Лаборатория 2: 0,46, 0,58, 0,52, 0,36, 0,62, 0,68, 0,48, 0,44, 0,32.

Можно ли утверждать, что результаты, полученные в двух лабораториях, различаются между собой?

Для ответа на этот вопрос объединим обе выборки в единую серию данных и упорядочим ее по возрастанию, пометив при этом (например, в виде верхнего индекса), какое данное какой выборке принадлежит: 0,10¹, 0,25¹, 0,25¹, 0,32², 0,36², 0,36¹, 0,38¹, 0,39¹, 0,44², 0,46¹, 0,46², 0,48², 0,52², 0,58², 0,62², 0,68².

Если имеются совпадающие значения из разных выборок (в нашем случае это пары значений 0,36, 0,36 и 0,46, 0,46), то при их взаимном расположении следует руководствоваться принципом «не отдавать приоритета ни одной из выборок». Так, в данном случае первая пара значений была случайным образом расположена как 0,36², 0,36¹, а вторая — наоборот, как 0,46¹, 0,46².

Теперь обозначим каждое данное из первой выборки как X , а из второй — как Y и проанализируем порядок чередования символов X и Y в объединенной серии, которая будет выглядеть как $XXXYYYXXXYXYYYYYY$. Очевидно, что чем ближе их расположение к полностью упорядоченному ($XXXXXXXXYYYYYYYY$ или $YYYYYYYYXXXXXXX$), тем больше различаются выборки между собой. Поэтому в качестве тестовой статистики логично выбрать

некоторую количественную меру упорядоченности объединенной серии. Это может быть, например, $U_{\text{эксп}}$ — суммарное число инверсий (перестановок соседних членов серии), необходимое для того, чтобы добиться их полностью упорядоченного расположения. При этом среди двух возможных способов упорядочения — относительно расположения $XX...XXYY...YY$ или $YY...YYXX...XX$ — следует выбрать тот, который требует меньшего числа инверсий.

В данном случае очевидно, что меньшего числа инверсий потребует упорядочение относительно расположения $XX...XXYY...YY$. Чтобы подсчитать это число, расположим все результаты в порядке возрастания в два столбца, соответствующие отдельным лабораториям (табл. 2.3). Для каждого результата из первой лаборатории подсчитаем общее число предшествующих ему результатов из второй лаборатории и занесем это число в третий столбец таблицы. Сумма всех чисел третьего столбца и есть искомое число инверсий $U_{\text{эксп}}$.

Таблица 2.3. Расчет числа инверсий для результатов определения серы в двух лабораториях

Концентрация серы, %		Число инверсий
Лаборатория 1	Лаборатория 2	
0,10	—	0
0,25	—	0
0,25	—	0
—	0,32	—
—	0,36	—
0,36	—	2
0,38	—	2
0,39	—	2
—	0,44	—
0,46	—	3
—	0,46	—
—	0,48	—
—	0,52	—
—	0,58	—
—	0,62	—
—	0,68	—
Итого		9

Критическая величина $U_{\text{крит}} = U(P, n_1, n_2)$ зависит от объемов сравниваемых выборок (приложение 12). Для рассматриваемого случая $n_1 = 7$, $n_2 = 9$, что для $P = 0,95$ соответствует $U_{\text{крит}} = 15$. Поскольку $U_{\text{эксп}} < U_{\text{крит}}$,

серия упорядочена в большей степени, чем это было бы возможно при незначимом (случайном) различии между составляющими ее выборками. Таким образом, различия между выборками следует признать значимыми, а результаты, полученные в двух лабораториях, — отличающимися друг от друга. Обратите внимание, что U-критерий — редкий пример статистического теста, для которого различие признается значимым, когда экспериментальная тестовая статистика *меньше* критической величины. Заметьте также, что по крайней мере одна из рассматриваемых серий содержит очевидный грубый промах (значение 0,10 в первой выборке). Однако это не является препятствием к применению данного теста, мало чувствительного к наличию промахов.

2.10. Критерий значимости различия двух дисперсий (тест Фишера)

Для выбора варианта критерия сравнения двух средних \bar{x} и \bar{y} (модифицированный либо приближенный тест Стьюдента) необходимо предварительно сравнить дисперсии соответствующих серий значений $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ и $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$. Для этого служит *тест Фишера*. Тестовой статистикой является отношение большей дисперсии к меньшей (формула (2.19)), а критической величиной — процентная точка распределения Фишера $F_{\text{крит}} = F(P, f_1, f_2)$, называемая также *коэффициентом Фишера* (приложения 8, 9). $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$ — это числа степеней свободы большей и меньшей дисперсии соответственно. Необходимо иметь в виду, что $F(P, f_1, f_2) \neq F(P, f_2, f_1)$, поэтому при выборе коэффициента Фишера из таблицы надо быть очень внимательным. Тест Фишера весьма чувствителен к отклонениям распределения исходных данных от нормального закона.

2.11. Закон сложения дисперсий. Правило пренебрежения малыми погрешностями

Оценка величины дисперсии имеет большое значение в химическом анализе, так как она является мерой неопределенности измеряемых величин (см. том 1, гл. 3). Дисперсию можно оценить непосредственно из серии параллельных измерений по формуле (2.9). Однако во многих случаях величину не измеряют непосредственно, а находят расчетным путем как функцию других результатов измерений. Такие величины называются *косвенно измеряемыми величинами*. Например, массу навески рассчитывают как разность масс тары с навеской и пустой тары, а концентрацию раствора — как отношение количества растворенного вещества к объему раствора. Все результаты анализа, рассчитанные с помощью градуировочных зависимостей, также являются косвенно измеряемыми величинами. Дисперсию косвенно измеряемой величины можно оценить из дисперсий составляющих ее величин с помощью *закона сложения дисперсий*.

Пусть $y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_m)$ — функция взаимно независимых случайных величин x_1, x_2, \dots, x_m . Тогда дисперсия величины y выражается как

$$\sigma^2(y) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \right)^2 \sigma^2(x_1) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \right)^2 \sigma^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_m} \right)^2 \sigma^2(x_m). \quad (2.26)$$

На практике в формуле (2.26) вместо генеральных дисперсий $\sigma^2(x_i)$ используют выборочные дисперсии $s^2(x_i)$ и получают оценку $s^2(y)$ дисперсии величины y .

Наиболее важные частные случаи закона сложения дисперсий — дисперсия суммы-разности (и, шире, линейной комбинации) и произведения-частного двух или нескольких величин. Путем непосредственной подстановки в формулу (2.26) легко убедиться, что

$$y = x_1 \pm x_2 \rightarrow s^2(y) = s^2(x_1) + s^2(x_2), \quad (2.27)$$

$$y = ax_1 + bx_2 + c \rightarrow s^2(y) = a^2 s^2(x_1) + b^2 s^2(x_2), \quad (2.28)$$

$$y = ax_1 x_2 \rightarrow \left(\frac{s(y)}{y} \right)^2 = \left(\frac{s(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{s(x_2)}{x_2} \right)^2, \quad (2.29)$$

$$y = a \frac{x_1}{x_2} \rightarrow \left(\frac{s(y)}{y} \right)^2 = \left(\frac{s(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{s(x_2)}{x_2} \right)^2 \quad (2.30)$$

(символами a, b, c обозначены константы). Иными словами, при сложении или вычитании величин складываются их абсолютные дисперсии, при умножении или делении — относительные (при этом постоянные слагаемые в первом случае и постоянные множители во втором на результат не влияют).

Из закона сложения дисперсий вытекает важное практическое следствие, называемое *правилом пренебрежения малыми погрешностями*. Пусть $y = x_1 + x_2$, а стандартное отклонение x_2 составляет 0,3 от стандартного отклонения величины x_1 . Подставив $s(x_2) = 0,3s(x_1)$ в формулу (2.27), получим

$$s(y) = \sqrt{s^2(x_1) + s^2(x_2)} = \sqrt{1,09s^2(x_1)} = 1,05s(x_1) \sim s(x_1). \quad (2.31)$$

Таким образом, если абсолютная погрешность одного из слагаемых составляет 0,3 или менее от абсолютной погрешности другого слагаемого, то она не вносит существенного вклада в погрешность суммы и ею можно пренебречь. Аналогичный вывод справедлив и для произведения или частного двух величин, но применительно к относительным погрешностям.

2.12. Регрессионный анализ

Кратко можно сказать, что регрессионный анализ — это метод оценки параметров функциональных зависимостей. Более строго, *регрессионный анализ* — метод моделирования измеряемых данных и исследования их свойств. Данные состоят из пар значений *зависимой переменной* (называемой также переменной отклика) и *независимой переменной* (объясняющей переменной). Предполагается, что зависимая переменная есть сумма значений некоторой функции от независимой переменной и *случайной величины*. Параметры этой функции выбирают таким образом, что модель наилучшим образом приближает данные. При этом критерием качества приближения обычно является общая сумма квадратов разностей значений функции и зависимой переменной.

Регрессионный анализ используется для решения множества разнообразных задач: прогноза, анализа временных рядов, проверки гипотез, выявления скрытых взаимосвязей в данных и др. Все они могут быть сведены к задаче оценки параметров функциональных зависимостей. Эта задача имеет огромное значение для аналитической химии, поскольку в подавляющем большинстве методов анализа содержание вещества определяют с использованием *градуировочной зависимости* — функции, связывающей концентрацию вещества и аналитический сигнал, параметры которой надо определить из экспериментальных данных. Как правило, эта зависимость является линейной. Поэтому мы ограничимся случаем оценки неизвестных параметров только применительно к линейной функции (параметры любой другой функции заданного вида оцениваются аналогично).

2.13. Метод наименьших квадратов

Метод наименьших квадратов (МНК) — математический метод, основанный на минимизации суммы квадратов отклонений некоторых функций от заданных переменных. Он широко применяется для решения разнообразных задач, в первую очередь для аппроксимации значений функций. МНК является одним из базовых методов регрессионного анализа для оценки неизвестных параметров регрессионных моделей по выборочным данным.

Пусть мы имеем m пар экспериментальных значений (x_i, y_i) , $i = 1-m$, где x_i — независимая переменная, т. е. величина, задаваемая в ходе эксперимента (например, при построении градуировочной зависимости это концентрация определяемого вещества), а y_i — соответствующая ей зависимая переменная, т. е. величина, измеряемая в ходе эксперимента (например, значение аналитического сигнала). Предположим, что в идеальном случае, т. е. в отсутствие погрешностей эксперимента, зависимость y от x описывается линейной функцией $y = \alpha + \beta x$. Геометрически это означает, что все точки (x_i, y_i) лежат на одной прямой с угловым коэффициентом β и свободным членом α . В реальности же как x_i , так и y_i содержат

погрешность, поэтому экспериментальные точки лежать на прямой уже не будут. В связи с этим возникает задача *приближенного* описания экспериментальных данных такой зависимостью $y \approx a + bx$, чтобы параметры a и b были в некотором смысле «наилучшими», оптимальными, т. е. чтобы их математические ожидания равнялись α и β соответственно.

Эта задача была решена К.Ф. Гауссом, а способ ее решения назван методом наименьших квадратов (МНК), который кратко охарактеризован выше. Наиболее простой и распространенный его вариант, так называемый *классический МНК*, основан на следующих допущениях.

1. Случайные погрешности независимой переменной x пренебрежимо малы по сравнению со случайными погрешностями зависимой переменной y : $\sigma(x)/x \ll \sigma(y)/y$. Иными словами, значения x можно считать точными величинами.

2. Все значения y_i имеют одинаковое стандартное отклонение $\sigma(y)$ (постулат равноточности измерений).

3. Распределение каждой из величин y_i подчиняется нормальному закону.

4. Различные значения y_i, y_j — взаимно независимые случайные величины.

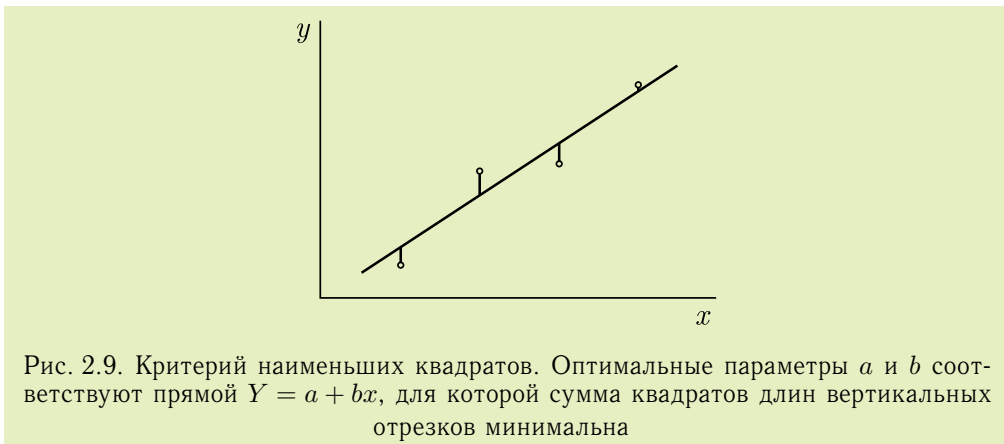


Рис. 2.9. Критерий наименьших квадратов. Оптимальные параметры a и b соответствуют прямой $Y = a + bx$, для которой сумма квадратов длин вертикальных отрезков минимальна

В качестве критерия оптимальности параметров a и b Гаусс предложил критерий *минимума суммы квадратов отклонений*. Смысл этого критерия в следующем. Пусть $Y_i = a + bx_i$ — расчетное значение переменной y , соответствующее значению x_i . Оптимальным считается такой набор параметров (a, b) , для которого сумма квадратов отклонений экспериментальных данных y_i от соответствующих им расчетных данных Y_i (вертикальные отрезки на рис. 2.9) минимальна:

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2 = \min. \quad (2.32)$$

Эти параметры рассчитываются следующим образом (в этих и последующих формулах суммирование ведется по i от 1 до m):

$$b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2}, \quad (2.33)$$

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{m \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2} = \bar{y} - b\bar{x}, \quad (2.34)$$

где $\bar{y} = \sum y_i / m$, $\bar{x} = \sum x_i / m$. Регрессионная прямая, рассчитанная методом наименьших квадратов, всегда проходит через точку (\bar{x}, \bar{y}) .

Как и любые данные, рассчитываемые из случайных величин, значения параметров a и b тоже есть случайные величины. Они характеризуются собственным законом распределения, математическим ожиданием и дисперсией. При соблюдении перечисленных выше допущений классического МНК величины a и b распределены по нормальному закону, их математические ожидания равны соответственно α и β , а дисперсии можно оценить по следующим формулам:

$$s^2(a) = s_0^2 \frac{\sum x_i^2}{m \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2}, \quad (2.35)$$

$$s^2(b) = s_0^2 \frac{m}{m \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2}. \quad (2.36)$$

Здесь

$$s_0^2 = s^2(y) = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{m - 2} = \frac{\sum (y_i - a - bx_i)^2}{m - 2} \quad (2.37)$$

— оценка дисперсии $\sigma^2(y)$ значений зависимой переменной y (напомним, что согласно одному из основных предположений классического МНК она считается одинаковой для всех y_i). Эта дисперсия, как и дисперсии $s^2(a)$ и $s^2(b)$, имеет $f = m - 2$ степеней свободы.

Доверительные интервалы для параметров a и b можно рассчитать из их стандартных отклонений с помощью коэффициентов Стьюдента и выразить как

$$a \pm s(a) \cdot t(P; f = m - 2), \quad b \pm s(b) \cdot t(P; f = m - 2). \quad (2.38)$$

Обратите внимание, что в этих формулах, в отличие от формулы (2.23) для доверительного интервала среднего, делитель \sqrt{m} отсутствует, а число степеней свободы равно $m - 2$.



Рис. 2.10. Границы доверительных интервалов для значений, рассчитанных по уравнению регрессии. 1 — линия регрессии, 2 — границы доверительных интервалов («коридор погрешностей»)

Полученное уравнение регрессии $Y = a + bx$ может быть использовано для расчета так называемых «предсказанных» значений Y по заданным значениям x . Представляет интерес оценить погрешность величин Y . Доверительный интервал Y можно рассчитать по формуле

$$Y \pm t(P, f = m - 2) \cdot s_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{m(x - \bar{x})^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}. \quad (2.39)$$

Границы доверительных интервалов («коридор погрешностей») предсказанных значений Y показаны на рис. 2.10. Как видно из формулы (2.39) и рис. 2.10, доверительный интервал растет с удалением значения x от среднего значения \bar{x} . Поэтому, в частности, экстраполяция линейной зависимости за пределы диапазона значений x_i , использованных для ее построения, сопряжена с большими погрешностями.

Контрольные задания

1. Дайте характеристику понятий «функция распределения» и «функция плотности вероятности».
2. Дайте определение понятий «выборка», «генеральная совокупность».
3. Каковы основные характеристики генеральных совокупностей и выборок?
4. В чем различие между генеральными и выборочными параметрами случайной величины?
5. Что такое нормальное распределение случайной величины? Почему для результатов химического анализа часто постулируют нормальный закон распределения?
6. Что такое распределение Стьюдента? Для решения каких задач оно применяется?
7. Что такое распределение Фишера? Для решения каких задач оно применяется?

8. Что такое распределение Пуассона? В каких случаях постулируют распределение Пуассона для результатов химического анализа?

9. Как проверить значимость отличия среднего значения случайной величины от константы?

10. Как проверить значимость различия двух средних значений?

11. Какие статистические критерии называются непараметрическими? В чем их достоинство?

12. Сформулируйте закон сложения дисперсий. Какие основные предпосылки лежат в его основе?

13. В чем заключается принцип пренебрежения малыми погрешностями? Какими факторами он обусловлен?

14. Что такое регрессионный анализ? Для решения каких задач его можно использовать?

15. В чем заключается метод наименьших квадратов (МНК)?

16. Каковы основные предпосылки классического МНК?

17. Как оценить параметры линейной регрессионной модели и их погрешности?

Список литературы

Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994.

Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. — М.: Физматгиз, 1960.

Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. — М.: Изд-во МИТХТ, 2014.

Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. — Омск: Изд-во ОмГУ, 2005.

Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. Т.2. Гл.12 / Р.Кельнер, Ж.-М. Мерме, М.Отто, Г.М.Видмер (ред.). — М.: Мир, АСТ, 2004.

Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического эксперимента. Методы обнаружения и оценки ошибок. — Л.: Химия, 1984.

Глава 3

МЕТРОЛОГИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Химический анализ — многостадийная измерительная процедура. Поэтому в аналитической химии важное место занимает *химическая метрология* — раздел метрологии (науки об измерениях), посвященный особенностям измерения химических величин.

В самом широком смысле под *измерением* понимают получение опытом путем любых числовых характеристик материальных объектов. Чаще всего понятие «измерение» применяют к различным физическим величинам. В этом случае процедура измерения сводится к сравнению измеряемой величины с другой, подобной ей и принятой за единицу. Результат представляет собой число единиц измерения, характеризующее данный объект.

Важнейшая задача измерительной процедуры — обеспечение *единства измерений*. Это значит, что результат измерения должен быть выражен в узаконенных, однозначно определенных и воспроизводимых единицах, а погрешность результата с заданной вероятностью не должна выходить за установленные границы. Единство измерений необходимо для того, чтобы результаты измерений, выполненных в разное время и разных местах, с использованием разных методов и средств измерений, были сопоставимы.

В связи с этим возникает еще одно фундаментальное метрологическое понятие — понятие *точности* измерения. Точность — это близость результата измерения к истинному значению измеряемой величины, т. е. малость его погрешности (см. том 1, гл. 2).

3.1. Химические величины и единицы их измерения

Напомним (см. том 1, гл. 1), что основной химической величиной является *количество вещества* (n), а единицей измерения количества вещества в системе СИ служит *моль*. Официально принятое до 2019 г. определение гласило, что 1 моль — это количество вещества, содержащее столько реальных (атомы, молекулы, функциональные группы) или воображаемых (эквиваленты, формульные единицы) частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопно чистого простого вещества ^{12}C . Это число атомов называется *постоянной (числом) Авогадро* (N_A). С 20 мая 2019 г. вводится новое определение единицы моль. Теперь за 1 моль принимается количество вещества, в котором число частиц равно числу

Авогадро, а само число Авогадро по определению принимается равным точно $6,02214076 \cdot 10^{23}$ частиц. Таким образом, единица количества вещества (моль) больше не привязана к единице массы (килограмм).

Наряду с количеством вещества, являющимся величиной абсолютной, в химии широко используют производные от него относительные, удельные величины, выраженные как количество вещества, отнесенное к единице объема или массы: моль/л, ммоль/г и т. д. Количество вещества в единице объема называется *концентрацией* (c). Для выражения концентрации и других подобных ей относительных величин вместо количества вещества часто используют единицы массы: г/л, мкг/мл и др. Масса определенного компонента, отнесенная к массе всего объекта, называется *массовой долей* (ω). Эта величина безразмерная, ее обычно выражают в процентах.

Для обозначения любых химических величин, как абсолютных (количество вещества), так и относительных (концентрация, массовая доля и др.) используют обобщающий термин *содержание*.

3.2. Прямые и косвенные измерения. Аналитический сигнал и градуировочная зависимость

Все виды измерений с точки зрения способа получения результата подразделяют на *прямые* и *косвенные*.

Прямое измерение состоит в непосредственном сопоставлении измеряемого объекта с носителем единицы измерения. С технической точки зрения прямое измерение представляет собой простое считывание результата со шкалы (табло) измерительного прибора.

Косвенное измерение — это процедура, при которой результат y находят как функцию результатов других измерений x_1, x_2, \dots, x_n расчетным или графическим путем:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (3.1)$$

Легко видеть, что измерения химических величин в подавляющем большинстве случаев могут быть только косвенными. Действительно, из приведенного выше определения основной химической единицы измерения — моль — следует, что количество вещества — это число его частиц. Поэтому прямое измерение количества вещества означало бы поштучный пересчет всех его частиц, что пока еще технически неосуществимо. Вместо этого для определения содержания вещества применяют следующий способ.

Пусть y — некоторая физическая величина, обладающая двумя свойствами:

- 1) она доступна прямому измерению;
- 2) она функционально связана с концентрацией или количеством определяемого компонента:

$$y = f(c) \quad \text{или} \quad y = f(n). \quad (3.2)$$

Зная функцию f и измерив величину y , решением обратной задачи можно найти интересующую нас величину c или n . Таким образом, определение содержания вещества — типичный пример косвенного измерения.

Величина y , функционально связанная с содержанием вещества и используемая для его нахождения, называется *аналитическим сигналом*, а функция f , связывающая содержание и аналитический сигнал, называется *градуировочной функцией* (зависимостью, характеристикой). Вид и точные значения параметров градуировочной функции лишь в очень редких случаях бывают известны априори. Как правило, ее необходимо устанавливать экспериментально, чаще всего непосредственно в ходе выполнения анализа. Экспериментальное построение градуировочной зависимости называется *градуировкой*. Это — один из самых ответственных этапов химического анализа.

3.3. Образцы сравнения и стандартные образцы

Для обеспечения единства измерений необходимы материальные носители единиц измерения. Применительно к единице моль создать такой носитель — образец, содержащий ровно $6,02214076 \cdot 10^{23}$ частиц вещества, — строго говоря, невозможно. На практике в качестве носителей единицы количества вещества применяют образцы, содержание определяемого вещества в которых известно с максимально возможно высокой точностью. Они называются *образцами сравнения*.

Две основные сферы применения образцов сравнения в химическом анализе — это градуировка и оценка точности (в первую очередь правильности (см. раздел 3.9)) результатов химического анализа.

Для градуировки чаще всего берут ряд образцов сравнения с содержаниями определяемого вещества c_1, c_2, \dots, c_n , выполняют с ними методику анализа, измеряют соответствующие величины аналитических сигналов y_1, y_2, \dots, y_n и по полученным парам значений (c_i, y_i) непосредственно строят градуировочную зависимость $y = f(c)$. Такой способ градуировки называется *способом внешних стандартов*.

Возможен и другой способ градуировки, когда образцы сравнения с содержаниями $\Delta c_1, \Delta c_2, \dots, \Delta c_n$ добавляют непосредственно к реальному анализируемому образцу, строят градуировочную зависимость как $y = f(\Delta c)$ и находят содержание вещества в анализируемом образце, экстраполируя эту зависимость к значению фоновому сигнала y_0 . Такой способ называется *способом добавок*. Здесь операции градуировки и собственно анализа неизвестного образца совмещены в одной стадии. Подробнее различные способы построения, представления и использования градуировочных зависимостей описаны в томе 1, гл. 1.

Для оценки точности результатов образец сравнения используют в качестве анализируемого, выполняют методику анализа и полученный результат сравнивают со значением содержания определяемого вещества, известным для данного образца (см. раздел 3.9). Здесь также возможен как непосредственный анализ образца сравнения, так и добавление

его к какому-либо реальному образцу. В последнем случае результат, характеризующий состав образца сравнения, находят как разность двух результатов анализа: реального образца с добавкой и без добавки.

Образцы сравнения можно условно разделить на образцы простого и сложного состава. Образцы простого состава — это чистые вещества и их растворы известной концентрации (стандартные растворы). Образцы сложного состава — это многокомпонентные образцы, приближенные по составу и свойствам к предполагаемым анализируемым пробам. Их готовят на основе веществ одной природы с анализируемыми пробами.

Общие требования, предъявляемые к образцам сравнения, — стабильность и однородность. Для многих образцов сравнения требуется также адекватность анализируемым рутинным пробам.

Стабильность образцов сравнения состоит в том, что изменение концентраций определяемых веществ, а также формы их существования, если она влияет на результат анализа, к моменту использования должно быть мало по сравнению с возможной погрешностью состава самого образца. Для обеспечения стабильности образцов сравнения часто нужна специальная обработка. Так, в растворы органических веществ добавляют вещества, препятствующие их окислению и имеющие бактерицидные свойства (например, растворы глюкозы стабилизируют бензойной кислотой). Жидкости во избежание испарения герметично укупоривают (например, запаивают в ампулы), а емкости с порошкообразными образцами плотно закрывают крышками для предотвращения загрязнения. Нестабильные образцы хранят или пересылают при пониженной температуре, запаивают в ампулы, заполненные инертным газом, лиофилизируют и т. д. Стабильность образцов сравнения обычно выражают в форме срока их годности — времени, в течение которого погрешность, связанная с нестабильностью, не превышает допустимого значения.

Однородность (гомогенность) образцов сравнения означает постоянство концентрации определяемых веществ в любой части образца. Однофазные образцы сравнения, в первую очередь растворы, обычно однородны. Необходимая однородность гетерофазных образцов сравнения (обычно это образцы сравнения сложного состава) достигается тщательным измельчением и последующим перемешиванием исходного материала. Требуется как однородность в пределах каждого экземпляра образца сравнения, так и между ними.

Адекватность обычно требуется для образцов сложного состава. Требование адекватности состоит в том, что образцы должны быть близки к реальным пробам с точки зрения всех характеристик, которые могут повлиять на результат анализа: форма существования определяемого компонента, содержание и формы существования посторонних компонентов, в первую очередь макрокомпонентов (матрица), физическое состояние образца. Так, в рентгенофлуоресцентном анализе большую роль играют матричные эффекты, поэтому необходимо, чтобы основа образцов сравнения и анализируемых образцов была идентична. Подобным образом обстоит дело и в атомно-эмиссионном анализе с использованием искрового

или дугового возбуждения. Поэтому, например, для анализа сталей этим методом следует использовать образцы сравнения, также представляющие собой стали. В методе спектроскопии диффузного отражения большое влияние на величину аналитического сигнала оказывает морфология поверхности образца и его влажность, поэтому образцы сравнения должны соответствовать реальным образцам с точки зрения этих параметров.

Среди образцов сравнения особое место занимают *стандартные образцы состава*, или просто *стандартные образцы*. Это образцы сравнения, состав которых юридически удостоверен. Каждый стандартный образец имеет официальный документ (аттестат, паспорт, свидетельство), выданный уполномоченным органом метрологической службы того или иного уровня (отраслевого, национального, международного). В этом документе указаны содержания основных макро- и важнейших микрокомпонентов образца, а также оценки возможных погрешностей (т. е. неопределенностей) этих значений.

К стандартным образцам применимы те же общие требования стабильности, однородности и адекватности, что и к любым образцам сравнения. Кроме того, необходимо, чтобы погрешность данных, характеризующих состав образца, была пренебрежимо малой по сравнению с возможной погрешностью методики, для которой предполагается использование этого образца. В соответствии с правилом пренебрежения малыми погрешностями (см. раздел 2.11) для этого достаточно, чтобы погрешность состава стандартного образца составляла не более 0,3 от погрешности методики. Это условие является весьма жестким и на практике выполняется не всегда. В таких случаях при оценке точности измерений следует учитывать и возможную погрешность состава стандартного образца.

3.4. Опорное и действительное значение

Значение, принимаемое за содержание определяемого вещества в образцах сравнения, называется *опорным значением*. Оно считается как бы «условно истинным», хотя, разумеется, не вполне точно соответствует истинному значению. В то же время нередко случаи, когда погрешность опорного значения заведомо и намного меньше возможной погрешности методики анализа. Например, в потенциометрическом методе, где уровень погрешности в самом лучшем случае составляет несколько процентов (часто более 10%), можно использовать для градуировки растворы определяемого вещества, приготовленные по точной навеске чистого препарата. Погрешность концентрации таких растворов не превышает долей процента.

Опорное значение, погрешность которого пренебрежимо мала, называется *действительным значением*. При сравнении данных с использованием статистических тестов (см. том 1, гл. 2) действительное значение с математической точки зрения можно считать константой. В остальных же случаях опорное значение рассматривается как случайная величина. Для установления опорного значения концентрации в образцах сравнения,

в том числе стандартных образцах, используют два основных способа: по процедуре приготовления и по результатам анализа.

В первом случае образец сравнения готовят как раствор или смесь, один из компонентов которой — определяемое вещество в заранее заданном количестве (например, в виде точной навески чистого вещества или аликвоты стандартного раствора). Типичным примером может служить приготовление первичных стандартных растворов в титриметрии (см. том 1, гл. 5). В этом случае опорное значение характеризуется очень высокой точностью. Этот способ не требует и серьезных материальных затрат: приготовленные таким способом образцы сравнения дешевы. Поэтому для проведения повседневных, массовых аналитических процедур, например для градуировки, чаще всего используют именно такие образцы сравнения. Однако способ установления опорного значения по процедуре приготовления имеет и существенный недостаток. Он состоит в том, что любая искусственная смесь, а тем более чистый раствор, с точки зрения состава и особенно форм существования веществ, как правило, недостаточно адекватны реальным анализируемым образцам.

Второй способ установления опорного значения заключается в том, что в качестве его принимают результат анализа образца сравнения — единичный или каким-либо образом усредненный. В этом случае образцы сравнения могут быть вполне адекватны анализируемому. Например, если образцы сравнения необходимы для оценки точности методики анализа горных пород, то в качестве таких образцов можно взять ряд реальных горных пород, типичных представителей этого класса объектов. Однако к методике, используемой для анализа и установления опорного значения образцов сравнения, предъявляются очень строгие требования. Она должна гарантировать отсутствие значительных погрешностей при анализе объектов соответствующего типа. Такой методики может просто не существовать — например, если образец сравнения требуется для оценки точности впервые разработанной методики, позволяющей определять какой-либо компонент на уровне содержаний ниже, чем любая из методик, разработанных ранее. Кроме того, на результаты анализа влияет, и порой очень значительно, эффект межлабораторной погрешности: одна и та же методика анализа при выполнении в разных лабораториях дает различающиеся между собой результаты. Поэтому для надежного установления опорного значения проводят так называемый *межлабораторный эксперимент*. Один и тот же образец анализируют в возможно большем числе различных лабораторий, а за опорное значение принимают усредненный результат анализа — среднее арифметическое (рассчитанное после исключения грубых промахов, раздел 2.7) или медиану. При этом наряду с самим опорным значением оценивают и его возможную погрешность — например, в виде доверительного интервала (раздел 2.6). Разумеется, такой способ оценки опорного значения является весьма дорогостоящим. Поэтому к нему прибегают главным образом лишь при установлении опорного значения стандартных образцов, т. е. таких образцов сравнения, состав которых затем официально удостоверяют.

3.5. Погрешность и неопределенность результатов химического анализа

Основная задача химического анализа, как и любой измерительной процедуры, — обеспечение требуемой степени достоверности результата, т.е. его соответствия истинному значению измеряемой величины. Поскольку измерительный процесс подвержен влиянию множества факторов, искажающих результаты измерения, результат измерения всегда содержит погрешность, а точное значение измеряемой величины никогда не может быть установлено. Однако возможно указать некоторый *диапазон* величин, в пределах которого может с той или иной степенью достоверности находиться истинное значение. Этот диапазон называется *неопределенностью* результата измерения. Например, запись величины массы в виде диапазона неопределенности $0,2809 \pm 0,0002$ г означает, что для результата измерения, равного 0,2809 г, погрешность может (с некоторой вероятностью) составлять от $-0,0002$ до $0,0002$ г, а истинное значение массы находится (с той же вероятностью) в интервале от 0,2807 до 0,2811 г. Конкретная же величина погрешности этого результата, равно как и истинное значение массы объекта, очевидно, неизвестны.

Понятия «погрешность» и «неопределенность» по смыслу близки, но не тождественны. Погрешность — это *реальное* отличие результата от истинного значения (отдельная варианта случайной величины), а неопределенность — его *возможное* отличие (параметр случайной величины). Предположим, что в приведенном выше примере масса образца действительно равна 0,2809 г. В этом случае погрешность результата равна нулю. Но можно ли утверждать, что равна нулю его неопределенность? Очевидно, нет: совпадение результата с истинным значением явилось не более чем следствием счастливого стечения обстоятельств. Нет никаких оснований полагать, что если измерение повторить, то результат всегда окажется равным тому же самому значению: результат любого измерения — случайная величина.

Таким образом, «неопределенность» — более общее понятие, чем «погрешность». Величина погрешности характеризует лишь данный конкретный результат, в то время как величина неопределенности — возможности измерительной процедуры в целом, некий средний, «ожидаемый» уровень погрешности, связанный с ней. Именно оценка неопределенности составляет главную задачу химической метрологии. Отметим, что разграничение понятий «погрешность» и «неопределенность», как и сам термин «неопределенность», были введены в химическую метрологию относительно недавно. Ранее и в том и в другом значении использовали единый термин «погрешность». Употребление слова «погрешность» в значении «неопределенность» можно встретить в литературе и до сих пор. Однако из контекста обычно бывает понятно, что именно в том или ином случае означает это слово, — конкретное значение погрешности (например, при проверке методики путем анализа образца известного состава) или возможный диапазон погрешностей результата.

3.6. Систематическая и случайная погрешности. Правильность и прецизионность

В суммарную погрешность результата измерения вносят вклад две составляющие. Пусть в результате однократного измерения некоторой величины получено значение x^* , отличающееся от истинного значения x^0 (рис. 3.1, а). Повторим измерение еще несколько раз. Возможные варианты взаимного расположения серии измеренных значений и истинного значения показаны на рис. 3.1, б и 3.1, в. В первом случае (рис. 3.1, б) имеет место *смещение* всей серии данных (и ее среднего) относительно истинного значения. Соответствующая составляющая погрешности называется *систематической погрешностью*. Во втором случае (рис. 3.1, в) наблюдается *разброс* данных относительно среднего значения из результатов измерения. Такая составляющая погрешности называется *случайной погрешностью*.

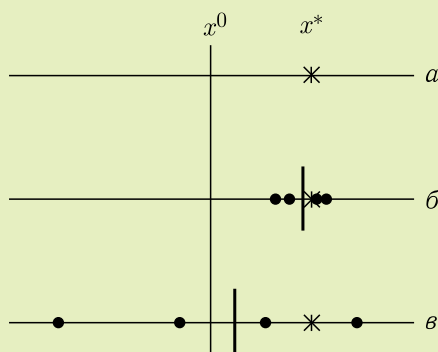


Рис. 3.1. Иллюстрация понятий систематическая и случайная погрешности. Точки и звездочки — результаты единичных измерений, вертикальные отрезки — средние значения. Прочие пояснения даны в тексте

Разумеется, в реальном случае всегда имеются и систематическая, и случайная составляющие. Так, на рис. 3.1, б наряду со значительным смещением данных мы видим и некоторый их разброс, а на рис. 3.1, в — на фоне большого разброса незначительное смещение среднего относительно истинного. Происхождение систематических и случайных погрешностей связано с различной природой факторов, воздействующих на измерительный процесс. Факторы постоянного характера или мало изменяющиеся от измерения к измерению вызывают систематические погрешности, быстро и непредсказуемо изменяющиеся факторы — случайные погрешности.

С понятиями систематической и случайной погрешностей тесно связаны два важнейших метрологических понятия — правильность и прецизионность. *Правильностью* называется качество результатов измерения (или измерительной процедуры в целом), характеризующее малость (близость к нулю) систематической погрешности, *прецизионностью* — качество, характеризующее малость случайной погрешности. Иными словами,

правильность результатов — это их несмещенность, а прецизионность — их стабильность. Обобщающее понятие, характеризующее малость любой составляющей погрешности как систематической, так и случайной, как мы уже знаем, называется точностью. Результаты можно назвать точными только в том случае, если для них мала как систематическая, так и случайная погрешность. Таким образом, правильность и прецизионность — это две составляющие точности, называемые поэтому *точностными характеристиками*.

3.7. Условия анализа и прецизионность результатов

Как отмечено выше, случайные погрешности вызваны действием различных (обычно очень многих) факторов, часто неизвестной природы, быстро и непредсказуемо изменяющихся во времени. Поэтому решающую роль в улучшении прецизионности результатов играет строгий контроль условий эксперимента. Очевидно, что при выполнении серии анализов одного и того же образца в одной и той же лаборатории и на одном и том же приборе прецизионность будет выше, чем при работе с тем же образцом в разных лабораториях, на разных приборах. Поэтому любые численные характеристики прецизионности, вообще говоря, имеют смысл только тогда, когда указано, к каким условиям анализа они относятся.

Принято различать три основных типа таких условий, различающихся по степени строгости их контроля.

1. Работа в максимально строго контролируемых условиях. Это означает выполнение серии анализов в одной и той же лаборатории, на одной и той же аппаратуре, одним и тем же оператором и, что немаловажно, в течение как можно более короткого промежутка времени (максимум в течение одного дня). Прецизионность, оцененная применительно к таким условиям, носит специальное название *повторяемость* (или сходимость), а сами такие условия — условиями повторяемости.

2. Выполнение серии анализов в одной лаборатории, но, возможно, на разном оборудовании, разными операторами и в разные дни. В этом случае прецизионность называется *промежуточной*. При указании промежуточной прецизионности следует указать также, какие именно факторы варьируются от измерения к измерению: время, реактивы (выполнение новой градуировки), прибор, оператор. Промежуточная прецизионность, оцененная в условиях варьирования всех четырех перечисленных факторов, называется *внутрилабораторной*. Промежуточная прецизионность ниже, чем сходимость.

3. Выполнение серии анализов в разных лабораториях, на разном оборудовании, разными людьми и в разное время. Иными словами, это — варьирование условий выполнения методики в максимально широких пределах. Соответствующая прецизионность называется *межлабораторной прецизионностью* или *воспроизводимостью*. Ввиду существенного эффекта межлабораторной погрешности (раздел 3.4) воспроизводимость еще ниже и часто значительно, чем промежуточная прецизионность. Если

методику предполагается применять повсеместно, то очевидно, что именно воспроизводимость, межлабораторная прецизионность (а не внутрилабораторная прецизионность и уж тем более не повторяемость!) является реальной характеристикой возможного разброса результатов анализа. Поэтому для всех официально рекомендуемых или предписываемых (аттестуемых, стандартизуемых) методик необходимо проводить межлабораторное исследование — испытание методики в различных лабораториях и оценка ее воспроизводимости.

Как и неопределенность, термин «прецизионность» относительно недавнего происхождения. Ранее для характеристики разброса данных, безотносительно к условиям их измерения, использовали единый термин «воспроизводимость». В литературе, особенно научной и учебной, термин «воспроизводимость» в таком широком значении часто употребляют и до сих пор. В то же время в официальных нормативных документах (стандарты, методические рекомендации, номенклатурные правила и т. д.) под «воспроизводимостью» понимают не любую, а лишь конкретно межлабораторную прецизионность. Это обстоятельство следует иметь в виду во избежание путаницы в толковании.

3.8. Количественная оценка прецизионности

Для численного описания прецизионности можно использовать все приведенные в разделе 2.4 параметры, характеризующие разброс серии данных, а именно дисперсию s^2 , стандартное отклонение s (формулы (2.9), (2.10)) и размах выборки R (формула (2.11)). Широко используют также *относительное стандартное отклонение* s_r — отношение абсолютного стандартного отклонения результатов измерения s к значению (обычно среднему) измеряемой величины x :

$$s_r(x) = s(x)/x. \quad (3.3)$$

Относительное стандартное отклонение — величина безразмерная и потому очень наглядная и универсальная. С ее помощью можно сравнивать прецизионность любых величин, независимо от их природы и единиц измерения. Чем выше прецизионность, тем меньше численные значения всех упомянутых характеристик.

Следует иметь в виду, что между научной литературой и официальной нормативной документацией и здесь существуют разночтения. Если в научной литературе символом s_r обозначают относительное стандартное отклонение (индекс r здесь означает *relative* — относительный), то в нормативных документах s_r — это абсолютное стандартное отклонение для данных, полученных в условиях повторяемости (в максимально строго контролируемых условиях, см. раздел 3.5). В этом случае индекс r означает *repeatability* — повторяемость. Для стандартных отклонений, рассчитанных применительно к другим условиям измерений — промежуточной прецизионности и воспроизводимости — используют другие обозначения:

s_{IP} (IP — intermediate precision, промежуточная прецизионность) и s_R (с заглавным R — reproducibility, воспроизводимость) соответственно.

Как следует из формул (2.9)–(2.11), для расчета характеристик прецизионности достаточно иметь лишь серию результатов параллельных измерений одной и той же величины x : x_1, x_2, \dots, x_n . В этой серии должны отсутствовать промахи (резко выделяющиеся значения), что предварительно проверяют с помощью соответствующих статистических критериев (раздел 2.7) и при обнаружении промахов отбрасывают их.

Пример 3.1. При анализе одного и того же образца известняка в одной лаборатории в условиях повторяемости получены значения содержания железа, равные 0,28, 0,28, 0,30 и 0,29 %, а при анализе его в разных лабораториях — 0,26, 0,32, 0,25, 0,27 и 0,29 %. Оцените повторяемость и воспроизводимость результатов определения железа.

Решение. Оценим прецизионность в виде как абсолютного (s), так и относительного (s_r) стандартного отклонения. Средние значения составляют 0,288 для первой серии и 0,278 для второй. Подставив эти величины в формулы (2.9), (2.10) и (3.3), по данным первой серии оценим повторяемость

$$s = 0,0096 \%, \quad s_r = 0,03,$$

а по данным второй серии — воспроизводимость:

$$s = 0,028 \%, \quad s_r = 0,10.$$

На практике при выполнении межлабораторного эксперимента — анализе одного и того же образца в разных лабораториях — в каждой лаборатории выполняют серию анализов и из полученного большого массива данных одновременно оценивают как повторяемость, так и воспроизводимость с использованием специальных статистических методов, называемых дисперсионным анализом.

3.9. Основные способы проверки правильности

Поскольку правильность характеризует смещение результата относительно истинного значения, проверка правильности по существу представляет собой сравнение результата измерения с независимой величиной, принимаемой за истинную, т. е. опорным значением (раздел 3.4). Таким образом, в отличие от оценки прецизионности для проверки правильности одной лишь серии параллельных результатов недостаточно: необходимо еще и опорное значение.

Как было отмечено, источником информации об опорном значении образца может быть либо сама процедура его приготовления, либо результаты его анализа. Соответственно обычно выделяют следующие основные способы проверки правильности результатов химического анализа.

1. Способ «введено–найдено». Образец готовят как искусственную смесь, один из компонентов которой — определяемое вещество в заранее заданном количестве. Этот образец анализируют с помощью методики,

правильность которой необходимо проверить, и полученный результат («найдено») сравнивают с заданным («введено»).

Таким образом, здесь опорное значение устанавливают по процедуре приготовления. Достоинство такого способа в том, что это значение, как правило, бывает известно с высокой точностью, его можно считать действительным значением. Очевидный же недостаток состоит в том, что любая искусственная смесь, как правило, не вполне адекватна реальным анализируемым образцам. Поэтому для надежной проверки правильности желательно использовать и другие способы.

2. Независимый анализ. Образец анализируют с помощью методики, правильность которой необходимо проверить, а также с помощью другой, независимой, методики. Результат, полученный с помощью этой методики, считают опорным значением.

При использовании этого способа важно, чтобы проверяемая методика и методика, применяемая для сравнения, были действительно независимыми. Желательно, чтобы для сравнения была использована методика, основанная на ином принципе анализа (например, для проверки спектрофотометрической методики — хроматографическая или вольтамперометрическая, а не спектрофотометрическая же, но с другим реагентом), и чтобы обе эти методики содержали как можно меньше одинаковых стадий пробоподготовки. В особо сложных случаях, когда для проверки трудно найти какую-либо одну подходящую методику, образец анализируют многократно, с помощью разных методик, и в качестве опорного значения принимают усредненную величину из полученного массива данных.

Достоинство способа независимого анализа в том, что здесь возможно проводить проверку правильности непосредственно на реальных анализируемых объектах. Недостаток же состоит в том, что полученное таким образом опорное значение почти никогда не может считаться действительным, так как результаты независимой методики, как правило, содержат неопределенность, сравнимую с неопределенностью самих проверяемых данных (поскольку точностные характеристики большинства инструментальных методов анализа сопоставимы).

3. Анализ стандартных образцов. В качестве объекта анализа берут подходящий стандартный образец, а в качестве опорного значения — его паспортные данные (аттестованные величины). Поскольку аттестацию стандартных образцов в большинстве случаев проводят по результатам межлабораторного эксперимента, этот способ проверки правильности в неявном виде также фактически сводится к независимому анализу. Данные, содержащиеся в аттестате стандартного образца, официально удостоверены и потому могут считаться весьма надежными. Кроме того, многие стандартные образцы достаточно адекватно имитируют реальные объекты анализа: существуют стандартные образцы различных типов сплавов, почв, геологических и биологических объектов и т. д. Поэтому анализ стандартных образцов — наиболее надежный способ проверки правильности методики.

После получения тем или иным образом опорного значения его следует сравнить с результатом анализа, правильность которого подлежит проверке. Цель такого сравнения — выяснить, является ли различие между результатом анализа и опорным значением статистически значимым. Только в этом случае можно утверждать, что результаты содержат систематическую погрешность. Это сравнение проводят с использованием статистического теста Стьюдента (разделы 2.8, 2.9) в одной из его модификаций.

1. Если погрешность опорного значения пренебрежимо мала, т. е. оно является действительным значением, используют простой тест Стьюдента (формула (2.21)), считая опорное значение константой (a), а средний результат анализа — случайной величиной (\bar{x}).

Пример 3.2. При анализе искусственной смеси, содержащей 25,0 мкг/г нитрат-ионов, получен ряд значений 28,5, 26,2, 27,4, 24,9, 26,4, 25,5 мкг/г. Можно ли эти результаты считать правильными?

Решение. Опорное значение — величину 25,0 мкг/г — можно считать действительным значением, поэтому применим тест Стьюдента для сравнения среднего и константы в форме (2.21):

$$a = 25,0, \quad \bar{x} = 26,48, \quad s(x) = 1,30, \quad n = 6;$$
$$\frac{|26,48 - 25,0|}{1,30} \sqrt{6} = 2,79 > t \quad (P = 0,95, f = 5) = 2,57.$$

Поэтому с вероятностью не менее 95 % можно утверждать, что результаты правильными не являются: они содержат положительную систематическую погрешность, завышены примерно на 1,5 мкг/г.

2. Если погрешности как проверяемого результата анализа, так и опорного значения, соизмеримы (в чем предварительно следует убедиться с помощью теста Фишера, раздел 2.10), используют модифицированный тест Стьюдента для сравнения двух средних (формулы (2.24)–(2.25)).

Пример 3.3. Данные, приведенные в предыдущем примере (3.2), проверили, проведя анализ того же образца с помощью независимой методики, не содержащей значимой систематической погрешности. Получили следующий ряд значений: 27,5, 24,3, 25,2 мкг/г. Можно ли на основании этих данных считать результаты из примера 3.2 правильными?

Решение. Здесь опорное значение представляет собой среднее из результатов независимой методики, равное 25,67. Стандартное отклонение для этой серии данных равно 1,65. Очевидно, что в этом случае считать опорное значение действительным уже нельзя: его случайная погрешность (стандартное отклонение) того же порядка, что и для проверяемых данных (1,30). Здесь следует применить тест Стьюдента для сравнения двух средних — проверяемого \bar{x} и опорного \bar{y} значений. Чтобы убедиться в корректности этой рекомендации, сравним дисперсии двух серий с использованием теста Фишера (формула (2.20)):

$$F_{\text{эсп}} = 1,652/1,302 = 1,61 < F (P = 0,95, f_1 = 2, f_2 = 4) = 6,94$$

(обратите внимание, что при вычислении $F_{\text{эксп}}$ делят численно большую дисперсию на численно меньшую и используют табличное значение коэффициента Фишера со степенями свободы, следующими в соответствующем порядке!). Отношение дисперсий меньше табличного значения коэффициента Фишера, статистически значимое различие между дисперсиями отсутствует, поэтому вывод о применении теста Стьюдента в варианте для сравнения двух средних можно считать оправданным. По формулам (2.24), (2.25) имеем

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{5 \cdot 1,30^2 + 2 \cdot 1,65^2}{5 + 2}} = 1,41,$$

$$\frac{|26,48 - 25,67|}{1,41} \sqrt{\frac{6 \times 3}{6 + 3}} = 0,82 < t(P = 0,95, f = 7) = 2,37.$$

Оказалось, что на основании приведенных данных независимой методики вывода о наличии в проверяемых результатах систематической погрешности сделать нельзя. Причиной тому явилась, очевидно, недостаточно высокая прецизионность независимой методики, не позволившая получить опорное значение с требуемой точностью.

В обоих рассмотренных случаях считается, что как проверяемое значение \bar{x} , так и опорное значение \bar{y} — случайные величины, распределенные по нормальному закону. Однако для аттестованных (паспортных) значений стандартных образцов постулируют не нормальный, а равномерный закон распределения (раздел 2.5). В этом случае тест Стьюдента применяют в специальной форме, описанной ниже.

3. Если \bar{x} — средний результат, проверяемый на правильность и рассчитанный из серии n параллельных значений, s^2 — дисперсия этой серии значений (формула (2.9)), а $c \pm \Delta c$ — приведенные в паспорте стандартного образца аттестованное значение содержания и интервал его неопределенности, то тестовой статистикой служит величина

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - c|}{\sqrt{\frac{s^2}{n} + \frac{(\Delta c)^2}{3}}}, \quad (3.4)$$

а критическим значением $t_{\text{крит}}$ — коэффициент Стьюдента для заданной доверительной вероятности и $f = n - 1$ степеней свободы.

Пример 3.4. При анализе стандартного образца почвы, загрязненной тяжелыми металлами, найдены следующие содержания меди (мкг/г): 2,61, 2,92, 2,72, 2,82. Аттестованное значение составляет $2,87 \pm 0,13$ мкг/г. Содержат ли результаты анализа систематическую погрешность?

Решение. Из серии результатов анализа рассчитаем значения $\bar{x} = 2,768$ ($n = 4$) и $s^2 = 0,0177$. Из паспортных данных образца $c = 2,87$, $\Delta c = 0,13$.

Подставив эти величины в формулу (3.4), получаем

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|2,768 - 2,87|}{\sqrt{\frac{0,0177}{4} + \frac{0,13^2}{3}}} = 1,02 < t(P = 0,95, f = 3) = 3,18.$$

Утверждать о наличии систематической погрешности нет оснований.

3.10. Чувствительность, предел обнаружения, предел определения и селективность методик анализа

Точность результатов анализа в целом и ее отдельные составляющие, правильность и воспроизводимость, могут сильно изменяться в зависимости от состава образца. При уменьшении содержания определяемого компонента или при увеличении содержания посторонних компонентов точностные характеристики непрерывно ухудшаются, и с какого-то момента определение, а затем и обнаружение вещества оказывается вообще невозможным. Возможности методики применительно к таким условиям характеризуют еще два важнейших понятия химической метрологии — *чувствительность* и *селективность*.

Чувствительность. Традиционно под «чувствительностью» понимают возможность обнаружения или определения при помощи данной методики малых содержаний вещества («методика высокочувствительна» — значит, она позволяет работать в области очень низких концентраций). Однако более строго под *чувствительностью* в настоящее время понимают величину, называемую также «коэффициентом чувствительности» и определяемую как производная аналитического сигнала по концентрации определяемого компонента:

$$S = \frac{dy}{dc}. \quad (3.5)$$

Если градуировочная функция линейна ($y = kx + b$), то чувствительность S — это тангенс угла наклона градуировочной прямой k . Чем выше величина S , тем меньшие содержания вещества соответствуют одной и той же величине аналитического сигнала.

Однако знание одной лишь величины S не позволяет ответить на вопрос, насколько низкие содержания можно определять с помощью той или иной методики. Во-первых, чувствительность — величина размерная, поэтому сопоставление ее значений для принципиально разных (различающихся природой аналитического сигнала) методов невозможно. Во-вторых, сопоставление значений S даже одинаковой размерности имеет смысл только «при прочих равных условиях», т. е. в первую очередь при одинаковой точности измерения аналитических сигналов. В то же время эта точность может меняться от методики к методике. Поэтому для характеристики возможностей методики применительно к низким

содержаниям вещества используют еще две величины, называемые *пределом обнаружения* и *пределом определения*.

Предел обнаружения (c_{\min}) — это наименьшее содержание вещества, которое может быть обнаружено по данной методике с заданной степенью достоверности. Таким образом, предел обнаружения (как это и следует из названия) характеризует методику с точки зрения ее возможностей как методики *качественного* анализа.

Предел обнаружения c_{\min} соответствует минимальному аналитическому сигналу $y = y_{\min}$, значимо превышающему сигнал фона y_0 (т. е. аналитический сигнал при $c = 0$). Для оценки этой величины применяют различные статистические тесты. Простейший и наиболее распространенный из них аналогичен тесту Стьюдента для сравнения случайной величины и константы (раздел 2.8). Однако в указанной форме этот тест справедлив лишь для случайных величин, имеющих нормальное распределение. В то же время величины аналитических сигналов для малых концентраций часто не подчиняются нормальному закону распределения. Поэтому для оценки значимости различия между сигналами y и y_0 вместо строгого критерия Стьюдента (2.23) применяют аналогичный ему упрощенный критерий:

$$\frac{y - y_0}{s_0} > 3. \quad (3.6)$$

Здесь $s_0 = s(y_0)$ — стандартное отклонение фонового сигнала, обычно называемое *уровнем шума*. Если оно известно достаточно надежно (расчитано из 20–25 параллельных измерений y_0), то критерий (3.6) обеспечивает доверительную вероятность около 0,9 и при отклонениях распределения сигналов от нормального. Таким образом, $y_{\min} = y_0 + 3s_0$. Если градуировочная функция линейна, то, подставив это значение в уравнение градуировочной функции $y = Sc + y_0$, получаем выражение для предела обнаружения:

$$c_{\min} = \frac{3s_0}{S}. \quad (3.7)$$

Если холостой опыт, т. е. анализ пробы, не содержащей определяемого вещества, тем не менее показывает статистически значимую его концентрацию c_0 (за счет загрязнения реактивов, влияния посторонних веществ и т. д.), то ее тоже включают в величину предела обнаружения:

$$c_{\min} = \frac{3s_0}{S} + c_0. \quad (3.8)$$

Из этих формул следует, что предел обнаружения зависит не только от чувствительности S , но и от уровня шума s_0 , т. е. точности измерения аналитических сигналов. Чем эта точность выше, тем меньше s_0 и, следовательно, ниже предел обнаружения c_{\min} . Обратим внимание,

что величина предела обнаружения c_{\min} имеет одну и ту же размерность — концентрация, независимо от природы аналитического сигнала.

Предел определения. Для характеристики возможностей методики с точки зрения *количественного* анализа используют величину, называемую *пределом определения* c_{\lim} . В литературе до сих пор широко распространено и более раннее название этой величины — *нижняя граница определяемых содержаний* (c_n). Предел определения — это минимальное содержание компонента, которое можно определить с заданной степенью точности, характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения $s_r(c)_{\max}$. Очевидно, что c_{\lim} должно быть больше c_{\min} . Строго говоря, для нахождения c_{\lim} следовало бы определить ряд значений $s_r(c)$ при различных концентрациях определяемого вещества c , по полученным значениям построить экспериментальную зависимость $s_r(c)$ от c (имеющую вид убывающей кривой — обычно близкой к гиперболе) и найти концентрацию, начиная с которой величины $s_r(c)$ становятся меньше, чем заданное предельное значение $s_r(c)_{\max}$ (рис. 3.2). Однако такой строгий способ определения c_{\lim} чрезвычайно затратен (для надежного нахождения величин $s_r(c)$ требуется не менее 10–20 параллельных определений при каждой концентрации!) и потому применяется редко. Более распространены другие, упрощенные способы оценки c_{\lim} . В частности, часто принимают величину c_{\lim} равной kc_{\min} , где величину k выбирают обычно равной 2, 3 или чаще всего 3,33, — т. е. рассчитывая c_{\lim} по формулам, аналогичным (3.7), (3.8), но принимая коэффициент перед s_0 равным не 3, а 10. Ввиду неоднозначности оценки нижней границы определяемых содержаний эту величину в аналитической химии используют реже, ограничиваясь, как правило, расчетом c_{\min} .

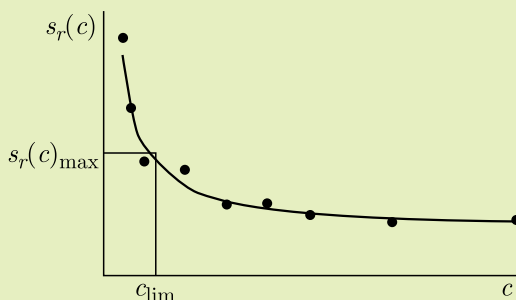


Рис. 3.2. Нахождение предела определения из экспериментальной зависимости $s_r(c)$ от c

Пример 3.5. Рассчитать чувствительность (мл/мкг), предел обнаружения и нижнюю границу определяемых концентраций (мкг/мл) спектрофотометрической методики определения хрома с дифенилкарбазидом, если для продукта фотометрической реакции $\varepsilon = 4,17 \cdot 10^4$, а измерение оптической плотности проводят в кювете с $l = 1$ см. Для серии измерений оптической плотности раствора холостого опыта получены значения

оптической плотности 0,006, 0,008, 0,002, 0,006, 0,010, 0,003, 0,005, 0,005, 0,012, 0,005. Предел определения c_{lim} примите равным $3,33c_{\text{min}}$. Поправкой на холостой опыт пренебрегите.

Решение. Из уравнения градуировочной зависимости $A = \varepsilon lc$ следует, что коэффициент чувствительности равен $S = \varepsilon l$ (см. формулу (3.5)). Молярная масса хрома равна 52,00. Таким образом,

$$S = 4,17 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 1 \text{ см} = 4,17 \cdot 10^4 \text{ л/моль} = \\ = 4,17 \cdot 10^4 / 52,00 \text{ л/г} = 802 \text{ л/г} = 0,802 \text{ мл/мкг}.$$

Для расчета предела обнаружения сначала рассчитаем стандартное отклонение для серии значений сигнала холостого опыта (формулы (2.9), (2.10)):

$$s_0 = 0,0031$$

и затем предел обнаружения (формула (3.7)):

$$c_{\text{min}} = \frac{3 \cdot 0,0031}{0,802} = 0,012 \text{ мкг/мл}.$$

Предел определения c_{lim} составляет $c_{\text{lim}} = 3,33c_{\text{min}} \sim 0,04 \text{ мкг/мл}$.

Наряду с пределом определения, т. е. нижней границей определяемых содержаний, важной характеристикой методики является и *верхняя граница определяемых содержаний* ($c_{\text{в}}$). Наличие верхней границы определяемых содержаний может быть обусловлено различными причинами. Одна из них — техническая невозможность измерения слишком больших значений аналитического сигнала, связанная с ограничениями измерительного прибора. Кроме того, иногда (например, при измерениях оптической плотности) в области высоких значений сигналов точность их измерения снижается. Наконец, очень часто в области высоких концентраций градуировочная зависимость искривляется (обычно отклоняясь от линейной вниз, к оси абсцисс), что также приводит к снижению точности результатов. Поэтому при описании методик анализа, как правило, указывают *диапазон линейности* градуировочной функции.

Селективность. Под селективностью (или избирательностью) понимают возможность определения данного вещества в присутствии посторонних компонентов. Численной характеристикой селективности служит *коэффициент селективности* $k_{i,j}$. Эта безразмерная величина равна отношению коэффициентов чувствительности двух градуировочных функций — для постороннего компонента (индекс j) и определяемого компонента (индекс i):

$$k_{i,j} = S_j / S_i. \quad (3.9)$$

Чем меньше мешающее влияние со стороны компонента j , тем меньше величина S_j , тем *ниже* коэффициент селективности $k_{i,j}$ и тем *выше* селективность (таким образом, коэффициент селективности — это, по существу,

«коэффициент мешающего влияния»). Широко распространен и практически очень удобен и другой способ описания селективности: путем указания предельного соотношения содержаний определяемого и мешающего компонента (например, 1 : 100), при котором еще возможно определение с заданной точностью.

3.11. Оценка отдельных составляющих неопределенности результата химического анализа

Окончательный результат количественного химического анализа — значение содержания с указанием интервала его неопределенности: «Мы утверждаем, что содержание вещества с такой-то степенью достоверности находится в таких-то пределах». Очевидно, что для того, чтобы сделать такое заключение, необходимо учесть все возможные источники погрешностей, каждый из которых может исказить результат измерения и тем самым внести свой вклад в его неопределенность. Типичными примерами таких источников являются:

- пробоотбор (случайные различия между пробами приводят к смещению результата анализа каждой из них относительно среднего состава);
- условия хранения проб (со временем состав проб может изменяться);
- чистота реактивов;
- дозировка проб и реактивов (ограниченная точность измерения масс и объемов);
- отклонения от стехиометрии (неполнота протекания реакций, используемых в ходе анализа, протекание побочных реакций и др.);
- разнообразные аппаратурные факторы: конечная цена деления, ограниченная точность установки параметров прибора, их изменения с течением времени (как закономерные — дрейф, так и случайные — флуктуации), эффекты перегрузки, влияние температуры и других параметров окружающей среды и др.;
- влияние матрицы пробы и формы нахождения в ней определяемого вещества;
- вычислительные эффекты (выбор неподходящей математической модели для градуировки, неправомерное округление данных и т. д.);
- субъективные факторы, влияние оператора.

При оценке суммарной неопределенности результата химического анализа необходимо решить две задачи: выразить степень влияния каждого из подобных факторов в количественной форме и из полученных численных оценок, характеризующих отдельные факторы, рассчитать итоговую оценку, характеризующую их суммарное влияние.

Для решения первой задачи вспомним (раздел 2.2), что любая экспериментально полученная величина всегда рассматривается как член генеральной совокупности значений некоторой случайной величины. Следовательно, как и любая случайная величина, она характеризуется значением стандартного отклонения σ . Это стандартное отклонение и может служить

количественной мерой влияния того или иного фактора. Способ оценки вклада отдельных факторов в суммарную неопределенность поясним на следующем примере.

Неотъемлемая часть большинства методик анализа — взятие навески образца, т. е. измерение массы. Один из факторов, вносящих погрешность в измеренное значение массы, — нестабильность показаний весов. Этот фактор носит случайный характер. Проведем серию измерений массы одного и того же объекта в строго контролируемых условиях. Получим ряд значений m_1, m_2, \dots, m_n и рассчитаем стандартное отклонение этой выборки s . Эта величина и будет мерой того вклада, который вносит в неопределенность результата взвешивания — а значит, и анализа в целом — нестабильность показаний весов.

Но нестабильность показаний — не единственный фактор, искажающий результат взвешивания. Перед тем как весами пользоваться, их необходимо откалибровать, установить их показания на нуль. Разумеется, и эта операция не может быть выполнена абсолютно точно. Поэтому нуль показаний весов смещен относительно истинного нуля массы на какую-то постоянную, но неизвестную величину. Таким образом, эта составляющая неопределенности носит систематический характер. Ее тоже можно оценить в виде стандартного отклонения, если провести серию измерений, аналогичную описанной выше, но перед каждым измерением калибруя весы заново.

Подобным образом можно количественно оценить вклад и других факторов в общую неопределенность результата. В то же время приведенные примеры показывают лишь общую идею такой оценки. В реальности все обстоит сложнее, поскольку очень редко удастся поставить эксперимент таким образом, чтобы варьировать только один какой-то фактор. Так, при выполнении описанной выше серии взвешиваний с повторной калибровкой весов на результаты измерений будет влиять не только погрешность калибровки, но неизбежно также и погрешность, связанная с нестабильностью показаний весов. Однако существуют специальные методы математической статистики — дисперсионный анализ и факторное планирование эксперимента, — позволяющие в подобных случаях разграничить влияние различных факторов и независимо оценить вклад каждого из них по отдельности.

На практике многие факторы неопределенности, в первую очередь связанные с измерительными приборами, химику-аналитику нет необходимости оценивать экспериментально: их оценивают сначала при изготовлении аппаратуры, затем в ходе ее поверок и указывают в соответствующих официальных документах в качестве метрологических характеристик средств измерений.

Неопределенность, выраженная в виде стандартного отклонения, называется *стандартной неопределенностью* и имеет специальное обозначение u . Наряду со стандартной неопределенностью в метрологии используют кратную ей величину, называемую *расширенной неопределенностью* и обозначаемую как U . Расширенная неопределенность равна стандартной

неопределенности, умноженной на некоторый коэффициент k , называемый *коэффициентом охвата*:

$$U = ku. \quad (3.10)$$

Частным случаем расширенной неопределенности является, например, доверительный интервал для нормально распределенной случайной величины, рассчитанный по формуле Стьюдента. В этом случае коэффициентом охвата служит коэффициент Стьюдента для заданной доверительной вероятности и соответствующего числа степеней свободы. Указанные в документации средств измерений их метрологические характеристики, если иное не оговорено специально, представляют собой, как правило, значения расширенной неопределенности.

3.12. Оценка суммарной неопределенности результата химического анализа

После того, как все возможные факторы неопределенности выявлены и оценены количественно, необходимо оценить суммарную неопределенность результата анализа, вызываемую совместным действием этих факторов. Это осуществляется с помощью закона сложения дисперсий (раздел 2.11). В большинстве случаев для этого оказывается достаточным ограничиться двумя важнейшими частными случаями этого закона: дисперсией суммы-разности (формулы (2.27), (2.28)) и произведения-частного (формулы (2.29), (2.30)) случайных величин.

Рассмотрим оценку суммарной неопределенности результата химического анализа на нескольких примерах.

Пример 3.6. Оценить неопределенность значения концентрации стандартного раствора Na_2CO_3 , полученного растворением навески Na_2CO_3 в мерной колбе объемом $V = 200,0$ мл. Масса стаканчика с навеской составляет $m_1 = 10,1411$ г, масса пустого стаканчика $m_0 = 9,1180$ г. Принять стандартную неопределенность (стандартное отклонение) значения массы, вызванную погрешностью взвешивания, равной $0,0002$ г, а стандартную неопределенность значения объема раствора равной $0,1$ мл. Молярные массы Na, C и O равны $22,990$, $12,011$ и $15,999$ г/моль соответственно. Неопределенность значений молярных масс элементов считать равной единице в последнем десятичном знаке.

Решение. Рассчитаем массу навески карбоната натрия

$$m = m_1 - m_0 = 10,1411 - 9,1180 = 1,0231 \text{ г};$$

молярную массу эквивалента $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$:

$$\begin{aligned} M &= 1/2(2M(\text{Na}) + M(\text{C}) + 3M(\text{O})) = \\ &= 1/2(2 \cdot 22,990 + 12,011 + 3 \cdot 15,999) = 52,994 \text{ г/моль}, \end{aligned}$$

значение мольной концентрации $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$:

$$c = \frac{m}{MV} = \frac{1,0231}{0,2000 \cdot 52,996} = 0,09653 \text{ М.}$$

Поскольку концентрация c вычисляется как произведение-частное составляющих ее величин, для оценки ее неопределенности применим формулы (2.29) и (2.30), которые можно объединить и получить выражение

$$\left(\frac{s(c)}{c}\right)^2 = \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{s(M)}{M}\right)^2.$$

В свою очередь, значения m и M , входящие в это выражение, вычисляются как суммы-разности (линейные комбинации) составляющих их величин. Поэтому здесь для оценки неопределенности применим формулы (2.27) и (2.28):

$$s^2(m) = s^2(m_1) + s^2(m_0) = 0,0002^2 + 0,0002^2 = 8 \cdot 10^{-8},$$

$$s(m) = \sqrt{8 \cdot 10^{-8}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ г},$$

$$s^2(M) = \frac{1}{4}(4s^2(M(\text{Na})) + s^2(M(\text{C})) + 9s^2(M(\text{O}))) = 3,5 \cdot 10^{-6},$$

$$s(M) = \sqrt{3,5 \cdot 10^{-6}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г/моль.}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \left(\frac{s(c)}{c}\right)^2 &= \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{s(M)}{M}\right)^2 = \\ &= \left(\frac{0,00028}{1,0231}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{200,0}\right)^2 + \left(\frac{0,0019}{52,994}\right)^2 = \\ &= 7,5 \cdot 10^{-8} + 2,5 \cdot 10^{-7} + 1,3 \cdot 10^{-9} = 3,3 \cdot 10^{-7}, \end{aligned}$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-7}} = 5,7 \cdot 10^{-4},$$

$$s(c) = 5,7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,09653 = 0,00006 \text{ М.}$$

Приведенные данные позволяют также сравнить между собой вклады отдельных факторов в общую неопределенность результата. Поскольку абсолютные стандартные отклонения составляющих величин (m , V , M) имеют разную размерность (г, мл, г/моль соответственно), сравнивать надо относительные стандартные отклонения. Имеем:

$$s(m)/m = 0,00028/1,0231 = 2,7 \cdot 10^{-4},$$

$$s(V)/V = 0,1/200,0 = 5 \cdot 10^{-4},$$

$$s(M)/M = 0,0019/52,994 = 3,6 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, в данном случае основной вклад в суммарную неопределенность значения концентрации вносит неопределенность, обусловленная величиной объема раствора. Составляющая неопределенности, обусловленная массой навески, сравнима с ней, но несколько меньше, а неопределенность значения молярной массы пренебрежимо мала. Однако обратим внимание, что для расчетов мы использовали значения молярных масс элементов с точностью до 0,001 атомной единицы массы. Легко видеть, что если значения M округлить до 0,01 атомной единицы, то соответствующий вклад $s(M)/M$ был бы равен уже $3,6 \cdot 10^{-4}$, т. е. сопоставимым с остальными. Округление же до 0,1 единицы недопустимо: в этом случае относительная неопределенность молярной массы составила бы $3,6 \cdot 10^{-3}$, т. е. явилась бы основной составляющей неопределенности. Сама же неопределенность значения концентрации составила бы в этом случае 0,0004 М, т. е. возросла бы почти на порядок.

При использовании для оценки неопределенности данных изготовителя (метрологических характеристик средств измерений, степени чистоты реактивов, паспортных данных стандартных образцов и др.) следует иметь в виду, что эти данные, как правило, выражены не в виде стандартных отклонений (стандартной неопределенности u), а в виде расширенной неопределенности U . Поэтому при использовании данных изготовителя следует сначала пересчитать эти данные в величины стандартных отклонений, разделив на соответствующий коэффициент охвата k (формула (3.10)). Конкретное значение этого коэффициента зависит от вида функции распределения соответствующей случайной величины. В большинстве случаев для данных изготовителя постулируют равномерное распределение. Для него коэффициент охвата равен $\sqrt{3}$.

Пример 3.7. Для приготовления раствора использовали мерную колбу, емкость которой по данным изготовителя составляет $100,0 \pm 0,1$ мл, а стандартное отклонение, обусловленное неточностью заполнения колбы, составляет 0,05 мл. Оцените суммарную неопределенность (стандартное отклонение) величины объема раствора.

Решение. Суммарная неопределенность складывается из систематической составляющей, обусловленной отклонением реальной емкости от номинальной ($\pm 0,1$ мл), и случайной составляющей, обусловленной отклонением объема раствора в колбе от ее реальной емкости ($\pm 0,05$ мл), т. е.

$$s_{\text{общ}}^2 = s_{\text{сист}}^2 + s_{\text{случ}}^2.$$

При этом величина $\pm 0,1$ мл (данные изготовителя) является расширенной неопределенностью $U = ku$ (формула (3.10)), в то время как в расчетах следует использовать стандартную неопределенность $s_{\text{сист}} = u$. Принимая для систематической составляющей равномерное распределение и используя значение коэффициента охвата $k = \sqrt{3}$, получаем

$$s_{\text{сист}}^2 = (0,1/\sqrt{3})^2 = 0,0033.$$

Для случайной же составляющей величина $\pm 0,05$ мл по условию уже представляет собой стандартное отклонение, т. е. стандартную неопределенность. Поэтому

$$s_{\text{случ}}^2 = 0,05^2 = 0,0025,$$

$$s_{\text{общ}} = \sqrt{s_{\text{сист}}^2 + s_{\text{случ}}^2} = \sqrt{0,0033 + 0,0025} = 0,076 \sim 0,08 \text{ мл.}$$

Учет всех возможных источников и составляющих неопределенности является необходимой и важнейшей частью метрологической оценки результата химического анализа. Проиллюстрируем это на следующем примере.

Пример 3.8. Стандартный раствор Na_2CO_3 с концентрацией $0,09653 \text{ М}$ ($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$), описанный в примере 3.6, использовали для стандартизации раствора HCl методом кислотно-основного титрования. На титрование трех аликвот Na_2CO_3 объемом $10,00 \text{ мл}$ с индикатором метиловым оранжевым пошло $9,87$, $9,85$ и $9,88 \text{ мл}$ раствора HCl . Рассчитайте концентрацию раствора HCl и оцените ее неопределенность. Стандартное отклонение величины объема аликвоты Na_2CO_3 примите равным $0,02 \text{ мл}$.

Решение. Концентрация раствора HCl составляет

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{HCl})}.$$

Среднее значение объема $V(\text{HCl})$ равно $9,867 \text{ мл}$, поэтому

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,09653 \cdot 10,00}{9,867} = 0,09783 \text{ М.}$$

Неопределенность этой величины оценим по формулам (2.29), (2.30):

$$\left(\frac{s(c_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}}} \right)^2 = \left(\frac{s(c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3})}{c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3}} \right)^2 + \left(\frac{s(V_{\text{Na}_2\text{CO}_3})}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \right)^2 + \left(\frac{s(V_{\text{HCl}})}{V_{\text{HCl}}} \right)^2.$$

Величина $s(c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3})$ была рассчитана ранее в примере 3.6 и равна $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, величина $s(V_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$ по условию составляет $0,02 \text{ мл}$, а величину $s(V_{\text{HCl}})$ рассчитаем из серии параллельных значений по формулам (2.9), (2.10):

$$s(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{\frac{(9,87 - 9,873)^2 + (9,85 - 9,873)^2 + (9,88 - 9,873)^2}{3 - 1}} = 0,0153 \text{ мл.}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \left(\frac{s(c_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}}} \right)^2 &= \left(\frac{5,6 \cdot 10^{-5}}{0,09653} \right)^2 + \left(\frac{0,02}{10,00} \right)^2 + \left(\frac{0,0153}{9,867} \right)^2 = \\ &= 3,4 \cdot 10^{-7} + 4,0 \cdot 10^{-6} + 2,4 \cdot 10^{-6} = 6,7 \cdot 10^{-6}, \\ s(c_{\text{HCl}}) &= \sqrt{6,7 \cdot 10^{-6}} \cdot 0,09783 = 0,00026 \sim 0,0003 \text{ М.} \end{aligned}$$

В соответствии с этой величиной концентрацию раствора HCl следует округлить до четырех знаков после запятой, т. е. 0,0978 М (сравните с концентрацией Na_2CO_3 , записанной с пятью знаками — 0,09653 М, поскольку ее неопределенность составляет 0,00006 М).

Обратите внимание на три обстоятельства. Во-первых, неопределенность концентрации раствора HCl (вторичный стандарт) оказалась в пять раз выше, чем рассчитанная ранее неопределенность концентрации раствора Na_2CO_3 (первичный стандарт). Во-вторых, вклад двух первых слагаемых, обусловленных только неопределенностями концентрации и объема титруемого раствора, превышает вклад третьего слагаемого, обусловленного неопределенностью считывания объема титранта. Неучет первых двух факторов, т. е. расчет $s(c_{\text{HCl}})$ исключительно из серии параллельных значений объема титранта (что, к сожалению, часто делается), привел бы к почти вдвое заниженной оценке неопределенности (0,00015 М). Наконец, пример интересен еще и тем, что демонстрирует разные способы оценки отдельных составляющих неопределенности — априорной ($s(V_{\text{Na}_2\text{CO}_3})$ и $s(c_{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3})$) и непосредственной статистической ($s(V_{\text{HCl}})$). Априорные характеристики неопределенности, не оцениваемые непосредственно в ходе эксперимента, а используемые из данных производителя, результатов аттестации методики либо опыта ее предыдущего применения и тому подобных «внешних» источников информации, называются *приписанными характеристиками*.

Отметим, что рассмотренный пример является учебным и сильно идеализированным. В действительности источников неопределенности при выполнении описанной процедуры значительно больше. Это, например, неопределенности, обусловленные наличием примесей в реагентах, колебаниями температуры и соответственно объемов, несовпадением pT индикатора и pH точки эквивалентности и т. д. Каждая из них может показаться пренебрежимо малой, но их суммарный эффект может оказаться значительным. При выполнении анализов, требующих построения градуировочной зависимости, необходимо в обязательном порядке учитывать вклад, вносимый этой зависимостью. Все подобные задачи решаются при помощи закона сложения дисперсий, являющегося, таким образом, одним из основных математических инструментов химика-аналитика.

3.13. Аттестация методик анализа

Аттестация методики анализа — это официальное удостоверение уполномоченными органами ее основных метрологических характеристик, сопровождаемое выдачей соответствующего документа. В России аттестации в обязательном порядке подлежат методики, используемые в сфере государственного регулирования. Методики, используемые в других областях (например, в металлургии), аттестуют в добровольном порядке.

В идеале аттестация методики количественного химического анализа включает в себя изучение и численную оценку следующих характеристик:

- правильность;
- прецизионность — повторяемость и воспроизводимость;

- чувствительность;
- предел обнаружения;
- предел определения;
- диапазон линейности градуировочной функции;
- селективность;
- устойчивость (робастность).

Однако в таком полном объеме аттестацию методик проводят редко, поскольку для оценки по крайней мере одной из перечисленных характеристик, а именно воспроизводимости, необходим межлабораторный эксперимент, являющийся весьма дорогостоящим. Поэтому в большинстве аттестуемых методик показатели воспроизводимости отсутствуют (их можно оценить впоследствии на основании опыта применения методики в различных лабораториях). Поскольку метрологические характеристики методики, в первую очередь прецизионность, зависят, и порой сильно, от содержания определяемого вещества (см., например, рис. 3.2), для аттестации методики берут набор образцов с различными концентрациями — так, чтобы они полностью покрывали рабочий диапазон методики. По результатам исследований весь диапазон определяемых содержаний либо делят на поддиапазоны, в пределах которых изучаемую метрологическую характеристику считают постоянной, либо находят ее эмпирическую зависимость от содержания. Полученные в ходе аттестации значения метрологических характеристик приписывают методике как нормативные величины. Этими приписанными характеристиками в дальнейшем можно пользоваться при оценке суммарной неопределенности результатов анализа, а также в ходе контроля качества результатов анализа.

Методы и приемы, используемые для оценки правильности, описаны в разделе 3.9, прецизионности — в разделе 3.8, чувствительности, пределов обнаружения и определения, а также селективности — в разделе 3.10. Кратко остановимся и на остальных из перечисленных характеристик. Основная идея оценки диапазона линейности градуировочной зависимости основана на том, что в пределах этого диапазона вклад погрешности, обусловленной отклонениями градуировочной зависимости от линейной, в суммарную неопределенность результата должен быть пренебрежимо мал по сравнению со вкладом от других источников погрешностей. Конкретные же способы оценки границ такого диапазона до сих пор являются предметом дискуссии. Это же относится и к устойчивости (робастности) методики — показателю того, насколько стабильными остаются ее метрологические характеристики при незначительных отклонениях в условиях выполнения анализа, варьировании их «в разумных пределах».

3.14. Контроль качества результатов анализа

После того, как метрологические характеристики методики установлены, их можно использовать для оценки неопределенности последующих результатов анализов в качестве приписанных характеристик. При использовании приписанных характеристик необходимо сначала убедиться,

что анализ был проведен надлежащим образом, т. е. осуществить *контроль качества* результатов анализа. Для текущего контроля качества результатов обычно проводят небольшую (2–4) серию параллельных определений и вычисляют ее *размах* R , т. е. разность между максимальным и минимальным значениями

$$R = x_{\max} - x_{\min}, \quad (3.11)$$

либо *относительный размах*

$$R_{\text{отн}} = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{\bar{x}}. \quad (3.12)$$

Полученное значение сравнивают с предельно допустимым значением размаха (абсолютного либо относительного соответственно), называемым *пределом повторяемости (сходимости)*. Его также предварительно определяют в ходе аттестации либо из опыта длительного применения методики. Например, для большинства титриметрических методик предел повторяемости значений объема титранта составляет 0,05 или 0,10 мл при трех параллельных титрованиях. Если экспериментальный размах превышает предел повторяемости, определения повторяют.

Пример 3.9. При атомно-эмиссионном определении никеля в стали для двух параллельных измерений найдены содержания, равные 2,87 и 3,62 (% масс.). В ходе аттестации методики было установлено, что для диапазона содержаний никеля 2,0–5,0% относительное стандартное отклонение составляет порядка 0,08, а относительный предел повторяемости — 0,22 для двух параллельных определений и 0,29 для четырех. Используя эти приписанные характеристики методики, рассчитать результат анализа и его доверительный интервал (оценить расширенную неопределенность) с коэффициентом охвата $k = 2$.

Решение. Сначала выясним, соответствуют ли результаты пределу повторяемости. Поскольку предел повторяемости приведен в относительной форме, вычислим величину

$$R_{\text{отн}} = \frac{3,62 - 2,87}{(3,62 + 2,87)/2} = \frac{0,75}{3,245} = 0,23.$$

Эта величина выше предела повторяемости для $n = 2$, равного 0,22. Поэтому измерения следует повторить. Пусть в результате двух дополнительных определений получены значения 2,76 и 3,35 % масс. Теперь относительный размах составит

$$R_{\text{отн}} = \frac{3,62 - 2,76}{(3,62 + 2,87 + 2,76 + 3,35)/4} = \frac{0,86}{3,15} = 0,27.$$

Это значение ниже предела повторяемости (0,29 для $n = 4$). Поэтому в качестве результата определения следует взять среднее из четырех

параллельных, равное 3,15 % масс. Абсолютная стандартная неопределенность этого результата составляет $0,08 \cdot 3,15 = 0,252$ % масс, а расширенная неопределенность $0,252 \cdot 2 = 0,504 \sim 0,5$ % масс. Таким образом, результат анализа следует представить как $3,2 \pm 0,5$ % масс.

Сравним этот результат, рассчитанный на основании приписанных характеристик методики, с результатом, который можно получить непосредственно из серии параллельных определений по формуле Стьюдента (2.23). В этом случае стандартное отклонение $s(x)$ составит 0,405, $n = 4$, $f = n - 1 = 3$, $t(0,95, 3) = 3,18$. Полуширина доверительного интервала равна $0,405 \cdot 3,18 / \sqrt{4} = 0,64 \sim 0,6$, что близко к величине, оцененной ранее.

Описанный способ позволяет контролировать прецизионность (повторяемость) результатов. Правильность контролируют аналогично, анализируя какой-либо образец точно известного состава (например, стандартный образец или иной образец сравнения) и вычисляя отклонение полученного результата от известного (аттестованного) значения. Это отклонение сравнивают с приписанной для данной методики и диапазона определяемых содержаний величиной *предельного отклонения*. Если экспериментальное отклонение не превышает предельного, правильность результатов считают удовлетворительной.

3.15. Аккредитация аналитических лабораторий

Аккредитация аналитической лаборатории — это официальное признание технической компетентности лаборатории, осуществляющей количественный химический анализ. Под компетентностью лаборатории понимают ее способность выполнять измерения в области аккредитации с требуемой точностью. Во всех странах, в том числе в России, в областях, связанных со здоровьем людей (пищевая промышленность, здравоохранение, охрана окружающей среды и т. д.), признаются только результаты химического анализа, полученные в аккредитованных лабораториях.

Область аккредитации — четко определенный для данной лаборатории список объектов исследований (например, воды сточные, нефтепродукты, грунты и т. д.), конкретных определяемых веществ или показателей с указанием диапазонов их значений (цинк 0,005–5,0 мг/дм³, натрий 1,0–200 мг/дм³, плотность 775,0–990,0 кг/м³, гранулометрический состав 0,001–10 мм и т. д.) и документов, регламентирующих правила определения этих показателей (ГОСТы, свидетельства об аттестации методик, иные нормативные документы).

Признание технической компетентности осуществляется на основании соответствия лаборатории трем основным группам критериев:

- технической оснащенности (площади помещений, условия окружающей среды, наличие необходимого измерительного оборудования и его соответствие требуемым метрологическим характеристикам и т. д.);

- квалификации персонала (образование, опыт работы, периодическое повышение квалификации);

— обеспечения и контроля качества (документы, устанавливающие основные процедуры системы качества: сведения об используемых стандартных образцах, алгоритмах внутрилабораторного контроля и т. д., а также документы, подтверждающие исполнение этих процедур: результаты анализа стандартных образцов и контрольных проб, результаты участия в межлабораторных экспериментах и др.).

Кроме того, лаборатория должна гарантировать, что является беспристрастной и независимой от финансового, коммерческого, административного и прочего внешнего воздействия, разработать и осуществлять комплекс мер по защите от такого воздействия.

Для проведения аккредитации лаборатория обращается в специальный государственный орган по аккредитации и предоставляет документы, подтверждающие ее соответствие всем необходимым критериям. Орган по аккредитации проводит экспертизу представленной документации и при положительном результате формирует комиссию, направляемую в лабораторию. Комиссия проверяет соответствие представленных сведений фактическому состоянию дел и проводит проверку возможностей лаборатории по составленной ею программе. В частности, просят в присутствии членов комиссии проанализировать образцы сравнения или стандартные образцы состава. Если по итогам работы комиссии лабораторию признают технически компетентной и независимой, орган принимает решение о ее аккредитации. Лаборатории выдают соответствующее свидетельство (аттестат аккредитации) и приложение к нему, устанавливающее конкретную область аккредитации. Срок аккредитации ограничен (обычно не более 5 лет). Проводится также ежегодный инспекционный контроль (фактически это упрощенная аккредитация), при отрицательных результатах которого аттестат аккредитации может быть отозван.

В целом можно сказать, что метрологические аспекты в настоящее время в значительной степени определяют лицо аналитической химии. Они играют огромную роль как при разработке новых методов химического анализа, так и в практической деятельности лабораторий, выполняющих рутинные исследования. Однако основой химического анализа были и будут собственно методы анализа.

Контрольные задания

1. Что такое образцы сравнения и стандартные образцы? Для чего они применяются?
2. В чем заключаются основные требования к образцам сравнения?
3. Что такое опорное значение содержания? Как его устанавливают?
4. Что общего и в чем различие понятий «погрешность» и «неопределенность» результата измерений?
5. Что такое систематическая и случайная погрешность результата измерения? Какие метрологические понятия характеризуют малость той и другой величины?

6. Что общего и в чем различие понятий «повторяемость», «промежуточная прецизионность», «воспроизводимость»? Каким численными величинами они характеризуются?

7. Каковы основные способы проверки правильности результатов химического анализа?

8. Что такое чувствительность, предел обнаружения, предел определения, селективность? Какими численными величинами они характеризуются?

9. Из чего складывается суммарная неопределенность результатов химического анализа?

10. Что такое стандартная и расширенная неопределенность? Как они связаны между собой?

11. Как оценить суммарную неопределенность результата химического анализа?

12. В чем заключается аттестация методики химического анализа?

13. Как осуществляется текущий контроль качества результатов химического анализа?

14. В чем заключается аккредитация аналитической лаборатории? Как она проводится?

Список литературы

Буйташ П. Обеспечение качества результатов химического анализа / П. Буйташ, Н. М. Кузьмин, Л. Лейстнер. — М.: Наука, 1993.

Гаранина Е. Н. Качество лабораторного анализа. — М.: Лабинформ, 1997.

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»: в 6 ч. — М.: Изд-во стандартов, 2002.

ГОСТ Р 8563-2009. «Методики выполнения измерений». — М.: Изд-во стандартов, 2009.

Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. — М.: Изд-во МИТХТ, 2014.

Мердок Дж. Контрольные карты. — М.: Финансы и статистика, 1986.

Смагунова А. Н. Алгоритмы определения метрологических характеристик методик количественного химического анализа / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова, Л. И. Белых. — Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2006.

Шаевич А. Б. Аналитическая служба как система. — М.: Химия, 1981.

Кристиан Г. Аналитическая химия. В 2 т. Т. 1. Гл. 3, 4. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.

Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т. Т. 1. Гл. 2, 3 / Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер (ред.). — М.: Мир, АСТ, 2004.

Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 2-е изд. / Л. А. Конопелько (ред.). — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2003.

РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013.

Глава 4

ГРАВИМЕТРИЯ

4.1. Основные понятия

Гравиметрический анализ — совокупность методов количественного анализа, основанных на выделении определяемого компонента в виде какого-либо соединения и определении его массы. Относительная погрешность анализа составляет 0,01–0,1 %.

В гравиметрическом анализе используют метод отгонки (вещество отгоняют в виде какого-либо летучего соединения) и метод осаждения из раствора в виде малорастворимого соединения. Методы отгонки используют, например, для определения содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах, а также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции.

Содержание определяемого компонента находят как разность масс вещества до и после термической обработки.

Чаще в гравиметрическом анализе используют методы осаждения. В этом случае определяют массу осадка, образовавшегося при взаимодействии определяемого компонента с раствором какого-либо реагента (осадителя).

Различают осаждаемую и гравиметрическую формы вещества. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называют *осаждаемой формой*, а соединение, в виде которого проводят взвешивание, — *гравиметрической формой*. Гравиметрическая форма по составу может отличаться от осаждаемой.

Иногда гравиметрическая и осаждаемая формы являются одним и тем же соединением. Например, при определении ионов Ba^{2+} их осаждают из раствора в виде сульфата бария $BaSO_4$. Этот осадок отделяют от раствора, промывают, прокаливают и взвешивают. При прокаливании происходит удаление воды и летучих примесей, но состав осадка не меняется, т. е. и гравиметрической, и осаждаемой формой является $BaSO_4$.

Гравиметрический анализ с использованием осаждения включает несколько последовательных операций.

1. Осаждение определяемого компонента в виде труднорастворимого соединения (осаждаемой формы).
2. Отделение осадка от раствора фильтрованием.
3. Промывание осадка.

4. Высушивание осадка до удаления воды или прокаливание, превращающее осадок в подходящую для взвешивания химическую (гравиметрическую) форму.

5. Взвешивание полученного осадка (гравиметрической формы).

Аналитическим сигналом в гравиметрическом методе является масса гравиметрической формы, тогда уравнение связи аналитического сигнала с массой определяемого компонента имеет вид

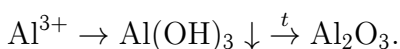
$$m_{\Gamma} = \frac{m_o}{F},$$

где m_{Γ} — масса гравиметрической формы; m_o — масса определяемого компонента; F — аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа.

Аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа представляет собой отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы. При вычислении фактора гравиметрического анализа необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого компонента и гравиметрической формы. Рассмотрим, например, два случая расчета фактора гравиметрического анализа.

Определение содержания алюминия в его растворимых солях основано на осаждении ионов алюминия в виде гидроксида алюминия и получении при прокаливании оксида алюминия. Определяемым компонентом в этой аналитической задаче является алюминий, а гравиметрической формой — оксид алюминия.

Для расчета массы определяемого компонента необходимо предварительно вычислить аналитический множитель F . Схематически изобразим цепочку превращений:



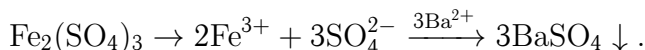
Принимая во внимание, что на один ион алюминия приходится 1/2 частицы оксида алюминия, рассчитываем

$$F = \frac{M(\text{Al})}{M(1/2\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

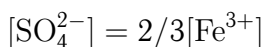
и далее

$$m(\text{Al}) = m(\text{Al}_2\text{O}_3)F.$$

Возможны случаи, когда определяемый компонент не входит в состав гравиметрической формы. Например, содержание железа(III) в растворе сульфата железа(III) определяют по массе осадка сульфата бария, полученного из этого раствора. Схематически изобразим цепочку превращений:



При расчете аналитического множителя учитываем, что на два катиона железа(III) приходится три сульфат-иона:



и далее

$$F = \frac{M(2/3\text{Fe})}{M(\text{SO}_4^{2-})}.$$

4.2. Равновесия в растворах малорастворимых соединений

Реакции осаждения с давних пор использовали в анализе для качественного обнаружения неорганических ионов. В количественном анализе реакции осаждения используют в гравиметрии и осадительном титровании.

Растворение твердого вещества в воде и других растворителях можно рассматривать как два конкурирующих процесса. Первый — *кристаллизация* — результат связывающих взаимодействий в твердом теле. В ходе кристаллизации происходит рост кристалла в среде, содержащей такие же ионы или молекулы, как и его собственные. Второй процесс — *растворение* — результат взаимодействия молекул растворителя с молекулами или ионами на поверхности кристалла, что приводит к разрушению кристаллической решетки и образованию все более и более концентрированного раствора до тех пор, пока не растворится вся твердая фаза либо пока не установится равновесие между твердой фазой и насыщенным раствором.

Под действием межионных или межмолекулярных сил одиночные ионы или молекулы в растворе вступают в реакции с соседними ионами или молекулами на поверхности твердой фазы. Образование связей между частицами растворенного вещества приводит к образованию осадка. Отметим, что поверхность осадка остается «ненасыщенной», т. е. ионы или молекулы, расположенные на поверхности, используют не все связи, которые потенциально могут образовывать со своим окружением. Вследствие этого на поверхности могут наблюдаться такие явления, как адсорбция, либо процессы, в которых молекулы растворителя взаимодействуют с частицами вещества, расположенными на поверхности, и переносят их от поверхности в фазу раствора.

В ионной кристаллической решетке составляющие ее ионы противоположно заряжены и удерживаются электростатическими силами. Вещества с такой кристаллической решеткой, как правило, хорошо растворимы в воде и мало растворимы в неполярных растворителях. Уменьшение растворимости при добавлении к водному раствору органических веществ часто используется в гравиметрическом анализе.

Вещества с решетками, образованными ковалентными связями, как правило, плохо растворимы в воде. Такие решетки составлены из молекулярных групп или комплексов, а не из простых ионов. Эти соединения часто являются слабыми электролитами и легко вступают в реакции комплексообразования в водных растворах. Сведения о строении

растворителя и растворенного вещества необходимо учитывать при использовании равновесий осаждения.

В растворе также существует конкуренция между процессами кристаллизации и сольватации. Оба конкурирующих процесса определяют термодинамическое равновесие, которое сдвигается в сторону образования продукта с более низкой энергией. На поверхности твердого вещества постоянно идет обмен частицами растворенного вещества: сколько ионов осаждается, столько же переходит в раствор с поверхности осадка. Такая система называется *гетерогенной*. При достижении равновесия применим закон действующих масс. В 1889 г. В. Нернст (1864–1941) впервые определил константу равновесия в гетерогенной системе осадок–раствор — *константу растворимости* (K_s); в литературе также встречается название *произведение растворимости*.

Раствор, содержащий максимальное количество вещества, которое может раствориться в данном количестве растворителя при определенной температуре с образованием устойчивого раствора, называют *насыщенным*. В таком растворе твердая и жидкая фазы находятся в равновесии. Масса растворенного твердого вещества, отнесенная к определенному объему раствора, находящегося в равновесии с избытком твердой фазы, есть *растворимость* (S). Растворимость может быть выражена в разных единицах: моль/л, мг/мл, мг/л. Растворимость вещества зависит от температуры. Необходимо различать насыщенные и концентрированные растворы. *Концентрированные растворы* — это растворы, концентрация которых приближается к концентрации насыщенного раствора данного вещества.

Рассмотрим равновесие в насыщенном растворе малорастворимого в воде сильного электролита:



Константа равновесия данного процесса определяется выражением

$$K_p = \frac{a_M^m a_A^n}{a_{M_mA_n}}, \quad (4.2)$$

где a_M , a_A , $a_{M_mA_n}$ — активности ионов M^{n+} , A^{m-} и соединения M_mA_n соответственно.

Активность твердого соединения M_mA_n постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$$K_p a_{M_mA_n} = a_M^m a_A^n = K_s. \quad (4.3)$$

Учитывая связь активности ионов с их концентрацией: $a = \gamma C$, где γ — коэффициент активности, можно записать следующее уравнение:

$$K_s = a_M^m a_A^n = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \gamma_M^m \gamma_A^n = K'_s \gamma_M^m \gamma_A^n, \quad (4.4)$$

где γ_M , γ_A — коэффициенты активности ионов M^{n+} и A^{m-} соответственно.

Величину

$$[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = K_s(M_m A_n) \quad (4.5)$$

называют *концентрационным произведением растворимости*. Произведение растворимости — это особая форма константы равновесия, использование которой позволяет рассчитать растворимость данного соединения в воде при определенных условиях.

Если произведение концентраций ионов в растворе будет больше произведения растворимости, то из раствора будет выпадать осадок. При этом концентрация одного из ионов малорастворимого электролита может быть больше концентрации другого иона.

Свойство насыщенного раствора сохранять постоянным произведение концентраций ионов в соответствующих степенях называют *правилом произведения растворимости*. Данное правило позволяет обосновать условия осаждения осадков, вычислить их растворимость. Если в насыщенном растворе растворимость соединения составляет S и концентрации ионов в этом растворе равны $[M^{n+}] = mS$, $[A^{m-}] = nS$, то выражение для произведения растворимости будет иметь вид

$$K_s(M_m A_n) = [mS]^m [nS]^n = m^m n^n S^{m+n}, \quad (4.6)$$

откуда

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s(M_m A_n)}{m^m n^n}}. \quad (4.7)$$

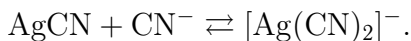
Влияние температуры. Если процесс растворения вещества в воде является эндотермическим, то с повышением температуры растворимость вещества увеличивается. Большинство осадков, с которыми встречаются в аналитической химии, принадлежат к этому типу, т. е. их растворимость в горячих растворах больше, чем в холодных. Так, растворимость хлорида свинца(II) при температуре 25 °С равна 10,9 г/л, а при температуре 100 °С — 33,4 г/л.

Даже если растворимость осадка незначительно повышается при увеличении температуры, например как у сульфата бария: при 25 °С — 0,003 г/л, а при 100 °С — 0,004 г/л, осаждение следует проводить из охлажденных растворов.

Влияние одноименных ионов. В насыщенном растворе труднорастворимого электролита увеличение концентрации одного из ионов, входящих в состав этого соединения, вызывает выпадение осадка. Это можно объяснить на основании принципа Ле Шателье. Имеем равновесие $M_m A_n(\text{тв.}) \rightleftharpoons m M^{n+} + n A^{m-}$. Если ионы M^{n+} (или A^{m-}) находятся в избытке в растворе, т. е. в концентрациях больших, чем необходимо для достижения произведения растворимости, то равновесие сдвигается влево.

Таким образом, добавление электролитов, содержащих одноименные общие ионы, приводит к уменьшению растворимости и выпадению осадка.

Влияние реакций комплексообразования. В некоторых случаях при добавлении электролита с одноименными ионами растворимость осадка не только не уменьшается, а наоборот — увеличивается. Это происходит вследствие реакций комплексообразования. Примером служит растворение осадка цианида серебра AgCN в растворе цианида калия KCN :



Малорастворимые соединения часто растворяются в реактивах, содержащих ионы или молекулы, способные образовывать координационные соединения с ионами малорастворимого соединения.

Например, в водном растворе аммиака будет происходить растворение осадка хлорида серебра AgCl :



Процессы комплексообразования уменьшают равновесную концентрацию ионов серебра(I) в насыщенном растворе малорастворимого соединения хлорида серебра(I). Равновесие в системе раствор–осадок



смещается вправо и вызывает растворение осадка. Если добавить достаточное количество аммиака, то весь осадок растворится.

Влияние растворителя. При постоянных значениях давления и температуры растворимость вещества определяется его свойствами, а также свойствами и природой растворителя. Многие вещества, хорошо растворимые в воде, плохо растворимы в ряде органических растворителей, и наоборот.

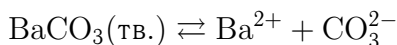
Неводные растворители существенно различаются по свойствам и растворяющей способности. Как правило, полярные вещества растворяются в полярных растворителях, неполярные — в неполярных. Многие соли неорганических кислот и другие полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях (воде, низших спиртах и т. д.) и мало растворяются в неполярных — бензоле, тетрахлорметане и т. д. Соединения с органическими анионами растворяются в неполярных растворителях лучше, чем в воде. Резкой границы не существует, так как не все вещества являются типичными полярными или типично неполярными соединениями.

Введение неводного растворителя в водный раствор обычно понижает растворимость неорганических соединений. На практике это используют для уменьшения растворимости и количественного выделения соединений из раствора. Например, в 100 мл воды при температуре 20 °C растворяется 2,7 г KClO_4 , а в 100 мл 97 %-го этилового спирта — 0,0094 г. Поэтому для выделения осадка в исследуемый водный раствор вводят этиловый спирт.

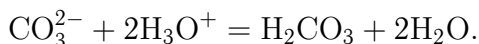
Солевой эффект. Растворимость малорастворимого электролита в присутствии другого хорошо растворимого электролита, не содержащего одноименных ионов, увеличивается. Это явление называют *солевым эффектом*. Посторонние ионы снижают активность ионов осадка, что способствует его растворению. Например, если в раствор над осадком AgCl ввести посторонний электролит Na_2SO_4 , то ионы Ag^+ и Cl^- окружаются оболочками из ионов Na^+ и SO_4^{2-} , которые ослабляют их взаимодействие, что приводит к растворению осадка AgCl .

Влияние pH. Действие какой-либо кислоты на малорастворимые соли сильных кислот (например, соли BaSO_4 , AgCl) аналогично действию сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов, т. е. за счет солевого эффекта увеличивается растворимость соли.

Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в присутствии более сильных кислот. При взаимодействии аниона слабой кислоты с ионами водорода сильной кислоты образуется малодиссоциированная слабая кислота. Например, при действии на осадок BaCO_3 сильной кислоты равновесие между осадком и ионами:



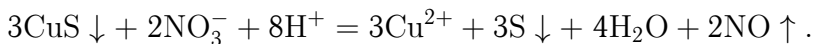
сдвигается вправо вследствие образования угольной кислоты:



Образовавшаяся угольная кислота разлагается, и выделяется углекислый газ CO_2 . Концентрация ионов CO_3^{2-} уменьшается, и осадок BaCO_3 растворяется.

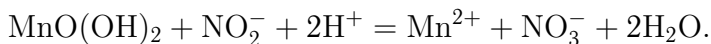
Действие кислоты на осадок зависит от произведения растворимости малорастворимого соединения и от константы кислотности (K_a) слабой кислоты. Чем больше произведение растворимости малорастворимого соединения и меньше константа кислотности, тем сильнее растворяющее действие добавленной кислоты на осадок. Например, все карбонаты растворимы в сильных кислотах; большинство фосфатов также растворимы в сильных кислотах.

Влияние окислительно-восстановительных реакций. Растворение осадков очень часто связано с протеканием различных окислительно-восстановительных процессов. Такие сульфиды, как CoS , CuS , NiS и другие нерастворимые в хлороводородной или серной кислоте, легко растворяются при нагревании в азотной кислоте. Растворение сульфида CuS протекает согласно уравнению



Сущность процесса растворения заключается в том, что отдаваемые в раствор сульфид-ионы окисляются азотной кислотой до серы. Вследствие чего концентрация сульфид-ионов в растворе уменьшается, а концентрация ионов меди(II) возрастает и осадок сульфида меди(II) растворяется.

Часто для растворения осадка восстанавливают какой-либо элемент, входящий в состав осадка. Например, осадок гидроксида марганца(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ не растворяется в серной кислоте. Добавление ионов NO_2^- приводит к растворению $\text{MnO}(\text{OH})_2$ за счет восстановления $\text{Mn}(\text{IV})$ до $\text{Mn}(\text{II})$:



На практике обычно применяют комбинированные способы растворения. Азотная кислота может одновременно действовать как сильная кислота и как сильный окислитель. В неорганическом анализе для растворения часто используют «царскую водку» — смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот в соотношении 3 : 1. Смесь этих кислот действует как сильный окислитель, как сильная кислота и как комплексообразующий реагент благодаря хлорид-ионам.

Следует помнить, что применять для растворения малорастворимых соединений окислители или восстановители можно только тогда, когда какой-либо компонент осадка способен окисляться или восстанавливаться.

4.3. Основные операции гравиметрии

Отбор навески. От средней пробы отбирают так называемую аналитическую пробу (навеску), масса которой обычно составляет около 1 г. Предварительно оценивают массу навески, взвешивают навеску сначала на теххимических, затем на аналитических весах с точностью до десяти тысячной доли грамма.

Растворение навески. После отбора навески и перенесения ее в химический стакан приступают к растворению. Чаще всего в качестве растворителя выбирают воду или кислоты. Оценивая количество растворителя, исходят из того, чтобы в итоге получить раствор определяемого компонента приблизительно 0,5–1,0%-й концентрации. Навеску растворяют обычно при слабом нагревании, не доводя раствор до кипения во избежание разбрызгивания. Если вещество хорошо растворимо, то его растворяют на холоде.

Осаждение. Для уменьшения погрешностей при проведении гравиметрического анализа необходимо создавать условия осаждения, при которых образуются чистые крупнокристаллические осадки.

Образование осадка начинается с формирования зародышей (или центров кристаллизации). Если скорость образования центров кристаллизации небольшая, по сравнению со скоростью роста кристаллов, в растворе образуется небольшое число крупных кристаллов. В случае если скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, в растворе образуется больше мелких кристаллов.

Для уменьшения числа центров кристаллизации необходимо уменьшить концентрацию определяемого вещества и увеличить перед началом осаждения его растворимость. С этой целью перед осаждением раствор

разбавляют и нагревают. Для увеличения растворимости также вводят электролит (чаще всего — соли аммония) или раствор подкисляют.

Существуют соединения (гидроксид алюминия, гидроксид железа(III) и др.), растворимость осадков которых невозможно увеличить перед осаждением. Такие соединения осаждаются в виде мелкокристаллических или аморфных осадков.

Основной причиной загрязнения осадков является соосаждение. *Соосаждение* — это загрязнение осадка посторонними веществами, которые в данных условиях данным осадителем не осаждаются. Соосаждение может быть вызвано поверхностной адсорбцией (соосажденная примесь находится на поверхности частиц) и окклюзией (соосажденная примесь захвачена внутрь частиц осадка).

Для уменьшения загрязнения осадка за счет поверхностной адсорбции желательно получать кристаллические осадки (приемами, указанными выше), а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. Снизить загрязнение удастся путем повышения температуры при осаждении и при промывании осадка.

Наиболее надежным способом уменьшения загрязнения за счет захвата внутрь осадка (окклюзии) примесей является переосаждение или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей во вновь полученном осадке резко снижается.

Целью операции осаждения является количественный перевод определяемого компонента в химическое соединение. Полученный осадок должен быть практически нерастворим. Это значит, что после осаждения и промывания осадка его потери не должны превышать погрешности взвешивания на аналитических весах ($\pm 0,0002$ г). Расчеты показывают, что такие осадки соответствуют $K_s \leq 10^{-12}$. Для уменьшения растворимости обычно добавляют избыток осадителя.

Осадок должен содержать минимальное количество загрязнений и образовываться в форме, удобной для его отделения от раствора фильтрованием и промыванием. Таким требованиям отвечают крупнокристаллические осадки. Они легко фильтруются, имеют меньшую общую поверхность, поэтому посторонние вещества на них адсорбируются мало, их легче отмыть при промывании. Если осадки получаются аморфными (скрытокристаллическими), то они должны быть однородными и скоагулированными, легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Зная массу выделенного осадка, можно рассчитать содержание определяемого компонента. Поэтому чем полнее будет выполнено осаждение, тем более точным получится результат анализа.

Абсолютной полноты осаждения достичь невозможно, однако можно уменьшить потери до нескольких сотых долей процента. При выборе осадителя преимущество имеет тот, который образует осадок, обладающий наименьшей растворимостью. При осаждении берут 1,5–2-кратный избыток осадителя, что позволяет уменьшить растворимость осадка в присутствии одноименных ионов.

Созревание осадка. После осаждения осадку дают «созреть». Операция созревания осадка сводится к выдерживанию раствора с осадком при повышенной температуре. Осевший осадок состоит из крупных тяжелых кристаллов. Во взвешенном состоянии над осадком находятся мелкие кристаллы, и они полностью не оседают. В процессе созревания осадка мелкие кристаллы растворяются, а более крупные — растут.

После того как раствор над осадком станет совершенно прозрачным, его проверяют на полноту осаждения. К раствору с отстоявшимся осадком осторожно, по стенке стакана, приливают несколько капель осадителя и следят за местом, куда стекают капли. Если в месте падения капель осадителя в растворе не образуется мути, значит, достигнуто полное осаждение.

Фильтрование и промывание осадка. После полного осаждения необходимо тщательно отделить осадок от сопутствующих веществ. Отделяют осадок от раствора декантацией в несколько приемов. *Декантация* — сливание раствора на приготовленный фильтр по стеклянной палочке. При выполнении этой операции, как и всех последующих, нужно обращать особое внимание на то, чтобы не потерять даже малейшей части осадка.

Перевод осадка в гравиметрическую форму. После всех описанных выше операций на фильтре остается практически чистый осадок. Фильтр с осадком подсушивают. Затем в большинстве случаев осадок вместе с фильтром прокаливают. Используемые беззольные фильтры при сгорании образуют очень мало золы, и она не оказывает заметного влияния на массу осадка.

Существует несколько способов прокаливания, но во всех случаях прокаливание продолжают до тех пор, пока масса тигля с осадком перестанет изменяться (по сравнению с предыдущим значением масса изменится не более чем на 0,0002 г). В таких случаях прокаливание считают законченным. Полученная гравиметрическая форма должна соответствовать определенной химической формуле и быть химически устойчивой на воздухе, т. е. малогигроскопичной, не поглощать диоксид углерода и другие вещества. Чем больше молярная масса гравиметрической формы вещества, тем ниже погрешность взвешивания на аналитических весах.

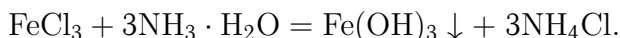
4.4. Примеры использования гравиметрии

Гравиметрический анализ — один из наиболее универсальных количественных химических методов анализа. Он применяется для определения очень многих металлов (катионов) и неметаллов (анионов), составных частей сплавов, руд, силикатов, органических соединений и т. д.

Рассмотрим несколько примеров использования гравиметрического метода.

Определение содержания железа в растворах солей железа(III)

При определении содержания железа в растворах солей ионы Fe^{3+} осаждают в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ действием раствора аммиака NH_4OH :



При прокаливании гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ превращается в безводный оксид железа(III):



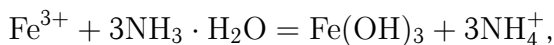
последний является гравиметрической формой. Длительного прокаливания избегают, так как это приводит к частичному восстановлению до Fe_3O_4 .

Полученный гидроксид железа(III) представляет собой типичный аморфный осадок, легко образующий коллоидные растворы. Для быстрой коагуляции образующегося аморфного осадка в раствор предварительно добавляют коагулянт — нитрат аммония. Следует иметь в виду, что при нагревании растворов соли железа(III) сильно гидролизуются с образованием осадка: сначала — $\text{Fe}(\text{OH})_2$, затем — $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок слизистой консистенции плотно прилипает ко дну и стенкам химического стакана, очень плохо отфильтровывается и промывается. Предотвращают выпадение таких осадков подкислением раствора перед нагреванием. Повышение концентрации ионов водорода в растворе смещает равновесие и препятствует выпадению гидроксидов железа. В дальнейшем кислоту нейтрализуют раствором аммиака. Образующаяся в результате соль играет при осаждении роль электролита-коагулятора.

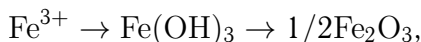
Аморфные осадки, подобные $\text{Fe}(\text{OH})_3$, лучше осаждают из концентрированных растворов. При этом они получаются менее объемными, хуже адсорбируют посторонние примеси и легче отмываются от них. Особенно тщательно нужно удалять при промывании ионы хлора, так как они могут образовать при прокаливании летучий хлорид железа(III), вследствие чего возможны потери железа.

Пример 4.1. Масса навески хлорида железа(III) равна 2,5024 г. Гравиметрически установлена масса оксида железа(III) — 1,1576 г. Необходимо вычислить массовую долю (%) железа в хлориде железа(III).

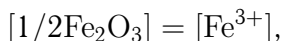
Решение. Из уравнений реакций:



получим



следовательно,



тогда

$$F = \frac{M(\text{Fe}^{3+})}{M(1/2\text{Fe}_2\text{O}_3)}, \quad W(\text{Fe}) = F \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m(\text{FeCl}_3)}.$$

Используя данные:

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,67 \text{ г/моль}, \quad M(\text{Fe}^{3+}) = 55,85 \text{ г/моль},$$

находим

$$F = \frac{55,85}{79,84} = 0,6995,$$

$$W(\text{Fe}) = \frac{0,6995 \cdot 1,1576 \text{ г}}{2,5024 \text{ г}} 100 \% = 32,36 \ %.$$

Определение содержания кальция в карбонате кальция

Объект анализа — карбонат кальция, соединение, практически нерастворимое в воде. Прежде чем приступать к анализу, необходимо навеску CaCO_3 растворить в кислоте:

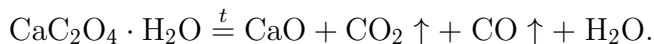


Для количественного определения ионов кальция их осаждают в виде оксалата кальция. Соединение $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадает в виде мелкокристаллического осадка, способного проходить сквозь фильтр, что очень усложняет работу. Поэтому осаждение ведут из пересыщенного раствора в кислой среде. Рассмотрим подробнее происходящие при этом процессы. Если к малорастворимой соли CaC_2O_4 (это соль слабой кислоты) прибавить сильную кислоту, то анионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ будут связываться с протонами H^+ , образуя слабую щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. При достаточно сильном подкислении раствора концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ понизится настолько, что произведение растворимости CaC_2O_4 не будет достигаться и осадок выпадать не будет.

Если, однако, к такому сильнокислому раствору прибавлять по каплям раствор аммиака, то концентрация ионов H^+ будет постепенно понижаться, а концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ будет возрастать. Как только произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ превысит произведение растворимости, осадок начнет выпадать. Но поскольку аммиак прибавляют по каплям, концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе повышается постепенно и очень медленно. В результате осаждение происходит из очень слабо пересыщенного относительно CaC_2O_4 раствора и кристаллы успевают в достаточной степени вырасти. По мере понижения концентрации ионов H^+ в растворе осаждение ионов Ca^{2+} будет становиться все более и более полным.

Расчеты показывают, что практически полным осаждение становится уже при $\text{pH} > 3,3$. Дальнейшее добавление водного раствора аммиака бесполезно. Используя индикатор метиловый оранжевый (показатель титрования 3,8), можно определить момент, когда pH раствора становится равным 4, и прекратить осаждение.

В рассматриваемом примере гравиметрической формой является оксид кальция, образующийся из оксалата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при прокаливании до 900–1200 °С:



Существенным недостатком оксида кальция CaO как гравиметрической формы является его способность поглощать из воздуха углекислый газ и воду, что требует соблюдения соответствующих предосторожностей при взвешивании. Кроме того, процентное содержание кальция в оксиде CaO (и, следовательно, фактор пересчета) велико. Вследствие этих недостатков оксиду кальция предпочитают карбонат кальция, который получают, уменьшив температуру до 500 °С.

Возможно получение еще одной гравиметрической формы — сульфата кальция при обработке оксида кальция раствором серной кислоты. Избыток кислоты удаляют осторожным выпариванием и прокаливанием сухого остатка. Результаты анализа рассчитывают аналогично примеру 4.1.

Гравиметрический анализ относится к весьма точным методам и превосходит по точности титриметрические методы анализа. Относительная погрешность анализа обычно не превышает нескольких десятых процента. Существенными недостатками метода являются большая продолжительность определений и их трудоемкость, намного превосходящие продолжительность и трудоемкость других методов анализа. В настоящее время гравиметрию применяют лишь в тех случаях, когда требуется с высокой точностью определить содержание основного компонента, например при определении концентрации стандартных растворов.

Контрольные задания

1. Определите сущность гравиметрического анализа.
2. Какие операции включает в себя гравиметрический анализ?
3. В чем различие осаждаемой формы и гравиметрической формы?
4. Какие требования предъявляют к гравиметрической форме?
5. Что является аналитическим сигналом в гравиметрическом методе?
6. Опишите конкурирующие равновесия при растворении твердого вещества в воде.
7. Какая величина описывает равновесие в гетерогенной системе осадок–раствор?
8. Каким образом можно обосновать условия осаждения осадков и вычислить их растворимость?
9. Исходя из того что процесс растворения вещества в воде является эндотермическим, сделайте вывод о необходимости увеличения или уменьшения температуры, чтобы равновесие сместилось в сторону образования осадка.
10. Почему в большинстве гравиметрических определений осаждение проводят из разбавленных, подкисленных и нагретых до определенной температуры растворов?

11. В чем сущность солевого эффекта?
12. При каком соотношении скорости образования центров кристаллизации и скорости роста кристаллов получают крупнокристаллические и мелкокристаллические осадки?
13. Почему при гравиметрических определениях стараются получать крупнокристаллические осадки? Перечислите условия, необходимые для получения крупнокристаллических осадков.
14. В чем сущность явления соосаждения?
15. Какие приемы используют для уменьшения загрязнения осадков?
16. Какие условия соблюдают для получения скрытокристаллических осадков?
17. Назовите преимущества органических осадителей по сравнению с неорганическими.
18. На примере определения содержания железа(III) в растворах солей опишите, каким образом подбирают условия проведения гравиметрического анализа.
19. Сформулируйте недостатки и преимущества гравиметрического метода анализа.

Список литературы

- Алексеев В. Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. — М.: Химия, 1973.
- Васильев В. П.* Аналитическая химия: В 2 кн. — М.: Высшая школа, 1989.
- Основы аналитической химии: В 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Издательский центр «Академия», 2010.
- Крешков А. П.* Основы аналитической химии. Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ. — М.: Химия, 1965.
- Отто М.* Современные методы аналитической химии. — М.: Техносфера, 2006.
- Пилипенко А. Т.* Аналитическая химия: В 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М.: Химия, 1990.
- Пономарев В. Д.* Аналитическая химия. Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ. — М.: Высшая школа, 2001.
- Скуг Д.* Основы аналитической химии: В 2 кн. / Д. Скуг, Д. Уэст; под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Мир, 1979.

Глава 5

ТИТРИМЕТРИЯ

5.1. Основные понятия

Титриметрия (фр. *titre* — качество, характеристика; греч. *metreo* — измеряю) — совокупность методов количественного анализа, основанных на проведении стехиометрических химических реакций в растворе, реже — в газовой фазе.

Титриметрический анализ возник как метод нейтрализации. Название «титриметрический анализ» предложено французским физикохимиком Ж. Гей-Люссаком (1778–1850), внесшим большой вклад в развитие этого метода. В XX в. усовершенствовал титриметрический анализ голландский химик-аналитик И. М. Кольтгоф (1894–1997), предложив ряд методов измерения pH растворов, основанных на применении набора цветных кислотно-основных индикаторов или потенциометрических методик. Монография И. М. Кольтгофа «Объемный анализ», впервые вышедшая в 1929 г., в дальнейшем многократно переиздавалась и на протяжении десятков лет служила замечательным учебником для многих поколений химиков во всем мире.

Титрованием называют процесс последовательного контролируемого добавления раствора одного вещества (*титранта* ¹⁾) к раствору другого вещества (*титранда*, или *титруемого вещества*). Чаще всего эксперимент проводят следующим образом: точно известный объем анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу, к нему добавляют небольшими порциями титрант из бюретки (калиброванной стеклянной трубки с клапанным устройством, например краном, на оттянутом конце), тщательно перемешивая раствор в колбе. Массовые титриметрические анализы обычно проводят с помощью титраторов.

Концентрацию раствора титранта предварительно устанавливают, как правило, с погрешностью, не превышающей нескольких десятых долей процента. При проведении эксперимента можно контролировать либо объем добавляемого титранта, либо его массу, либо физические характеристики титруемого раствора, зависящие от концентрации определяемого

¹⁾ В титриметрии под словом «титрант» в зависимости от контекста понимают как конкретный реагент, вступающий во взаимодействие с титруемым веществом, так и раствор реагента, добавляемый из бюретки в ходе титрования.

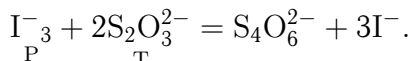
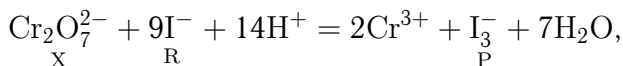
вещества, например силу электрического тока, окислительно-восстановительный потенциал, оптическую плотность, электрическую проводимость, количество электричества. Концентрацию определяемого компонента X находят по точно измеренному (обычно с точностью до сотых долей миллилитра) объему раствора титранта T . В основе расчетов лежит закон химических эквивалентов (см. подразд. 1.2.2).

В аналитической практике часто встречаются случаи, когда определяемый компонент непосредственно не реагирует с титрантом, либо реагирует, но медленно, либо реакция между ними нестехиометрична, либо не существует подходящего способа для определения момента окончания титрования. В таких случаях вместо прямого титрования определяемого компонента прибегают к приемам косвенного титрования (табл. 5.1).

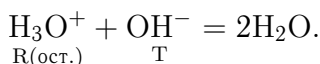
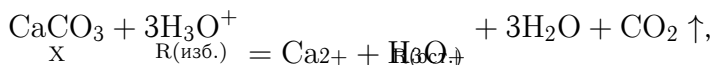
Таблица 5.1. Схемы различных способов титрования

Способ	Схема						
Прямое титрование	<table><tr><td>X</td><td>T</td></tr></table>	X	T				
X	T						
Титрование заместителя (титрование по замещению)	<table><tr><td>X</td><td>R</td><td>...</td><td>P</td><td>T</td></tr></table>	X	R	...	P	T	
X	R	...	P	T			
Титрование остатка (обратное титрование)	<table><tr><td>X</td><td>R(изб.)</td><td></td></tr><tr><td></td><td>R(ост.)</td><td>T</td></tr></table>	X	R(изб.)			R(ост.)	T
X	R(изб.)						
	R(ост.)	T					

Титрование заместителя (титрование по замещению). Определяемый компонент X путем взаимодействия с реагентом R переводят в какое-либо химическое соединение P , которое непосредственно реагирует с титрантом T . Например, при иодометрическом определении дихромата калия последний обрабатывают избытком иодида калия и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия:



Титрование остатка (обратное титрование). К раствору определяемого компонента X прибавляют заведомо избыточное количество вещества реагента R . После достижения химического равновесия непрореагировавший остаток реагента R титруют раствором титранта T . Например, при алкалометрическом определении карбоната кальция сначала к нему добавляют избыток раствора хлороводородной кислоты $R(\text{изб.})$, затем остаток кислоты $R(\text{ост.})$ титруют раствором гидроксида натрия:

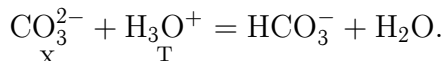


5.2. Классификация титриметрических реакций

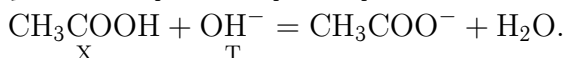
Для количественных определений используют различные титриметрические реакции, которые можно классифицировать по природе химического взаимодействия, лежащего в их основе.

Реакции кислотно-основного взаимодействия (реакции с переносом протонов). Метод титриметрического анализа — *протолитометрия*.

- *Ацидиметрия* — титрование раствором кислоты:

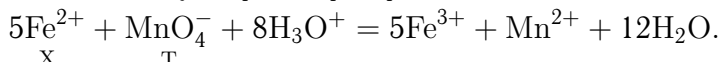


- *Алкалиметрия* — титрование раствором основания:

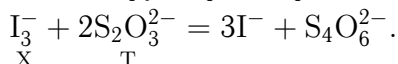


Окислительно-восстановительные реакции (реакции с переносом электронов). Метод титриметрического анализа — *редоксиметрия*.

• *Оксидиметрия* — титрование раствором окислителя. Разновидностью оксидиметрии является перманганатометрия, когда в качестве раствора титранта используют раствор перманганата калия:

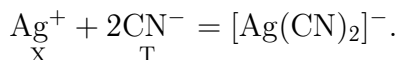


• *Редуциметрия* — титрование раствором восстановителя. Например, в иодометрии избыток иода титруют раствором тиосульфата натрия:

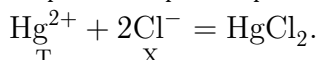


Реакции комплексообразования (реакции с переносом лигандов). Метод титриметрического анализа — *комплексометрия*.

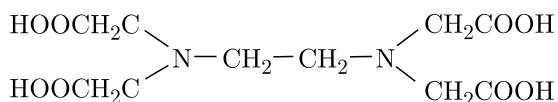
• *Цианидометрия* — титрование раствором, содержащим анионы CN^- :



- *Меркуриметрия* — титрование раствором, содержащим ионы Hg^{2+} :

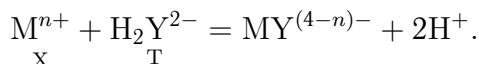


• *Комплексонометрия* — в качестве титрантов используют растворы полидентатных лигандов (*комплексонов*), типичным представителем которых является N, N'-этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК, комплексон II, трилон А, H_4Y):



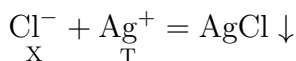
На практике чаще используют ее динатриевую соль — этилендиаминтетраацетат натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЭДТА, комплексон III, трилон Б). Символом Y обозначен кислотный остаток N, N'-этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В растворе протекает реакция

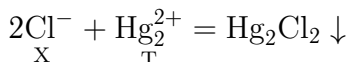


Реакции образования труднорастворимых соединений. Метод титриметрического анализа — *седиметрия (метод осаждения)*.

- *Аргентометрия* — титрование раствором, содержащим ионы Ag^+ :



- *Меркурометрия* — титрование раствором, содержащим ионы Hg_2^{2+} :



При определении органических соединений наряду с приведенными выше используют реакции присоединения, конденсации, замещения и др.

5.3. Уравнение связи в титриметрии

Запишем в общем виде уравнение титриметрической реакции:

$$x\text{X} + t\text{T} = p\text{P} + q\text{Q}. \quad (5.1)$$

Здесь X — определяемый компонент; T — титрант; P, Q — продукты реакции; x, t, p, q — стехиометрические коэффициенты.

В данном случае имеет место прямое титрование — титруемое вещество является одновременно определяемым компонентом. При завершении титрования в момент достижения эквивалентности количество вещества титранта $n_{\text{Tэ}}$, добавленного к титруемому раствору, будет равно количеству вещества определяемого компонента n_{X0} , содержащегося в титруемом растворе. Выражая количество вещества через молярную концентрацию и объем раствора, можно записать

$$C(\text{X}_{\text{eq}})_0 V_{\text{X0}} = C(\text{T}_{\text{eq}})_0 V_{\text{Tэ}}, \quad (5.2)$$

где $C(\text{X}_{\text{eq}})_0$ — исходная молярная концентрация эквивалента раствора определяемого компонента; $C(\text{T}_{\text{eq}})_0$ — молярная концентрация эквивалента раствора титранта; V_{X0} — исходный объем раствора определяемого компонента; $V_{\text{Tэ}}$ — объем раствора титранта, который необходимо добавить для достижения момента эквивалентности; X_{eq} , T_{eq} — эквивалентные частицы определяемого компонента и титранта соответственно.

Из выражения (5.2) получим уравнение связи аналитического сигнала $V_{\text{Tэ}}$ с концентрацией определяемого компонента $C(\text{X}_{\text{eq}})_0$:

$$C(\text{X}_{\text{eq}})_0 = C(\text{T}_{\text{eq}})_0 V_{\text{Tэ}} / V_{\text{X0}} \quad \text{или} \quad V_{\text{Tэ}} = K C(\text{X}_{\text{eq}})_0, \quad (5.3)$$

где $K = V_{\text{X0}} / C(\text{T}_{\text{eq}})_0$ — коэффициент пропорциональности.

Градуировка аналитического сигнала в титриметрии заключается в нахождении с требуемой точностью коэффициента пропорциональности в уравнении, связывающем измеряемую в ходе эксперимента физическую величину $V_{T_э}$ с определяемой физической величиной $C(X_{eq})_0$. Значение коэффициента K можно найти расчетным путем, предварительно определив входящие в него физические величины. Методы анализа, в которых используют такой способ градуировки аналитического сигнала, называют абсолютными.

Большинство титриметрических методик позволяет выполнить анализ с относительной погрешностью, не превышающей 1–2 %. При таком значении общей погрешности анализа объемы и концентрации растворов нужно измерять с меньшей относительной погрешностью, например 0,1–0,2 %, так как погрешности измерения величин, входящих в уравнение связи, могут суммироваться и давать большую погрешность для концентрации определяемого компонента.

Чтобы измерять объем растворов с относительной погрешностью $\pm 0,1$ %, используют калиброванную мерную посуду.

Точную концентрацию (с погрешностью $\pm 0,1$ – $0,2$ %) раствора титранта обычно устанавливают с помощью веществ, называемых *первичными стандартами*. Первичные стандарты должны отвечать следующим требованиям:

- высокая степень чистоты — менее 0,05–0,1 % примесей (используемые реактивы должны иметь квалификацию «ч. д. а.» (чистые для анализа) или «х. ч.» (химически чистые));
- соответствие реального химического состава химической формуле (реактив требуемой квалификации либо выпускается промышленно, либо легко подвергается очистке, например перекристаллизацией);
- постоянство химического состава во времени (вещество не должно изменять состав при высушивании, взвешивании, не должно окисляться, поглощать воду и диоксид углерода из воздуха, терять воду при хранении и т. п.);
- большая молярная масса (увеличение молярной массы ведет к уменьшению относительной погрешности взвешивания).

По точной навеске (масса навески должна быть известна с точностью до 4–5 значащих цифр) готовят раствор первичного стандарта, затем титруют его раствором титранта и по результатам титрования рассчитывают концентрацию титранта.

Молярную концентрацию первичного стандарта $C(R)$ рассчитывают по формуле

$$C(R) = \frac{m_R}{M(R)V_k}, \quad (5.4)$$

где m_R — масса навески первичного стандарта; $M(R)$ — молярная масса первичного стандарта; V_k — вместимость мерной колбы.

Массу навески определяют с помощью аналитических весов, которые дают абсолютную погрешность взвешивания $\sim 10^{-4}$ г. При этом чтобы

относительная погрешность определения массы навески была на уровне десятых долей процента, масса навески должна составлять не менее нескольких десятых долей грамма. Молярную массу рассчитывают с точностью до четырех-пяти значащих цифр.

Для того чтобы выполнить титриметрическое определение, реакция титрования должна:

- 1) быть стехиометричной;
- 2) протекать быстро;
- 3) быть практически необратимой ($K_p > 10^4$ – 10^6).

Наряду с соблюдением требований к самой титриметрической реакции должен выполняться еще ряд условий: 1) возможность определения момента эквивалентности с заданной погрешностью; 2) доступность реактивов требуемой чистоты (марки «х. ч.» или «ч. д. а.»); 3) возможность стандартизации раствора титранта.

Для приготовления стандартных растворов можно использовать фиксаналы. *Фиксанал* представляет собой запаянную ампулу, в которую помещено точно известное количество стандартного вещества (твердого реагента или раствора). Для приготовления раствора точной концентрации ампулу разбивают над воронкой, опущенной в мерную колбу, смывают водой содержимое ампулы в мерную колбу и доводят, добавляя воду, объем раствора до метки на горлышке колбы.

В случае если титрант не отвечает требованиям, предъявляемым к первичному стандарту, его используют в качестве вторичного стандарта. *Вторичный стандарт* получают следующим образом: готовят раствор титранта с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, определяют его точную концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту. Например, при определении точной концентрации раствора карбоната натрия Na_2CO_3 ($\sim 0,05$ моль/л или сокращенно 0,05 М) в качестве титранта используют раствор хлороводородной кислоты HCl , которая не отвечает требованиям, предъявляемым к первичному стандарту, являясь летучей жидкостью с небольшой молярной массой. Поэтому готовят раствор HCl приблизительной концентрации $C(\text{HCl}) \approx 0,1$ М и устанавливают его точную концентрацию по другому первичному стандарту — тетраборату натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, приготовленному по точной навеске.

Наиболее часто в практике титриметрического анализа, особенно в учебных лабораториях, применяют следующие стандартные вещества: карбонат натрия Na_2CO_3 , высушенный при температуре 270–300 °С; тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, перекристаллизованный при температуре 60 °С из воды и высушенный; щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перекристаллизованная из хлороводородной кислоты и воды и высушенная; хлорид натрия NaCl , прокаленный при 500–600 °С; дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, высушенный при температуре 130 °С. Карбонат натрия и тетраборат натрия применяют для стандартизации растворов кислот, щавелевую кислоту — растворов оснований и перманганата калия, хлорид

натрия или хлорид калия — растворов нитрата серебра(I), дихромат калия — растворов тиосульфата натрия.

При приготовлении растворов первичного стандарта, титранта и определяемого компонента выполняют предварительные расчеты для оценки массы навесок и концентрации растворов. При выполнении таких расчетов учитывают данные, приведенные в аналитической задаче и методике анализа. Далее приведены примеры таких расчетов.

Пример 5.1. Объектом анализа является смесь солей Na_2CO_3 ($W \approx 20\text{--}40\%$) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($W \approx 60\text{--}80\%$). Содержание Na_2CO_3 в смеси определяют ацидиметрическим титрованием. В лаборатории имеется раствор серной кислоты (титрант) с приблизительной концентрацией 0,05 моль/л, раствор метилового оранжевого (индикатор) и мерная посуда: пипетка вместимостью 10 мл, бюретка вместимостью 25 мл, мерные колбы объемом 100 и 250 мл. Оцените массу навески смеси ($m_{\text{см}}$), которую нужно взять для приготовления анализируемого раствора в мерной колбе на 100 мл. Оцените массу навески декагидрата тетрабората натрия ($m_{\text{ст}}$), которую нужно взять для приготовления стандартного раствора в мерной колбе на 250 мл.

Дано: $W(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 20\text{--}40\%$

$W(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \approx 60\text{--}80\%$

$C(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,05$ моль/л

$V_{\text{п}} = 10$ мл

$V_{\text{б}} = 25$ мл

$V_{\text{к1}} = 100$ мл

$V_{\text{к2}} = 250$ мл

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286,0$ г/моль

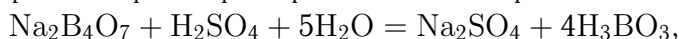
$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37$ г/моль

Найти: $m_{\text{см}} - ?$

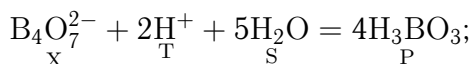
$m_{\text{ст}} - ?$

Решение. При использовании метилового оранжевого фиксируют окончание следующих титриметрических реакций (в общем случае это необходимо обосновать):

- при титровании раствора первичного стандарта:



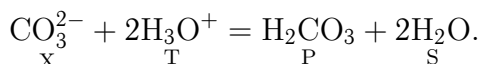
в ионной форме:



- при титровании определяемого компонента:



в ионной форме:



Основываясь на уравнениях титриметрических реакций, запишем значения факторов эквивалентности эквивалентных частиц:

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}.$$

Согласно закону химических эквивалентов находим:

$$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)V_{\text{п}} = n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = n_1(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)\bar{V}_{\text{T1}},$$

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{\text{п}} = n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_2(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)\bar{V}_{\text{T2}},$$

где \bar{V}_{T1} , \bar{V}_{T2} — средний объем раствора серной кислоты (титранта), затраченный на титрование раствора первичного стандарта и раствора определяемого компонента соответственно.

Возможен следующий вариант выполнения дальнейших расчетов.

Принимаем, что растворы будем готовить таким образом, чтобы в обоих случаях на титрование расходовался примерно одинаковый объем раствора титранта, т. е. выбираем $\bar{V}_{\text{T1}} \cong \bar{V}_{\text{T2}}$, в этом случае

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7).$$

Для получения небольшой относительной погрешности измерения объема титранта задаемся такими концентрациями растворов реагирующих в ходе титрования веществ, чтобы на титрование пошел объем раствора титранта, составляющий от 1/3 до 2/3 вместимости используемой бюретки. В нашем случае вместимость бюретки 25 мл. Мы можем выбрать объем титранта из интервала значений от 8,3 мл (1/3 V_6) до 16,7 мл (2/3 V_6). Выберем значение $\bar{V}_{\text{T1}} = \bar{V}_{\text{T2}} = 10$ мл. В этом случае $\bar{V}_{\text{T1}} = \bar{V}_{\text{T2}} = V_{\text{п}}$, так как вместимость используемой пипетки составляет 10 мл. В этом случае

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \approx C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2C(\text{H}_2\text{SO}_4) =$$

$$= 2 \cdot 0,05 = 0,10 \text{ моль/л.}$$

Оценим массу навески декагидрата тетрабората натрия:

$$m_{\text{ст}} = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{к2}} =$$

$$= C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)\frac{1}{2}M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{к2}}.$$

После подстановки исходных данных получим:

$$m_{\text{ст}} = 0,10 \cdot \frac{1}{2} \cdot 381,37 \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \approx 4,8 \text{ г.}$$

Массу навески $m_{\text{см}}$ смеси Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ оценим следующим образом: сначала запишем выражение для молярной концентрации карбоната натрия в анализируемом растворе,

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\frac{m_{\text{см}}\bar{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{m_{\text{см}}\bar{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}{V_{\text{к1}}},$$

где символом \overline{W} обозначено среднее значение содержания соответствующей соли в смеси; затем выразим массу навески смеси:

$$m_{\text{см}} = \frac{C(\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{\text{к1}}}{\frac{\overline{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{\overline{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}},$$

учтем, что $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль/л.

После подстановки исходных данных найдем массу навески смеси карбонатов:

$$m_{\text{см}} = \frac{0,05 \cdot 100,0 \cdot 10^{-3}}{\frac{30 \cdot 10^{-2}}{106,0} + \frac{70 \cdot 10^{-2}}{286,0}} = 0,95 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{см}} = 0,95$ г; $m_{\text{ст}} = 4,8$ г.

Пример 5.2. Объектом анализа является смесь, содержащая щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (60–80 %) и хлорид натрия NaCl (20–40 %). Содержание щавелевой кислоты определяют алкалиметрическим титрованием (титрант — раствор гидроксида натрия). При приготовлении стандартного раствора навеска первичного стандарта ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой 1,5245 г растворена в мерной колбе вместимостью 200 мл. Для проведения анализа взята мерная посуда: пипетка на 20 мл, бюретка на 50 мл, мерные колбы на 200, 250 мл. Оцените концентрацию раствора титранта и массу навески смеси, которую необходимо взять для анализа. Напишите уравнение титриметрической реакции.

Дано: $W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 60\text{--}80\%$

$W(\text{NaCl}) = 20\text{--}40\%$

$m_{\text{ст}} = 1,5245$ г

$V_6 = 50$ мл

$V_{\text{п}} = 20$ мл

$V_{\text{к1}} = 200$ мл

$V_{\text{к2}} = 250$ мл

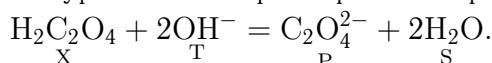
$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,03$ г/моль

$M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,03$ г/моль

Найти: $m_{\text{см}} - ?$

$C(\text{NaOH}) - ?$

Решение. Запишем уравнение титриметрической реакции



Вид титриметрической реакции одинаков для титрования первичного стандарта и определяемого компонента. Согласно закону химических эквивалентов получим

$$C(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ан}} V_{\text{п}} = C(\text{NaOH}) V_{\text{T1}},$$

$$C(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ст}} V_{\text{п}} = C(\text{NaOH}) V_{\text{T2}},$$

где индексами «ан», «ст» обозначены анализируемый и стандартный растворы соответственно.

Принимаем (обоснование дано в примере 5.1): $\bar{V}_{T1} \approx \bar{V}_{T2} \approx V_n$, тогда

$$C(1/2H_2C_2O_4)_{ан} \approx C(NaOH) \approx C(1/2H_2C_2O_4)_{ст}.$$

Рассчитаем концентрацию щавелевой кислоты в стандартном растворе:

$$C(1/2H_2C_2O_4)_{ст} = \frac{m_{ст}}{M(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)V_{к1}},$$

после подстановки исходных данных находим

$$C(1/2H_2C_2O_4)_{ст} = \frac{1,5245}{63,03 \cdot 200,0 \cdot 10^{-3}} = 0,1209 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, можно готовить раствор гидроксида натрия концентрацией примерно 0,12 моль/л.

Оценим массу навески смеси:

$$m_{см} = \frac{C(1/2H_2C_2O_4)V_{к2}M(1/2H_2C_2O_4)}{\bar{W}(H_2C_2O_4)},$$

после подстановки исходных данных получим

$$m_{см} = \frac{0,12 \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \cdot 45,03}{70 \cdot 10^{-2}} \cong 1,93 \approx 1,9 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{см} = 1,9 \text{ г}$; $C(NaOH) = 0,12 \text{ моль/л}$.

При стандартизации раствора титранта можно использовать способ пипетирования и способ отдельных навесок.

Способ пипетирования заключается в параллельном титровании нескольких равных порций (*аликвот*) стандартного раствора: V_{X10} , V_{X20} , V_{X30} , отбираемых, как правило, с помощью мерной пипетки. По результатам титрования указанных аликвот: $V_{T1э}$, $V_{T2э}$, $V_{T3э}$ находят среднее арифметическое (\bar{V}_T):

$$\bar{V}_T = \frac{V_{T1э} + V_{T2э} + V_{T3э}}{3}. \quad (5.5)$$

Значение \bar{V}_T используют при расчете концентрации раствора титранта по закону химических эквивалентов.

Способ отдельных навесок состоит в том, что несколько навесок стандартного вещества: m_1, m_2, m_3, \dots , взятых с помощью аналитических весов, растворяют в небольших объемах растворителя и проводят раздельное титрование каждого полученного раствора. Поскольку массы навесок, хотя точно известны, не одинаковы, объемы растворов титранта $V_{T1э}, V_{T2э}, V_{T3э}, \dots$, пошедшего на их титрование, тоже будут разными. По массам навесок и объемам затраченного раствора титранта

рассчитывают соответствующие концентрации $C_1(T)$, $C_2(T)$, $C_3(T)$, ... По найденным значениям вычисляют среднюю концентрацию ($\bar{C}(T)$):

$$\bar{C}(T) = \frac{C_1(T) + C_2(T) + C_3(T)}{3}. \quad (5.6)$$

Число навесок обычно не менее трех. Этот способ более точен по сравнению со способом пипетирования, но гораздо более трудоемок.

При определении карбоната натрия проводят стандартизацию раствора хлороводородной кислоты по декагидрату тетрабората натрия. Для реакции титрования можно записать

$$\begin{aligned} n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= n(\text{HCl}), \\ \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} &= C(\text{HCl})V_T, \\ C(\text{HCl}) &= \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_T}. \end{aligned}$$

Используя приведенную выше формулу, по результатам титрования можно рассчитать несколько значений концентрации одного и того же раствора хлороводородной кислоты, а затем найти среднее значение концентрации раствора титранта:

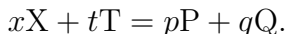
$$\begin{aligned} m_1 &= 0,2113 \text{ г} \rightarrow V_{T1} = 9,60 \text{ мл} \rightarrow C_1(\text{HCl}) = 0,1154 \text{ моль/л}, \\ m_2 &= 0,1987 \text{ г} \rightarrow V_{T2} = 9,06 \text{ мл} \rightarrow C_2(\text{HCl}) = 0,1150 \text{ моль/л}, \\ m_3 &= 0,2235 \text{ г} \rightarrow V_{T3} = 10,20 \text{ мл} \rightarrow C_3(\text{HCl}) = 0,1149 \text{ моль/л}, \\ C(\text{HCl}) &= \frac{0,1154 + 0,1150 + 0,1149}{3} = 0,1151 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

5.4. Кривая титрования

Процесс титрования удобно представлять в виде графика зависимости равновесных концентраций титруемого вещества, титранта и продуктов реакции от количества добавленного титранта в ячейку для титрования (в колбу для титрования и т. п.). По оси ординат обычно откладывают равновесную концентрацию одного из компонентов титриметрической системы, либо отрицательный десятичный логарифм (р-функцию) равновесной концентрации, например $\text{pX} = -\lg[\text{X}]$, либо какую-то иную величину, им пропорциональную, например pH титруемого раствора ($\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$). По оси абсцисс чаще всего откладывают объем добавленного раствора титранта (V_T) или физическую величину, ему пропорциональную, называемую степенью оттитрованности (τ). Получающиеся графики, отражающие ход титрования, носят название *кривых титрования*.

5.4.1. Элементы теории кривых титрования. Рассмотрим, как будут изменяться равновесные концентрации компонентов титриметрической

реакции в титруемом растворе в зависимости от степени оттитрованности для реакции типа



Введем понятие степени оттитрованности. *Степень оттитрованности* τ есть отношение объема раствора титранта (V_T), добавленного к титруемому раствору, к объему раствора титранта ($V_{T_э}$), соответствующему достижению момента эквивалентности титриметрической реакции:

$$\tau = \frac{V_T}{V_{T_э}} = \frac{C(T_{eq})_0 V_T}{C(T_{eq})_0 V_{T_э}} = \frac{n(T_{eq})}{n(T_{eq})_э} = \frac{n(T_{eq})}{n(X_{eq})_0} = \frac{n'(X_{eq})}{n(X_{eq})_0}, \quad (5.7)$$

где $n'(X_{eq})$ — количество вещества эквивалента компонента X, прореагировавшего с количеством вещества добавленного титранта $n(T_{eq})$.

Степень оттитрованности характеризует:

- $\tau = 0$ — нетитрованный раствор; $V_T = 0$;
- $\tau < 1$ — недотитрованный раствор; $V_T < V_{T_э}$;
- $\tau = 1$ — оттитрованный раствор; $V_T = V_{T_э}$;
- $\tau > 1$ — перетитрованный раствор; $V_T > V_{T_э}$.

В табл. 5.2 показаны области значений степени оттитрованности, при которых компоненты титриметрической реакции преобладают в титруемом растворе. Например, заметная концентрация титранта Т возникает в титруемом растворе только после того, когда титруемый компонент X полностью израсходуется и будет достигнута область перетитрованных растворов ($\tau > 1$). В области недотитрованных растворов ($\tau < 1$) в титруемом растворе присутствуют следовые количества титранта, еще достаточно много титруемого компонента и образуется заметное количество продуктов реакции.

Выведем формулы для расчета равновесных концентраций для областей значений τ , отмеченных в табл. 5.2 знаком «+».

Очевидно, что до начала титрования ($\tau = 0$) равновесная концентрация определяемого компонента будет равна исходной концентрации титруемого вещества $[X] = C(X)_0$.

Таблица 5.2. Компоненты титриметрической реакции, преобладающие в титруемом растворе

τ	X	T	P	Q	S
0	+	—	—	—	+
< 1	+	—	+	+	+
1	—	—	+	+	+
> 1	—	+	+	+	+

Примечание. S — растворитель (для водных растворов — H₂O); «+» — равновесная концентрация компонента ($\geq 0,001$ – $0,01$ моль/л) сравнима с $C(X)_0$ и (или) $C(T)_0$; «—» — следовые концентрации на порядок (и более) меньше $C(X)_0$.

В области недотитрованных растворов $0 < \tau < 1$ равновесная концентрация титруемого вещества X будет равна отношению количества вещества компонента X в титруемом растворе к объему раствора V :

$$[X] = \frac{n(X)}{V} = \frac{n(X)_0 - n'(X)}{V_{X0} + V_T}, \quad (5.8)$$

где $n(X)_0$ — исходное количество титруемого вещества; $n'(X)$ — количество вещества компонента X , прореагировавшего с добавленным титрантом; V_{X0} — исходный объем титруемого раствора; V_T — объем добавленного раствора титранта на текущий момент титрования.

Используя выражения (1.13), (5.7), можно записать

$$\tau = \frac{n'(X_{eq})}{n(X_{eq})_0} = \frac{n'(X)/f_{eq}(X)}{n(X)_0/f_{eq}(X)} = \frac{n'(X)}{n(X)_0}. \quad (5.9)$$

Заменим в выражении (5.8) величину $n'(X)$ на $n(X)_0\tau$:

$$[X] = \frac{n(X)_0 - n(X)_0\tau}{V_{X0} + V_T} = \frac{C(X)_0V_{X0} - C(X)_0V_{X0}\tau}{V_{X0} + V_T} = \frac{C(X)_0(1 - \tau)V_{X0}}{V_{X0} + V_T}. \quad (5.10)$$

Отношение объемов $V_{X0}/(V_{X0} + V_T)$ характеризует разбавление исходного титруемого раствора за счет добавления раствора титранта. Введем обозначение:

$$R_X = \frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T}. \quad (5.11)$$

Теперь выражение (5.10) приобретает следующий вид:

$$[X] = C(X)_0(1 - \tau)R_X. \quad (5.12)$$

Выражение (5.11) для расчета разбавления можно преобразовать:

$$R_X = \frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \frac{1}{1 + \frac{V_T}{V_{X0}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{T3}\tau}{V_{X0}}} = \frac{1}{1 + \frac{t}{x} \frac{C(X)_0}{C(T)_0} \tau}, \quad (5.13)$$

так как для реакции типа $xX + tT = pP + qQ$ имеем

$$C(T)_0V_{T3} = \frac{t}{x}C(X)_0V_{X0}, \quad \frac{V_{T3}}{V_{X0}} = \frac{t}{x} \frac{C(X)_0}{C(T)_0}.$$

Из табл. 5.2 видно, что в области недотитрованных растворов в значительных количествах присутствуют продукты титриметрической реакции.

Обозначим $n(P)$ — количество вещества продукта, которое получится, когда прореагирует количество вещества $n(X)_0\tau$ титруемого компонента. Тогда с учетом стехиометрии титриметрической реакции можно записать

$$n(P) = \frac{p}{x} n(X)_0\tau.$$

Получим выражение для равновесной концентрации продукта:

$$[P] = \frac{n(P)}{V} = \frac{\frac{p}{x} n(X)_0\tau}{V_{X0} + V_T} = \frac{p}{x} C(X)_0\tau \frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \frac{p}{x} C(X)_0\tau R_X. \quad (5.14)$$

Для продукта реакции Q расчетная формула будет выглядеть аналогично:

$$[Q] = \frac{n(Q)}{V} = \frac{q}{x} C(X)_0\tau R_X. \quad (5.15)$$

При достижении момента эквивалентности ($\tau = 1$) в растворе преобладают частицы продуктов реакции, равновесные концентрации которых можно рассчитать по формулам (5.14), (5.15), подставив вместо степени оттитрованности единицу:

$$[P]_{\max} = \frac{p}{x} C(X)_0 R_{X\pm}, \quad [Q]_{\max} = \frac{q}{x} C(X)_0 R_{X\pm}. \quad (5.16)$$

При $\tau > 1$ (область перетитрованных растворов) равновесные концентрации продуктов реакции рассчитывают по формулам, аналогичным формулам (5.16):

$$[P] = \frac{p}{x} C(X)_0 R_X, \quad [Q] = \frac{q}{x} C(X)_0 R_X. \quad (5.17)$$

Значительное количество свободного титранта появится в титруемом растворе только при $\tau > 1$. Равновесную концентрацию титранта можно рассчитать исходя из того, что избыточное количество вещества титранта $n'(T)$ есть разность между общим количеством вещества титранта $n(T)$, добавленного к титруемому раствору, и количеством вещества титранта $n(T)_\pm$, которое было добавлено для достижения момента эквивалентности. Используя выражения (1.13), (5.7), можно записать

$$\tau = \frac{n(T_{\text{eq}})}{n(T_{\text{eq}})_\pm} = \frac{n(T)/f_{\text{eq}}(T)}{n(T)_\pm/f_{\text{eq}}(T)} = \frac{n(T)}{n(T)_\pm}. \quad (5.18)$$

Получим выражение для расчета равновесной концентрации титранта:

$$[T] = \frac{n'(T)}{V} = \frac{n(T)_{\text{э}}\tau - n(T)_{\text{э}}}{V_{X0} + V_T} = \frac{n(T)_{\text{э}}(\tau - 1)}{V_{X0} + V_T} = \\ = C(T)_0(\tau - 1)\frac{V_{T\text{э}}}{V_{X0} + V_T} = C(T)_0(\tau - 1)R_T, \quad (5.19)$$

$$[T] = \frac{n'(T)}{V} = \frac{n(T)_{\text{э}}\tau - n(T)_{\text{э}}}{V_{X0} + V_T} = \frac{\frac{t}{x}C(X)_0(1 - \tau)V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \\ = \frac{t}{x}C(X)_0(\tau - 1)\frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \frac{t}{x}C(X)_0(\tau - 1)R_X, \quad (5.20)$$

где R_T , R_X — разбавления, выраженные через добавленный для достижения момента эквивалентности объем раствора титранта и исходный объем титруемого раствора соответственно.

Выведенные формулы используют для построения кривых титрования различных веществ. Для дальнейшего применения их удобно внести в табл. 5.3, аналогичную табл. 5.2, для состава титруемого раствора.

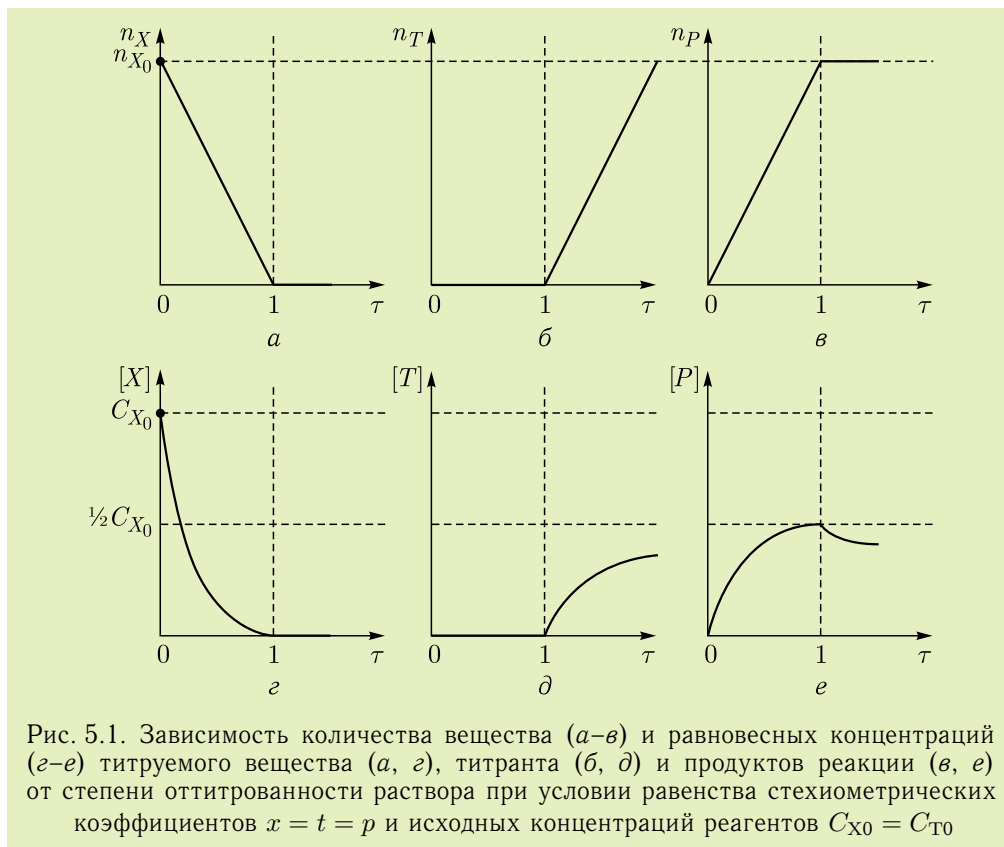
Таблица 5.3. Формулы для расчета равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции

τ	[X]	[T]	[P]	[Q]
0	$C(X)_0$	—	—	—
< 1	$C(X)_0(1 - \tau)R_X$	—	$\frac{p}{x}C(X)_0\tau R_X$	$\frac{q}{x}C(X)_0\tau R_X$
1	—	—	$\frac{p}{x}C(X)_0R_{X\text{э}}$	$\frac{q}{x}C(X)_0R_{X\text{э}}$
> 1	—	$\frac{t}{x}C(X)_0(\tau - 1)R_X$	$\frac{p}{x}C(X)_0R_X$	$\frac{q}{x}C(X)_0R_X$

Графики зависимостей, которые можно построить с помощью полученных формул, иллюстрирует рис. 5.1.

Графики зависимостей равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции от степени оттитрованности называют *кривыми титрования*. На практике чаще используют кривые титрования, построенные в полулогарифмических координатах, как более наглядные. В общем виде пример такой кривой титрования представлен на рис. 5.2.

На каждой кривой титрования имеются две пологие ветви, между которыми находится крутая ее часть, называемая *скачком титрования*. На кривой титрования также имеются две характерные точки: *точка эквивалентности*, соответствующая $\tau = 1$, и *конечная точка титрования*, располагающаяся, как правило, в области скачка титрования.



Границы скачка титрования задаются максимально допустимой погрешностью определения момента эквивалентности $\Delta_{r\pm}$ (%):

$$\Delta_{r\pm} = \frac{V_{T, \text{к.т.т}} - V_{T, \text{т.э}}}{V_{T, \text{т.э}}} 10^2 = \frac{V_{T, \text{т.э}} \left(\frac{V_{T, \text{к.т.т}}}{V_{T, \text{т.э}}} - 1 \right)}{V_{T, \text{т.э}}} 10^2 = (\tau_{\text{к.т.т}} - 1) 10^2, \quad (5.21)$$

$$\Delta_{r\pm} \approx (0,1 - 0,2) \Delta_r,$$

где Δ_r — общая погрешность анализа, выраженная в %; индексами «к. т. т», «т. э» обозначены значения V_T в конечной точке титрования и в точке эквивалентности соответственно.

Для определения границ скачка титрования задаемся конкретным значением $\Delta_{r\pm}$. Пусть $\Delta_{r\pm} = \pm 0,1$ %, тогда

$$\tau_{\text{нач}} = 1 - 0,1 : 10^2 = 0,999,$$

$$\tau_{\text{кон}} = 1 + 0,1 : 10^2 = 1,001,$$

где $\tau_{\text{нач}}$, $\tau_{\text{кон}}$ — соответственно начальное и конечное значения степени оттитрованности.

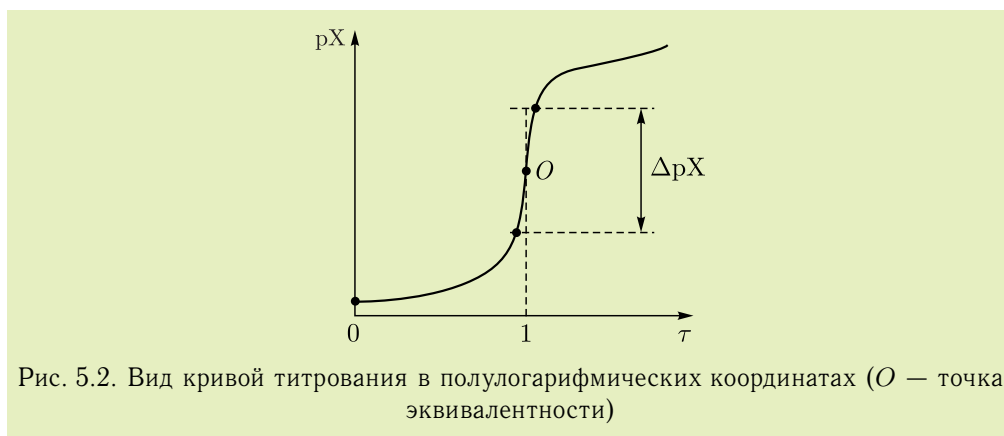


Рис. 5.2. Вид кривой титрования в полулогарифмических координатах (O — точка эквивалентности)

Кривые титрования позволяют: наглядно представить процесс титрования; установить состав титруемого раствора в любой момент титрования; выбрать индикатор, позволяющий провести титрование с заданной погрешностью.

5.4.2. Критерии осуществимости титрования. Знание области резкого изменения значений параметра pX — *области скачка титрования* ΔpX (см. рис. 5.2) — позволяет ответить на вопрос: можно ли выполнить титрование с заданной погрешностью.

Если титрование будет закончено в пределах скачка титрования, т. е. если конечная точка титрования будет лежать между начальной $pX_{\text{нач}}$ и конечной $pX_{\text{кон}}$ точками скачка титрования, то ошибка, обусловленная несовпадением конечной точки титрования и точки эквивалентности, не превысит допустимой (заданной) погрешности определения момента эквивалентности.

Выведем критерий осуществимости титрования для реакций типа $X + T = P$.

Примерами титриметрических реакций этого типа могут служить реакции комплексообразования и реакции образования малорастворимых соединений.

Необходимым условием проведения титрования является наличие скачка титрования:

$$\Delta pX = pX_{\text{кон}} - pX_{\text{нач}} > 0. \quad (5.22)$$

Выразим скачок титрования с помощью формул, приведенных в табл. 5.3. Равновесную концентрацию определяемого вещества $[X]$ в области недотитрованных растворов найдем по формуле

$$[X]_{\text{нач}} = C(X)_0(1 - \tau_{\text{нач}})R_X. \quad (5.23)$$

Равновесную концентрацию определяемого вещества $[X]$ в области перетитрованных растворов получим с использованием выражения для константы равновесия титриметрической реакции:

$$K_p = \frac{[P]}{[X][T]}, \quad (5.24)$$

$$[X]_{\text{кон}} = \frac{[P]}{K_p[T]} = \frac{C(X)_0 R_X}{K_p C(X)_0 (\tau_{\text{кон}} - 1) R_X} = \frac{1}{K_p (\tau_{\text{кон}} - 1)}. \quad (5.25)$$

Прологарифмируем выражения (5.23), (5.25) и подставим их в (5.22):

$$\Delta_p X = \lg K_p + \lg C(X)_0 + \lg (\tau_{\text{кон}} - 1) + \lg (1 - \tau_{\text{нач}}) + \lg R_X > 0. \quad (5.26)$$

Из выражения (5.26) видно, что скачок титрования в первую очередь определяется константой равновесия титриметрической реакции и начальной концентрацией титруемого вещества. С увеличением константы равновесия реакции титрования скачок титрования будет расти.

Обычно при титровании разбавление R_X лежит в интервале от 1/2 до 1, поэтому логарифм разбавления $\lg R_X$ меняется гораздо меньше логарифма константы равновесия $\lg K_p$ или логарифма начальной концентрации титруемого вещества $\lg C(X)_0$ и им можно в дальнейшем рассмотрении пренебречь.

Преобразуем выражение (5.26):

$$\lg [K_p C(X)_0] > -[\lg (\tau_{\text{кон}} - 1) + \lg (1 - \tau_{\text{нач}})]. \quad (5.27)$$

Значения степени оттитрованности $\tau_{\text{нач}}$ и $\tau_{\text{кон}}$ зависят от допустимой (заданной) погрешности определения момента эквивалентности $\Delta_{r\pm}$. Выражения в скобках $(\tau_{\text{кон}} - 1)$ и $(1 - \tau_{\text{нач}})$ при подстановке значений степени оттитрованности численно равны между собой и равны абсолютной погрешности определения момента эквивалентности $\Delta_{r\pm}$, выраженной в долях единицы. Подставив $\Delta_{r\pm}$ в соотношение (5.27), получим количественное выражение условия осуществимости титрования с погрешностью, не превышающей заданного значения, которое будем называть *критерием осуществимости титрования* для реакций типа $X + T = P$:

$$\lg (K_p C(X)_0) > -\lg (\Delta_{r\pm})^2. \quad (5.28)$$

Если погрешность определения момента эквивалентности составляет $\Delta_{r\pm} = \pm 0,1\%$ (или $\pm 1 \cdot 10^{-3}$), то критерий будет выглядеть следующим образом: $\lg (K_p C(X)_0) > 6$. Если же $\Delta_{r\pm} = \pm 1\%$ (или $1 \cdot 10^{-2}$), то $\lg (K_p C(X)_0) > 4$.

В табл. 5.4 представлены критерии осуществимости титрования для титриметрических реакций разных типов. Они могут быть получены

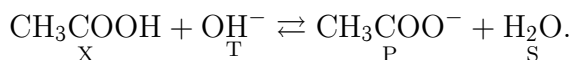
Таблица 5.4. Критерии осуществимости титрования для титриметрических реакций разного типа

Титриметрическая реакция	Критерий
$X + T \rightleftharpoons S$	$\lg (K_p C^2(X)_0) > -\lg \Delta_{r3}^2$
$X + T \rightleftharpoons P + S; X + T \rightleftharpoons P$	$\lg (K_p C(X)_0) > -\lg \Delta_{r3}^2$
$X + T \rightleftharpoons P + Q$	$\lg K_p > -\lg \Delta_{r3}^2$

аналогичным путем. Тип титриметрической реакции влияет только на вид левой части критерия осуществимости титрования, правая же часть одинакова для всех приведенных случаев. Следует отметить, что эти критерии выведены для случая одноступенчатого титрования.

Пример 5.3. Проанализируйте, осуществимо ли титрование раствора уксусной кислоты концентрацией примерно 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия с погрешностью $\Delta_{r3} = \pm 0,1 \%$.

Решение. Запишем уравнение титриметрической реакции



Тип реакции титрования: $X + T = O + S$.

Вид критерия: $\lg (K_p C(X)_0) > -\lg \Delta_{r3}^2$.

Подставим в выражение для критерия значения входящих в него величин:

$$\lg (K_p C(X)_0) = \lg (1,75 \cdot 10^9 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}) = 8,24 > -\lg (0,1 : 100)^2 = 6.$$

Следовательно, титрование осуществимо.

Расчет константы равновесия приведен в примере 5.6.

Пример 5.4. Оцените минимальную концентрацию раствора уксусной кислоты, который можно оттитровать с погрешностью $\Delta_{r3} = \pm 0,1 \%$.

Решение. Воспользуемся критерием осуществимости титрования, приведенным в примере 5.3. Запишем критерий осуществимости титрования в следующем виде:

$$\lg K_p + \lg C(X)_0 > 6.$$

Подставим числовые данные и рассчитаем минимальное значение концентрации уксусной кислоты:

$$\lg C(X)_0 > 6 - \lg (1,75 \cdot 10^9) = 6 - 9,2 = -3,2,$$

$$C(X)_0 > 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

5.5. Кисотно-основное титрование

5.5.1. Кисотно-основное равновесие. Наиболее пригодной для количественного описания кислотно-основных процессов в химическом анализе является теория Бренстеда–Лоури (1923). Согласно этой теории *кислоты* — это молекулы или ионы, способные отдавать протоны H^+ (доноры протонов), *основания* — это молекулы или ионы, способные принимать протоны (акцепторы протонов). В растворе протоны вступают в химическое взаимодействие с молекулами растворителя (в воде при этом образуются ионы гидроксония H_3O^+ и более сложные химические частицы).

Вещества, которые могут выступать как донорами, так и акцепторами протонов, называют *амфолитами*. Типичным амфолитом является вода, диссоциирующая в соответствии с уравнением



Примером амфолитов могут служить частично депротонированные кислоты: HCO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} .

Концентрация ионов гидроксония H_3O^+ в водном растворе может изменяться в очень широком диапазоне, различаясь на много порядков. Поэтому более удобным представляется использование показателей pH или pOH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+], \quad (5.30)$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 14 - \text{pH}. \quad (5.31)$$

Если к уравнению автопротолиза воды (5.29) применить закон действующих масс, то получим выражение, называемое *ионным произведением воды*:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (5.32)$$

Прологарифмируем выражение (5.32) и умножим правую и левую части на -1 :

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

Обозначив $-\lg$ латинской буквой p , получим

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}. \quad (5.33)$$

Как и любая константа равновесия, величина K_w зависит от температуры (табл. 5.5).

Далее по тексту, если не оговорено особо, значения констант приведены для температуры 295 К.

Таблица 5.5. Зависимость константы автопротолиза воды K_w от температуры

Температура, °C	K_w , моль ² · л ⁻²	p <i>K_w</i>
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	14,4
18	$0,74 \cdot 10^{-14}$	14,1
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,0
50	$5,60 \cdot 10^{-14}$	13,2
100	$74 \cdot 10^{-14}$	12,1

Концентрацию катионов гидроксония в воде можно рассчитать с помощью константы автопротолиза. Из уравнения реакции (5.29) следует, что в воде $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Используя выражение (5.32), получим: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$. Отсюда можно записать формулу для расчета концентрации катионов гидроксония в воде:

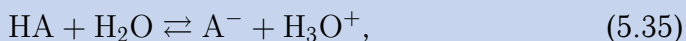
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w}. \quad (5.34)$$

При температуре 22 °C значение pH чистой воды составляет 7,00, при 100 °C — 6,07. Значение pH характеризует степень кислотности или основности раствора:

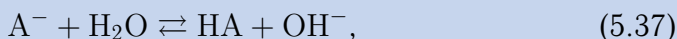
- кислотная среда pH < 7;
- нейтральная среда pH 7;
- щелочная среда pH > 7.

Измерить значение pH можно различными способами. Для ориентировочной оценки pH можно использовать *индикаторы* — вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от кислотности среды. Более точные результаты дают электрохимические методы с использованием ряда электродов, потенциал которых строго завит от концентрации (активности) ионов гидроксония. Наиболее часто для определения pH применяют стеклянный электрод, но есть и другие: например, водородный электрод (платиновый электрод в атмосфере водорода), хингидронный электрод и др. (см. том 2, гл. 1).

Для количественного описания силы кислот и оснований служат константы кислотности (K_a) и константы основности (K_b). В общем случае для кислоты HA и основания A^- можно записать уравнения реакций протолиза и выражения для констант следующим образом:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}, \quad (5.36)$$



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}. \quad (5.38)$$

Произведение констант K_a и K_b для сопряженной кислотно-основной пары равно ионному произведению воды K_w :

$$K_a K_b = \frac{[A^-][H_3O^+][HA][OH^-]}{[HA][A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w. \quad (5.39)$$

Связь между константами можно представить в следующем виде:

$$pK_w = pK_a + pK_b. \quad (5.40)$$

Принято условно разделять кислоты и основания на группы, которые приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6. Классификация кислот и оснований по силе

Соединения	pK_a
Очень сильные кислоты (очень слабые основания)	$< -1,7$
Умеренно сильные кислоты (слабые основания)	$-1,7-4,5$
Умеренно слабые кислоты (слабые основания)	$4,5-9,0$
Слабые кислоты (умеренно сильные основания)	$9,0-15,7$
Очень слабые кислоты (очень сильные основания)	$> 15,7$

Диссоциацию слабой кислоты HA характеризует *степень диссоциации* α , которая определяется отношением

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{C_0 - [HA]}{C_0}. \quad (5.41)$$

В выражении (5.41):

$$C_0 = [HA] + [A^-].$$

Найдем связь между степенью диссоциации и константой кислотности:

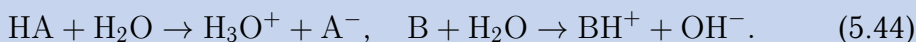
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{\alpha C_0 \alpha C_0}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}. \quad (5.42)$$

При выполнении преобразований использованы соотношения (5.35), (5.36), (5.41). Было учтено, что в соответствии с уравнением реакции протолиза (5.35) при достижении равновесия имеем $[A^-] = [H_3O^+]$.

Для слабых кислот ($\alpha \ll 1$), как следует из уравнения (5.42), будет справедливо приближенное выражение

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}. \quad (5.43)$$

5.5.2. Титрование сильных кислот и оснований. В водных растворах сильных кислот НА и сильных оснований В протолитические равновесия смещены в сторону образования катионов гидроксония и анионов гидроксила:



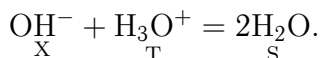
Поэтому уравнение титриметрической реакции во всех случаях будет иметь один и тот же вид



В химических реакциях, используемых для проведения титрования, равновесие смещено в сторону продуктов реакции. Константы равновесия имеют порядок $> 10^4$. Поэтому в уравнениях титриметрических реакций будем писать знак равенства. Во многих случаях стехиометрические коэффициенты в титриметрических реакциях равны единице. Рассмотрим построение кривой титрования на конкретном примере.

Пример 5.5. Раствор гидроксида натрия концентрацией приблизительно 0,10 моль/л титруют раствором хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Требуется вывести формулы для расчета pH титруемого раствора и построить кривую титрования в координатах $\text{pH} = f(\tau)$.

Решение. 1. Оценим осуществимость титрования. Запишем уравнение титриметрической реакции и введем обозначения:



Рассчитаем константу равновесия титриметрической реакции:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{ОН}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\text{const}}{[\text{ОН}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Обозначим

$$K_p = \frac{K}{\text{const}}$$

и найдем значение K_p :

$$K_p = \frac{1}{[\text{ОН}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{14}.$$

При расчете константы равновесия мы учли тот факт, что концентрация частиц H_2O в воде как растворителя в ходе титрования существенно меняться не будет.

Оценим осуществимость титрования с погрешностью определения момента эквивалентности $\Delta_{r\pm}$, равной $\pm 0,1\%$. Для реакции титрования типа $\text{X} + \text{T} \rightleftharpoons \text{S}$ критерий осуществимости титрования будет иметь такой вид: $\lg(K_p C^2(\text{X})_0) > 6$. Подставим значения величин, входящих в критерий:

$$\lg(K_p C^2(\text{X})_0) = \lg[1,0 \cdot 10^{14} \cdot (0,10)^2] = \lg(1,0 \cdot 10^{12}) = 12.$$

Поскольку $12 > 6$, то критерий выполняется, и титрование с погрешностью $\pm 0,1\%$ осуществимо.

2. Определим исходные условия проведения титрования. При растворении из одной частицы HCl получается одна частица H_3O^+ и из одной частицы NaOH получается одна частица OH^- . В соответствии с введенными обозначениями: $\text{X} \equiv \text{OH}^-$, $\text{T} \equiv \text{H}_3\text{O}^+$. Поэтому можем записать:

$$C(\text{X})_0 = [\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) \approx 0,10 \text{ моль/л},$$

$$C(\text{T})_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = C(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/л}.$$

Начальный объем титруемого раствора $V_{\text{X}0}$ в задании на расчет кривой титрования не указан.

3. Получим формулы для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в титруемом растворе.

Нетитрованный раствор: $\tau = 0$. В начальный момент титрования имеем водный раствор гидроксида натрия. В растворе преобладают ионы OH^- , Na^+ и молекулы H_2O : $C(\text{OH}^-) \approx 0,10 \text{ моль/л}$; $\text{pOH} = -\lg 0,10 = 1,0$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,0 = 13$.

Можно рассчитать pH титруемого раствора иначе:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg (1 \cdot 10^{-13}) = 13.$$

Как и следовало ожидать, расчет показал, что в начале титрования имеем сильнощелочной раствор.

Недотитрованный раствор: $0 < \tau < 1$. В титруемом растворе преобладают частицы: OH^- , H_2O , Na^+ , Cl^- .

Значение pH титруемого раствора будут определять остающиеся гидроксид-ионы. Для расчета их концентрации можно воспользоваться формулами, выведенными в подразд. 5.4 и приведенными в табл. 5.3:

$$[\text{OH}^-] \equiv [\text{X}] = C(\text{X})_0(1 - \tau)R_X.$$

Для расчета точки кривой титрования достаточно подставить значение степени оттитрованности в формулу. Например, выберем значение степени оттитрованности τ , равным 0,5, тогда

$$[\text{OH}^-] = 0,10(1 - 0,5) \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 0,5} = 0,033 \text{ моль/л},$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,033 = 1,5, \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,5 = 12,5.$$

Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Значение pH титруемого раствора определяется ионами H_3O^+ , возникающими в растворе за счет автопротолиза воды. Значение pH может быть рассчитано из константы ионного произведения воды (5.34):

$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_w = 0,5[-\lg(1,00 \cdot 10^{-14})] = 7,$$

т.е. при достижении момента эквивалентности в титруемом растворе будет нейтральная среда.

Перетитрованный раствор: $\tau > 1$. В титруемом растворе преобладают частицы: H_3O^+ , H_2O , Na^+ , Cl^- . Значение pH определяется избыточной концентрацией добавленной кислоты. Воспользуемся формулами, приведенными в табл. 5.3:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \equiv [\text{T}] = C(\text{X})_0(\tau - 1)R_X.$$

Пусть $\tau = 1,01$, тогда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10(1,01 - 1) \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 1,01} \approx 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Полученные формулы для расчета кривой титрования приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7. Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в титруемом растворе при титровании сильного основания сильной кислотой

τ	X	T	S	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
0	OH^-	—	H_2O	$K_w/C(\text{X})_0$
< 1	OH^-	—	H_2O	$K_w/[C(\text{X})_0(1 - \tau)R_X]$
1	—	—	H_2O	$\sqrt{K_w}$
> 1	—	H_3O^+	H_2O	$C(\text{X})_0(\tau - 1)R_X$

Вид кривой титрования гидроксида натрия хлороводородной кислотой представлен на рис. 5.3. Кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности, которая совпадает с точкой нейтральности (pH 7).

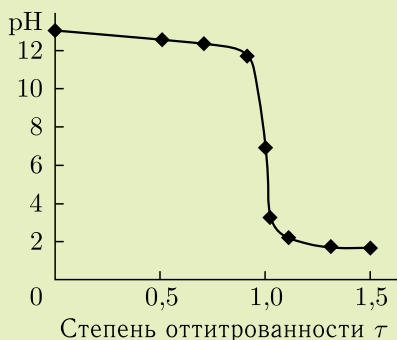


Рис. 5.3. Кривая титрования раствора гидроксида натрия (0,10 моль/л) раствором хлороводородной кислоты (0,1000 моль/л)

Т а б л и ц а 5.8. Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в титруемом растворе при титровании сильной кислоты сильным основанием

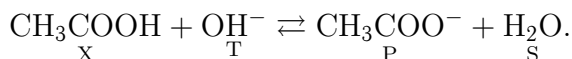
τ	X	T	S	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
0	H_3O^+	—	H_2O	$C(X)_0$
< 1	H_3O^+	—	H_2O	$C(X)_0(1 - \tau)R_X$
1	—	—	H_2O	$\sqrt{K_w}$
> 1	—	OH^-	H_2O	$K_w/[C(X)_0(\tau - 1)R_X]$

В табл. 5.8 приведены формулы для расчета кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. Их вывод может быть выполнен аналогично выводу формул для кривой титрования сильного основания сильной кислотой (см. пример 5.5).

5.5.3. Титрование слабых кислот и оснований. Процесс титрования слабых кислот и слабых оснований рассмотрим на примере уксусной кислоты.

Пример 5.6. Раствор уксусной кислоты ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) концентрацией приблизительно 0,10 моль/л титруют раствором гидроксида натрия концентрацией 0,1000 моль/л. Требуется вывести формулы для расчета pH титруемого раствора и построить кривую титрования в координатах $\text{pH} = f(\tau)$.

Решение. 1. Запишем уравнение титриметрической реакции и введем обозначения:



Для водного раствора уксусной кислоты концентрацией 0,10 моль/л степень диссоциации в соответствии с выражением (5.43) составит

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-1}}} = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Лишь 1,32 % уксусной кислоты в этих условиях находится в диссоциированном состоянии (в форме ацетат-ионов), а основная ее доля — 98,7 % в виде недиссоциированных молекул.

Рассчитаем константу равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,75 \cdot 10^9.$$

При расчете константы равновесия мы умножили числитель и знаменатель на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и заменили равновесные концентрации на константы кислотности и автопротолиза воды.

Титрование уксусной кислоты возможно с погрешностью определения момента эквивалентности $\Delta_{\text{рез}}$, равной $\pm 0,1$ % (см. пример 5.3).

2. Определим исходные условия проведения титрования. При растворении из одной частицы NaOH получается одна частица OH^- . В соответствии с введенными обозначениями: $T \equiv \text{OH}^-$. Поэтому можем записать

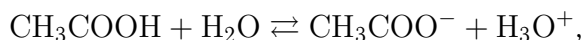
$$C(T)_0 = [\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/л},$$

$$C(X)_0 = C(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 0,10 \text{ моль/л}.$$

Начальный объем титруемого раствора V_{X0} в задании на расчет кривой титрования не указан.

3. Получим формулы расчета pH для различных областей кривой титрования.

Нетитрованный раствор: $\tau = 0$. В начальный момент титрования имеем водный раствор уксусной кислоты. Частицы, преобладающие в титруемом растворе: CH_3COOH , H_2O . Значение pH раствора будет определяться протолизом уксусной кислоты:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Если пренебречь автопротолизом воды, то можно записать:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Запишем уравнение материального баланса:

$$C(X)_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Найдем связь между константой кислотности и равновесной концентрацией катионов гидроксония:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(\text{X})_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Поскольку степень диссоциации уксусной кислоты менее 5 %, концентрацией катионов гидроксония в знаменателе можно пренебречь. В этом случае

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(\text{X})_0}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C(\text{X})_0},$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_a C(\text{CH}_3\text{COOH})_0} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}} = \\ &= 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,} \\ \text{pH} &= -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) \approx 2,9. \end{aligned}$$

Недотитрованный раствор: $0 < \tau < 1$. В титруемом растворе преобладают химические частицы: CH_3COOH , CH_3COO^- , H_2O , Na^+ . Значение pH титруемого раствора будет определяться равновесием протолиза уксусной кислоты. При этом равновесная концентрация катионов гидроксония не будет равна равновесной концентрации ацетат-ионов: $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Получим формулу для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония из выражения для константы кислотности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{[\text{X}]}{[\text{P}]} = K_a \frac{C(\text{X})_0(1 - \tau)R_X}{C(\text{X})_0\tau R_X} = K_a \frac{1 - \tau}{\tau}.$$

Уксусная кислота является титруемым веществом X, ацетат-ионы — продуктом P, поэтому можно воспользоваться формулами, приведенными в табл. 5.3:

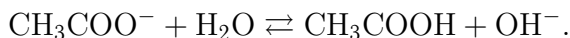
$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &\equiv [\text{X}] = C(\text{X})_0(1 - \tau)R, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &\equiv [\text{P}] = C(\text{X})_0\tau R. \end{aligned}$$

Равновесная концентрация катионов гидроксония в недотитрованных растворах будет зависеть только от степени оттитрованности и константы кислотности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{1 - \tau}{\tau}.$$

При степени оттитрованности 0,5 по равновесной концентрации катионов гидроксония можно определить константу кислотности титруемой кислоты.

Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Титруемый раствор представляет собой раствор слабого основания — ацетата натрия. Значение pH раствора определяется ионами OH^- , возникающими за счет протолиза ацетат-ионов:



По аналогии с раствором уксусной кислоты можно получить выражение для расчета равновесной концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Воспользуемся формулами для равновесной концентрации продукта титриметрической реакции, приведенными в табл. 5.3:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \equiv [\text{P}] = C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}.$$

После подстановки выражения для $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ формула для расчета $[\text{OH}^-]$ будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}},$$

или

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}} = \sqrt{\frac{K_w K_w}{\frac{K_w}{K_a} C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}}.$$

Константу основности ацетат-ионов рассчитаем из справочных данных по константе кислотности уксусной кислоты:

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}.$$

Значение K_b для ацетат-ионов указывает на то, что они являются очень слабым основанием (см. табл. 5.6). Рассчитаем значение разбавления:

$$R_{\text{X}_3} = \frac{V_{\text{X}0}}{V_{\text{X}0} + V_{\text{T}}} = \frac{1}{1 + \frac{C(\text{X})_0}{C(\text{T})_0} \tau} = \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 1} = 0,5.$$

Теперь можно рассчитать $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и pH титруемого раствора при достижении момента эквивалентности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 0,5}} = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg(1,87 \cdot 10^{-9}) = 8,7.$$

В данном случае, в отличие от титрования сильных кислот и сильных оснований, при достижении момента эквивалентности среда не будет нейтральной, а в результате наличия слабого основания будет слабощелочной.

Перетитрованные растворы: $\tau > 1$. В титруемом растворе преобладают химические частицы: OH^- , H_2O , Na^+ , CH_3COO^- . В области перетитрованных растворов основной вклад в изменение pH будет вносить избыток

добавленного сильного основания. Воспользуемся формулой для равновесной концентрации титранта, приведенной в табл. 5.3:

$$[\text{OH}^-] \equiv [\text{T}] = C(\text{X})_0(\tau - 1)R_X,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{C(\text{X})_0(\tau - 1)R_X}.$$

Формулы для расчета pH раствора при титровании слабой кислоты сильным основанием приведены в табл. 5.9.

Таблица 5.9. Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в титруемом растворе при титровании слабой кислоты сильным основанием

τ	X	T	P	S	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
0	CH_3COOH	—	—	H_2O	$\sqrt{K_a C(\text{X})_0}$
< 1	CH_3COOH	—	CH_3COO^-	H_2O	$K_a \frac{1 - \tau}{\tau}$
1	—	—	CH_3COO^-	H_2O	$\sqrt{\frac{K_w K_a}{C(\text{X})_0 R_{X_3}}}$
> 1	—	OH^-	CH_3COO^-	H_2O	$K_w / [C(\text{X})_0(\tau - 1)R_X]$

Вид кривой титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия представлен на рис. 5.4.

Формулы для расчета pH титруемого раствора при титровании слабого основания сильной кислотой приведены в табл. 5.10. Они могут быть

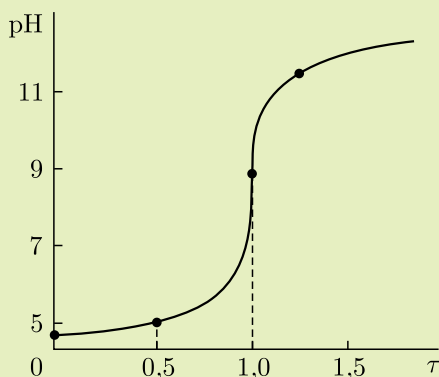


Рис. 5.4. Кривая титрования раствора уксусной кислоты (0,10 моль/л) раствором гидроксида натрия (0,1000 моль/л)

Таблица 5.10. Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в титруемом растворе при титровании слабого основания сильной кислотой

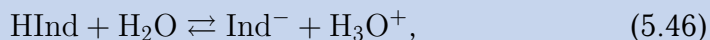
τ	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
0	$\frac{K_w}{\sqrt{K_b C(\text{X})_0}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C(\text{X})_0}}$
< 1	$\frac{K_w}{K_b \frac{1-\tau}{\tau}} = K_a \frac{\tau}{1-\tau}$
1	$\sqrt{K_a C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}$
> 1	$C(\text{X})_0 (\tau - 1) R_{\text{X}}$

получены путем аналогичных приведенным выше рассуждений и преобразований.

Следует отметить, что вблизи точки эквивалентности (например, при $\tau \leq 0,999$) вычисления по формулам, приведенным в табл. 5.9, 5.10, не дают правильного результата, так как концентрация слабой кислоты или слабого основания становится слишком малой, чтобы пренебречь влиянием автопротолиза воды.

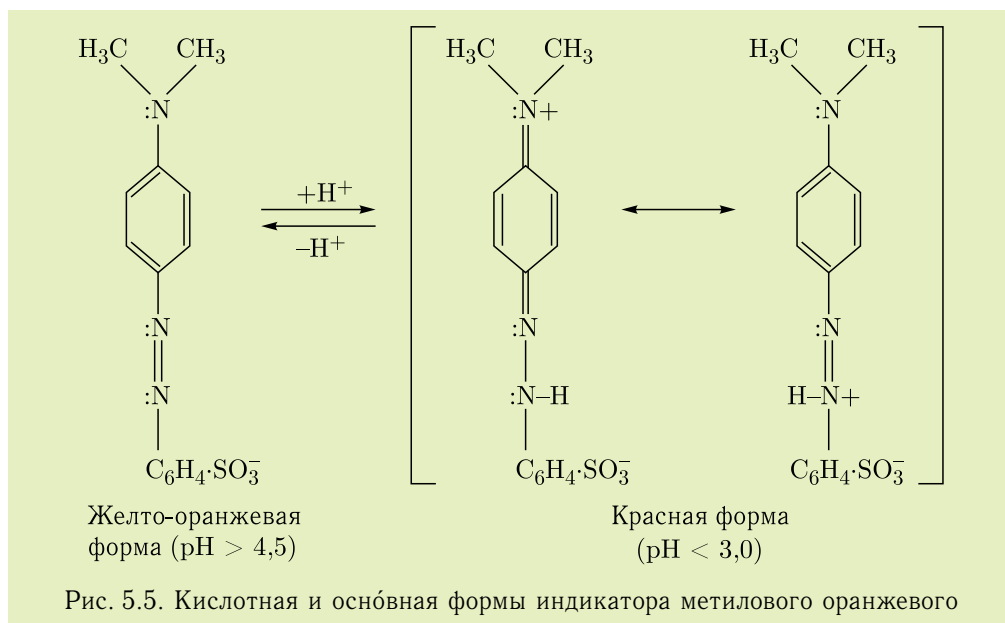
5.5.4. Выбор индикатора. Для определения момента окончания титрования (конечной точки титрования) широко используют вещества, называемые индикаторами. *Кисотно-основные индикаторы* — это красители (слабые органические кислоты и основания), изменяющие свою окраску в зависимости от pH титруемого раствора. Причиной изменения окраски индикатора является изменение структуры молекул индикатора. На рис. 5.5 показано изменение цепочки сопряженных связей (чередующихся двойных и одинарных связей) при переходе от основной к кислотной форме молекулы индикатора метилового оранжевого.

Схематически равновесие в растворе индикатора можно представить как кислотно-основную реакцию:



$$K_{a\text{Ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}, \quad (5.47)$$

где $K_{a\text{Ind}}$ — константа кислотности индикатора.



Преобразуем выражение (5.47):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (5.48)$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{a\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}. \quad (5.49)$$

Человеческий глаз способен различать переход окраски, когда соотношение концентраций окрашенных форм индикатора изменяется примерно от 1 : 10 до 10 : 1. При этих отношениях концентраций интервал перехода окраски индикатора можно выразить следующим образом:

$$\Delta \text{pH}_{\text{Ind}} = \text{p}K_{a\text{Ind}} \pm 1. \quad (5.50)$$

Например, оценим интервал перехода окраски индикатора метилового оранжевого ΔpH , учитывая, что его константа кислотности $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{нач}} &= 2 \cdot 10^{-4} \frac{10}{1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, & \text{pH}_{\text{нач}} &= 2,7, \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{кон}} &= 2 \cdot 10^{-4} \frac{1}{10} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, & \text{pH}_{\text{кон}} &= 4,7, \\ & & 2,7 &\leq \Delta \text{pH} \leq 4,7. \end{aligned}$$

На практике индикатор метиловый оранжевый изменяет окраску титруемого раствора в интервале рН от 3,1 до 4,4.

Значение рН титруемого раствора, при котором окраска титруемого раствора изменяется наиболее резко, называют *показателем титрования* pT_{Ind} . Значение показателя титрования, как правило, лежит в середине области перехода окраски индикатора; например, для метилового оранжевого $pT = 4,0$.

Выбирают индикатор для титрования таким образом, чтобы интервал перехода окраски индикатора принадлежал области скачка титрования (см. подразд. 5.4):

$$\Delta pH_{\text{Ind}} \in \Delta pH. \quad (5.51)$$

Приближенным условием выбора индикатора будет примерное равенство рН в точке эквивалентности и pT индикатора:

$$pT_{\text{Ind}} \approx pH_{\text{т.э.}} \quad (5.52)$$

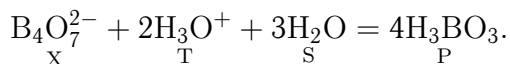
Границы скачка титрования определяются заданной погрешностью титрования, которую обычно выбирают в интервале от $\pm 0,1$ до ± 1 %. Чем жестче требования к точности титрования, тем уже скачок, тем более ограничен выбор индикаторов.

Не всегда удастся подобрать индикатор, окраска которого изменяется вблизи точки эквивалентности. В результате титрование заканчивается либо раньше, либо позже достижения момента эквивалентности, и возникает систематическая погрешность. Правильный выбор индикатора позволяет свести погрешность к минимуму. Полезно уметь рассчитывать погрешности определения конечной точки титрования с выбранным индикатором.

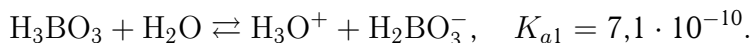
Пример 5.7. Требуется рассчитать погрешность титрования раствора декагидрата тетрабората натрия (0,05 моль/л) раствором хлороводородной кислоты (0,1000 моль/л) с индикатором метиловым оранжевым.

Решение. Сначала ответим на вопрос: перетитруем или недотитруем раствор, используя индикатор метиловый оранжевый. Для этого нужно рассчитать рН в точке эквивалентности.

Запишем уравнение титриметрической реакции и введем обозначения:



При достижении момента эквивалентности в титруемом растворе будут преобладать химические частицы: H_3BO_3 , H_2O , Na^+ , Cl^- . Значение рН раствора будет определяться протолизом слабой кислоты:



Рассчитаем значение pH, соответствующее точке эквивалентности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C(\text{H}_3\text{BO}_3)},$$

$$C(\text{H}_3\text{BO}_3) \equiv [\text{P}] = \frac{p}{x} C(\text{X})_0 R_{\text{X}\varepsilon},$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{7,1 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{4}{1} \cdot 0,05 \cdot \frac{1}{1 + \frac{2}{1} \cdot \frac{0,05}{0,1000}}} = \\ &= \sqrt{0,71 \cdot 10^{-10}} = 0,84 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,} \\ \text{pH}_{\text{т.э}} &= -\lg(0,84 \cdot 10^{-5}) = 5,1. \end{aligned}$$

Нанесем значения pH в точке эквивалентности и в конечной точке титрования на ось pH, укажем направление изменения значений pH в ходе титрования и увидим, что в конечной точке титрования раствор будет перетитрован:



В перетитрованном растворе будут преобладать частицы: H_3O^+ , H_3BO_3 , H_2O , Na^+ , Cl^- . Значение pH раствора будет определяться избытком титранта, т. е. избытком хлороводородной кислоты. Рассчитаем pH раствора в конечной точке титрования:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{к.т.т}} \equiv [\text{T}] = \frac{t}{x} C(\text{X})_0 (\tau - 1) R_{\text{X}}.$$

Значение pH, при котором будет закончено титрование, определяет интервал перехода окраски индикатора. При выполнении предварительных расчетов обычно полагают, что титрование будет проводиться до достижения pH индикатора. Для индикатора метилового оранжевого pH = 4,0. Отсюда следует, что в конечной точке титрования равновесная концентрация катионов гидроксония в титруемом растворе составит:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{к.т.т}} = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Поскольку расчет имеет оценочный характер, для упрощения примем, что разбавление в конечной точке титрования не отличается существенно от разбавления в точке эквивалентности и равно:

$$R_{\text{X,к.т.т}} \approx R_{\text{X,т.э}} = \frac{1}{1 + \frac{C(\text{X})_0}{C(\text{T})_0} \tau_{\text{т.э}}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{1} \cdot \frac{0,05}{0,1000}} = 0,5.$$

Теперь рассчитаем погрешность определения конечной точки титрования:

$$1 \cdot 10^{-4} = 2 : 1 \cdot 0,05(\tau_{\text{к.т.т}} - 1)0,5,$$

$$\tau_{\text{к.т.т}} - 1 = \Delta_{\tau, \text{к.т.т}} = 1 \cdot 10^{-4} : 5 \cdot 10^{-2} = 0,2 : 1 \cdot 10^{-2} = 0,002.$$

В конечной точке титрования раствор тетрабората натрия будет перетитрован на 0,2 %.

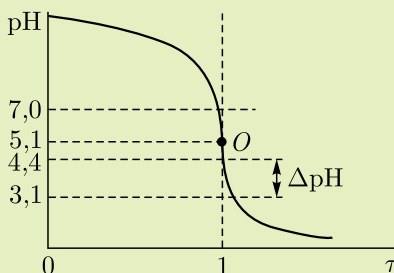


Рис. 5.6. Кривая титрования раствора декагидрата тетрабората натрия (0,05 моль/л) раствором хлороводородной кислоты (0,1000 моль/л); O — точка эквивалентности

Оценим, до какого значения pH нужно титровать, чтобы погрешность составила 0,1 %. Подставим значения в выражение для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония в конечной точке титрования, в том числе значение для степени оттитрованности, равное 1,001:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{к.т.т}} = 2 : 1 \cdot 0,05 \cdot 0,001 \cdot 0,5 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH}_{\text{к.т.т}} \approx -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 4,3.$$

На рис. 5.6 изображена кривая титрования тетрабората натрия и интервал перехода ΔpH окраски индикатора метилового оранжевого. Видно, что для выполнения титрования с погрешностью 0,1 % нужно титровать до начала интервала перехода окраски индикатора и следует завершить титрование при первом заметном изменении окраски раствора.

5.6. Дифференцированное (ступенчатое) титрование

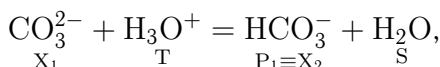
5.6.1. Построение кривой ступенчатого титрования. Дифференцированное (ступенчатое) титрование имеет место при титровании многоосновных кислот и оснований, а также при титровании смесей кислот и смесей оснований. При титровании смесей сильных и слабых кислот (оснований) до первой точки эквивалентности титруется в основном сильная кислота (основание), так как диссоциация слабой кислоты (основания) в присутствии сильной кислоты (основания) будет подавлена. После того как основная часть сильной кислоты (основания) будет оттитрована, начинается титрование слабой кислоты (основания).

Число скачков на кривых титрования многоосновных кислот и оснований зависит как от абсолютного значения констант кислотности (основности), так и от их соотношения. Если отношение констант кислотности (основности) $\leq 10^2 - 10^3$, то на кривой титрования будет только один скачок. Например, для щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{a1} = 5,62 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 5,89 \cdot 10^{-5}$) на кривой титрования наблюдается один хорошо выраженный скачок, соответствующий титрованию обоих протонов.

Пример 5.8. Раствор карбоната натрия концентрацией 0,10 моль/л титруют раствором хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Требуется вывести формулы для построения кривой титрования.

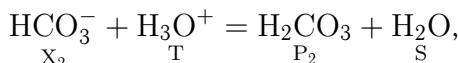
Решение. Титрование карбоната натрия может быть проведено по двум ступеням:

- первая ступень



$$K_{\text{p1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{a2}} = \frac{1}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{10};$$

- вторая ступень



$$K_{\text{p2}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{a1}} = \frac{1}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^6.$$

До начала титрования в растворе находится слабое основание (карбонат-ионы), степень диссоциации которого не превышает 5 %.

До первой точки эквивалентности раствор представляет собой смесь недотитрованных карбонат-ионов и образующихся гидрокарбонат-ионов. В первой точке эквивалентности в растворе содержатся преимущественно гидрокарбонат-ионы. За первой точкой эквивалентности раствор представляет собой смесь недотитрованных гидрокарбонат-ионов и образующегося продукта — угольной кислоты. Во второй точке эквивалентности раствор содержит угольную кислоту. За второй точкой эквивалентности значение pH определяется концентрацией титранта — сильной кислоты.

На рис. 5.7 представлена зависимость равновесных концентраций компонентов титриметрической системы от степени оттитрованности.

Формулы для расчета равновесных концентраций взяты из табл. 5.3. При записи формул степень оттитрованности по первой ступени обозначена τ_1 , по второй — τ_2 . Такой подход возможен в том случае, если рассматривать титриметрические реакции первой и второй ступеней как независимые реакции, протекающие последовательно.

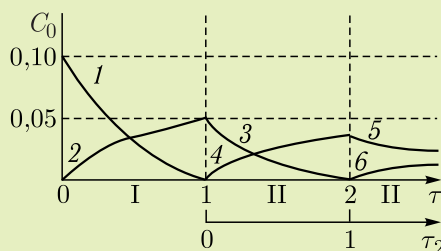


Рис. 5.7. Зависимость равновесных концентраций компонентов реакции титрования раствора карбоната натрия (0,10 моль/л) раствором хлороводородной кислоты (0,1000 моль/л) от степени оттитрованности: I — первая ступень: 1 — $[\text{CO}_3^{2-}] = C(\text{X}_1)_0(1 - \tau_1)R_{\text{X1}}$; 2 — $[\text{HCO}_3^-] = C(\text{X}_1)_0\tau_1R_{\text{X1}}$; II — вторая ступень: 3 — $[\text{HCO}_3^-] = C(\text{X}_2)_0(1 - \tau_2)R_{\text{X2}}$; 4 — $[\text{H}_2\text{CO}_3] = C(\text{X}_2)_0\tau_2R_{\text{X2}}$; 5 — $[\text{H}_2\text{CO}_3] = C(\text{X}_2)_0R_{\text{X2}}$; 6 — $[\text{H}_3\text{O}^+] = C(\text{X}_2)_0(\tau_2 - 1)R_{\text{X2}}$

Начальную концентрацию титруемого на второй ступени гидрокарбоната можно рассчитать следующим образом:

$$C(\text{X}_2)_0 = [\text{P}_1] = C(\text{Na}_2\text{CO}_3)R_{\tau.3,1} = 0,10 \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 1} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Оценим возможность последовательного дифференцированного титрования карбоната натрия по двум ступеням с погрешностью $\Delta_{r_3} = \pm 1\%$ ($\tau_{\text{нач}} = \tau_1 = 0,99$; $\tau_{\text{кон}} = \tau_2 = 1,01$), т. е. рассмотрим случай, когда карбонат-ионы недотитрованы на 1 %, а гидрокарбонат-ионы оттитрованы всего на 1 %.

Запишем отношение констант равновесия для первой и второй ступеней титрования карбоната натрия и подставим выражения для равновесных концентраций реагентов и продуктов титриметрической реакции:

$$\begin{aligned} \frac{K_{\text{p1}}}{K_{\text{p2}}} &= \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{CO}_3]} = \\ &= \frac{[\text{P}_1][\text{X}_2]}{[\text{X}_1][\text{P}_2]} = \frac{C(\text{X}_1)_0\tau_1R_{\text{X1}}C(\text{X}_2)_0(1 - \tau_2)R_{\text{X2}}}{C(\text{X}_1)_0(1 - \tau_1)R_{\text{X1}}C(\text{X}_2)_0\tau_2R_{\text{X2}}} = \\ &= \frac{\tau_1(1 - \tau_2)}{(1 - \tau_1)\tau_2} = \frac{0,99(1 - 0,01)}{(1 - 0,99)(0,01)} \approx 1,0 \cdot 10^4. \quad (5.53) \end{aligned}$$

Если константы равновесия ступенчатых реакций различаются более чем в 10^4 раз, то на кривой титрования будут присутствовать два отдельных скачка. Теперь посмотрим, выполняется ли этот критерий для

титрования карбоната натрия:

$$\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{2,1 \cdot 10^{10}}{2,2 \cdot 10^6} \cong 1,0 \cdot 10^4.$$

Дифференцированное титрование карбоната натрия хлороводородной кислотой с погрешностью $\pm 1\%$ возможно.

В табл. 5.11 представлены формулы для расчета $[H_3O^+]$ в зависимости от состава титруемого раствора. Под составом титруемого раствора будем понимать, как и ранее, химические частицы, преобладающие в растворе. Их равновесные концентрации сравнимы по величине с исходными концентрациями титруемого вещества и титранта. Вывод формул для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония при титровании слабого основания выполнен в подразд. 5.5.3 (см. табл. 5.10). Эти формулы можно использовать и для расчета кривой ступенчатого титрования, рассматривая каждую ступень как отдельное титрование.

Таблица 5.11. Формулы для расчета кривой титрования раствора карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты

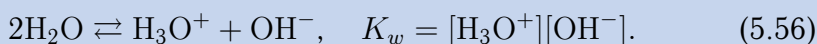
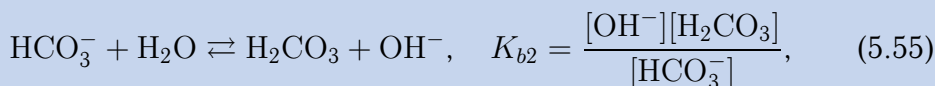
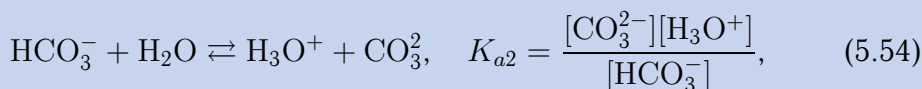
τ	τ_1	τ_2	Состав раствора	$[H_3O^+]$
0	0	—	CO_3^{2-}, Na^+, H_2O	$\sqrt{\frac{K_{a2}K_w}{C(X_1)_0}}$
< 1	< 1	—	$CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-, Na^+, H_2O$	$K_{a2} \frac{\tau_1}{1 - \tau_1}$ или $K_{a2} \frac{\tau}{1 - \tau}$
1	1	0	$HCO_3^-, Cl^-, Na^+, H_2O$	$\sqrt{K_{a1}K_{a2}}$
> 1	—	< 1	$HCO_3^-, H_2CO_3, Cl^-, Na^+, H_2O$	$K_{a1} \frac{\tau_2}{1 - \tau_2}$ или $K_{a1} \frac{\tau - 1}{2 - \tau}$
2	—	1	$H_2CO_3, Cl^-, Na^+, H_2O$	$\sqrt{K_{a1}C(X_2)_0R_{X_{\Sigma 2}}}$
> 2	—	> 1	$H_2CO_3, Cl^-, Na^+, H_3O^+, H_2O$	$C(X_2)_0(\tau_2 - 1)R_X$ или $C(X_2)_0(\tau - 2)R_X$ $C(T)_0(\tau_2)R_T$

Переход от степени оттитрованности по второй ступени τ_2 к степени оттитрованности τ осуществляется путем добавления единицы: $\tau = \tau_2 + 1$. Значения τ_1 и τ совпадают.

В табл. 5.11 появилась формула для расчета $[H_3O^+]$ в растворе гидрокарбоната, который в водном растворе проявляет свойства как кислоты, так и основания, т. е. является *амфолитом*.

В растворах амфолитов одновременно существуют частицы и принимающие, и отдающие протоны. Примером могут служить кислые соли (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NaHCO_3 и т. д.), соли катионокислот (NH_4COOH , $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$), аминокислот (содержат кислотную и основную группы NH_2RCOOH) и т. д.

Запишем уравнения химических равновесий в растворе амфолита в водном растворе:



Уравнений (5.54)–(5.56), связывающих равновесные концентрации, недостаточно, чтобы решить систему относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Поэтому добавляют еще два уравнения: уравнение материального баланса и уравнение электронейтральности титруемого раствора.

При достижении момента эквивалентности концентрацию получившегося гидрокарбоната можно рассчитать следующим образом:

$$C(\text{HCO}_3^-) \equiv [\text{P}] = C(\text{X}_1)_0 R_{\text{т.э.}} \quad (5.57)$$

Уравнение материального баланса имеет вид

$$C(\text{HCO}_3^-) = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}], \quad (5.58)$$

с учетом выражения (5.57) получим

$$C(\text{X}_1)_0 R_{\text{т.э.}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (5.59)$$

Уравнение электронейтральности имеет вид

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-]. \quad (5.60)$$

Одна частица CO_3^{2-} несет два отрицательных заряда, концентрация зарядов будет в два раза больше, чем концентрация частиц.

Для получения формулы для расчета pH в растворе амфолита проведем некоторые преобразования. Вычтем из уравнения (5.60) уравнение (5.59):

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - C(\text{X})_0 R = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{Cl}^-]. \quad (5.61)$$

В выражении (5.61) сделаем подстановки:

$$[\text{Na}^+] \approx 2C(\text{X}_1)_0 R_1, \quad [\text{Cl}^-] = C(\text{X}_1)_0 R_1. \quad (5.62)$$

Равновесная концентрация катионов натрия в исходном растворе карбоната натрия в два раза превышает начальную концентрацию частиц CO_3^{2-} , так как из одной частицы Na_2CO_3 получаются одна частица CO_3^{2-} и две частицы Na^+ . В ходе титрования равновесная концентрация катионов натрия уменьшается за счет разбавления вследствие увеличения объема титруемого раствора. При добавлении хлороводородной кислоты одна частица HCl дает одну частицу HCO_3^- и остается одна частица Cl^- , т. е. равновесная концентрация анионов хлора $[\text{Cl}^-]$ будет меняться в титруемом растворе таким же образом, как и равновесная концентрация гидрокарбонат-ионов $[\text{HCO}_3^-]$, являющихся продуктом титриметрической реакции на первой ступени титрования. После подстановки и сокращения одинаковых величин получим:

$$2C(\text{X}_1)_0 R_1 - 2C(\text{X}_1)_0 R_1 + [\text{H}_3\text{O}^+] = \\ = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + C(\text{X}_1)_0 R_1, \quad (5.63)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (5.64)$$

В правой части соотношения (5.64) заменим $[\text{OH}^-]$ с помощью выражения (5.56) для константы автопротолиза, $[\text{CO}_3^{2-}]$ с помощью выражения (5.54) для константы кислотности и $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ с помощью выражения (5.55) для константы основности, получим уравнение

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_{b2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]}. \quad (5.65)$$

В уравнении (5.65) выразим величину K_{b2} через K_{a1} и K_w :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_w[\text{HCO}_3^-]}{K_{a1}[\text{OH}^-]}. \quad (5.66)$$

Проведем следующую замену:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx C(\text{X}_1)_0 R_1, \quad \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Получим уравнение, которое решим относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w + K_{a2}C(\text{X}_1)_0 R_1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C(\text{X}_1)_0 R_1}{K_{a1}}, \quad (5.67)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{C(\text{X}_1)_0 R_1}{K_{a1}} \right) = K_w + K_{a2} C(\text{X}_1)_0 R_1,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2} C(\text{X}_1)_0 R_1}{1 + \frac{C(\text{X}_1)_0 R_1}{K_{a1}}}}. \quad (5.68)$$

Выражение (5.68) существенно отличается от расчетной формулы, приведенной в табл. 5.11. Оно позволяет рассчитывать pH водных растворов амфолитов при любых концентрациях амфолита и константах кислотности. Упростим формулу для нашего случая — случая выполнения титрования и достижения первой точки эквивалентности.

Подставим значение и проведем вычисления:

$$K_{a2} C(\text{X}_1)_0 R_1 = 4,7 \cdot 10^{-11} \cdot 0,10 \cdot 0,5 = 2,4 \cdot 10^{-12},$$

$$\frac{C(\text{X}_1)_0 R_1}{K_{a1}} = \frac{0,10 \cdot 0,5}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^7 = 1,1 \cdot 10^5.$$

Выполненный расчет показывает, что $K_w \ll K_{a2} C(\text{X}_1)_0 R_1$ и значением K_w можно пренебречь; $C(\text{X}_1)_0 R_1 / K_{a1} \gg 1$ и единицей в подкоренном выражении также можно пренебречь:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} C(\text{X}_1)_0 R_1 K_{a1}}{C(\text{X}_1)_0 R_1}} = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}.$$

При титровании соотношение констант кислотности и концентраций реагентов таково, что можно пользоваться упрощенной формулой.

Следовательно, равновесную концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в растворе NaHCO_3 находим по формуле

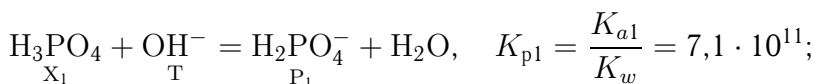
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = 8,3.$$

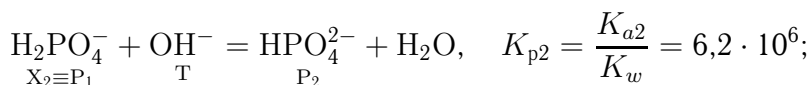
Пример 5.9. Требуется вывести формулы для построения кривой титрования раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ($K_{a1} = 7,08 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,68 \cdot 10^{-13}$) концентрацией 0,10 моль/л раствором гидроксида натрия концентрацией 0,1000 моль/л.

Решение. Следует рассматривать отдельные ступени титрования кислоты:

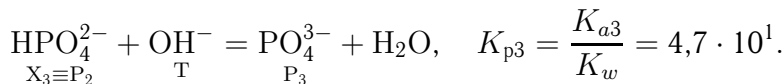
- первая ступень



- вторая ступень



- третья ступень



На кривой титрования ортофосфорной кислоты будет наблюдаться только два скачка титрования, так как титрование по третьей ступени невозможно. Критерий осуществимости титрования для реакций типа $\text{X} + \text{T} = \text{P} + \text{S}$ имеет вид (см. табл. 5.4): $\lg(K_{\text{p}}C(\text{X})_0) > -\lg \Delta_{r3}^2$.

Зададимся погрешностью определения момента эквивалентности $\Delta_{r3} = 0,1\%$ и применим критерий осуществимости к третьей ступени титрования фосфорной кислоты:

$$\lg(K_{\text{pз}}C(\text{X}_1)_0R_1R_2) = \lg\left(5,0 \cdot 10^1 \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{2} \cdot 23\right) = 1,76,$$

$$-\lg(0,1 : 100)^2 = 6.$$

Критерий осуществимости не выполняется: $1,76 < 6$.

Критерий осуществимости можно применить только для последней ступени титрования. Для оценки возможности раздельного титрования по первой и второй ступеням нужно учитывать соотношение констант кислотности:

$$\lg \frac{K_{a1}}{K_{a2}} > -\lg \Delta_{r3}^2, \quad \lg \frac{K_{a2}}{K_{a3}} > -\lg \Delta_{r3}^2.$$

Оценим степень диссоциации фосфорной кислоты, используя выражение (5.43):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{a1}}{C(\text{H}_3\text{PO}_4)_0}} 100\% = \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-3}}{0,10}} 100\% \approx 27\%.$$

Если степень диссоциации кислоты по первой ступени $> 5\%$, необходимо учитывать, что $[\text{HA}] \neq C(\text{HA})_0$ (см. подразд. 5.3):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(\text{HA})_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Преобразовав это выражение в квадратное уравнение относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$, получим

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_aC(\text{HA})_0 = 0,$$

решив его, находим

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC(\text{HA})_0}}{2}. \quad (5.69)$$

До начала титрования ($\tau = 0$) раствор содержит только ортофосфорную кислоту. Поскольку степень диссоциации ортофосфорной кислоты $\approx 27\%$, т. е. $> 5\%$, то $[\text{H}_3\text{O}^+]$ рассчитывают по формуле (5.67):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C(\text{H}_3\text{PO}_4)_0}}{2} =$$

$$= \frac{-7,08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7,08 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}}{2} =$$

$$= 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 1,6.$$

До первой точки эквивалентности ($\tau < 1$) титруемый раствор представляет собой смесь недотитрованной ортофосфорной кислоты и сопряженного основания H_2PO_4^- .

В первой точке эквивалентности ($\tau = 1$) в растворе преобладают частицы H_2PO_4^- , являющиеся амфолитом.

При $1 < \tau < 2$ в титруемом растворе преобладают неоттитрованная кислота H_2PO_4^- и сопряженное основание HPO_4^{2-} .

Во второй точке эквивалентности ($\tau = 2$) значение pH титруемого раствора определяет амфолит HPO_4^{2-} . Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония в титруемом растворе приведены в табл. 5.12.

Таблица 5.12. Формулы для расчета кривой титрования фосфорной кислоты гидроксидом натрия

τ	τ_1	τ_2	Состав раствора	$[\text{H}_3\text{O}^+]$
0	0	—	H_3PO_4	$\frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C(\text{X})_0}}{2}$
< 1	< 1	—	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$	$K_{a1} \frac{1 - \tau_1}{\tau_1}$ или $K_{a1} \frac{1 - \tau}{\tau}$
1	1	0	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$	$\sqrt{K_{a1}K_{a2}}$
> 1	—	< 1	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$	$K_{a2} \frac{1 - \tau_2}{\tau_2}$ или $K_{a2} \frac{2 - \tau}{\tau - 1}$
2	—	1	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$	$\sqrt{K_{a2}K_{a3}}$
> 2	—	> 1	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$	—

При расчете рН вблизи точки эквивалентности, либо при большом разбавлении растворов, либо если значения K_a или K_b слишком велики (область $\tau > 2$ при титровании фосфорной кислоты) следует учитывать несколько равновесий, включая автопротолиз воды. В качестве примера рассмотрим титрование смеси растворов хлороводородной и уксусной кислот.

Пример 5.10. Рассчитаем значение рН титруемого раствора при титровании раствора, содержащего хлороводородную кислоту HCl ($C(\text{HCl})_0 \equiv C(X_1)_0 = 0,10$ моль/л) и уксусную кислоту ($C(\text{CH}_3\text{COOH}) \equiv C(X_2)_0 = 0,20$ моль/л), вблизи первой точки эквивалентности ($\tau = 0,999$).

Решение. Вид кривой титрования вблизи первой точки эквивалентности показан на рис. 5.8. Из рисунка видно, что формулы, приведенные в табл. 5.8, 5.9, вблизи точки эквивалентности дают неправильные результаты.

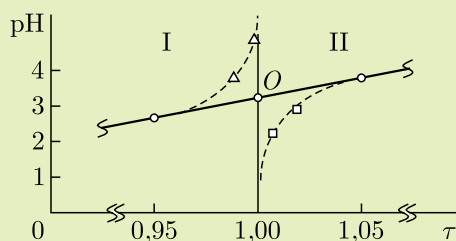
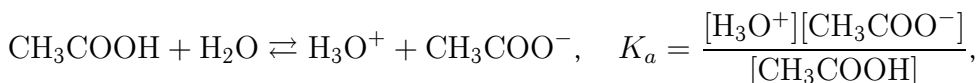
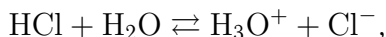


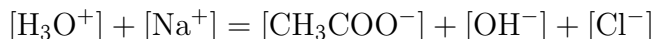
Рис. 5.8. Расчет рН вблизи первой точки эквивалентности при титровании раствора, содержащего хлороводородную (0,1 моль/л) и уксусную (0,20 моль/л) кислоты: I — первая ступень: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C(X_1)_0(1 - \tau_1)R_1$; II — вторая ступень: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(1 - \tau_2)/\tau_2$; O — точка эквивалентности; линия — экспериментальные данные; точки — результаты расчета

Получим более точную формулу для расчета рН в интервале значений степени оттитрованности от 0,95 до 1,0.

Запишем уравнения химических равновесий, влияющих на рН титруемого раствора:



Запишем уравнение электронейтральности для титруемого раствора:



и уравнение материального баланса для уксусной кислоты:



Проведем подстановку в уравнение электронейтральности:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= C(\text{X}_1)_0 \tau R_1, \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_a \frac{C(\text{X}_2)_0 R_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \\ [\text{OH}^-] &= \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad [\text{Cl}^-] = C(\text{X}_1)_0 R_1. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C(\text{X}_1)_0 \tau R_1 = \frac{K_a C(\text{X}_2)_0 R_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C(\text{X}_1)_0 R_1.$$

Умножив левую и правую части этого уравнения на $[\text{H}_3\text{O}^+]$, получим квадратное уравнение:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C(\text{X}_1)_0 R_1 (\tau - 1) [\text{H}_3\text{O}^+] - [K_a C(\text{X}_2)_0 R_1 + K_w] = 0.$$

Подставим следующие значения величин, входящих в квадратное уравнение: $\tau = 0,999$; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$; $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $R_1 \sim 0,5$; $C(\text{X}_1)_0 = 0,1$ моль/л; $C(\text{X}_2)_0 = 0,2$ моль/л, и получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 5 \cdot 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,75 \cdot 10^{-6} = 0.$$

Решение квадратного уравнения дает значение равновесной концентрации катионов гидроксония:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \quad \text{pH} = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) \approx 2,9.$$

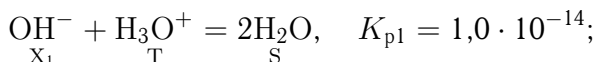
Значение 2,9 намного лучше соответствует изменению pH в титруемом растворе, чем значение 4,3.

5.6.2. Ступенчатое титрование с двумя индикаторами. Ступенчатое титрование с двумя индикаторами рассмотрим на примере титрования раствора гидроксида натрия в присутствии карбоната натрия.

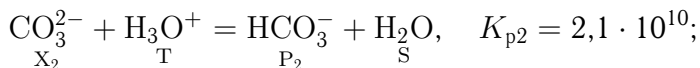
Пример 5.11. Технический гидроксид натрия, загрязненный карбонатом натрия, анализировали методом ацидиметрического титрования. С этой целью навеску технического гидроксида натрия массой $m_n = 0,3425$ г растворили и раствор количественно перенесли в мерную колбу объемом $V_k = 100$ мл. На титрование пробы полученного раствора объемом $V_n = 25,00$ мл в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовали 19,10 мл раствора хлороводородной кислоты концентрацией 0,09887 моль/л, а на титрование такой же аликвотной части раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого — 19,50 мл. Вычислите массовую долю (%) гидроксида натрия в образце.

Решение. Запишем уравнения титриметрических реакций:

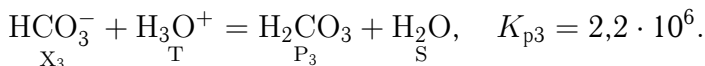
- первая ступень



- вторая ступень



- третья ступень



Значения констант равновесия позволяют сделать вывод, что титрование будет протекать по трем ступеням. Характер изменения равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции представлен на рис. 5.9.

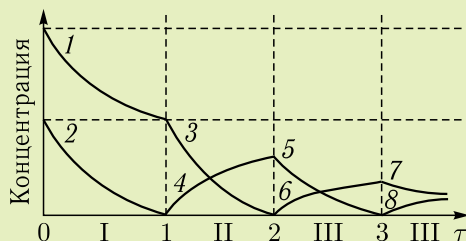
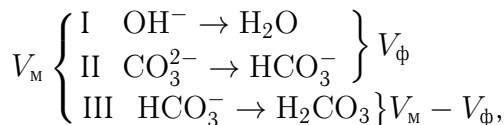


Рис. 5.9. Зависимость равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции от степени оттитрованности при титровании раствора гидроксида натрия и карбоната натрия хлороводородной кислотой: I — первая ступень: 1 — $[\text{CO}_3^{2-}]$; 2 — $[\text{OH}^-]$; II — вторая ступень: 3 — $[\text{CO}_3^{2-}]$; 4 — $[\text{HCO}_3^-]$; III — третья ступень: 5 — $[\text{HCO}_3^-]$; 6 — $[\text{H}_2\text{CO}_3]$; 7 — $[\text{H}_2\text{CO}_3]$; 8 — $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Во второй точке эквивалентности в титруемом растворе преобладают гидрокарбонат-ионы, проявляющие свойства амфолита. Значение pH раствора, как показано в примере 5.8, будет приблизительно равно 8,3. Значение pH в первой точке эквивалентности будет больше 8,3, так как pH титруемого раствора определяют карбонат-ионы, проявляющие основные свойства. В третьей точке эквивалентности pH титруемого раствора определяет угольная кислота.

При выполнении титрования в присутствии индикатора фенолфталеина с интервалом перехода окраски 8,2–10,0 раствор будет оттитрован только по двум первым ступеням. С индикатором метиловым оранжевым ($\Delta\text{pH} = 3,1\text{--}4,4$) титрование пройдет по всем трем ступеням.

Проведение титрования с разными индикаторами иллюстрирует схема:



где $V_{\text{м}}$, $V_{\text{ф}}$ — объем титранта, затраченного на титрование раствора гидроксида натрия и карбоната натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого и фенолфталеина соответственно.

Таким образом, по экспериментальным данным можно найти объем раствора титранта, пошедшего на третью ступень титрования:

$$V_{T3} = V_M - V_\Phi.$$

Проанализировав уравнения титриметрических реакций и схему проведения титрования с двумя индикаторами, можно сделать вывод, что на вторую ступень титрования пойдет столько же миллилитров раствора титранта, что и на третью ступень:

$$V_{T2} = V_{T3} = V_M - V_\Phi.$$

На самом деле количество вещества гидрокарбонат-ионов равно количеству вещества карбонат-ионов в растворе, так как гидрокарбонат-ионы в нашем случае получаются только из имеющихся в исходном растворе карбонат-ионов. При этом на превращения карбонат-ионов в гидрокарбонат-ионы и гидрокарбонат-ионов в угольную кислоту требуется одинаковое количество вещества катионов гидроксония.

Теперь запишем выражения для расчета объема раствора титранта, пошедшего на титрование гидроксида натрия на первой ступени титрования:

$$V_{T1} = V_\Phi - V_{T2} = V_\Phi - (V_M - V_\Phi) = 2V_\Phi - V_M,$$

$$V_{T1} = V_M - V_{T3} - V_{T2} = V_M - (V_M - V_\Phi) - (V_M - V_\Phi) = 2V_\Phi - V_M.$$

Выполним расчет массовой доли NaOH в техническом гидроксиде натрия:

$$W_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_H} = \frac{n_K(\text{NaOH})M(\text{NaOH})}{m_H},$$

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl})(2V_\Phi - V_M),$$

$$n_K(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \frac{V_K}{V_\Pi} = C(\text{HCl})(2V_\Phi - V_M) \frac{V_K}{V_\Pi},$$

$$\begin{aligned} W_{\text{NaOH}} &= \frac{C(\text{HCl})(2V_\Phi - V_M)V_K M(\text{NaOH})}{m_H V_\Pi} = \\ &= \frac{0,09887(2 \cdot 19,10 - 19,50) \cdot 100,0 \cdot 40,00 \cdot 10^2}{0,3425 \cdot 25,00 \cdot 10^3} = 86,37 \%. \end{aligned}$$

5.7. Конкурирующие равновесия

Вещество при растворении образует разные химические формы. Концентрацию отдельной формы в момент равновесия называют *равновесной*, а сумму концентраций всех равновесных форм — *общей концентрацией вещества*.

Отношение равновесной концентрации какой-либо формы вещества к его общей концентрации называют *мольной долей* и обозначают греческой буквой α с индексом, указывающим число протонов (если речь идет о кислотно-основном равновесии) или лигандов (для комплексных

соединений). Например, для равновесной формы вещества А выражение для мольной доли может быть записано следующим образом:

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C(A)_0}. \quad (5.70)$$

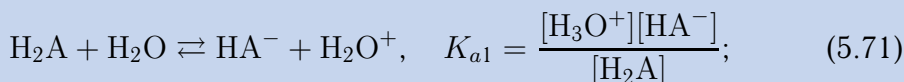
Для описания ионных равновесий используют распределительные диаграммы.

Графические способы описания равновесий наглядны, позволяют оценить состояние химической системы.

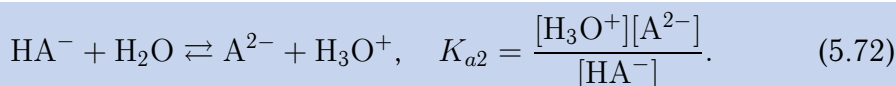
Распределительные диаграммы представляют собой зависимость мольных долей компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие системы. Например, в кислотно-основной системе — зависимость мольных долей протонированных и непротонированных частиц от pH: $\alpha_A = f(\text{pH})$; в растворах комплексных соединений — зависимость мольных долей комплексных частиц от равновесной концентрации лиганда: $\alpha_A = f([L])$. Кривые на графике распределительной диаграммы ограничивают области, в которых доминируют те или иные частицы.

5.7.1. Распределительные диаграммы в кислотно-основных равновесиях. Получим формулы для расчета распределительной диаграммы на примере двухосновных кислот. Запишем уравнения, отражающие диссоциацию двухосновной кислоты по ступеням:

- первая ступень



- вторая ступень



Запишем уравнение материального баланса

$$C(\text{H}_2\text{A})_0 = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]. \quad (5.73)$$

Выразим равновесные концентрации $[\text{HA}^-]$ и $[\text{H}_2\text{A}]$ из констант кислотности через равновесную концентрацию $[\text{A}^{2-}]$, используя выражения для констант кислотности (5.71), (5.72):

$$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}}, \quad (5.74)$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}[\text{H}_2\text{A}]}, \quad [\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}. \quad (5.75)$$

Подставим в уравнение материального баланса (5.73) выражения (5.74), (5.75), полученные для равновесных концентраций:

$$C(\text{H}_2\text{A})_0 = [\text{A}^{2-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}. \quad (5.76)$$

Проведем преобразования:

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C(\text{H}_2\text{A})_0 K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}}. \quad (5.77)$$

Получим выражение для мольной доли частиц A^{2-} (в дальнейшем будем обозначать символом α_0 мольную долю депротонированных частиц A^{2-}):

$$\alpha(\text{A}^{2-}) = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C(\text{H}_2\text{A})_0} = \alpha_0 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}}. \quad (5.78)$$

Получим выражение для мольной доли α_1 частиц HA^- , используя выражения (5.74), (5.78):

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \alpha(\text{HA}^-) &= \frac{[\text{HA}^-]}{C(\text{H}_2\text{A})_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}C(\text{H}_2\text{A})_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}\alpha_0 = \\ &= \frac{K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}}. \end{aligned} \quad (5.79)$$

Путем аналогичных преобразований можно получить выражение для мольной доли α_2 частиц H_2A :

$$\alpha_2 = \alpha(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{C(\text{H}_2\text{A})_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}}. \quad (5.80)$$

В общем случае для кислоты H_nA уравнение материального баланса имеет вид

$$C(\text{H}_n\text{A})_0 = [\text{A}^{n-}] + [\text{HA}^{(n-1)-}] + \dots + [\text{H}_m\text{A}^{(n-m)-}] + \dots + [\text{H}_n\text{A}], \quad (5.81)$$

мольные доли α_0 и α_m можно представить следующим образом:

$$\alpha_0 = \frac{K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-1} + K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-2} + \dots + K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}}, \quad (5.82)$$

$$\alpha_m = \frac{K_{a(m+1)} \dots K_{an}[\text{H}_3\text{O}^+]^m}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-1} + K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{O}^+]^{n-2} + \dots + K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}}. \quad (5.83)$$

Пример 5.12. Требуется построить распределительную диаграмму для системы муравьиная кислота (0,10 моль/л; $K_a = 1,78 \cdot 10^{-4}$) — формиат натрия (0,10 моль/л).

Решение. Выражения для построения распределительной диаграммы выглядят следующим образом:

$$\alpha_0 = \alpha(\text{HCOO}^-) = \frac{[\text{HCOO}^-]}{C(\text{HCOOH})_0} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]},$$

$$\alpha_1 = \alpha(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{HCOOH}]}{C(\text{HCOOH})_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^]}.$$

Их можно получить, проводя преобразования, аналогичные выполненным для двухосновных кислот. Распределительная диаграмма системы муравьиная кислота – формиат натрия приведена на рис. 5.10.

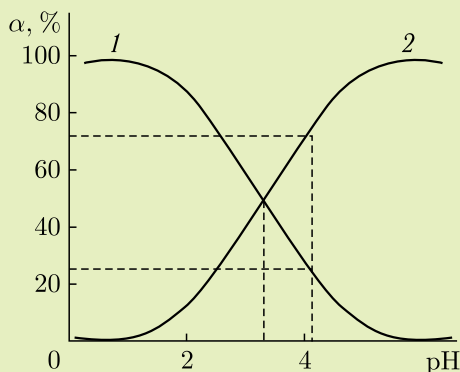


Рис. 5.10. Распределительная диаграмма системы муравьиная кислота HCOOH (1) – формиат натрия HCOONa (2)

Пользуясь распределительной диаграммой, можно оценить состояние системы при заданном значении pH. Найдем равновесные концентрации муравьиной кислоты и формиат-ионов при pH 4,25.

По распределительной диаграмме находим, что мольные доли $\alpha(\text{HCOOH})$ и $\alpha(\text{HCOO}^-)$ при pH 4,25 равны соответственно 26 и 74 %:

$$[\text{HCOOH}] = \alpha(\text{HCOOH})C(\text{HCOOH})_0 = 0,26 \cdot 0,10 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$[\text{HCOO}^-] = \alpha(\text{HCOO}^-)C(\text{HCOOH})_0 = 0,74 \cdot 0,10 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

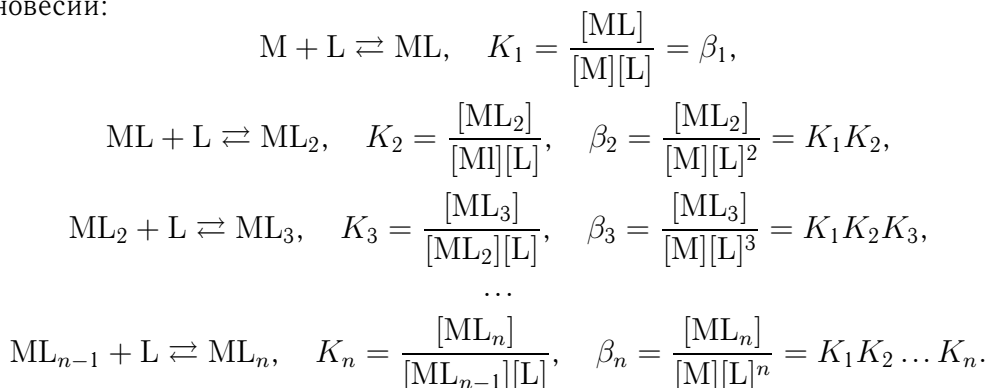
В точке пересечения кривых имеем $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$; в этом случае $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ или $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Из уравнений для мольных долей слабых одноосновных и многоосновных кислот следует, что относительное количество любой равновесной формы при заданном значении pH не зависит от общей концентрации кислоты $C(\text{H}_n\text{A})_0$; знаменатель во всех уравнениях одинаков, что зна-

чительно облегчает вычисления. Точки пересечения кривых на распределительных диаграммах дают значения констант диссоциации кислот, поэтому распределительные диаграммы используют как метод графического нахождения констант диссоциации кислот и оснований по экспериментальным данным.

5.7.2. Распределительные диаграммы в равновесиях комплексообразования. Расчеты распределительных диаграмм для растворов комплексных соединений напоминают расчеты при построении диаграмм многоосновных кислот. Рассмотрим присоединение лигандов L к катионам металлов M.

Присоединение лигандов происходит ступенчато. Каждую ступень описывают константой равновесия, называемой *ступенчатой константой комплексообразования* (K_j) с индексом, указывающим номер ступени. Наряду со ступенчатыми используют *общие константы комплексообразования* (β_i) с индексом, указывающим число суммированных равновесий:



Запишем уравнение материального баланса для раствора комплексного соединения ML_n :

$$C(\text{M})_0 = [\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_n].$$

Воспользуемся выражениями для общих констант равновесия и выразим равновесные концентрации комплексных частиц, содержащих атомы металла:

$$\begin{aligned} [\text{ML}] &= \beta_1 [\text{M}][\text{L}], \\ [\text{ML}_2] &= \beta_2 [\text{M}][\text{L}]^2, \\ &\dots \\ [\text{ML}_n] &= \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n. \end{aligned}$$

Подставим в уравнение материального баланса полученные выражения для равновесных концентраций:

$$\begin{aligned} C(\text{M})_0 &= [\text{M}] + \beta_1 [\text{M}][\text{L}] + \beta_2 [\text{M}][\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n = \\ &= [\text{M}](1 + \beta_1 [\text{L}] + \beta_2 [\text{L}]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}]^n). \end{aligned}$$

Получим выражение для мольной доли ионов металла:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C(M)_0} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}. \quad (5.84)$$

Выражения для мольных долей других комплексных частиц можно получить следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{[ML]}{C(M)_0} = \frac{\beta_1[M][L]}{C(M)_0} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}, \\ &\dots \\ \alpha_n &= \frac{[ML_n]}{C(M)_0} = \frac{\beta_n[M][L]^n}{C(M)_0} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} = \\ &= \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}. \end{aligned} \quad (5.85)$$

5.7.3. Влияние конкурирующих равновесий. Компоненты химической системы могут участвовать одновременно в нескольких равновесиях. В этих случаях одну из реакций рассматривают в качестве основной, остальные — в качестве конкурирующих. Рассмотрим влияние конкурирующих реакций на выпадение и растворение осадков на примере образования осадка хлорида серебра.

Пример 5.13. Имеется раствор хлорида натрия концентрацией 0,10 моль/л и объемом 1,0 л ($C(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л). К раствору добавили нитрат серебра в количестве $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль ($n(\text{AgNO}_3) = 1,0 \times 10^{-6}$ моль). Образуется ли осадок хлорида серебра?

Решение. Для оценки условий выпадения или растворения осадка хлорида серебра необходимо сравнить произведение растворимости хлорида серебра с произведением равновесных концентраций катионов серебра и анионов хлора:

- условие выпадения осадка

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_s(\text{AgCl});$$

- условие растворения осадка

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_s(\text{AgCl}).$$

Произведение растворимости хлорида серебра составляет $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль² · л⁻².

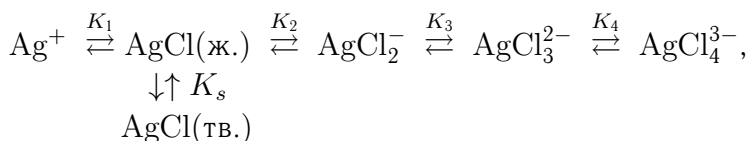
Рассчитаем равновесные концентрации катионов серебра и анионов хлора:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V} = \frac{n(\text{AgNO}_3)}{V_p} = \frac{1,0 \cdot 10^{-6}}{1,0} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$[\text{Cl}^-] = C(\text{NaCl}) = 0,10 \text{ моль/л}.$$

Произведение равновесных концентраций дает: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-6} \cdot 0,10 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$. Его сравнение с произведением растворимости позволяет сделать вывод, что осадок хлорида серебра выпадет. На самом деле осадок в выбранных условиях не выпадает! Что же мы не учли?

В растворе наряду с образованием осадка будут протекать конкурирующие процессы комплексообразования, в которых будут участвовать катионы серебра и анионы хлора. Систему равновесий можно представить следующим образом:



где K_1 – K_4 — ступенчатые константы образования комплексных частиц; стрелками (\rightleftharpoons) обозначены равновесия ступенчатого комплексообразования (например, выражение $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl(ж.)}$ отвечает процесс: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(ж.)}$); обозначение (ж.) указывает на то, что частица находится в жидкой (водной) фазе, (тв.) — в твердой фазе (в осадке).

С учетом равновесий комплексообразования равновесную концентрацию катионов серебра нужно рассчитывать через общую концентрацию и мольную долю:

$$[\text{Ag}^+] = \alpha(\text{Ag}^+)C(\text{Ag})_0.$$

Рассчитанное выше значение концентрации катионов серебра относится не к равновесной, а к общей концентрации:

$$\begin{aligned} C(\text{Ag})_0 &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl(ж.)}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}] = \\ &= 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Для расчета мольной доли используем выражение (5.84):

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4}.$$

Равновесная концентрация хлорид-ионов будет приблизительно равна молярной концентрации хлорида натрия, так как частицы NaCl нацело распадаются в водном растворе с образованием такого же количества хлорид-ионов: $[\text{Cl}^-] \approx C(\text{NaCl}) = 0,10 \text{ моль/л}$.

Добавление катионов серебра к раствору в нашем примере не скажется на концентрации хлорид-ионов, так как концентрация хлорида натрия на 5 порядков превышает концентрацию нитрата серебра: $C(\text{NaCl}) \gg C(\text{AgNO}_3)$. Пользуясь справочными данными, рассчитаем общие константы комплексообразования:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= K_1 = 5,0 \cdot 10^2, \\ \beta_2 &= K_1 K_2 = 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^2 = 6,0 \cdot 10^4, \\ \beta_3 &= K_1 K_2 K_3 = 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^2 \cdot 5,0 = 3,0 \cdot 10^5, \\ \beta_4 &= K_1 K_2 K_3 K_4 = 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^2 \cdot 5,0 \cdot 3,0 = 9,0 \cdot 10^5.\end{aligned}$$

Рассчитаем значение мольной доли $\alpha(\text{Ag}^+)$ при равновесной концентрации хлорид-ионов $0,10$ моль/л:

$$\begin{aligned}\alpha(\text{Ag}^+) &= \\ &= \frac{1}{1 + 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} + 6,0 \cdot 10^4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} + 3,0 \cdot 10^5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} + 9,0 \cdot 10^5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4}} = \\ &= \frac{1}{1,0 \cdot 10^3} = 1,0 \cdot 10^{-3},\end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = \alpha(\text{Ag}^+)C(\text{Ag})_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Проверим, выполняется ли условие выпадения осадка хлорида серебра:

$$\begin{aligned}[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= 1,0 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2} < K_s(\text{AgCl}) = \\ &= 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}.\end{aligned}$$

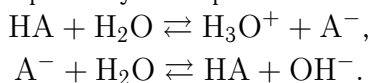
Осадок выпадать не будет! Рассмотрение конкурирующих равновесий комплексообразования привело нас к противоположному выводу.

Что можно сделать, чтобы осадок не выпадал? Нужно частично связать катионы металла в комплексные соединения.

5.7.4. Буферные растворы. Растворы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава раствора, называют *буферными*. Кислотно-основным буферным раствором называют химическую систему, сохраняющую постоянное значение pH при добавлении к ней кислот или оснований. Окислительно-восстановительные буферные растворы сохраняют постоянным окислительно-восстановительный потенциал при введении окислителей или восстановителей в систему.

Кислотно-основные буферные растворы представляют собой сопряженную кислотно-основную пару, которая может состоять из слабой кислоты и ее аниона (например, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) или слабого основания и его сопряженной кислоты — катиона (например, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$).

В буферном растворе реализуются равновесия:



Оба равновесия сильно сдвинуты влево при достаточно высоких значениях $C(\text{HA})_0$ и $C(\text{A}^-)_0$, поэтому можно считать, что в буферном растворе $[\text{HA}] \approx C(\text{HA})_0$, $[\text{A}^-] \approx C(\text{A}^-)_0$. Данные допущения не справедливы для кислот и оснований с константами диссоциации более $1 \cdot 10^{-3}$.

Заменив в выражении константы кислотности равновесные концентрации частиц общими концентрациями кислотной $C(\text{HA})_0$ и основной $C(\text{A}^-)_0$ форм, получим *уравнение Хендерсона–Хассельбаха* для расчета pH буферного раствора:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \frac{C(\text{HA})_0}{C(\text{A}^-)_0}, \quad (5.86)$$

или в логарифмическом виде:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кис}}} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кис}}}{C_{\text{осн}}}, \quad (5.87)$$

где $C_{\text{кис}}$, $C_{\text{осн}}$ — общая концентрация соответственно кислотной и основной форм.

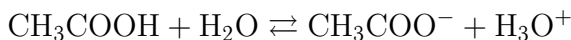
Из уравнения Хендерсона–Хассельбаха следует, что концентрация ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в растворе, содержащем заметные количества слабой кислоты и сопряженного с ней основания, определяется только отношением общих концентраций обоих растворенных веществ и не зависит от разбавления раствора. Действие буферной системы проще всего пояснить на конкретных примерах.

Пример 5.14. Требуется объяснить действие ацетатного буферного раствора, состоящего из уксусной кислоты концентрацией 0,10 моль/л и ацетата натрия концентрацией 0,10 моль/л. Объем раствора $V_{\text{общ}} = 1$ л. Константа кислотности уксусной кислоты $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. Рассчитаем значение pH буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кис}}}{C_{\text{осн}}} = 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75.$$

2. Оценим, как повлияет на pH буферного раствора добавление $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль хлороводородной кислоты. В ацетатном буферном растворе за счет равновесия



добавленные катионы оксония будут взаимодействовать с ацетат-ионами с образованием уксусной кислоты. При этом концентрация уксусной кислоты увеличится, а ацетат-ионов — уменьшится:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_{\text{общ}}},$$

$$C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) - n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_{\text{общ}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) - n(\text{H}_3\text{O}^+)} = 4,75 - \lg \frac{0,1 \cdot 1 + 0,01}{0,1 \cdot 1 - 0,01} = 4,66,$$

$$\Delta \text{pH} = 4,75 - 4,66 = 0,09.$$

При добавлении $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль хлороводородной кислоты произойдет незначительное уменьшение pH буферного раствора: всего на 0,09 единицы pH. Если бы указанное количество вещества хлороводородной кислоты было добавлено к 1 л воды, то pH раствора был бы равен 2,0 и изменение составило бы 5 единиц pH!

3. Оценим, как повлияет на pH буферного раствора добавление $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль гидроксида натрия. Добавленные гидроксид-ионы начнут взаимодействовать с молекулами уксусной кислоты с образованием ацетат-ионов. При этом концентрация уксусной кислоты уменьшится, а ацетат-ионов — увеличится:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) - n(\text{OH}^-)}{V_{\text{общ}}},$$

$$C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) + n(\text{OH}^-)}{V_{\text{общ}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) - n(\text{OH}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) + n(\text{OH}^-)} = 4,75 - \lg \frac{0,1 \cdot 1 - 0,01}{0,1 \cdot 1 + 0,01} = 4,84,$$

$$\Delta \text{pH} = 4,84 - 4,75 = 0,09.$$

Произойдет незначительное увеличение pH буферного раствора: всего на 0,09 единицы pH. Если бы указанное количество вещества гидроксида натрия было добавлено к 1 л воды, то pH раствора был бы равен 12,0 и изменение составило бы 5 единиц pH!

4. Посмотрим, как изменится pH ацетатного буферного раствора при разбавлении его в 100 раз:

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,75.$$

При разбавлении pH самого буферного раствора не изменяется, но его способность противостоять действию кислоты или основания сильно снижается. Раствор с содержанием компонентов 0,001 моль/л уже не способен поддерживать постоянное значение pH при добавлении 0,01 моль кислоты или основания.

Введем понятие буферной емкости раствора. *Буферная емкость* (β) — мера способности буферного раствора сохранять pH при добавлении сильных кислот и сильных оснований; это количество вещества (моль) сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить для изменения pH 1 л буферного раствора на одну единицу.

Буферную емкость определяют как отношение концентрации добавленной к буферному раствору сильной кислоты (или сильного основания) к изменению рН раствора:

$$\beta = -\frac{dC_{\text{кис}}}{d\text{pH}} \quad \text{или} \quad \beta = \frac{dC_{\text{осн}}}{d\text{pH}}. \quad (5.88)$$

Получим выражение для расчета буферной емкости при определенном значении рН. Прологарифмируем уравнение Хендерсона–Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg [\text{HA}] + \lg [\text{A}^-].$$

Запишем уравнение материального баланса в виде

$$C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-],$$

где C_0 — общая концентрация частиц, содержащих ацетатную группу (суммарная концентрация компонентов буферного раствора).

Проведем подстановку:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg (C_0 - [\text{A}^-]) + \lg [\text{A}^-].$$

В результате дифференцирования получим выражение для расчета буферной емкости:

$$\beta = 2,303[\text{H}_3\text{O}^+] \frac{K_a C_0}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2}. \quad (5.89)$$

Пример 5.15. Требуется рассчитать буферную емкость раствора, состоящего из уксусной кислоты (0,010 моль/л) и ацетата натрия (0,010 моль/л).

Решение. В примере 5.14 мы оценили рН ацетатного буферного раствора при равенстве концентраций сопряженных кислоты и основания и получили значение 4,75. Потенцированием найдем значение равновесной концентрации катионов гидроксония в буферном растворе: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,75} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Общая концентрация компонентов буферного раствора равна

$$C_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,010 + 0,010 = 0,020 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем буферную емкость:

$$\beta = 2,303 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 1,75 \cdot 10^{-5})^2} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Буферные растворы, поддерживающие близкие значения рН в растворе, могут обладать различной буферной емкостью. Рассмотрим два буферных раствора с одинаковым значением рН 5:

1) ацетатный буферный раствор (готовят смешивая уксусную кислоту и ацетат натрия): $\text{p}K_a \sim 5$; $C(\text{HA})_0 = 0,10$ моль/л; $C(\text{A}^-)_0 = 0,10$ моль/л;

2) фталатный буферный раствор (готовят смешивая фталевую кислоту и гидрофталат натрия): $pK_a \sim 3$; $C(\text{HA})_0 = 0,001$ моль/л; $C(\text{A}^-)_0 = 0,10$ моль/л.

При расчете рН по уравнению Хендерсона–Хассельбаха получим для этих буферных растворов близкие значения рН, но они сильно различаются по буферной емкости:

$$\beta_1 = 2,303 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-5} \cdot 0,2}{(10^{-5} + 10^{-5})^2} = 1,1 \cdot 10^{-1},$$

$$\beta_2 = 2,303 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-3} \cdot 0,101}{(10^{-3} + 10^{-5})^2} = 2,3 \cdot 10^{-3}.$$

Проведенное рассмотрение действия буферных растворов позволяет сделать следующие выводы:

1) буферная емкость зависит в первую очередь от соотношения $C_{\text{осн}} : C_{\text{кис}}$; максимальная буферная емкость наблюдается при $C_{\text{осн}} : C_{\text{кис}} = 1$;

2) максимальная буферная емкость достигается при $\text{pH} = pK_a$; для ацетатного буферного раствора — при рН 4,75;

3) буферные растворы проявляют буферные свойства лишь при значениях рН вблизи максимальной буферной емкости: $\text{pH} = pK_a \pm 1$;

4) при разбавлении буферных растворов значение рН не изменяется, но буферная емкость уменьшается.

5.8. Комплексометрическое титрование

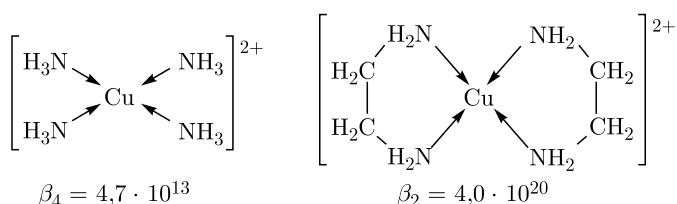
Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов, в основном с неорганическими лигандами. Из множества реакций с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути(II): $\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$, фторидов алюминия, циркония и цианидов некоторых тяжелых металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}). На образовании этих комплексных соединений основаны методы: меркуриметрия, фторидометрия, цианидометрия.

Монодентатные лиганды (большинство неорганических лигандов) чаще всего не находят применения в количественном анализе. Исключение наблюдается, если одно из комплексных соединений отличается от других высокой устойчивостью, например $[\text{HgI}_4]^{2-}$, так как для большинства монодентатных лигандов характерно ступенчатое комплексообразование с ионами металла и одновременное существование нескольких комплексных соединений ML , ML_2 , ..., ML_n . Это будет проявляться в большей мере, если ступенчатые константы устойчивости будут мало отличаться друг от друга. Для системы, в которой существует несколько комплексных соединений, нельзя добиться простого стехиометрического соотношения металл:лиганд (даже если смешаны строго стехиометрические количества металла и лиганда). Следовательно, не выполняется условие стехиометричности титриметрической реакции.

Поэтому наиболее простым и удобным для количественного анализа явилось бы образование комплексного соединения высокой устойчивости состава ML . Такие условия выполняются, если лиганд *полидентатен* и способен занять сразу все координационные места центрального атома. Такие комплексные соединения называют *хелатами*; они отличаются высокой устойчивостью.

Комплексные соединения меди(II) с этилендиамином в 10^7 раз устойчивее аммиаката меди(II), хотя в обоих случаях ион Cu^{2+} связан с четырьмя атомами азота.

Высокая устойчивость хелатного комплекса приписывается образованию циклических группировок вокруг атома меди:

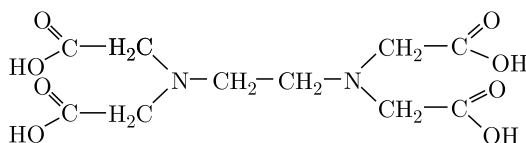


Для титриметрического анализа преимущество хелатообразующих реагентов перед реагентами, образующими простые комплексные соединения, состоит в том, что хелатообразование протекает практически в одну стадию, а при образовании простого комплексного соединения получается одно или большее число промежуточных соединений.

В связи с этим в титриметрии чаще используют метод *комплексонометрии* — метод с использованием полидентатных органических лигандов, способных заполнить всю координационную сферу иона металла.

5.8.1. Комплексоны и их свойства. В настоящее время известно большое число соединений типа полиамино-полиуксусных кислот, предложенных в 1945 г. Г.К. Шварценбахом, которые содержат иминодиацетатные фрагменты $-N(CH_2COOH)_2$, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами. В молекулы этих соединений вместо алкилкарбоксильных групп могут быть введены другие кислотные группы — алкилфосфоновые, алкилсульфоновые и др. Все эти соединения объединены под общим названием *комплексоны*.

Наиболее часто применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ, H_4Y , комплексон II, трилон А):

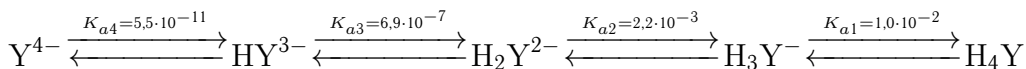


Этилендиаминтетрауксусная кислота — белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде (при температуре 20°C растворимость составляет лишь 28,3 мг в 100 мл воды; минимальна растворимость

при рН 1,6–1,8). Высокая растворимость ЭДТУ в минеральных кислотах объясняется образованием протонированных форм H_5Y^+ , H_6Y^{2+} .

На практике используют хорошо растворимую динатриевую соль ЭДТУ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЭДТА, комплексон III, трилон Б); $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \times 2\text{H}_2\text{O}) = 372,3$ г/моль.

В водном растворе в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах существуют пять основных форм этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Относительное количество каждой формы зависит от рН, что можно наглядно представить на диаграмме распределения (рис. 5.11).

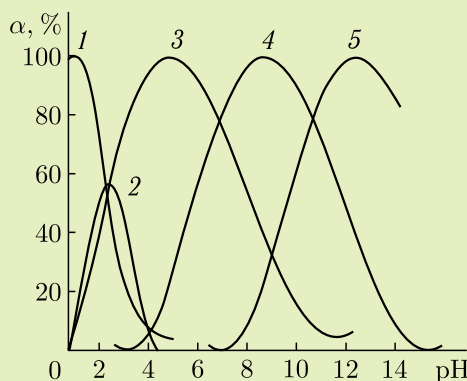
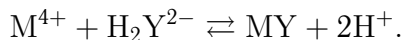
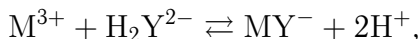
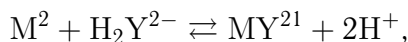


Рис. 5.11. Форма нахождения в растворе ЭДТУ в зависимости от рН раствора:
1 — H_4Y ; 2 — H_3Y^- ; 3 — H_2Y^{2-} ; 4 — HY^{3-} ; 5 — Y^{4-}

Например, при рН 4–7 преобладают частицы H_2Y^{2-} . Тогда запишем реакции комплексообразования для катионов с разной степенью окисления:

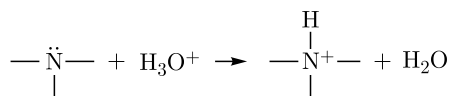


В растворах с различным рН преобладают следующие формы ЭДТУ:

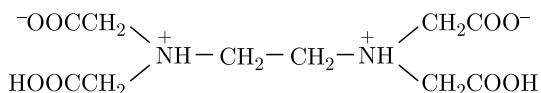
рН	< 2	2–4	4–7	7–10	> 10
Форма ЭДТУ	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}

Константы ионизации ЭДТУ по первым ступеням отличаются от констант по следующим ступеням: $\text{p}K_1 = 2,00$; $\text{p}K_2 = 2,67$; $\text{p}K_3 = 6,16$; $\text{p}K_4 = 10,26$.

Перенос иона H_3O^+ от карбоксильной группы к аминогруппе:

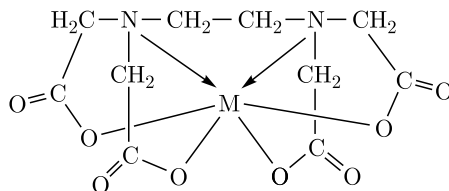


приводит к тому, что молекула приобретает характер цвиттер-иона, имеющего в своем составе противоположные заряды, поэтому можно сказать, что ЭДТУ и другие аминокарбоновые кислоты имеют бетаиновую (биполярную) структуру:



Два атома водорода связаны с атомами азота, другие два — с атомами кислорода. Поскольку связь Н–О менее прочная, чем связь N–H, два протона от атомов кислорода отщепляются легче, чем два других от атомов азота. Поэтому pK_1 и pK_2 много меньше pK_3 и pK_4 . Этилендиаминтетрауксусная кислота, имея четыре донорные группы с кислородными атомами ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) и две донорные группы с атомами азота ($-\text{NH}_2$), является гексадентатным лигандом.

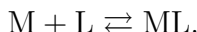
Высокая координационная емкость определяет наиболее ценное свойство ЭДТУ — способность образовывать комплексы с катионами металлов с соотношением металл : лиганд, равным 1 : 1 независимо от заряда катиона:



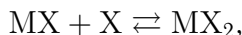
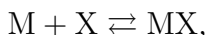
5.8.2. Осуществимость комплексометрического титрования.

Часто ионы металла или молекулы лиганда принимают участие в конкурирующих (побочных) реакциях. Например, ион металла может вступать в реакцию с растворителем (водой) с получением аква- и гидроксокомплексов, может образовывать комплексы с различными неорганическими лигандами (часто монодентатными), присутствующими в растворе одновременно с ЭДТУ (компонентами буферного раствора и т. д.). Полидентатный лиганд ЭДТУ, являясь органической кислотой, может вступать в реакцию протонизации. Поэтому в реальных системах ионы металла и лиганда присутствуют в нескольких формах, находящихся в равновесии, одна из которых преобладает. Следовательно, при одной концентрации металла и лиганда равновесные концентрации их свободных форм $[\text{M}]$, $[\text{L}]$ могут различаться значительно.

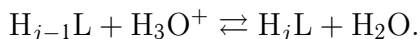
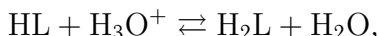
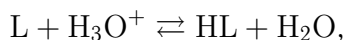
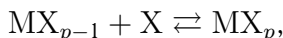
Пусть L — полидентатный лиганд (например, ЭДТА), X — монодентатный лиганд (например, NH₃) вступают во взаимодействие с металлом M. Основным будет равновесие:



В качестве конкурирующих выступают равновесия:



...



Формы существования металла: M (свободная форма), ML, MX, MX₂, ..., MX_p.

Формы существования лиганда: L, ML, HL, H₂L, ..., H_jL.

Мольные доли металла α_M и лиганда α_L можно рассчитать по следующим формулам:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C(M)} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_i [X]^i},$$

$$\alpha_L = \frac{[L]}{C(L)} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^j \beta_i [H^+]^i},$$

где

$$C_M = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_p],$$

$$C(L) = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_nL].$$

Из выражений видно, что мольные доли не зависят от общих концентраций металла и лиганда, а определяются лишь равновесной концентрацией конкурирующего лиганда [X] и равновесной концентрацией ионов [H₃O⁺]. Общая концентрация C(L) равна сумме равновесных концентраций частиц, содержащих лиганд L и образующихся в результате конкурирующих равновесий в системе L ⇌ H₃O⁺.

Общая концентрация C(M) равна сумме равновесных концентраций частиц, содержащих атомы металла M и образующихся в результате конкурирующих равновесий M ⇌ X.

В выражения для общих концентраций C(L) и C(M) не входит равновесная концентрация комплексов [ML], образующихся при протекании основной реакции.

Запишем выражение для константы устойчивости для основного равновесия и представим равновесные концентрации $[M]$ и $[L]$ через мольные доли и общие концентрации:

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[ML]}{C(M)\alpha_M C(L)\alpha_L}.$$

Если при протекании основной реакции равновесные концентрации лигандов $[X]$ и катионов оксония $[H_3O^+]$ меняются незначительно, то мольные доли α_M и α_L можно считать постоянными. Тогда можно записать:

$$\beta\alpha_M\alpha_L = \frac{[ML]}{C(M)C(L)}.$$

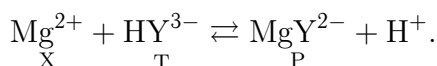
Произведение $\beta\alpha_M\alpha_L$ также можно считать постоянным в ходе титрования. Обозначим это произведение β' и назовем условной (кажущейся) константой при выбранных и постоянных значениях рН раствора и концентрации лиганда:

$$\beta' = \beta\alpha_M\alpha_L.$$

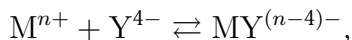
Условная константа зависит не только от давления, температуры, ионной силы раствора, но и от концентраций веществ, участвующих в конкурирующих реакциях с металлом и лигандом.

Пример 5.16. Проанализируем, осуществимо ли комплексометрическое титрование 0,10 М раствора соли магния(II) при рН 9 (аммиачный буферный раствор) с погрешностью $\Delta_{r\%} = \pm 1\%$; титрант — 0,10 М раствор трилона Б.

Решение. Поскольку ионы магния не образуют устойчивых аммиакатов, аква- и гидроксокомплексов, единственным конкурирующим процессом, который нужно учитывать при титровании, будет протонизация трилона Б:



В справочниках приведены значения констант устойчивости комплексов ряда катионов металлов с ЭДТА. Необходимо подчеркнуть, что все константы относятся к равновесию без учета конкурирующих реакций:



$$\beta_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)-}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}.$$

В нашем случае

$$\beta_{MgY^{2-}} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][Y^{4-}]} = 4,90 \cdot 10^8.$$

Поэтому основной задачей является расчет условной константы устойчивости, учитывающей реальные равновесия в данной системе:

$$\beta_{\text{MgY}^{2-}} = \beta_{\text{MgY}^{2-}} \alpha_{\text{Y}^{4-}}.$$

Мольную долю незакомплексованного трилона Б можно рассчитать по уравнению

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}{[\text{H}^+]^4 + K_{a1} [\text{H}^+]^3 + K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+]^2 + K_{a1} K_{a2} K_{a3} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}}.$$

Учитывая, что константы кислотной диссоциации ЭДТУ: $K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7}$; $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}$, а также зная, что $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ моль/л (титрование проводится в слабощелочной среде при pH 9), находим

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 5,2 \cdot 10^{-2}, \quad \beta'_{\text{MgY}^{2-}} = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^7.$$

Осуществимо ли титрование, можно заранее рассчитать, используя критерий осуществимости титриметрических реакций. Исходя из того, что тип титриметрической реакции при образовании комплексов: $\text{X} + \text{T} = \text{P}$, критерий осуществимости титрования имеет вид

$$\lg [\beta_{\text{MgY}^{2-}} C(\text{Mg}^{2+})_0] > -\lg \Delta_{r\pm}^2.$$

Подставив исходные данные, получим

$$\lg (2,5 \cdot 10^7 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}) = 6,4 > 4.$$

При этом относительная погрешность $\Delta_{r\pm}$ определения момента эквивалентности выбрана равной 0,01 (1%). Следовательно, титрование 0,10 М раствора соли магния 0,10 М раствором трилона Б при pH 9 осуществимо с погрешностью $\pm 1\%$.

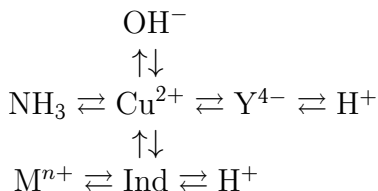
5.8.3. Выбор условий проведения комплексонометрического титрования. Выбор условий проведения комплексонометрического титрования рассмотрим на примере титрования ионов меди(II).

Пример 5.17. Проводят титрование ионов Cu^{2+} в слабощелочной среде с индикатором мурексидом. Для поддержания постоянства pH используют аммиачный буферный раствор:



В слабощелочной среде (pH 8) индикатор мурексид работает наиболее эффективно.

В ходе титрования реализуются следующие равновесия:



Оценим концентрацию аммиака, при которой не будет образовываться осадок гидроксида меди(II). Согласно справочным данным

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 8,3 \cdot 10^{-20}.$$

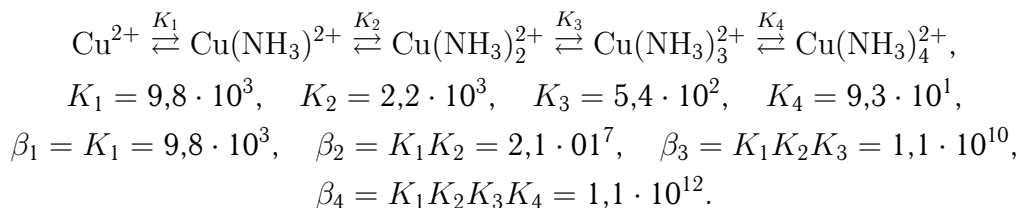
Если титрование выполняется при pH 8, то равновесная концентрация гидроксид-ионов в титруемом растворе составит: $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 8 = 6$; $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Рассчитаем минимальную концентрацию катионов Cu^{2+} в растворе, при которой начинается выпадение осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\min} = \frac{K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{8,3 \cdot 10^{-20}}{1,0 \cdot 10^{-12}} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Исходная концентрация катионов меди в титруемом растворе изменяется в интервале от 0,02 до 0,03 моль/л. Чтобы осадок гидроксида меди(II) не выпадал, нужно понизить концентрацию катионов Cu^{2+} до $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Каким образом снизить концентрацию ионов меди в анализируемом растворе? Это можно осуществить за счет комплексообразования катионов меди(II) с аммиаком:



Рассчитаем мольную долю катионов Cu^{2+} для различных равновесных концентраций аммиака:

$$\begin{aligned}
 \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C(\text{Cu}^{2+})_0} &= \alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i} = \\
 &= \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4}, \\
 C(\text{Cu}^{2+})_0 &= [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + \dots + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,02 - 0,03 \text{ моль/л.}
 \end{aligned}$$

Рассчитаем значение $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ при $[\text{NH}_3] = 1$ моль/л:

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{1 + 9,8 \cdot 10^3 + 2,1 \cdot 10^7 + 1,1 \cdot 10^{10} + 1,1 \cdot 10^{12}} \approx \frac{1}{1,1 \cdot 10^{12}} \approx 9,1 \cdot 10^{-13},$$

тогда можно найти

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} C(\text{Cu}^{2+})_0 = 9,1 \cdot 10^{-13} \cdot 0,02 = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

При концентрации $[\text{NH}_3] = 1$ моль/л концентрация катионов меди(II) в растворе составит $1,8 \cdot 10^{-14}$ моль/л, что существенно меньше значения $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Осадок гидроксида меди(II) выпадать не будет.

В табл. 5.13 приведены результаты аналогичных расчетов.

Т а б л и ц а 5.13. Условия образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$

$[\text{NH}_3]$, моль/л	$\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$	$[\text{Cu}^{2+}]$, моль/л	Осадок
1	$9,1 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Не образуется
0,1	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	Не образуется
0,01	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	Образуется

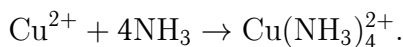
Как следует из данных, представленных в табл. 5.13, осадок гидроксида меди(II) не образуется, если равновесная концентрация аммиака превышает 0,1 моль/л.

На самом деле молекулы аммиака будут связываться с имеющимися в растворе катионами Cu^{2+} . Поэтому общая концентрация аммиака $C(\text{NH}_3)$ в растворе должна быть больше равновесной примерно в два раза:

$$[\text{NH}_3] = C(\text{NH}_3) - nC(\text{Cu}^{2+})_0,$$

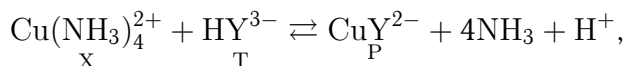
$$C(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + nC(\text{Cu}^{2+})_0 = 0,1 + 4 \cdot 0,02 \approx 0,2 \text{ моль/л.}$$

В данном случае $n = 4$, поскольку именно частицы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ будут преобладать в растворе при избытке аммиака:



Мы оценили минимальную концентрацию аммиака в буферном растворе, при которой осадок гидроксида меди(II) не выпадает и можно проводить титрование. Можем ли мы увеличить концентрацию аммиака и до какой степени?

Запишем уравнение титриметрической реакции и выражение для условной константы равновесия:



$$\beta_{\text{CuY}} = \beta_{\text{CuY}} \alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{C(\text{Cu}^{2+})C(\text{Y}^{4-})}, \quad [\text{NH}_3] = \text{const}, \quad [\text{H}^+] = \text{const}.$$

При увеличении равновесной концентрации аммиака $[\text{NH}_3]$ уменьшается мольная доля катионов меди $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$. При этом если условная константа титриметрической реакции β'_{CuY} станет меньше 10^4 – 10^6 , то титровать будет нельзя. Оценим максимальную равновесную концентрацию аммиака $[\text{NH}_3]_{\text{max}}$, при которой титрование еще осуществимо.

Запишем выражение для критерия осуществимости титрования:

$$\lg [\beta_{\text{CuY}} C(\text{Cu}^{2+})_0] > -\lg \left(\frac{\Delta_{r\%}}{10^2} \right)^2.$$

Пусть $\Delta_{r\%} = 0,1\%$ (или 0,001). Оценим минимальную условную константу, при которой титрование с выбранной погрешностью осуществимо:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{CuY}} C(\text{Cu}^{2+})_0 &> 1 \cdot 10^6, \\ (\beta'_{\text{CuY}})_{\text{min}} &\geq \frac{1 \cdot 10^6}{0,02} \approx 5 \cdot 10^7 \quad (\text{титрование осуществимо}). \end{aligned}$$

Используя значение $(\beta'_{\text{CuY}})_{\text{min}}$, рассчитаем минимальную мольную долю ионов Cu^{2+} в растворе при pH 8, при которой титрование с выбранной погрешностью осуществимо:

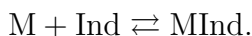
$$(\alpha_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{min}} = \frac{(\beta'_{\text{CuY}})_{\text{min}}}{\beta_{\text{CuY}} \alpha_{\text{Y}^{4-}}} = \frac{5 \cdot 10^7}{6,3 \cdot 10^{18} \cdot 5,4 \cdot 10^{-3}} \approx 1,5 \cdot 10^{-9}.$$

При $\alpha_{\text{Cu}^{2+}} < 1,5 \cdot 10^{-9}$ титрование с заданной погрешностью станет невозможным. Таким образом, мольная доля катионов меди(II) должна изменяться в интервале от $1,5 \cdot 10^{-9}$ до $8,3 \cdot 10^{-9}$. Отсюда следует, что больших равновесных концентраций аммиака в титруемом растворе следует избегать. Общая концентрация аммиака не должна превышать 0,2–0,3 моль/л.

5.8.4. Металлохромные индикаторы. Металлохромные индикаторы используют для определения конечной точки титрования в комплексонометрии. *Металлохромные индикаторы* представляют собой органические красители, образующие с катионами металлов комплексные соединения, окраска которых отличается от окраски не связанного в комплекс свободного индикатора. Обычно они образуют с ионами металлов комплексы хелатного типа.

Устойчивость комплексов металлов с индикатором должна быть высокой, но ниже (в десять и более раз) соответствующей устойчивости комплексных соединений металлов с комплексонами.

Наиболее типичен случай, когда индикатор является кислотой и образует комплексное соединение с ионами металлов:



Запишем константу устойчивости комплекса с индикатором:

$$\beta_{\text{MInd}} = \frac{[\text{MInd}]}{[\text{M}][\text{Ind}]}, \quad [\text{M}] = \frac{1}{\beta_{\text{MInd}}} \frac{[\text{MInd}]}{[\text{Ind}]}.$$

Металлоиндикаторы реагируют на изменение pM аналогично тому, как кислотно-основные индикаторы реагируют на изменение pH .

Наиболее четкое изменение окраски индикатора происходит, когда 50 % одной из окрашенных форм переходит в другую:

$$[\text{MInd}] : [\text{Ind}] = 1,$$

тогда

$$[\text{M}] = 1/\beta_{\text{MInd}} \quad \text{или} \quad pM = \lg \beta_{\text{MInd}}.$$

В случае комплексонометрического титрования показатель титрования равен:

$$[\text{M}]_{\text{к.т.т}} = \frac{1}{\beta_{\text{MInd}}}.$$

Интервал перехода окраски индикатора составляет

$$pM = \lg \beta_{\text{MInd}} \pm 1.$$

Используют условную константу β'_{MInd} , учитывающую протонирование самого индикатора.

К металлохромным индикаторам предъявляется ряд требований.

1. Металлохромные индикаторы должны в выбранной области pH образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексы с соотношением $[\text{M}] : [\text{Ind}] = 1 : 1$.

2. Условные константы устойчивости комплексов MInd должны быть меньше условных констант устойчивости комплексов этих металлов с ЭДТА:

$$10^1 < \frac{\beta_{\text{MY}}}{\beta_{\text{MInd}}} \leq 10^4.$$

3. Комплекс иона металла с индикатором должен быстро разрушаться при действии ЭДТА. Период полуобмена лигандами в комплексе MInd должен быть не более 10 с.

4. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным.

5.8.5. Кривые комплексонометрического титрования. Общий подход к построению кривой титрования в комплексонометрии существенно не отличается от кислотно-основного титрования. Однако в данном случае обычно необходимо рассматривать более одного равновесия, поэтому вычисления становятся более сложными. Кривая комплексонометрического титрования — это зависимость $pM = -\lg C(\text{M})$ от степени оттитрованности τ .

Пример 5.18. Рассмотрим комплексометрическое титрование ионов магния: $X \equiv \text{Mg}^{2+}$; $C(X)_0 \approx 0,10$ моль/л; $T \equiv$ трилон Б; $C(T)_0 \approx 0,10$ моль/л; pH 9 (аммиачный буферный раствор).

Решение. **1. Нетитрованный раствор:** $\tau = 0$. В растворе находятся только соль магния и аммиачный буфер. Поскольку ионы магния не образуют устойчивых аммиакатов, аква- и гидроксокомплексов, то равновесная концентрация магния равна начальной его концентрации: $[\text{Mg}^{2+}] = C(\text{Mg}^{2+})_0$.

2. Недотитрованный раствор: $0 < \tau < 1$. Состав раствора: ионы Mg^{2+} , MgY^{2-} . Существует два источника поступления ионов магния: неоттитрованный избыток ионов магния и диссоциация комплекса MgY^{2-} . Однако диссоциация дает гораздо меньший вклад и ею можно пренебречь:

$$[\text{Mg}^{2+}] \equiv [X] = C(\text{Mg}^{2+})_0(1 - \tau)R.$$

3. Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Состав раствора: ионы MgY^{2-} . Диссоциация комплекса MgY^{2-} служит единственным источником ионов магния. Для расчета необходимо использовать условную константу устойчивости комплексонов. Поскольку в данный момент в растворе нет избытка ни ионов магния, ни титранта, то $[\text{Mg}^{2+}] = C'(Y^{4-})$, где $C'(Y^{4-})$ — концентрация незакомплексованного трилона Б:

$$\beta_{\text{MgY}^{2-}} = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][Y^{4-}]}.$$

Перейдем к условной константе устойчивости, отражающей процессы протонизации титранта:

$$\beta_{\text{MgY}^{2-}} = \beta_{\text{MgY}^{2-}} \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}]C'(Y^{4-})}.$$

Поскольку $[\text{Mg}^{2+}] = C'(Y^{4-})$, то

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{MgY}^{2-}]}{\beta_{\text{MgY}^{2-}}}},$$

где $[\text{MgY}^{2-}] \equiv [P] = C(\text{Mg}^{2+})_0R$, или

$$[\text{Mg}^{2+}] = \sqrt{\frac{C(\text{Mg}^{2+})_0R}{\beta_{\text{MgY}^{2-}}}}.$$

4. Перетитрованный раствор: $\tau > 1$. Состав раствора: ионы MgY^{2-} , избыток трилона Б. Поступление ионов Mg^{2+} осуществляется за счет

незначительной диссоциации комплексоната MgY^{2-} :

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{\beta_{\text{MgY}^{2-}} C'(\text{Y}^{4-})}.$$

Поскольку

$$[\text{MgY}^{2-}] \equiv [\text{P}] = C(\text{Mg}^{2+})_0 R,$$

$$C'(\text{Y}^{4-}) \equiv [\text{T}] = C(\text{T})_0 (\tau - 1) R,$$

получаем

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{C(\text{Mg}^{2+})_0 R_X}{\beta_{\text{MgY}^{2-}} C(\text{T})_0 (\tau - 1) R_T}.$$

Если концентрации определяемого компонента и титранта одинаковы, то формула упрощается:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{\beta_{\text{MgY}^{2-}} (\tau - 1)}.$$

На рис. 5.12 представлена кривая комплексонометрического титрования ионов магния в зависимости от pH раствора. Видно, что при pH 6 скачок практически отсутствует, так как реакция образования этилендиаминтетраацетата магния MgY^{2-} подавлена конкурирующей реакцией протонизации линганда ($\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ при pH 6). Условная константа устойчивости этилендиаминтетраацетата $\beta'_{\text{MgY}^{2-}} = 1,1 \cdot 10^3$, что в 10^4 раз меньше, чем $\beta'_{\text{MgY}^{2-}}$ при pH 9. Следовательно, титрование щелочноземельных металлов нужно проводить в щелочных (pH > 8) средах. Однако при титровании катионов, образующих более устойчивые комплексные соединения, конечная точка титрования четко фиксируется даже в кислых средах (рис. 5.13).

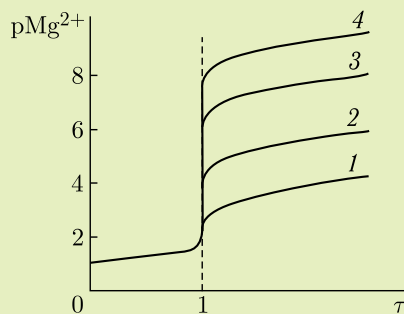
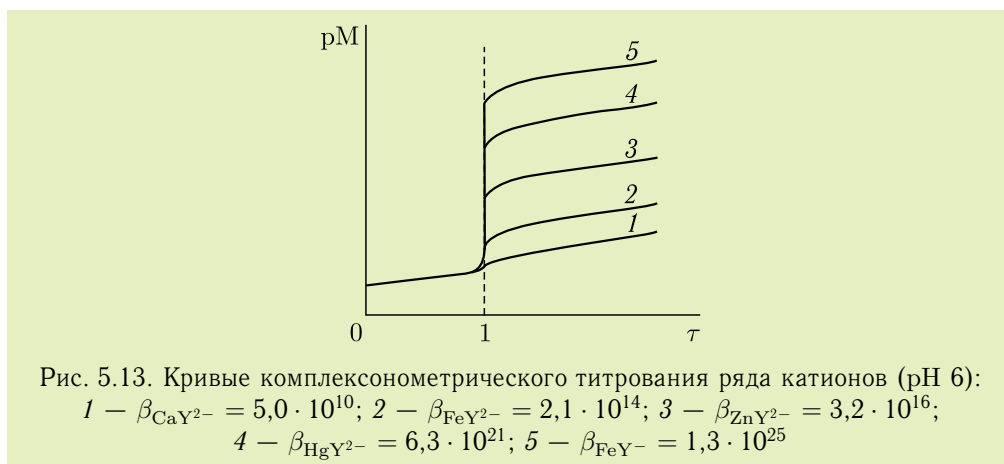


Рис. 5.12. Кривые комплексонометрического титрования ионов магния в зависимости от pH раствора: 1 — pH 6; 2 — pH 8; 3 — pH 10; 4 — pH 12



5.8.6. Способы комплексометрического титрования. Прямое титрование реализуют при определенном значении рН стандартным раствором ЭДТА. Конечную точку титрования устанавливают с помощью индикаторов.

Обратное титрование часто используют, если для катиона металла невозможно подобрать индикатор. К анализируемому раствору прибавляют измеренный объем стандартного раствора ЭДТА, избыток которого оттитровывают стандартным раствором соли магния или цинка в присутствии индикатора, реагирующего с ионами магния или цинка.

Вытеснительное титрование (титрование по замещению) основано на реакции, в которой определяемый ион металла вытесняет ион другого металла из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА. Если катион определяемого металла (например, ион Ba^{2+}) образует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем соответствующий комплекс с магнием или цинком, протекает реакция



Высвободившиеся ионы цинка (или магния) титруют затем стандартным раствором ЭДТА. Этот прием удобен при отсутствии подходящего индикатора для титрования определяемого катиона.

Комплексометрическое титрование используется для определения практически всех катионов. На первый взгляд, это приводит к тому, что метод перестает быть избирательным. Однако регулирование рН позволяет добиться селективности. Например, при $\text{pH} \approx 1$ определению ионов трехвалентных металлов не мешают катионы двухвалентных металлов, так как в кислой среде менее устойчивые комплексы двухвалентных металлов практически не образуются. Кроме того, можно использовать маскирующие реагенты — вспомогательные соединения, избирательно связывающие мешающие катионы в очень прочные комплексы. Примером маскирующего реагента могут служить цианид-ионы CN^- . В этом случае

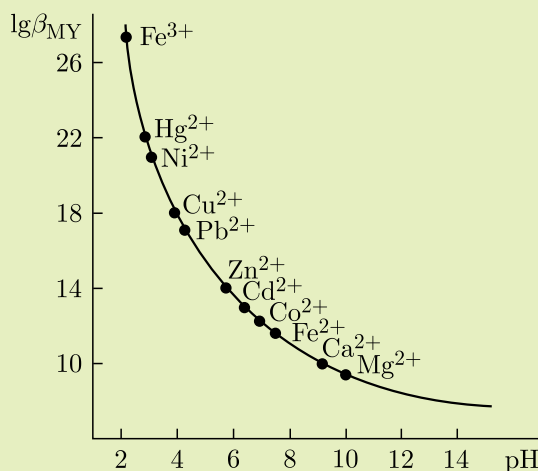
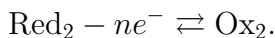
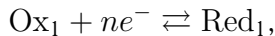


Рис. 5.14. Минимальные значения pH, необходимые для комплексонометрического титрования растворов солей различных металлов

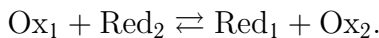
можно оттитровать ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в присутствии ионов Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , образующих цианидные комплексы, более устойчивые, чем комплексы с ЭДТА. На рис. 5.14 приведены минимальные значения pH, необходимые для комплексонометрического титрования растворов различных катионов.

5.9. Окислительно-восстановительное титрование

5.9.1. Общие сведения. Реакции с изменением степеней окисления реагирующих веществ называют *окислительно-восстановительными реакциями (редокс-реакциями)*. Можно записать полуреакции восстановления и окисления, где в каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления называют *окисленной формой (Ox)*, а вещество в более низкой степени окисления — *восстановленной формой (Red)*. Полуреакции окисления и восстановления не существуют отдельно друг от друга; если есть донор электронов, то должен быть и акцептор:



Реально протекает суммарная реакция:



Для оценки способности разных веществ отдавать и принимать электроны могут служить константы равновесия полуреакций, но так как они неосуществимы по отдельности, то найти их трудно.

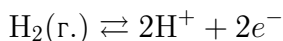
Реальной величиной является только константа равновесия суммарной реакции:

$$K_p = \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}.$$

Для оценки окислительно-восстановительной способности более удобной является другая термодинамическая величина — потенциал. При этом используется уникальная особенность окислительно-восстановительных реакций — их можно разделить в пространстве, так как при переносе электронов возникает электрический ток.

5.9.2. Стандартный водородный электрод. Потенциал (E) отдельной окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Однако некоторые характеристики пар (электродные потенциалы) можно измерить, если каждый электрод комбинировать с одним и тем же электродом, условно выбранным за стандартный (при стандартных условиях, т. е. при определенных значениях температуры, давления, при активности компонентов, равной 1 моль/л). В качестве такового принят *стандартный водородный электрод* (СВЭ). Он представляет собой сосуд, заполненный хлороводородной (или серной) кислотой концентрацией 1 моль/л, в который погружена платиновая пластинка, покрытая слоем мелкодисперсной платины (платиновая чернь). Платина не принимает участия в электрохимической реакции, а служит только для переноса электронов. Через сосуд пропускают водород под давлением 1 атм.

Потенциал полуреакции



принят равным нулю при любой температуре.

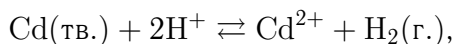
Водородный электрод может служить либо анодом, либо катодом в зависимости от того, какой полуэлемент находится в паре с ним:

- анод — H_2 окисляется до H^+ ;
- катод — H^+ восстанавливается до H_2 .

Следовательно, СВЭ электрохимически обратим. Если $E_2 = 0$, то электродвижущая сила (ЭДС) элемента равна E_1 . Следовательно, потенциал данного электрода — это ЭДС элемента, состоящего из данного электрода и стандартного водородного электрода (рис. 5.15).

Для измерения потенциала полуреакции нужно составить гальванический элемент из СВЭ и электрода, на котором протекает интересующая нас полуреакция. При замкнутой цепи значения потенциалов для различных электродов будут разные, стрелка измерительного прибора (вольтметра) будет отклоняться то в одну сторону, то в другую. Это значит, что в одних случаях протекает реакция восстановления ионов H^+ , в других — окисления H_2 .

Например, для кадмия (или цинка) протекает реакция



в данном случае СВЭ служит катодом.

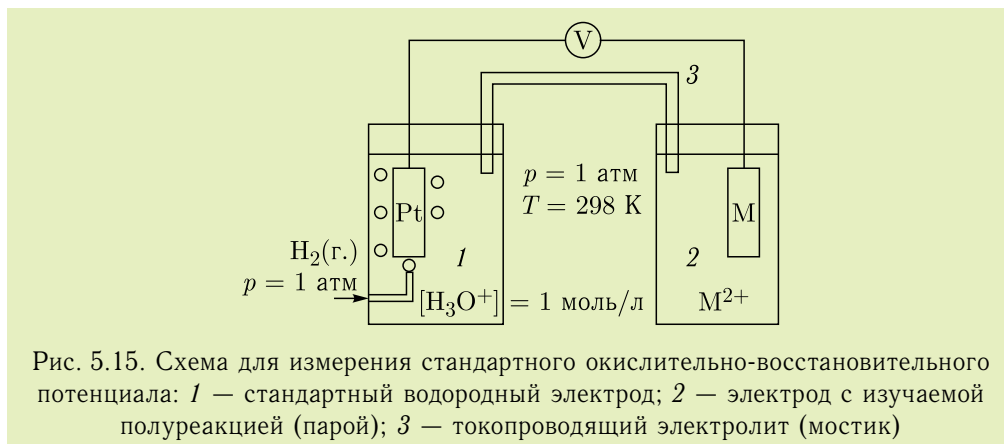
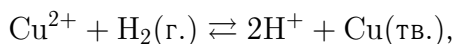


Рис. 5.15. Схема для измерения стандартного окислительно-восстановительного потенциала: 1 — стандартный водородный электрод; 2 — электрод с изучаемой полуреакцией (парой); 3 — токопроводящий электролит (мостик)

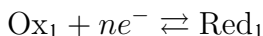
Однако медь выделяется на электроде:



в данном случае СВЭ является анодом.

Нужно приписать измеряемым потенциалам знак, чтобы оценить относительную окислительно-восстановительную способность. Соглашение о знаках было принято на конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) в 1953 г. Если в паре с СВЭ идет реакция восстановления, то потенциал имеет знак «+», если — реакция окисления, то знак «-»: $E_{\text{Cu}} = +0,3 \text{ В}$; $E_{\text{Cd}} = -0,4 \text{ В}$; $E_{\text{Zn}} = -0,8 \text{ В}$.

5.9.3. Уравнение Нернста. Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции



зависимость равновесного потенциала от равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм выражается уравнением Нернста (см. также том 2, гл. 1):

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где $E_{\text{Ox/Red}}$ — равновесный электродный потенциал, В; $E_{\text{Ox/Red}}^0$ — стандартный электродный потенциал, В; R — универсальная (молярная) газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$); T — температура, К; n — число электронов, участвующих в полуреакции; F — постоянная Фарадея ($96\,500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Стандартный электродный потенциал E^0 редокс-пары — это электродный потенциал полуреакции (относительно СВЭ) при условии, что равновесные концентрации всех реагентов и продуктов равны 1 моль/л.

Уравнение Нернста справедливо для сильноразбавленных растворов, когда коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм равны единице ($\gamma = 1$), поэтому в уравнении Нернста можно перейти от активностей к равновесным концентрациям окисленной и восстановленной форм.

При комнатной (25 °C) температуре можно, переходя к десятичным логарифмам, представить уравнение Нернста в следующем виде:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

В состоянии равновесия потенциалы образующих редокс-пару полуреакций равны ($E_1 = E_2$):

$$n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_1 \text{Ox}_2 + n_2 \text{Red}_1,$$

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}.$$

Отсюда можно выразить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции:

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} = \frac{0,059}{n} \lg K_p,$$

тогда

$$\lg K_p = \frac{n \Delta E^0}{0,059},$$

где n — общее число ($n_1 n_2$) электронов, передаваемых от Ox_1 к Red_2 в соответствии с уравнением реакции; $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$.

Найденная по значениям стандартных потенциалов константа — термодинамическая.

В соответствии с приведенным выше уравнением константа окислительно-восстановительного равновесия тем больше, чем больше разность стандартных электродных потенциалов. Если считать количественным протекание реакции на 99,9%, то ΔE^0 должно быть больше 0,3 В.

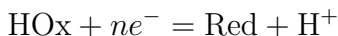
Понятие *формального потенциала* было введено, чтобы частично компенсировать влияние замены в уравнении Нернста активностей окисленной и восстановленной форм на равновесные концентрации и ошибки за счет протекания побочных реакций. Если использовать формальные потенциалы, то получается условная константа, необходимая для оценки направления и глубины протекания реакции.

Формальный потенциал системы есть потенциал полуэлемента относительно СВЭ при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л и концентрации любых других компонентов раствора точно известны.

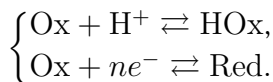
5.9.4. Влияние различных факторов на потенциал. Влияние pH на протекание окислительно-восстановительной реакции. Окисленная или восстановленная форма часто является слабым основанием или слабой

кислотой, поэтому наряду с реакцией окисления-восстановления протекает реакция протонирования и депротонирования.

Пусть окисленная форма протонируется, тогда полуреакцию



можно представить сочетанием реакции протонирования и реакции окисления-восстановления:



Запишем константу кислотности, из нее выразим равновесную концентрацию окисленной формы и подставим в уравнение Нернста:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ox}]}{[\text{HOx}]}, \quad [\text{Ox}] = K_a \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_a \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}^+][\text{Red}]}$$

При равновесных концентрациях всех участников реакции, равных 1 моль/л, получим

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_a.$$

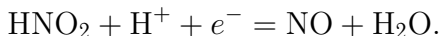
Поскольку оба слагаемых являются константами, их сумма представляет собой стандартный потенциал полуреакции, т. е. формальный потенциал:

$$E_{\text{HOx/Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_a.$$

Если протонируется восстановленная форма, то формальный потенциал будет равен

$$E_{\text{Ox/HRed}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_a}.$$

Пример 5.19. Требуется рассчитать формальный потенциал полуреакции



Известно, что $E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 = 1,202 \text{ В}$; $K_a(\text{HNO}_2) = 6,2 \cdot 10^{-4}$.

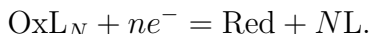
Решение. Поскольку протонирована окисленная форма, получим

$$E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg K_a(\text{HNO}_2) =$$

$$= 1,202 + 0,059 \lg (6,2 \cdot 10^{-4}) = 1,013 \text{ В}.$$

Влияние процессов комплексообразования на протекание окислительно-восстановительной реакции. Окисленная или восстановленная форма может связываться в комплексные соединения.

Пусть в комплекс связана окисленная форма:



Можно представить уравнение сочетанием реакций комплексообразования и полуреакции окисления-восстановления:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ox} + \text{L} = \text{OxL}, \\ \text{OxL} + \text{L} = \text{OxL}_2, \\ \dots \\ \text{OxL}_{N-1} + \text{L} = \text{OxL}_N, \\ \text{Ox} + ne^- = \text{Red}. \end{array} \right.$$

При концентрации лиганда много большей, чем концентрация окисленной формы ($C(\text{L})_0 \gg C(\text{Ox})_0$), можно считать, что в основном образуется комплекс состава OxL_N .

Выразим равновесную концентрацию окисленной формы через константу устойчивости комплекса и подставим в уравнение Нернста:

$$\beta_N = \frac{[\text{OxL}_N]}{[\text{Ox}][\text{L}]^N}, \quad [\text{Ox}] = \frac{[\text{OxL}_N]}{\beta_N[\text{L}]^N},$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_N]}{\beta_N[\text{L}]^N[\text{Red}]}.$$

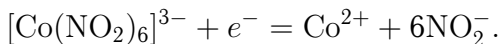
Если $[\text{OxL}_N] = [\text{L}] = [\text{Red}] = 1$ моль/л, то получим значение формального потенциала:

$$E_{\text{OxL}_N/\text{Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_N}.$$

Если в комплекс связана восстановленная форма, то

$$E_{\text{Ox/RedL}_P} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_P.$$

Пример 5.20. Требуется рассчитать формальный потенциал полуреакции



Известно, что $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = +1,81$ В, $\beta_6 = 1 \cdot 10^{22}$.

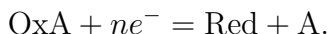
Решение. Поскольку в комплекс связана окисленная форма, то

$$E_{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}/\text{Co}^{2+}}^0 = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{\beta_6} =$$

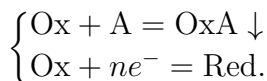
$$= 1,81 + 0,0591 \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{22}} = +0,51 \text{ В}.$$

Влияние образования малорастворимых соединений на протекающие окислительно-восстановительные реакции. Иногда одна из форм

окислительно-восстановительной полуреакции малорастворима. Пусть осадок образует окисленная форма:



Данную реакцию можно представить как сумму реакций осаждения и окисления–восстановления:



Выразим равновесную концентрацию окисленной формы из произведения растворимости и подставим в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} K_s(\text{OxA}) &= [\text{Ox}][\text{A}], \\ [\text{Ox}] &= \frac{K_s(\text{OxA})}{[\text{A}]}, \\ E_{\text{Ox/Red}} &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_s(\text{OxA})}{[\text{A}][\text{Red}]}. \end{aligned}$$

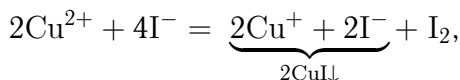
При $[\text{Ox}] = [\text{A}] = [\text{Red}] = 1$ моль/л получаем значение формального потенциала:

$$E_{\text{OxA/Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_s(\text{OxA}).$$

Если осадок RedB образует восстановленная форма, то

$$E_{\text{Ox/RedB}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_s(\text{RedB})}.$$

Пример 5.21. Рассмотрим равновесие, лежащее в основе иодометрического определения меди:

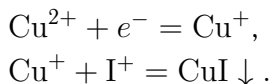


$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0,16 \text{ В}, \quad E_{2\text{I}^-/\text{I}_2}^0 = +0,54 \text{ В}, \quad K_s(\text{CuI}) = 1, \cdot 10^{-12}.$$

Если бы окислительно-восстановительный процесс не сопровождался образованием осадка, то константа равновесия при температуре 25 °С была бы равна

$$-\lg K_p = \frac{(0,54 - 0,16)^2}{0,059} = 2,45.$$

Константа равновесия $10^{-2,45}$ означает, что равновесие целиком смещено в сторону исходных веществ, т. е. ионы Cu^{2+} не могут окислить ионы I^- в растворе. Однако в случае образования осадка можно записать две полуреакции:



Осадок образует восстановленная форма, поэтому формальный электродный потенциал, учитывающий реально происходящие процессы, составит

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{K_s(\text{CuI})} =$$

$$= 0,16 + 0,059 \lg \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,87 \text{ В},$$

что значительно выше стандартного потенциала пары $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = +0,54 \text{ В}$.

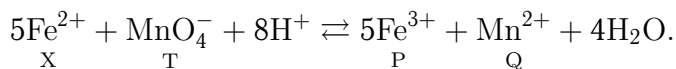
5.9.5. Кривые титрования в редоксиметрии. Процесс титрования, основанный на протекании окислительно-восстановительной реакции, можно описать с помощью зависимости равновесного потенциала системы от количества добавленного титранта $E = f(\tau)$.

После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие и система приобретает потенциал E , зависящий от соотношения концентраций исходных веществ и продуктов.

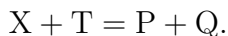
При равновесии потенциалы полуреакций равны $E = E_1 = E_2$, поэтому, в принципе, безразлично, какую из двух систем (полуреакций) использовать для расчета потенциала E в данной точке. При выборе руководствуются соображениями удобства и простоты вычислений. Удобнее до точки эквивалентности использовать уравнение для полуреакции с участием титруемого вещества, после точки эквивалентности — уравнение полуреакции с участием титранта.

Действительно, до точки эквивалентности весь добавленный титрант превращается в сопряженную форму, поэтому для расчета потенциала сначала необходимо вычислить константу равновесия реакции, чтобы найти равновесную концентрацию титранта. Расчет упрощается, если воспользоваться полуреакцией с участием титруемого вещества, так как концентрации его окисленной и восстановленной форм легко найти. За точкой эквивалентности, наоборот, все титруемое вещество перешло в продукт, равновесная концентрация исходной формы ничтожно мала. Чтобы ее найти, опять необходима константа равновесия, поэтому удобнее использовать полуреакцию титранта.

Пример 5.22. Рассмотрим титрование ионов Fe(II) раствором перманганата калия KMnO_4 в кислой среде ($1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$) (рис. 5.16):



Тип окислительно-восстановительной реакции:



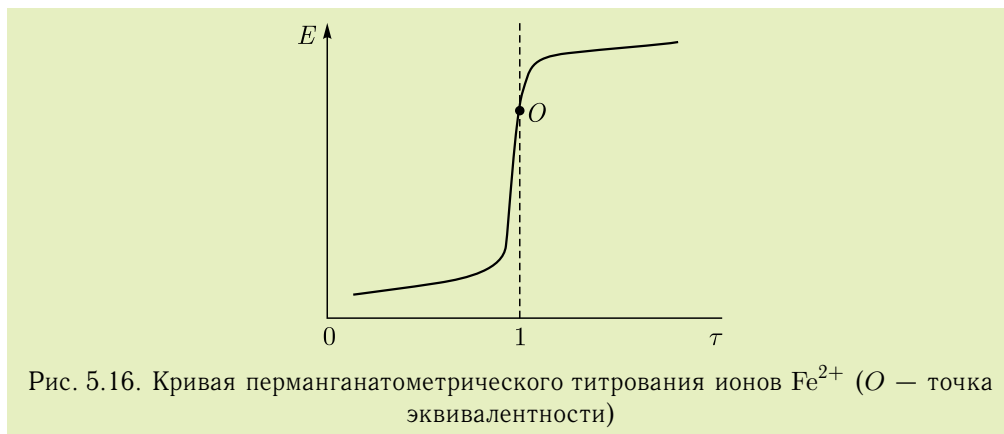
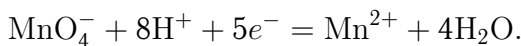
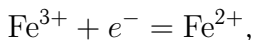


Рис. 5.16. Кривая перманганатометрического титрования ионов Fe^{2+} (O — точка эквивалентности)

Запишем полуреакции с участием определяемого вещества и титранта:



Значения стандартных потенциалов будут равны $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В}$, $E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51 \text{ В}$.

1. Нетитрованный раствор: $\tau = 0$. Состав раствора: ионы Fe^{2+} . Потенциал системы до начала титрования не рассчитывают, поскольку в исходном растворе известна концентрация только одной из сопряженных форм титруемого вещества, в нашем примере — только восстановленной формы — Fe^{2+} . Таким образом, значение потенциала не определено.

2. Недотитрованный раствор: $\tau < 1$. Состав раствора: ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Считаем равновесный потенциал по паре титруемого вещества:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

однако продуктом являются ионы Fe^{3+} , а недотитрованным определяемым компонентом — Fe^{2+} :

$$[\text{Fe}^{3+}] \equiv [\text{P}] = C(\text{X})_0 \tau R,$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \equiv [\text{X}] = C(\text{X})_0 (1 - \tau) R.$$

Получаем формулу для расчета равновесного потенциала:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\tau}{1 - \tau}$$

или в общем виде:

- если титруемое вещество — восстановитель

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{\tau}{1 - \tau},$$

- если титруемое вещество — окислитель

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1 - \tau}{\tau}.$$

3. Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Состав раствора: ионы Fe^{3+} , Mn^{2+} . В точке эквивалентности неудобно рассчитывать потенциал ни по полуреакции титранта, ни по полуреакции титруемого вещества, так как концентрации сопряженных форм X и T ничтожно малы. Поэтому для расчета потенциала в точке эквивалентности $E_{\text{т.э}}$ используют формальный прием. Складывают уравнения обеих полуреакций, предварительно умножив их на n_1 и n_2 для уравнивания числа электронов.

Сложим уравнение полуреакций в нашем примере:

$$E_{\text{т.э}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Если в уравнение полуреакции входят ионы H^+ , OH^- или какие-либо другие, то их равновесные концентрации также следует включить в уравнение Нернста:

$$E_{\text{т.э}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Для того чтобы при объединении выражений, стоящих под знаком логарифма, концентрации различных частиц сократились, уравнение полуреакции умножим на коэффициент 5:

$$5E_{\text{т.э}} = 5E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}.$$

Получим сумму уравнений полуреакций:

$$6E_{\text{т.э}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}.$$

В точке эквивалентности концентрации реагирующих веществ соответствуют стехиометрическим отношениям:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}], \quad [\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}^-],$$

тогда получаем

$$E_{\text{т.э}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} + \frac{0,059}{6} \lg [\text{H}^+]^8.$$

Дополнительный член в уравнении для расчета потенциала в точке эквивалентности возникает только в том случае, если в уравнения полуреакций входят дополнительные ионы (H^+ , OH^-). Если этого

не происходит, то расчет потенциала в точке эквивалентности проводят по формуле

$$E_{\text{т.э}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}.$$

4. Перетитрованный раствор: $\tau > 1$. Состав раствора: ионы MnO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Считаем потенциал по паре титранта:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

где $[\text{MnO}_4^-]$ — равновесная концентрация титранта; $[\text{MnO}_4^-] \equiv [\text{T}] = C(\text{X})_0(\tau - 1)R$; $[\text{Mn}^{2+}]$ — продукт (Q); $[\text{Mn}^{2+}] \equiv [\text{Q}] = C(\text{X})_0R$. Тогда

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg (\tau - 1)[\text{H}^+]^8.$$

В общем виде получим (без учета дополнительных участников полуреакций):

- если титрант — окислитель

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg (\tau - 1),$$

- если титрант — восстановитель

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{\tau - 1}.$$

Если титруемое вещество является окислителем, то кривая титрования будет идти сверху вниз. Кривая титрования будет симметричной относительно точки эквивалентности, если число электронов в обеих полуреакциях будет одинаковым ($n_1 = n_2$), тогда $E_{\text{т.э}} = 1/2(E_1^0 + E_2^0)$.

Если $n_1 \neq n_2$ или в реакциях участвуют ионы водорода, полиядерные частицы или комплексообразующие реагенты, то кривые несимметричны и точка эквивалентности не совпадает с точкой перегиба.

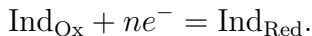
На кривой титрования имеется область плавного изменения потенциала — область буферного действия. В начале кривой, где буферная емкость невелика, потенциал меняется резко (подобно кривым титрования слабых кислот и слабых оснований). Чем больше разность стандартных потенциалов титруемого вещества и титранта, тем больше скачок титрования и больше область буферного действия.

5.9.6. Способы обнаружения конечной точки титрования в редоксиметрии. Для индикации конечной точки титрования используют:

1) безындикаторное титрование — исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества; например, при титровании раствором перманганата калия концентрацией не менее 0,02 М раствор окрашивается в розовый цвет при введении минимального избытка титранта (одна капля);

2) специфические индикаторы — вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы; например, при титровании иода используют специфический индикатор — крахмал, образующий темно-синее соединение с ионами I_3^- ;

3) окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы) — соединения (чаще органические), способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску:



Согласно уравнению Нернста имеем

$$E = E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}.$$

Приняв предельные соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора, при которых еще заметна окраска одной из форм, равными 10 : 1 и 1 : 10, для области перехода окраски индикатора получим

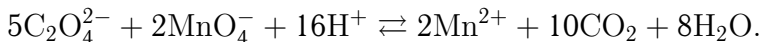
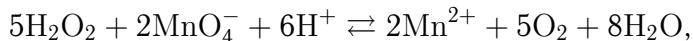
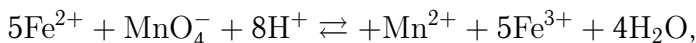
$$\Delta E = E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

Примеры окислительно-восстановительных индикаторов: дифениламин ($E^0 = 0,76$ В), ферроин ($E^0 = 1,06$ В), метиленовый голубой ($E^0 = 0,01$ В), индигосульфоновая кислота ($E^0 = -0,11$ В).

5.9.7. Перманганатометрия. В основе перманганатометрического титрования лежит окислительно-восстановительный процесс с участием пары $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(II)}$ ($E^0 = 1,52$ В) в кислой среде:



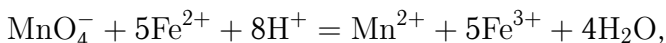
При использовании раствора перманганата калия в качестве титранта можно определять ионы железа, пероксид водорода, оксалаты:



Конечную точку определяют без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-ионов.

Пример 5.23. Оцените массу навески перманганата калия, которую необходимо взять для приготовления 500 мл раствора для перманганатометрического титрования раствора железа(II) приблизительно концентрации 0,05 моль/л.

Решение. Перманганатометрическое определение ионов железа(II) основано на реакции:

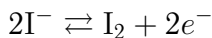


$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5, \quad M(1/5\text{KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль}.$$

Принимая $C(1/5\text{KMnO}_4) \cong C(\text{Fe}^{2+})$, получим

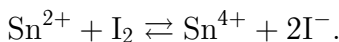
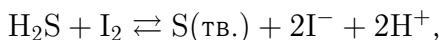
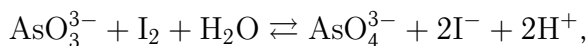
$$m(\text{KMnO}_4) = C(1/5\text{KMnO}_4)VM(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05 \cdot 0,5 \cdot 31,61 = 0,79 \text{ г}.$$

5.9.8. Иодометрия. Стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары

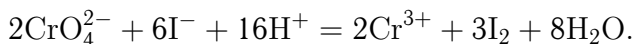
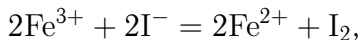


равен 0,54 В. В титровании применяют иод в качестве окислителя, иодид-ионы в качестве восстановителя.

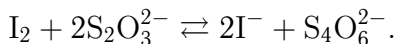
Иод как окислитель. Для титрования используют стандартные растворы иода I_2 в KI . Присутствие KI необходимо для обеспечения хорошей растворимости иода в воде (за счет образования комплекса KI_3). Титрованием иодом можно определять вещества, обладающие восстановительными свойствами:



Иодид как восстановитель. При титровании используют водные растворы иодида калия. В соответствии с окислительно-восстановительными потенциалами возможно, в частности, определение следующих окислителей:

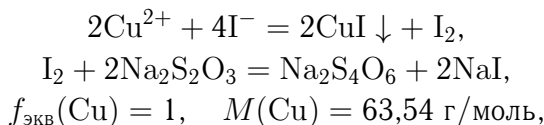


Индикация при иодометрии. Индикацию осуществляют потенциометрическим методом или визуально с крахмалом, образующим с иодом соединение включения интенсивно синего цвета. При титровании раствором иода крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования. При использовании иодида титрование проводят непрямым методом. К анализируемому раствору добавляют избыток иодида, затем выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. При этом образуется тетраионат-ион:



Пример 5.24. Для приготовления стандартного раствора соли меди(II), используемого для установления точной концентрации тиосульфата натрия, навеску препарата меди квалификации «х.ч.» массой 0,7445 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей подготовки перенесли в мерную колбу объемом $V_{\text{к}} = 500$ мл. Вычислите молярную концентрацию эквивалента меди в приготовленном растворе.

Решение. При определении ионов меди(II) иодометрическим титрованием используют метод замещения. В этом случае ионы меди(II) реагируют с иодид-ионами по уравнению



тогда

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^3}{M(\text{Cu}^{2+})V_{\text{к}}} = \frac{0,7445 \cdot 10^3}{63,54 \cdot 500,0} = 0,02343 \text{ моль/л.}$$

5.9.9. Другие виды редоксиметрии. Используют и другие виды окислительно-восстановительного титрования, такие как цериметрия (титрант — ионы Ce^{4+}), дихроматометрия (титрант — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), броматометрия (титрант — KBrO_3).

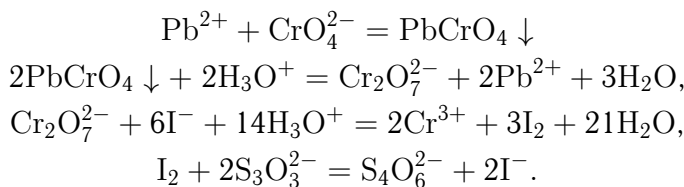
Условия проведения приведенных выше реакций окислительно-восстановительного титрования представлены в табл. 5.14.

С помощью редоксиметрического титрования можно определять некоторые катионы, которые сами не вступают в окислительно-восстановительные реакции. В этом случае используют способ титрования по замещению. Примером такого титрования служит определение ионов кальция, свинца, бария.

Пример 5.25. Навеску сплава, содержащего свинец массой $m_{\text{н}} = 0,3126 \text{ г}$, растворили в азотной кислоте. Осадили свинец в виде хромата. Затем хромат свинца(II) растворили в кислоте и добавили избыток иодида калия, выделившийся иод оттитровали раствором тиосульфата натрия концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1012 \text{ моль/л}$, затратив $V_{\text{T}} = 15,75 \text{ мл}$ титранта. Вычислите массовую долю (%) свинца в сплаве.

Решение. Использован способ титрования по замещению и метод отдельных навесок.

Запишем уравнения реакций:



Согласно закону химических эквивалентов (учитывая цепочку превращений) получим

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= n(1/2\text{I}_2) = (1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \\ &= n(1/3\text{PbCrO}_4) = n(1/3\text{Pb}^{2+}) = n(1/3\text{Pb}), \end{aligned}$$

Таблица 5.14. Условия проведения перманганатометрического и иодометрического титрования

Стандарт	Реакция	Химический эквивалент	Индикатор
<i>Перманганатометрия</i>			
Первичный: KMnO_4	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$1/5\text{KMnO}_4$	KMnO_4
Вторичный: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ As_2O_3 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2e^- = 2\text{CO}_2$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2e^- = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+$ $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$	$1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1/4\text{As}_2\text{O}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	KMnO_4
<i>Иодометрия</i>			
Первичный: I_2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$1/2\text{I}_2$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Крахмал
Вторичный: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KIO_3 KBrO_3	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1/6\text{KIO}_3$ $1/6\text{KBrO}_3$	Крахмал

тогда

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(1/3\text{Pb}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} V_T,$$

следовательно

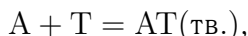
$$\begin{aligned} W(\text{Pb}) &= \frac{m(\text{Pb})}{m_n} 10^2 = \\ &= \frac{n(1/3\text{Pb}) M(1/3\text{Pb})}{m_n} 10^2 = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_T M(1/3\text{Pb})}{1000 m_n} 10^2 = \\ &= \frac{0,1012 \cdot 15,75 \cdot 1/3 \cdot 207,2 \cdot 10^2}{1000 \cdot 0,3126} = 35,22 \%. \end{aligned}$$

5.10. Осадительное титрование

5.10.1. Общие сведения. В осадительном титровании используют химические реакции, дающие практически нерастворимые, быстро выпадающие осадки постоянного состава. Применимость осадительной реакции для целей титрования определяют, задав полноту связывания вещества А титрантом Т (заряды ионов не указаны) в осадок АТ на 99,9 %. Тогда доля не связанного в осадок вещества равна 0,1 %. Если первоначальная концентрация вещества А равна 0,1 моль/л, то при данной полноте связывания его концентрация в растворе составит

$$\frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \%}{100 \%} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Поскольку вещества реагируют в эквивалентных количествах, концентрация титранта Т в системе в точке эквивалентности также равна $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости полученного осадка АТ должно быть не более $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л:



$$K_s(\text{AT}) \leq [\text{A}][\text{T}] \leq 1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-8}.$$

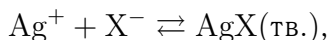
Осадков точного состава, имеющих низкую растворимость ($K_s < 10^{-8}$), известно немного. Наиболее подходящим для этой цели является осаждение галогенидов, тиоцианатов, цианидов серебра(I) и ртути(I), а также сульфата бария.

Для определения конечной точки титрования с использованием реакций осаждения применяют различные индикаторы (подробнее ряд методов будет рассмотрен далее). Кроме того, для этой цели используют потенциометрический способ (см. том 2, гл. 1).

5.10.2. Аргентометрия. *Аргентометрическое титрование (аргентометрия)* — титрование раствором нитрата серебра(I), образующего осадки с ионами галогенидов (AgCl , AgBr , AgI), тиоцианата (AgSCN) и цианида (AgCN), для определения которых и используется.

Применяют две разновидности аргентометрического титрования, отличающиеся друг от друга индикаторами: метод Мора и метод Фаянса. В методе Мора индикатором является хромат калия, в методе Фаянса — индикаторы эозин и флюоресцеин.

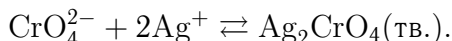
Основная титриметрическая реакция в аргентометрии:



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$.

Этот простой, но довольно медленный способ дает лучшие результаты при определении ионов Br^- и I^- , так как галогениды AgBr , AgI менее растворимы, чем AgCl .

Метод Мора. Данный метод относится к индикаторным способам титрования. Индикатором служат хромат-ионы, которые образуют красно-коричневый осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 , более растворимый, чем галогениды серебра:



Произведение растворимости Ag_2CrO_4 равно

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}.$$

Тогда растворимость Ag_2CrO_4 определяется следующим образом:

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Аналогично можно рассчитать растворимость AgCl и AgBr :

$$S(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}, \quad S(\text{AgBr}) = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Поскольку растворимость AgCl и AgBr значительно меньше, чем Ag_2CrO_4 , из растворов при титровании ионов Cl^- или Br^- сначала выпадают осадки бромида серебра и хлорида серебра и лишь только после их практически полного осаждения образуется осадок хромата серебра. При завершении титрования осадки AgCl и AgBr окрашиваются в розовый цвет.

При применении хромата калия в качестве индикатора необходимо создать его оптимальную концентрацию. Это связано с тем, что избыток хромата калия может вызвать более раннее образование осадка хромата серебра(I), вследствие неравномерного распределения K_2CrO_4 в растворе при титровании.

Рассчитаем, какой должна быть концентрация ионов CrO_4^{2-} , чтобы осадок Ag_2CrO_4 образовался только тогда, когда практически все ионы Cl^- окажутся оттитрованными:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12},$$

тогда

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}^+]^2}.$$

В точке эквивалентности при титровании ионов Cl^- ионами Ag^+ имеем $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, поэтому, учитывая, что $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$, получим

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Подставив значение $[\text{Ag}^+]$, находим

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{(\sqrt{K_s(\text{AgCl})})^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{(\sqrt{2 \cdot 10^{-10}})^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{2 \cdot 10^{-10}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, при титровании ионов Cl^- раствором нитрата серебра(I) осадок хромата серебра(I) начнет образовываться в тот момент, когда хлорид-ионы будут практически полностью оттитрованы, если концентрация хромат-ионов будет равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Обычно используют 1 М раствор хромата калия. Если объем раствора V_p в конце титрования хлорид-ионов составляет около 20 мл, легко оценить объем V этого раствора, необходимый для создания указанной выше концентрации хромат-ионов:

$$V = \frac{V_p C(\text{CrO}_4^{2-})}{C(\text{K}_2\text{CrO}_4)} = \frac{20 \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{1} = 0,2 \text{ мл.}$$

Если объем капли составляет $\sim 0,05$ мл, то достаточно взять 4 капли 1 М раствора хромата калия и добавить их в титруемый раствор.

Метод Мора применяют для определения хлорид- и бромид-ионов. Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяют, так как осадки иодида и тиоцианата серебра адсорбируют на своей поверхности индикатор, вследствие чего окрашиваются до завершения титрования. Метод Мора можно использовать только в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7–10). В кислой среде хромат серебра растворяется, а в сильнощелочной среде образуется Ag_2O .

Метод Фаянса. В методе Фаянса используют адсорбционные индикаторы — флуоресцеин и эозин.

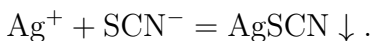
Флуоресцеин и эозин представляют собой слабые кислоты, в растворах диссоциируют: $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$.

При добавлении в титруемый раствор хлорид-ионов раствор флуоресцеина приобретает желто-зеленую окраску.

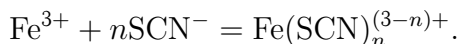
При титровании хлоридов раствором AgNO_3 образуется осадок AgCl , который до точки эквивалентности адсорбирует ионы Cl^- , присутствующие в избытке, и имеет отрицательный заряд ($\text{AgCl} \cdot n\text{Cl}^-$). Ионы Ind^- при этом не адсорбируются как одноименные заряды.

В точке эквивалентности практически все ионы Cl^- связываются в AgCl . Появляется избыток ионов Ag^+ , адсорбирующихся на осадке AgCl . Осадок приобретает положительный заряд ($\text{AgCl} \cdot m\text{Ag}^+$), на нем адсорбируются ионы Ind^- и осадок AgCl становится ярко-розовым. Эозин используют при титровании бромидов, иодидов и тиоцианатов.

Метод Фольгарда. Данный метод основан на титровании раствора, содержащего ионы Ag^+ , раствором KSCN или NH_4SCN по реакции



Рабочими служат растворы ионов Ag^+ и растворы KSCN или NH_4SCN . В качестве индикатора применяют раствор железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Окончание титрования определяют по появлению не исчезающей красноватой окраски раствора, связанной с образованием комплексного иона $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ по реакции

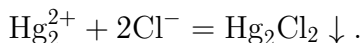


После оттитровывания ионов Ag^+ избыток титранта дает с ионами Fe^{3+} комплекс красного цвета. Обычно создают концентрацию ионов Fe^{3+} около 0,01 моль/л. Титрование проводят в кислой среде.

Для определения анионов (Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-}) этим методом проводят обратное титрование. К раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 . После образования осадка оттитровывают избыток AgNO_3 стандартным раствором KSCN в присутствии раствора соли железа(III).

5.10.3. Меркуриметрия. *Меркуриметрическое титрование (меркуриметрия)* — титрование раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — применяют для определения галогенид-ионов (осадки Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2 , Hg_2Br_2), тиоцианатов (осадок $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$).

Меркуриметрия основана на титровании галогенид-ионов раствором нитрата ртути(I), например, по реакции



Этот метод гораздо дешевле аргентометрии, но имеет недостаток, связанный с тем, что соли ртути(I) чрезвычайно ядовиты. В качестве индикатора применяют дифенилкарбазон, образующий с избытком ионов Hg_2^{2+} комплекс фиолетового цвета.

5.10.4. Сульфатометрия. *Сульфатометрическое титрование (сульфатометрия)* — титрование растворами H_2SO_4 и BaCl_2 . Метод используют для определения сульфат-ионов и ионов солей бария (осадок BaSO_4).

В методе используют два титранта: 0,1 М раствор серной кислоты (при определении ионов Ba^{2+}) или 0,1 М раствор хлорида бария (при определении ионов SO_4^{2-}).

Индикаторами служат металлохромные индикаторы — нитрохромазо и ортанитовый А. В свободном виде они имеют розовый цвет. При завершении титрования ионов SO_4^{2-} эти индикаторы образуют с первой избыточной каплей раствора соли бария комплексные соединения фиолетового цвета.

Контрольные задания

1. После приливания титранта (раствора гидроксида натрия) к раствору уксусной кислоты pH раствора составил 9,5 ($C(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = C(\text{NaOH})_0 = 0,2$ моль/л). Выведите формулу и рассчитайте pH раствора.

2. При титровании гидроксида калия ($C(\text{KOH})_0 \approx 0,1$ моль/л) титрантом — хлороводородной кислотой ($C(\text{HCl})_0 = 0,1000$ моль/л) pH раствора изменился на 6,0. Укажите преобладающие в растворе компоненты и рассчитайте значение pH.

3. При титровании к 10,00 мл раствора гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,10 моль/л добавили 14,80 мл раствора хлороводородной кислоты такой же концентрации. Как изменится pH титруемого раствора ($K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$)?

4. К 10,00 мл гидроксида натрия ($C(\text{NaOH})_0 \approx 0,1$ моль/л) прибавили 10,20 мл раствора титранта — хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитайте состав полученного раствора и значение pH.

5. К 10,00 мл раствора фосфата натрия Na_3PO_4 добавили 16,00 мл раствора хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Оцените концентрацию катионов натрия в растворе при степени оттитрованности 1,6.

6. Титруют сернистую кислоту H_2SO_3 ($C(\text{H}_2\text{SO}_3)_0 = 0,05$ моль/л) раствором NaOH ($C(\text{NaOH})_0 = 0,1000$ моль/л). Какой области значений степени оттитрованности соответствует следующий состав титруемого раствора: HSO_3^- , H_2O . Рассчитайте значение pH титруемого раствора.

7. Какой индикатор позволит оттитровать 0,10 М раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,1000 М раствором хлороводородной кислоты с меньшей погрешностью: метиловый оранжевый ($pT = 4,0$) или метиловый красный ($pT = 5,0$); $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

8. Раствор объемом 10,00 мл, содержащий сульфат меди концентрацией 0,032 моль/л, титруют раствором комплексона III концентрацией 0,0255 моль/л при pH 5. Напишите формулы химических частиц, преобладающих в растворе, после добавления 10,20 мл раствора титранта.

9. При титровании ионов Ca^{2+} трилоном Б при pH 10 в качестве индикатора используется мурексид. Рассчитайте состав раствора в конечной точке титрования: $X \equiv \text{Ca}^{2+}$; $C(X)_0 \approx 0,1$ моль/л; $T \equiv$ трилон Б; $C(T)_0 \approx 0,1$ моль/л; pH 10; $\beta_{\text{CaY}^{2-}} = 3,72 \cdot 10^{10}$; $\beta_{\text{CaInd}} = 10^4$; $\alpha_{Y^{4-}} = 0,35$.

10. Оцените условную константу устойчивости комплексоната магния в 0,01 М растворе аммиака ($\beta_{\text{MgY}^{2-}} = 4,9 \cdot 10^8$; $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

11. Раствор концентрацией ионов меди $C(\text{Cu}^{2+})_0 = 0,001$ моль/л титруют раствором трилона Б при pH 9 (аммиачный буферный раствор). Изобразите вид кривых титрования в координатах $p\text{Cu} = f(\tau)$, если титрование проводят при концентрациях аммиака: а) 0,01 моль/л; б) 0,1 моль/л.

12. Раствор трилона Б титруют раствором сульфата магния MgSO_4 при pH = 8–10. Изобразите вид кривой титрования и рассчитайте значения равновесной концентрации магния $[\text{Mg}^{2+}]$: а) при $\tau = 0$; б) $\tau = 0,5$; в) $\tau = 1,5$.

13. Рассчитайте, на какое значение (в вольтах) изменится скачок потенциала при титровании ионов железа(II) дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде при изменении pH раствора от нуля до единицы ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$ В; $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33$ В).

14. Как изменится кривая титрования дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ титрантом — ионами железа Fe^{2+} , если к аликвотной части титруемого раствора добавить раствор, содержащий ионы Cr^{3+} ?

15. Осуществимо ли титрование ионов Fe^{2+} титрантом KMnO_4 в кислой среде с погрешностью $\Delta_{r\%} = \pm 1\%$ ($C(\text{Fe}^{2+})_0 = 0,1$ моль/л; $C(\text{KMnO}_4)_0 = 0,02000$ моль/л; $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$ В; $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51$ В)?

16. Как по кривой титрования $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ титрантом FeSO_4 при pH 1 найти значение стандартного потенциала $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$?

17. Рассчитайте равновесную концентрацию $[\text{Fe}^{3+}]$ в растворе после установления равновесия реакции между 0,1 М раствором FeCl_3 и 0,1 М раствором SnCl_2 . Изобразите зависимость $[\text{Fe}^{3+}] = f(\tau)$ ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$ В; $E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 1,51$ В).

18. Изобразите вид кривой титрования раствора, содержащего ионы Ce^{4+} , титрантом — раствором, содержащим ионы Fe^{2+} . Предложите метод анализа ионов Ce^{4+} без использования окислительно-восстановительного индикатора.

Список литературы

- Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т.: Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. — М.: Мир: АСТ, 2004.
- Лабораторный практикум по титриметрии / А. П. Рысев, В. А. Соломонов, Л. Е. Романовская, И. Ю. Ловчиновский; под ред. В. А. Соломонова. — М.: МИТХТ, 2002.
- Методические указания для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Основы химического анализа» / А. П. Рысев, В. А. Соломонов, И. Ю. Ловчиновский, Л. И. Федорина. — М.: МИХТ, 2004.
- Основы аналитической химии: В 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Издательский центр «Академия», 2010.
- Отто М. Современные методы аналитической химии. — М.: Техносфера, 2006.

Глава 6

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

6.1. Основные понятия

Для проведения аналитического процесса требуется подготовленная к измерению проба вещества. В пробе могут присутствовать компоненты, которые мешают или препятствуют определению и должны быть удалены. Кроме того, концентрация определяемого компонента может быть ниже предела обнаружения метода. Определяемые компоненты могут быть распределены неравномерно в пробе исследуемого вещества (см. том 1, гл. 10). Проба может содержать токсичные и (или) радиоактивные вещества. В этих случаях проведение анализа предполагает необходимость осуществления процессов разделения и концентрирования. В *процессе разделения* осуществляется отделение компонентов, составляющих исходную смесь.

Компонентами системы называют вещества, изменения масс которых независимы и выражают все возможные изменения в составе системы. Если в системе отсутствуют обратимые химические реакции, число компонентов равно числу веществ, содержащихся в системе. В случае систем с химическими превращениями число компонентов равно разности между числом сортов частиц, содержащихся в системе, и числом независимых реакций. Это объясняется тем, что условия химического равновесия выражаются как количественные связи между концентрациями веществ, а число таких связей равно числу независимых химических реакций. Число компонентов, вообще говоря, зависит от условий, в которых находится система. Изменяя условия, можно инициировать или тормозить химические реакции и тем самым менять число связей, накладываемых на изменения концентраций веществ. Число компонентов может зависеть от точности экспериментального исследования, так как в отдельных случаях требуется учитывать концентрации веществ, присутствующих в очень малых количествах.

Отсутствие стандартных образцов, необходимых для градуировки аналитического оборудования и приборов, также может привести к необходимости выполнения разделения и концентрирования. *Процесс концентрирования* состоит в повышении величины, равной отношению концентраций микрокомпонентов к концентрациям макрокомпонентов пробы анализируемого вещества. Концентрирование проводят при больших различиях

в концентрациях компонентов смеси. Критерии и процессы, играющие роль в разделении компонентов, не могут быть строго разграничены. Нередко они перекрываются и действуют одновременно. Таким образом, классификация методов разделения не свободна от некоторого произвола. Тем не менее можно выделить некоторые основные принципы методов разделения и концентрирования.

Химическое разделение в узком смысле слова означает разделение при помощи химических и электрохимических процессов, в основе которых лежат те же закономерности, что и у соответствующих методов анализа. Например, это разделение, основанное на различной растворимости определяемых соединений, реакциях осаждения, выделения газов. Особый случай химического осаждения представляет собой *маскирование*, которое можно рассматривать как внутреннее разделение: мешающие составные части обычно переводят в координационные соединения либо в другое состояние окисления (окислением или восстановлением) и в этих формах они не искажают процесс аналитического измерения.

Другие методы разделения, основанные не на химическом или электрохимическом превращении веществ, а на кинетическом или термодинамическом равновесиях, могут быть сведены к двум основным принципам. Это либо *процессы перемещения*, обусловленные броуновским движением частиц вещества, либо *процессы распределения* на основе термодинамических равновесий, связанных с адсорбцией и растворимостью; те и другие влияют на градиенты концентраций веществ и процессы переноса вещества.

Арсенал методов разделения и концентрирования велик и постоянно пополняется. В настоящее время для решения возникающих проблем используют практически все химические, физико-химические и физические характеристики и свойства веществ и процессы, происходящие с ними. Для каждой сферы приложения аналитической науки имеется свой специфический выбор методов разделения и концентрирования. Например, в нефтехимической промышленности это в основном хроматографические методы, в токсикологической химии — экстракция и хроматография, в электронной промышленности — дистилляция и экстракция.

Огромным вкладом в развитие методов разделения и концентрирования стали работы выдающегося ученого России академика Ю.А. Золотова и его научной школы.

Ранее отмечалось, что методы анализа бывают селективными и неселективными. Первые позволяют определять один или небольшое число компонентов на фоне многих, в том числе матрицы. Вторые не позволяют делать этого, они дают аналитический сигнал от большого числа определяемых веществ. Однако, устранив влияние мешающих компонентов, можно получать правильные результаты определения. Добиться данного эффекта удастся с помощью методов разделения и концентрирования. В аналитической практике часто бывает, что имеющийся селективный метод определения невозможно, трудно или нежелательно использовать. Это

может быть обусловлено следующими факторами: концентрация определяемых компонентов ниже предела обнаружения метода; определяемый компонент неоднородно распределен в пробе; отсутствует адекватный по составу и форме анализируемого объекта стандартный образец для градуировки прибора; физическое состояние пробы не позволяет использовать ее в приборе и т. п. Пробоподготовка анализируемого объекта (см. том 1, гл. 10), включающая разложение, концентрирование, разделение и выделение, позволяет нивелировать указанные недостатки и тем самым расширить возможности методов определения. Классическим примером подтверждения отмеченного является пробирная плавка, позволяющая провести количественное выделение и концентрирование благородных металлов при неоднородном и малом их содержании в рудах. Имеется еще ряд других причин, делающих применение методов разделения и концентрирования желательным и даже необходимым. Их использование обеспечивает надежную представительность пробы и минимизирует погрешность пробоотбора. На стадии концентрирования и разделения удобно вводить внутренние стандарты и известные количества специальных компонентов, если количественный анализ осуществляется способом добавок.

Методы концентрирования и разделения не являются универсальным способом решения аналитических задач. Этим методам свойственны также некоторые недостатки. Они усложняют анализ и увеличивают время его проведения, возможны потери, загрязнение мешающим компонентом, ухудшение метрологических характеристик, требуется введение дополнительных операций и повышенный расход реактивов. Разумное применение методов разделения и концентрирования устраняет или минимизирует данные недостатки.

Использование методов разделения и концентрирования совместно с некоторыми методами определения иногда приводит к созданию методов анализа, уникальных по своим возможностям и характеристикам. Результаты таких методов нельзя получить при прямых измерениях аналитического сигнала определяемого компонента. Примерами таких методов являются сорбционно-спектроскопические методы, хромато-масс-спектрометрия (см. том 2, гл. 6), капиллярная газовая хроматография в сочетании с инфракрасной спектроскопией (см. том 1, гл. 7).

Методы разделения и концентрирования имеют самостоятельную ценность и как составная часть комбинированных методов анализа, и как препаративные методы. С их помощью получают многие вещества необходимой для анализа чистоты и формы определяемого компонента, в том числе для приготовления стандартных веществ и образцов сравнения.

Разделение — процесс (операция), при проведении которого из исходной смеси веществ получают несколько фракций ее компонентов в индивидуальном виде или в виде смесей с новым качественным и количественным составом. В результате разделения компоненты смеси отделяются друг от друга с определенной эффективностью. При разделении гомогенных смесей получают фракции, различающиеся по изотопному, атомному, ионному, молекулярному и структурному составу компонентов.

Из гетерогенных смесей получают фракции частиц, отличающихся агрегатным состоянием, фазовым составом и степенью дисперсности.

Концентрирование — процесс (операция) повышения содержания определяемого вещества или группы веществ по отношению к матрице или матричным компонентам. Концентрирование является частным случаем разделения; в его основе лежат тождественные процессу разделения физико-химические принципы.

По характеру изменения концентрации или соотношения между компонентами различают абсолютное и относительное концентрирование. При *абсолютном концентрировании* соответствующие компоненты переходят из большей массы (объема) в меньшую. При этом их концентрация повышается. Такого вида концентрирование имеет место при удалении матрицы выпариванием, отгонкой, отделением сорбентами или вымораживанием.

Обычно этот вид концентрирования используют при анализе различного типа вод, растворов минеральных солей и органических растворителей. При *относительном концентрировании* происходит увеличение соотношения между концентрациями соответствующих компонентов. Например, между целенаправленно выделяемым и сопутствующим или мешающим ему элементом-примесью и элементом-основой; к последним растворитель не относят.

По числу концентрируемых компонентов концентрирование бывает индивидуальным и групповым. *Индивидуальное концентрирование* — это процесс, в результате которого выделяется один или последовательно несколько компонентов. *Групповое концентрирование* — это процесс выделения за один прием нескольких компонентов. Необходимость проведения любого из указанных видов концентрирования определяется целью выполняемой работы, его сочетанием с применяемым методом анализа. Использование одноэлементных методов анализа и исследования (фотометрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, определение индивидуальных характеристик вещества) требует создания условий, при которых матрица и другие присутствующие компоненты не влияют на анализ. Это достигается путем проведения индивидуального концентрирования. Возможность и эффективность такого вида концентрирования возрастают при использовании многоступенчатых процессов, например ректификации, экстракции, хроматографии, зонной плавки. В случае использования многоэлементных методов определения или получения особо чистых веществ целесообразно проводить групповое концентрирование.

По техническому выполнению (способу осуществления) процесс концентрирования может быть периодическим и непрерывным, одно- и многоступенчатым. Примером такого вида концентрирования является сорбция в статических и динамических условиях соответственно.

Концентрирования достигают удалением матрицы или выделением нужного компонента. Трудно отдать предпочтение какому-либо из указанных способов. Приходится принимать во внимание ряд факторов: природу анализируемого объекта и формы существования в нем отдельных ком-

понентов; используемый метод анализа; сложность, доступность и продолжительность выполнения анализа; возможность сочетания с другими стадиями анализа и прежде всего такими, например, как отбор пробы, разложение. Если матрица является простой по химическому составу, то удаляют ее. Особенно часто к этому прибегают при анализе веществ высокой чистоты. При сложном составе матрицы, что встречается при анализе пород, минералов, сплавов, почв, смесей различной природы, выделяют нужный компонент. Выделение матрицы по сравнению с удалением соответствующего компонента требует, как правило, повышенного расхода реактивов, увеличивает трудоемкость, потери компонентов.

Универсального метода концентрирования и разделения по селективности не существует. Можно говорить лишь о большей или меньшей эффективности и применимости каждого из них. Предпочтение отдается простым методам. Сочетание нескольких из них не менее эффективно, чем применение одного сложного метода. Обычно пользуются простым методом, если он обеспечивает 30–40-кратное концентрирование.

6.2. Общие количественные характеристики разделения и концентрирования

В качестве общих количественных характеристик разделения и концентрирования приняты: степень выделения (или степень извлечения) и соответствующие коэффициенты, определяющие эти величины.

Степень выделения (или *степень извлечения*) i -го компонента (R_i) — это доля абсолютного количества вещества, содержащегося в извлекающей фазе-концентрате ($q_{i,\text{конц}}$), по отношению к количеству этого вещества в исходной пробе ($q_{i,\text{исх}}$):

$$R_i = \frac{q_{i,\text{конц}}}{q_{i,\text{исх}}}. \quad (6.1)$$

Величину R_i часто выражают в процентах. Приемлемая степень выделения обычно предполагает, что степень выделения находится в интервале 95–100%. Потери вещества вследствие неполноты извлечения, сорбции на стенках посуды, механических потерь снижают этот показатель. Если вычисленное значение степени выделения оказывается больше 100%, то это указывает на вероятность загрязнения пробы. При прочих равных условиях степень выделения зависит от концентрации и состояния извлекаемого компонента. Обычно с уменьшением концентрации и переходом вещества в мало извлекаемую форму степень выделения уменьшается. В неорганическом анализе извлечение 95–100% принято считать удовлетворительным. В органическом анализе допустимо меньшее значение. Информация о степени выделения позволяет корректировать результаты анализа. Для этого полученный результат анализа делят на значение степени выделения R_i (см. уравнение (6.1)).

Коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$) показывает, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств (q) выделяемого i -го и выделяемого j -го веществ в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной смеси:

$$K_{\text{конц}} = \frac{q_{i,\text{конц}}/q_{j,\text{конц}}}{q_{i,\text{исх}}/q_{j,\text{исх}}}. \quad (6.2)$$

Необходимое значение коэффициента концентрирования определяется концентрацией вещества в пробе и рабочим интервалом определяемых концентраций. Чем меньше концентрация вещества в пробе и шире интервал определяемых концентраций, тем больше должен быть коэффициент концентрирования. При анализе следовых количеств веществ часто требуется, чтобы $K_{\text{конц}} \geq 10^5$. Однако для практических целей часто бывает достаточно, если $K_{\text{конц}}$ составляет 10^2 – 10^3 . Многоступенчатые методы с малыми потерями, например хроматография (см. том 1, гл. 7), позволяют достичь необходимых значений.

Рассмотренные характеристики связаны между собой простым соотношением

$$K_{\text{конц}} = \frac{R_i}{R_j}. \quad (6.3)$$

Коэффициент разделения (S) — обратная величина коэффициента концентрирования:

$$S = \frac{q_{i,\text{исх}}/q_{i,\text{конц}}}{q_{j,\text{исх}}/q_{j,\text{конц}}} = \frac{q_{j,\text{конц}}}{q_{j,\text{исх}}} \frac{q_{i,\text{исх}}}{q_{i,\text{конц}}} = \frac{1}{K_{\text{конц}}}. \quad (6.4)$$

Коэффициент разделения равен отношению степеней выделения (степеней извлечения) в концентрате и исходной смеси:

$$S = R_j/R_i. \quad (6.5)$$

6.3. Классификация методов разделения и концентрирования

Методы разделения и концентрирования веществ чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Некоторые из них больше пригодны для разделения (например, хроматография; см. том 1, гл. 7), другие — преимущественно для концентрирования (например, сорбционное концентрирование, пробирная плавка). Большинство же применимо как для разделения, так и для концентрирования.

Методы, применяемые для разделения гетерогенных и гомогенных систем, отличаются по своей сущности.

Методы разделения гетерогенных систем. Эти методы основаны на различиях в физических свойствах (плотности, вязкости, заряде и массе)

составляющих этих систем, в поведении в полях и средах различной природы. К этой группе методов относятся, например, дистилляция, фильтрация, гель-фильтрация, седиментация, центрифугирование, флотация, просеивание, разделение в жидкостях различной плотности, магнитная сепарация. Их обычно используют на стадиях предварительной подготовки проб и выделения конечных продуктов; они, как правило, играют вспомогательную роль. Эти методы не позволяют разделить смеси на индивидуальные компоненты. С их помощью получают только фракции, различающиеся по агрегатному состоянию, фазовому составу и степени дисперсности. Из перечисленных методов наиболее широкое применение в анализе находят фильтрация, седиментация и центрифугирование. Особое место занимает флотация.

Фильтрация (фильтрование) — процесс движения через пористую перегородку (среду) жидкости или газа, сопровождающийся отложением или осаждением на ней взвешенных твердых частиц. Прошедшую через пористую перегородку жидкость или газ называют фильтратом. Фильтрация позволяет провести концентрирование или разделение компонентов суспензий, т. е. повысить концентрацию или отделить твердые частицы за счет частичного или полного удаления жидкости. Ее также используют для осветления — очистки от небольших количеств тонких взвесей. Ультрафильтрация позволяет отделить коллоидные частицы, бактерии, молекулы полимерных частиц, пропуская суспензии или аэрозоли через полупроницаемую перегородку с порами размером от 1 мкм до размеров молекул. Движущей силой процесса ультрафильтрации является разность давлений по обе стороны мембраны.

Седиментация — расслоение дисперсных систем под действием силы тяжести с отделением взвешенной фазы в виде осадка, «сливок» и т. д. Простейшим примером седиментации является оседание взвешенных в жидкости или газе твердых частиц при стоянии. Скорость оседания определяется физическими свойствами частиц (формой, размерами, плотностью) и дисперсионной среды (плотностью, вязкостью).

Центрифугирование — разделение в поле центробежных сил, возникающих при вращении ротора центрифуги; при этом твердые частицы отбрасываются на стенки в соответствии с их массой и размерами. Скорость осаднения при прочих равных условиях определяется разностью плотностей жидкой и твердой фаз, вязкостью жидкой фазы, угловой скоростью вращения, расстоянием от оси вращения ротора до частицы. Фактор разделения может достигать $(1-5) \cdot 10^6$.

Флотация — выделение из суспензий и разделение твердых частиц, основанное на различии в их смачиваемости. Флотируемые вещества обладают гидрофобными свойствами. Для этого водную суспензию обрабатывают реагентами-собирателями. Эти реагенты сорбируются на поверхности частиц извлекаемого компонента, понижая их смачиваемость. Пропускают воздух в виде мелких пузырьков. К ним прилипают образовавшиеся гидрофобные частицы и выносятся вверх (флотируются).

Для удержания флотируемых осадков на поверхности раствора в систему добавляют поверхностно-активные вещества, образующие стабильный слой пены. Для предотвращения выноса нежелательных веществ вводят реагенты-подавители (депрессоры), гидрофилизирующие поверхность этих частиц. В результате на поверхности образуется устойчивый слой, обогащенный флотируемым компонентом. Концентрирование флотацией используют при анализе вод и веществ различной природы, содержащих микропримеси на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/л (г/г). Этот метод более удобен и менее трудоемок, чем метод осаждения.

Методы разделения гомогенных систем. Носителями индивидуальных химических свойств являются атомы, молекулы, радикалы или ионы. Только после диспергирования вещества до уровня данных частиц можно использовать их индивидуальные свойства для разделения. Диспергирование до данного уровня происходит в гомогенных средах — жидких или газообразных. Методы разделения в таких системах основаны на различиях в химических и физико-химических свойствах, например растворимости, сорбируемости, летучести, электрохимическом поведении, подвижности отдельных частиц вещества. К этой группе методов относятся отгонка после химических превращений, осаждение и соосаждение, пробирная плавка, жидкостная экстракция, ионный обмен, сорбция, флотация, химические транспортные реакции, неполное растворение матрицы, электрохимические методы (электролиз, электродиализ, электрофорез).

Химические методы имеют некоторые ограничения: при их проведении можно легко как потерять, так и дополнительно внести выделяемый компонент, особенно если он является широко распространенным, например ионы Fe^{3+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и др. Источниками потерь и загрязнений могут быть реактивы, посуда, воздушная среда, вода. Использование адекватных реакций, материалов, строгое выполнение условий анализа позволяет избежать данных ограничений.

По наличию и характеру фазовых переходов веществ основные методы разделения гомогенных смесей можно классифицировать на несколько групп по следующим признакам: образование выделяемым веществом новой фазы, различие в распределении вещества между фазами при простом или индуцированном через третью фазу переходах, различие в скорости пространственного перемещения в пределах одной фазы.

К методам, основанным на образовании новой фазы, относятся осаждение и кристаллизация, вымораживание, отгонка, упаривание, дистилляция и ректификация, вымораживание и селективное растворение. Твердая фаза выделяется из жидкой и газообразной смеси, газообразная — из жидкой и твердой, жидкая — из газовой и твердой смесей.

Группа методов разделения, основанных на различиях в распределении вещества между фазами, включает статическую и динамическую сорбцию, соосаждение, зонную плавку и направленную кристаллизацию, твердофазную (жидкость–твердое вещество), жидкостную

(жидкость–жидкость) и газовую (жидкость–газ) экстракцию, а также адсорбцию (газ–твердое вещество) и абсорбцию (газ–жидкость). К этой же группе относятся различные виды хроматографии, рассматриваемые в томе 1, гл. 7.

Методы, основанные на индуцированном переходе из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембрану), различают по движущей (индуцирующей) силе межфазового процесса. Часто методы этой группы называют мембранными. Если переход вещества обусловлен градиентом химического потенциала, то эти методы по своей природе являются диффузионными, если градиентом электрохимического потенциала — электромембранными, если градиентом давления — баромембранными. К диффузионным методам относятся: диализ через жидкие мембраны в системе жидкость–жидкость–жидкость, диализ в системе жидкость–твердое тело–жидкость, испарение через мембраны в системе жидкость–твердое тело–газ, а также газодиффузное разделение в системе газ–твердое вещество–газ. Электромембранные методы включают электродиализ через жидкие и твердые мембраны, а также электроосмос. К баромембранным методам относятся микро- и ультрафильтрация, обратный осмос и пьезодиализ, осуществляемые через твердые мембраны в системе из двух жидких или газовых фаз. В аналитической практике наибольшее применение находят диффузионные методы.

Методы внутрифазового разделения основаны на различиях в пространственном перемещении ионов, атомов или молекул, проявляющихся в пределах одной гомогенной системы при воздействии электрического, магнитного, теплового полей или центробежных сил. Различия в скорости движения указанных частиц определяются их массой, размерами, зарядом, энергией взаимодействия с компонентами окружающей среды. Данная зависимость лежит в основе электрофоретических, сепарационных методов и ультрацентрифугирования. Влияние поля используется также в методах, основанных на проточном фракционировании в поперечном поле (ППФ). Аббревиатура ППФ происходит от сочетания слов «поле–поток–фракционирование». В англоязычной литературе эти методы называют FFF-методами (Field–Flow–Fraction). В этих методах используется перпендикулярно направленное воздействие соответствующего поля на поток в узком канале-капилляре. Воздействующее поле может быть гравитационным (ГППФ), термическим (ТППФ), электрическим (ЭППФ), гидродинамическим (ПППФ). В результате действия поля одни частицы движутся быстрее, другие — медленнее. Вещества выходят из канала с различным временем удерживания. Как следствие, происходит фракционирование.

Существуют комбинированные методы разделения. В них суммируются эффекты разделения методов, принадлежащих разным классификационным группам. Сочетание хроматографии и масс-сепарации используется в хромато-масс-спектрометрии (см. том 2, гл. 4) и ионообменной хроматографии (см. том 1, гл. 7). Далее будут рассмотрены группы методов, находящихся широкое применение в аналитической химии.

6.4. Методы разделения, основанные на образовании новой фазы

В основном следует различать разделение однофазных систем путем перевода их в многофазные системы и разделение многофазных систем. В последнем случае речь идет об основных химико-аналитических или технологических операциях. Они нередко примыкают к первоначальным операциям собственно аналитического разделения.

6.4.1. Осаждение. Осаждение — это наиболее простой, ставший классическим метод разделения. Он сводится к тому, что необходимый компонент выделяют в осадок, который отделяют от маточного раствора одним из методов разделения, характерных для гетерогенных смесей, т. е. фильтрацией, центрифугированием или седиментацией. В результате этот компонент отделяют от других сопутствующих ему компонентов. Образование осадка происходит в результате взаимодействия с вводимыми в раствор или генерируемыми в нем реагентами-осадителями. Специфичности взаимодействия, полноты осаждения и чистоты получаемых осадков добиваются путем подбора реагентов и условий проведения осаждения. Для этого, прежде всего, в растворе поддерживают определенный уровень pH и концентрации маскирующего реагента. Это обеспечивает получение трудно растворимых, плотных, легко фильтруемых и хорошо промываемых осадков. Одновременное образование осадков несколькими компонентами исходного раствора рассматривают как совместное осаждение. В этом случае для каждого осаждающегося соединения выполняется обязательное условие осаждения — достигается произведение концентраций ионов А и В, превышающее константу растворимости:

$$[A]^m[B]^n > K_s(A_mB_n).$$

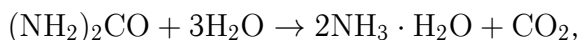
Осаждение широко используют для выделения и концентрирования неорганических веществ. Гораздо реже этот метод применяют к органическим веществам, что в значительной мере связано с их высокой растворимостью.

В большинстве случаев осаждение катионов многих металлов из водных растворов проводят в виде гидроксидов (большинство переходных металлов) и слабых минеральных кислот (например, молибденовая и вольфрамовая кислоты), солей некоторых минеральных и органических кислот (фториды, хлориды, сульфаты, карбонаты, фосфаты, сульфиды, оксалаты и др.) и ацидокомплексов (например, цианоферраты, хлороплатинаты), соединений с органическими реагентами (хелаты и ионные ассоциаты), веществ в элементарном состоянии (селен, теллур, благородные металлы).

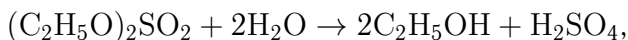
Очень удобны различные органические осадители, поскольку образованные ими осадки отличаются низкой растворимостью, легкой фильтруемостью, не сильно выраженными сорбирующими свойствами. Кроме того, для них характерна высокая специфичность и хорошая сочетаемость с рядом современных методов, предназначенных для анализа твердых образцов. Обычно применяют 8-оксихинолин, диметилглиоксим,

α -нитрозо- β -нафтол, купферон, теоанилид, а также миндальную, антралиловую, хинальдиновую кислоты.

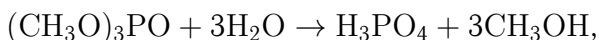
Управляемое генерирование осадителя широко используют на практике. Этот метод составляет основу гомогенного осаждения, который иногда называют методом возникающих реагентов. В таком случае осадитель не вводится в раствор, а генерируется в нем в результате контролируемого протекания определенной химической реакции. Так, ионы гидроксида генерируют медленным нагреванием раствора карбамида или ацетамида:



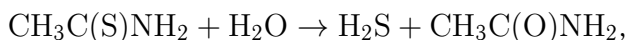
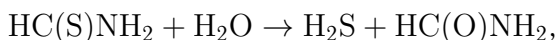
сульфат-ионы — диметил(этил)сульфата или сульфаминовой кислоты:



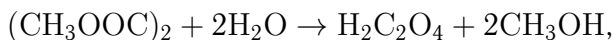
фосфат-ионы — триметилфосфата:



сульфид-ионы — тиоформ(ацет)амида:



оксалат-ионы — диметил(этил)оксалата:



карбонат-ионы — трихлорацетата натрия, хромат-ионы — смеси карбамида и дихромата калия.

При таком способе получения осадителя его концентрация во всем объеме раствора одинакова и контролируема, даже кинетически.

Выделение и концентрирование методом осаждения выполняют либо осаждением макрокомпонента (матрицы), либо микрокомпонента (примеси). Осаждение матрицы позволяет отделяемые примеси оставить в растворе. Его проведение приводит к большому расходу реактивов, длительно и трудоемко, часто вызывает потери микрокомпонентов, особенно за счет соосаждения. Правильно подобранные условия нивелируют эти недостатки. Удаление матрицы является одной из основных областей применения осаждения. Осаждение как метод устранения матричных элементов при определении примесей проводят при анализе Pb, Tl, Te, Si, Ge. Эти элементы осаждают в виде PbCl_2 , PbSO_4 , TlI, TeO_2 , Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 . Для выделения микрокомпонентов используют не осаждение, а соосаждение.

6.4.2. Методы испарения. К методам испарения относятся: отгонка без химических превращений и с химическими превращениями, ректификация, молекулярная дистилляция (дистилляция в вакууме) и сублимация (возгонка). В основе этих методов лежит различие в давлении пара компонентов смеси при данной температуре и, как следствие, различие в коэффициентах распределения (K_d) в системах жидкость–пар или твердое тело–пар (газ). Чем больше коэффициент распределения отличается

от единицы, тем больше различие в распределении. При $K_d < 1$ компонент концентрируется в паровой фазе, при $K_d > 1$ — в конденсированной фазе.

Простую отгонку (без химических превращений) используют в случае, если отделяемый компонент уже существует в конденсированной фазе в виде веществ, имеющих высокое давление паров при данных условиях. Обычно простую отгонку используют для отгонки матрицы, если она обладает более высокой летучестью, чем другие присутствующие компоненты. К ней прибегают для удаления воды, летучих кислот или органических растворителей из разбавленных растворов. Эффективно ее применение при групповом концентрировании и последующем использовании многоэлементных методов анализа, что имеет место, например при анализе высокочистых кислот HCl , HNO_3 , CH_3COOH на многие металлы с содержанием до $10^{-7}\%$ эмиссионными методами (см. том 2, гл. 2). При этом упаривание проводят до небольшого объема или досуха в присутствии коллектора.

Неорганические соединения редко присутствуют в растворе в форме, готовой к испарению. Обычно их получают проведением химических реакций. Выделения образовавшихся летучих соединений добиваются кипячением раствора (выделение с паром), пропусканием через раствор инертного газа-носителя, понижением давления. Этот вид отгонки применяют для удаления как матрицы, так и микрокомпонентов. Так, при анализе кремнийсодержащих материалов (силикатов, SiO_2 , Si) матричную основу отделяют в виде газообразного SiF_4 , борсодержащих — в виде BF_3 или $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Образование и отгонка легколетучих гидридов лежат в основе концентрирования и определения микроколичеств As , Sb , Se , Bi , Sn , In , Tl , Ge , Pb , Te в различных объектах. Для этих же целей используют образование летучих галогенидов, оксидов и ряда координационных соединений элементов.

Для метода отгонки характерны недостаточная селективность, универсальность, потери микрокомпонентов. Он не позволяет разделять сложные смеси веществ на индивидуальные компоненты. Избежать указанных недостатков можно, если осуществлять *ректификацию* — многократное испарение и конденсацию с частичным возвратом дистиллята, что достигается путем использования ректификационных колонок. Возможности метода определяются числом ступеней (n), на которых реализуется единичный акт испарения–конденсации. Его рассчитывают согласно уравнению

$$\frac{Y_A}{1 - Y_A} = \alpha^n \frac{X_A}{1 - X_A},$$

где X_A , Y_A — мольная доля компонента А в конденсированной и газовой фазе соответственно; α — коэффициент относительной летучести, равный отношению давлений насыщенных паров разделяемых компонентов А и В при температуре кипения, определяемый из соотношения:

$$\ln \alpha = (\Delta H_B - \Delta H_A)/(RT),$$

ΔH_B , ΔH_A — молярная энтальпия испарения компонентов В и А соответственно.

Молярную энтальпию испарения ΔH оценивают согласно *правилу Труттона*:

$$\frac{\Delta H}{T_{\text{кип}}} \approx 97 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Этот метод позволяет разделять компоненты с близкими свойствами, например изотопы одного и того же элемента. Основная область его применения — концентрирование, разделение и выделение органических веществ.

6.5. Методы разделения, основанные на различиях в распределении веществ между фазами

К группе методов, основанных на различиях в распределении веществ между фазами, относятся соосаждение, твердофазная (жидкость–твердое тело), жидкостная (жидкость–жидкость) и газовая (жидкость–газ) экстракция, а также адсорбция (газ–твердое тело), абсорбция (газ–жидкость) и хроматография.

6.5.1. Соосаждение. Иногда из раствора осаждаются компоненты, хотя они присутствуют в концентрациях, недостаточных для образования собственной твердой фазы: $[A]^m[B]^n < K_s(A_mB_n)$.

Явление перехода вещества в осадок какого-либо соединения без образования собственной твердой фазы принято считать *соосаждением*. Оно происходит при наличии в системе осадка, способного захватывать это вещество. Причиной захвата может быть, например, сорбция поверхностью и всем объемом существующего осадка, образование изоморфных кристаллов и смешанных соединений, окклюзия. Часто все эти факторы реализуются в той или иной мере одновременно. Соосаждение широко используют для концентрирования и выделения неорганических соединений, заметно реже — для органических веществ, что в значительной мере связано с их заметной растворимостью.

Количественного соосаждения добиваются, используя подходящий коллектор, который играет роль захватчика-носителя выделяемого вещества. Обычно его получают «внутри раствора» путем введения в этот раствор реагента, образующего малорастворимое соединение с одним из макрокомпонентов разделяемой смеси или со специально добавленным веществом. Иногда в раствор вводят уже заранее приготовленный осадок коллектора. В первом случае реализуются все возможные причины захвата микрокомпонента: различного рода сокристаллизация, первичная, вторичная и внутренняя адсорбция и т. д. Происходит объемное, объемно-поверхностное и поверхностное поглощение микрокомпонента твердой фазой. Этот прием используют при анализе солей тяжелых металлов на содержание железа, для чего проводят частичное осаждение матричных элементов в виде фосфатов или гидроксидов. В другом случае происходит только поверхностная сорбция. Независимо от способа проведения

соосаждения распределение микрокомпонента подчиняется закономерностям межфазового распределения.

Обычно в качестве коллекторов используют различные осадки с хорошо развитой активной поверхностью: гидроксиды, сульфиды, фториды, гетерополисоединения, хелаты и ионные ассоциаты различных металлов. Эффективно применение смеси основных осадителей с индифферентными соосадителями, например с фенолфталеином, β -нафтолом, дифениламином. При выборе коллектора учитывают полноту выделения нужных компонентов, селективность, легкость отделения от маточного раствора и выделенного компонента, отсутствие мешающего влияния при последующих стадиях анализа, доступность и легкость получения в чистом виде. Полнота соосаждения сильно зависит от химических и кристаллохимических свойств компонентов, их состояния в растворе, скорости и порядка добавления реагентов, протекающих процессов старения, кислотности раствора, продолжительности и температуры нагревания.

По степени абсолютного концентрирования, простоте выполнения и применяемой аппаратуре, сочетаемости с методами определения соосаждение является одним из лучших методов. При его выполнении коэффициент концентрирования для тяжелых металлов при исходном содержании в пробе 10^{-9} – 10^{-6} г/л нередко достигает 10^3 , а степень извлечения превышает 90 %. Недостатком соосаждения является длительность и трудоемкость. Применяется соосаждение при анализе вод различного происхождения, веществ высокой чистоты, сложных по составу объектов.

6.5.2. Сорбционные методы. Сорбционные методы основаны на различном поглощении газов, паров или растворенных веществ жидкими или твердыми поглотителями. При этом вещество распределяется между несмешивающимися фазами. Поглощающее при сорбции вещество называют *сорбентом*, поглощаемое — *сорбатом*.

Сорбция протекает как в статических, так и в динамических условиях. *Статическая сорбция* представляет собой однократное распределение компонентов между фазами, ее выполняют путем помещения на определенное время сорбента известной массы в среду (раствор), из которой проводят выделение компонента.

Динамическая сорбция — это процесс многократного распределения компонентов, протекающий за счет молекулярной сорбции и хемосорбции. В простейшем случае его осуществляют, медленно пропуская раствор пробы через тонкий слой мелкозернистого сорбента, нанесенного на пористую подложку, специальную бумагу или мембрану. Иногда этот процесс повторяют несколько раз. Сорбцию используют при большой разнице в коэффициентах распределения разделяемых компонентов и быстром установлении сорбционного равновесия. Это позволяет проводить индивидуальное и групповое концентрирование и выделение компонентов. Промывание сорбента и десорбцию поглощенных им компонентов проводят, пропуская через него соответствующие растворы.

Применяемые на практике сорбенты должны удовлетворять ряду требований: иметь достаточно хорошую поглотительную способность, высокую избирательность, химическую и механическую устойчивость, легкую регенерируемость.

По механизму взаимодействия разделяемых веществ с сорбентом сорбция подразделяется на молекулярную и хемосорбционную. При *молекулярной (физической) сорбции* силы взаимодействия между разделяемым веществом и сорбентом малы; происходит сорбция молекул, практически сохраняющих свои первоначальные свойства.

Различают *адсорбцию* — поглощение поверхностью сорбента и *абсорбцию* — поглощение всем объемом жидкого поглотителя. При *хемосорбции* имеет место достаточно сильное и специфичное взаимодействие сорбата с сорбентом, оно протекает с образованием на поверхности последнего химических соединений. Такой механизм сорбции реализуется на сорбентах с ионогенными и хелатообразующими группами. Рассмотренные механизмы сопутствуют друг другу, при этом адсорбция предшествует хемосорбции.

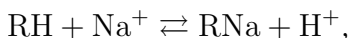
Сорбенты, работающие преимущественно по механизму молекулярной сорбции, различают по природе их поверхности. Некоторые из них имеют поверхность, не содержащую локализованных зарядов, — углеродные сорбенты (графитированная сажа, угольные молекулярные сита, активированные угли), неполярные полимерные сорбенты и модифицированные неполярными группами кремнеземы. Ряд сорбентов имеют поверхность, содержащую локализованные положительные (силикагели, цеолиты, оксид алюминия) или отрицательные (полимерные сорбенты с привитыми полярными группами) заряды. Такие сорбенты принято называть полярными. Неполярные сорбенты используют для выделения и концентрирования из газовой и жидкой фазы неполярных и слабополярных веществ, молекулы которых не содержат полярных функциональных групп с повышенной электронной плотностью, а также для их разделения. Адсорбируемость органических веществ на таких сорбентах из водных растворов изменяется в ряду: алкан > алкен > алкин > арен > простой эфир > сложный эфир > кетон > альдегид > спирт > амин. Некоторые неполярные сорбенты, например активированные угли, очень часто используют для группового выделения и концентрирования микропримесей металлов из природных вод в виде их хелатных комплексов. В этом случае коэффициент концентрирования может достигать $\sim 10^4$. Полярные сорбенты используют для концентрирования полярных соединений из неполярных органических и газообразных сред. Эта их особенность реализуется, когда они выступают в качестве осушителей указанных сред. Ряд адсорбируемости для них обратен ранее приведенному.

Типичным примером хемосорбции является *ионообменная сорбция*. Этот вид сорбции характерен для сорбентов, проявляющих способность к ионному обмену. Обычно это полимерные вещества, которые имеют в составе функциональные группы, обменивающиеся анионами или катионами с сорбируемыми компонентами. Неорганическими веществами этого

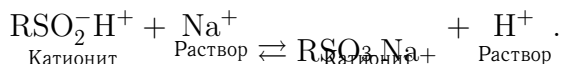
типа являются оксигидратные $(\text{HO})_x\text{M}_y\text{Э}_z\text{O}_{p-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (М, Э — элементы III–VI групп), сульфидные $\text{M}_x\text{Э}_y\text{S}_z$, цианоферратные $\text{MЭ}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ (М — одно- или двухзарядный катион) сорбенты, а также сорбенты на основе гетерополярных солей типа BaSO_4 , LaF_3 . К органическим веществам с ионообменными свойствами относятся органические материалы с привитыми к матрице функциональными группами. Их различают по составу и структуре полимерной матрицы и природе ионогенных групп. Примерами органических ионитов являются химически модифицированные активированные угли и целлюлоза, а также ионообменные смолы со специальной сетчатой структурой.

По химической природе фиксированных в матрице функциональных групп ионообменные смолы подразделяют на катиониты и аниониты. Они представляют поликислоты и полиоснования соответственно.

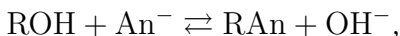
Катиониты имеют ионогенные группы кислотного типа: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OP}(\text{OH})_2$, $-\text{OAs}(\text{OH})_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Химические формулы катионитов изображают как RH (H^+ -форма) или RNa (Na^+ -форма). Обменные реакции на них протекают в соответствии со следующим уравнением:



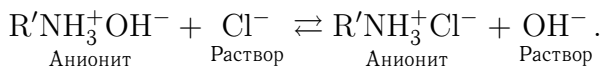
например:



Аниониты содержат ионогенные группы основного типа: $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_2\text{HOH}^-$, $=\overset{+}{\text{N}}\text{RHOH}^-$, $\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{HOH}^-$. Химические формулы анионитов изображают как ROH (OH^- -форма) или RCl (Cl^- -форма). Обменные реакции на анионитах отображают уравнением



например:



Свойства ионитов зависят в значительной мере от типа и числа фиксированных и противоположных ионов, а также от структуры матрицы: линейной или разветвленной. Иониты различают по степени выраженности кислотно-основных свойств ионогенных функциональных групп. Иониты с сильно выраженными свойствами функциональных групп являются сильнокислотными или сильноосновными. Сильнокислотные иониты содержат сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$, а сильноосновные — четвертичную аммонийную группу $-\text{CH}_2\text{NR}_3\text{OH}$. Эти иониты способны к ионному обмену в кислой, нейтральной и щелочной средах. Иониты же, в которых это свойство выражено слабо, принадлежат к слабым полиэлектролитам. Слабокислотные иониты содержат такие группы, как $-\text{COOH}$, $-\text{SiO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, а слабоосновные $-\text{CH}_2\text{NHR}_2\text{OH}$. В молекуле ионита ионогенные группы могут быть как однотипными (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{COOH}$), так и разнотипными (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$).

Одной из важнейших характеристик ионитов является их *обменная емкость*, характеризующая способность поглощать то или иное количество ионов из раствора. Она определяется числом ионогенных групп в ионите и степенью их ионизации. Обычно ее выражают числом молей эквивалентов обменивающихся ионов на 1 г сухой отмытой смолы в H^+ -форме или Cl^- -форме. Емкость, найденную статическим методом в условиях полного насыщения, называют *полной объемной емкостью* ($E_{п.о}$), или *статической обменной емкостью* ($E_{с.о}$):

$$E_{п.о} = \frac{(C_{i,нач} - C_{i,кон})V_{ж}}{Q_T}, \quad (6.6)$$

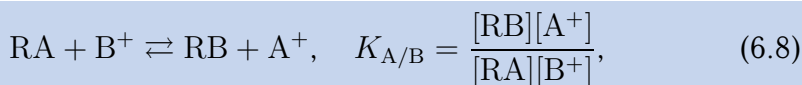
где $C_{i,нач}$, $C_{i,кон}$ — соответственно начальная и конечная (равновесная) концентрация поглощаемого ионитом компонента из раствора объемом $V_{ж}$; Q_T — масса ионита.

Емкость, найденная динамическим методом, т. е. при пропускании насыщающего раствора через слой ионита до проскока, известна как *динамическая обменная емкость до проскока* ($E_{д.о}$), а при пропускании до полного прекращения извлечения — *полная динамическая обменная емкость* ($E_{п.д.о}$). Последняя всегда больше, чем динамическая обменная емкость до проскока, которая рассчитывается по формуле:

$$E_{д.о} = \frac{C_{i,нач}V_{ж}}{Q_T}, \quad (6.7)$$

где $V_{ж}$ — объем раствора концентрацией $C_{i,нач}$, пропущенный через слой ионита массой Q_T до начала проскока.

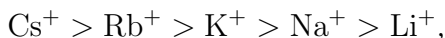
В простейших случаях ионный обмен описывается уравнением реакции обмена. Такие реакции протекают при разделении катионов щелочных металлов на катионитах и анионов сильных минеральных кислот на анионитах:



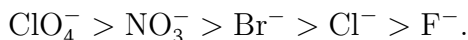
где $[RA]$, $[RB]$ — концентрация ионов в фазе ионита; $[A^+]$, $[B^+]$ — концентрация ионов в растворе.

Константу равновесия такой реакции $K_{A/B}$ принято называть *константой ионного обмена*, или *коэффициентом избирательности* (*селективности*). Она характеризует относительное сродство двух противоионов к иониту. Если $K_{A/B} > 1$, то ион B^+ имеет большее сродство к иониту, чем ион A^+ . В этом случае происходит замещение иона A^+ в ионите на ион B^+ . Если $K_{A/B} < 1$, то ион B^+ имеет меньшее сродство к иониту, чем ион A^+ ; обмен незначителен. При $K_{A/B} = 1$ сродство обоих ионов одинаково, избирательность отсутствует.

Относительное сродство ионов к иониту отражается рядами селективности. Для сильноокислотных катионитов в случае щелочных катионов этот ряд имеет вид:

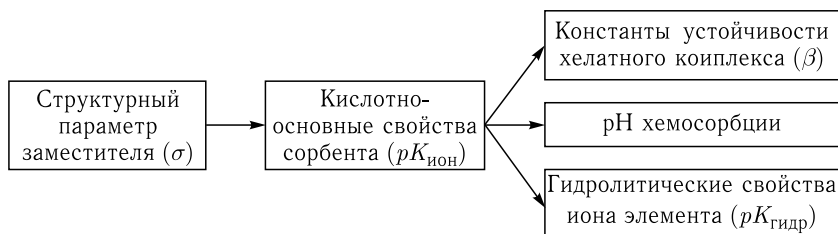


для сильноосновных анионитов —



Ионообменные сорбенты используют для деионизации воды, что позволяет получить ее в лабораторной практике в высокочистом виде. Кроме того, их применяют для концентрирования и выделения многих тяжелых металлов из водных растворов, подвергающихся анализу. Например, целлюлозу используют для концентрирования платиновых металлов из разбавленных растворов.

В случае *комплексобразующей сорбции* поглощение и удерживание веществ сорбентами обусловлено значительным донорно-акцепторным взаимодействием между ними. Это связано с одновременным наличием в сорбенте кислотных и основных групп. Сорбенты данного типа часто называют комплексобразующими сорбентами, или комплекситами. В аналитической практике широко распространены сорбенты с хелатообразующими группировками. Их сорбционная емкость сильно зависит от структуры матрицы, числа и природы функциональных групп в ней. Это приводит к тому, что их характеристики не всегда однозначны для различных партий данного сорбента. По этой причине сорбенты различных партий не могут быть использованы для сравнительной оценки без определения их сорбционной емкости. Более определенной является характеристика, например сорбционная емкость, относящаяся к одному отдельно сорбируемому иону. Именно по этой причине для сорбентов с иминодиацетатными, оксихинолиновыми группировками сорбционную емкость определяют по ионам Cu^{2+} , а с гидразинными — по Zn^{2+} . В последние годы для комплексобразующих хелатных сорбентов, синтезируемых на основе полистирольной матрицы с введением в нее функциональных аналитических групп, взаимодействующих с катионом элемента с образованием комплекса, российскими учеными (Н.Н. Басаргиным и др.) разработаны теоретические основы их действия. Созданная логическая система количественных корреляций является основой прогнозирования параметров процесса хемосорбции, константы устойчивости хелатного комплекса исходя из структурного параметра заместителя в молекуле сорбента — электронной константы Гаммета (σ):



Теоретические основы действия и применения полимерных хелатообразующих сорбентов, представленные логической системой количественных корреляций, вносят существенный вклад в область процессов хемосорбции и практики ее применения в анализе вещества.

6.5.3. Экстракционные методы. *Экстракция* — это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении компонента между двумя несмешивающимися фазами. По агрегатному состоянию сочетание этих фаз может быть различным. В жидкостной экстракции это — жидкость и жидкость (расплав), в газовой — твердое (жидкость) и газ, в твердофазной — твердое и жидкость или флюид.

Наиболее часто используют системы, в которых одной фазой является водный раствор, другой — не смешивающийся с ним органический растворитель. Последний может быть веществом, которое непосредственно взаимодействует с извлекаемым веществом с образованием экстрагируемого соединения, или средой, которая содержит активный реагент, образующий это соединение. Вещество, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют *экстрагентом*; вещество, служащее для улучшения физико-химических характеристик экстракционной системы в целом, — *разбавителем*.

Органическую фазу, содержащую извлеченное соединение, называют *экстрактом*. Процесс перевода вещества из экстракта в другую фазу принято называть *реэкстракцией*; фазу, предназначенную для проведения реэкстракции, называют *реэкстрагентом*. В жидкостной экстракции роль реэкстрагента выполняет водный раствор определенного состава, им может быть также чистая вода.

Экстракция достаточно простая, экспрессная, легко автоматизирующаяся операция. В лабораторной практике ее проводят в делительной воронке, в которой фазы перемешивают встряхиванием вручную или механически. После перемешивания фазы отстаивают и разделяют. Достоинством экстракции является ее универсальность. Экстракция применима для извлечения различных по природе компонентов, образованных практически всеми элементами. С помощью экстракции осуществляют все виды концентрирования и разделения.

В сочетании с инструментальными методами анализа экстракция позволяет решать самые сложные задачи анализа многокомпонентных объектов, например руд, сплавов, чистых веществ, природных и синтетических продуктов растительного и биологического происхождения.

В основе экстракции — различная растворимость вещества в контактирующих фазах. При ее проведении вещество переходит из одной фазы в другую, до тех пор пока не установится химическое равновесие, которое характеризуют *коэффициентом распределения* (K_d) или *степенью извлечения вещества* (R). Применительно к жидкостной экстракции имеем:

$$K_d = \frac{C_o}{C_b}, \quad (6.9)$$

$$R = \frac{q_o}{q_{исх}} = \frac{q_o}{q_o + q_B} = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_B V_B} = \frac{K_d \frac{V_o}{V_B}}{K_d \frac{V_o}{V_B} + 1}, \quad (6.10)$$

где C_o , C_B — равновесная концентрация извлекаемого вещества в органической и водной фазе соответственно; $q_{исх}$, q_B , q_o — концентрация извлекаемого вещества в исходной, равновесной водной и органической фазе соответственно; V_o , V_B — объем равновесной водной и органической фазы соответственно. При равенстве объемов равновесных фаз, как следует из уравнения (6.10), получим

$$R = \frac{K_d}{K_d + 1} 100 \%. \quad (6.11)$$

При $K_d \gg 1$ наблюдается практически полное извлечение ($R \approx 100 \%$). Если коэффициент распределения не очень велик, то для достижения желаемого значения R приходится прибегать к многократному повторению экстракции.

Число повторений n рассчитывают из соотношения

$$n = \frac{\lg \frac{C_{исх}}{C_B}}{\lg \left(K_d \frac{V_o}{V_B} + 1 \right)}, \quad (6.12)$$

где $C_{исх}$ — равновесная концентрация извлекаемого вещества в исходной фазе.

Для характеристики разделения двух веществ X и Y используют коэффициент разделения:

$$\alpha_{X/Y} = \frac{K_d(X)}{K_d(Y)} \quad (6.13)$$

или коэффициент концентрирования:

$$K_{конц} = \frac{K_d(X)(K_d(Y) + 1)}{K_d(Y)(K_d(X) + 1)}. \quad (6.14)$$

Коэффициент концентрирования более реально характеризует разделение веществ. Приемлемые результаты получают при $\alpha_{X/Y} \geq 10^4$ и $K_d(Y)K_d(X) \approx 1$.

Пример 6.1. Одним экстрагентом вещество X экстрагируется с коэффициентом распределения 1000, а вещество Y — 0,1. Другой экстрагент извлекает те же вещества с коэффициентами распределения соответственно 100 и 0,01. Оцените эффективность разделения.

Решение. Используя формулы (6.9)–(6.14), находим

1) $\alpha_{X/Y} = 1000 : 0,1 = 10^4$; $R_X = 99,9\%$; $R_Y = 9,1\%$; $K_{\text{конц}} = 11,0$;

2) $\alpha_{X/Y} = 100 : 0,01 = 10^4$; $R_X = 99,0\%$; $R_Y = 1,0\%$; $K_{\text{конц}} = 100$.

Во втором случае концентрирование происходит в 9 раз лучше.

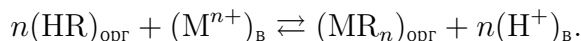
При экстракции одновременно протекает ряд процессов, представляющих собой образование экстрагируемых соединений, распределение их между фазами, реакции образования (диссоциации, ассоциации, полимеризации) стабильных форм, перешедших в экстрагент компонентов. По механизму межфазовых переходов экстракционные процессы можно разделить на две большие группы: экстракцию по механизму физического распределения и реакционную экстракцию.

Экстракция по механизму физического распределения. В данном случае распределение связано с различиями энергий сольватации извлекаемого вещества. Преимущественный переход в органическую фазу наблюдается для слабо гидратированных веществ, молекулы которых нейтральны, имеют большие размеры, неполярны или малополярны. Из неорганических веществ к ним относятся молекулы, например I_2 , $HgCl_2$, $SnBr_4$, $AsCl_3$, BiI_3 , OsO_4 . Для органических веществ, например нефтепродуктов, растворенных в водных растворах, этот механизм более характерен. Поскольку энергии сольватации указанных веществ различаются незначительно, селективность физической экстракции невелика. Ее применение целесообразно для группового концентрирования. В качестве экстрагентов при проведении физической экстракции применяют нейтральные органические растворители — пентан, гексан, тетрахлорметан, трихлорметан, дихлорметан, сероуглерод. Практическое значение этот вид экстракции имеет, например, для выделения тетрахлорида германия из растворов хлороводородной кислоты, осмия и рутения в виде оксидов состава MO_4 из растворов сильных кислот, радионуклидов иода из смеси продуктов деления ядер радиоактивных изотопов.

Реакционная экстракция. Для осуществления реакционной экстракции применяют нейтральные, кислотные и основные экстрагенты. По природе донорных атомов, ответственных за образование химической связи с экстрагируемым компонентом, и структурному подобию молекул экстрагентов различают кислород-, азот- и серосодержащие, хелатообразующие и макроциклические соединения.

К кислородсодержащим экстрагентам относят кетоны $R_1-C(O)-R_2$, простые R_1-O-R_2 и сложные $R_1-C(O)O-R_2$ или $(RO)_3PO$ эфиры, сульфоксиды $(R)_2SO$, фенолы $ArOH$, карбоновые $RCOOH$ и фосфорорганические $(RO)_2P(O)OH$ кислоты. Нейтральные экстрагенты этой группы извлекают катионы металлов в виде сольватов, образующихся по координационному механизму, или ионных ассоциатов с анионными формами экстрагируемых соединений. Коэффициенты распределения извлекаемых соединений возрастают с увеличением основности экстрагентов, например, в ряду: фосфаты $(RO)_3PO < \text{фосфонаты } (RO)_2R_1PO < \text{фосфинаты } (RO)R_1R_2PO < \text{фосфиноксиды } (R)_3PO$. Кислотные экстрагенты

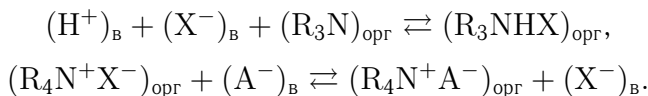
экстрагируют катионные формы по механизму ионообменного замещения протона на ионы металла в их молекулах. Экстрагенты этого типа часто называют жидкими катионообменниками:



Здесь и далее индексами «орг», «в» обозначены соответственно органическая и водная фазы.

Широко применяемым представителем этой группы экстрагентов является ди-2-этилгексилфосфорная кислота, позволяющая разделить многие близкие по свойствам элементы.

К *азотсодержащим экстрагентам* относятся амины различной степени замещенности $\text{R}_n\text{NH}_{3-n}$ и соли R_4NX . Амины экстрагируют по механизму присоединения и ионного обмена:



По реакции присоединения азотсодержащими экстрагентами экстрагируются кислоты, их извлечение увеличивается с ростом силы и радиуса иона X^- . Данная реакция лежит в основе извлечения из растворов ацидокомплексов металлов.

Серасодержащие экстрагенты являются аналогами многих кислородсодержащих экстрагентов, в которых атом кислорода замещен на атом серы. Из них наибольшее применение находят тиоэфиры. Их экстракционные свойства обусловлены склонностью участвовать в гетерогенных реакциях внутрисферного замещения лигандов в комплексных соединениях халькофильных элементов. Наиболее прочные связи образуются с медью, серебром, ртутью, золотом, платиновыми металлами. Образующиеся комплексы отличаются кинетической инертностью и плохой реэкстрагируемостью. По этой причине их преимущественно используют для группового концентрирования и выделения данных элементов.

Хелатообразующие экстрагенты имеют те же функциональные группы, что и комплексообразующие сорбенты. В качестве донорных в них присутствуют атомы кислорода, азота и серы в различных сочетаниях. Осложняющим фактором является множество побочных реакций, протекающих в обеих контактирующих фазах. Коэффициенты распределения имеют высокие значения. Характерна малая селективность и полная растворимость. Поэтому данный тип экстрагентов используют главным образом для групповой экстракции. Создавая определенные условия экстракции: pH, концентрации экстракционного реагента, разбавителя, маскирующих веществ, можно добиться избирательности извлечения.

Макроциклические экстрагенты представляют собой макроциклические соединения из нескольких чередующихся фрагментов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-$, где X — атомы кислорода, серы и (или) азота. Макроциклы, в которых гетероатомом является атом кислорода, называются краун-эфирами. Экстракционная способность и селективность этих соеди-

нений определяется размером и конформацией цикла, а также природой активных гетероатомов и заместителей в кольце. Селективная экстракция ими происходит в виде ионной пары, если имеется соответствие размеров полости экстрагента и катиона. Их применяют для выделения ионов K^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и других металлов.

Сверхкритическая флюидная экстракция. Жидкостную экстракцию, в которой экстрагентом служит флюид, называют *сверхкритической флюидной экстракцией*.

Флюид представляет собой вещество, находящееся в сверхкритическом состоянии, т. е. при значениях температуры и давления, превышающих критические. По агрегатному состоянию флюид занимает промежуточное положение между жидкостью и газом. Его плотность в 10^2 – 10^3 раз больше, чем плотность газа, и меньше или близка к значениям, характерным для вещества в жидком состоянии. Вязкость же флюида практически равна вязкости газа, в то же время она в 10–100 раз меньше, чем вязкость соответствующей жидкости. Обычно роль флюида выполняют CO_2 , NH_3 , NO , алканы C_2 – C_6 и некоторые их галогенозамещенные, низшие алканола C_1 – C_3 , бензол. Как правило, используемые флюиды позволяют работать при давлении от 4 до 20 МПа и температуре до 300 °С. Предпочтительным по своим свойствам и доступности является оксид углерода(IV). Селективность разделения регулируют добавками тех или иных веществ к флюидам. Наиболее широко сверхкритическую флюидную экстракцию применяют для извлечения высокомолекулярных соединений. С ее помощью анализируют, например, объекты окружающей среды, продукты питания, лекарства, нефтепродукты. Особенно эффективно применение сверхкритической флюидной экстракции при определении следов стойких органических загрязнителей и суперэкоотоксикантов.

Газовая экстракция. Это метод выделения и разделения, основанный на распределении веществ между конденсированной и газовой фазами. При осуществлении газовой экстракции компоненты переходят из жидкой или твердой фазы в газовую. Процесс газовой экстракции во многом аналогичен физическому распределению в жидкостной экстракции. Коэффициент распределения принято представлять как отношение концентрации компонента в исходной конденсированной фазе ($C_{ж(тв)0}$) к его концентрации в газовой фазе (C_r):

$$K_d = \frac{C_{ж(тв)0}}{C_r}. \quad (6.15)$$

Величина K_d мало зависит от природы газовой фазы и существенно зависит от температуры:

$$\ln K_d = \frac{A_i}{RT} - B_i, \quad (6.16)$$

где A_i , B_i — характерные для извлекаемого компонента параметры.

Динамический вариант газовой экстракции, называемый также непрерывной газовой экстракцией, реализуется при *барботаже* — постоянном пропускании газовой фазы в течение некоторого промежутка времени. Этот вариант применяют при малых значениях коэффициента распределения. Он лежит в основе *динамического фазового анализа*. Выдуваемые компоненты улавливают в сорбционной трубке или в криогенной ловушке и затем определяют методом газовой хроматографии. Концентрацию компонентов рассчитывают по формуле

$$C_r = \frac{C_{ж0}}{K_d} \exp\left(\frac{-V_r}{V_r + V_{ж}}\right),$$

где V_r , $V_{ж}$ — объем газа-экстрагента, соответственно пропущенного и оставшегося над пробой.

Газовую экстракцию используют для выделения и концентрирования летучих микропримесей из вод и твердых образцов — почв, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и полимерных материалов.

6.6. Выбор метода концентрирования и разделения

Выбор того или иного метода разделения и концентрирования определяется многими факторами:

- конкретной решаемой задачей;
- природой объекта и определяемых компонентов, наличием и характером взаимного влияния;
- требуемыми метрологическими параметрами (коэффициентом концентрирования, степенью извлечения, коэффициентами распределения и разделения, воспроизводимостью получаемых результатов);
- сочетаемостью выбранного метода концентрирования и используемого в последующем метода анализа;
- простотой, доступностью и продолжительностью осуществления анализа, подготовленностью лаборатории к его выполнению (наличие соответствующего оборудования и реактивов, квалифицированных специалистов, безопасных условий работы);
- экономической эффективностью.

Правильно поставленная аналитическая задача позволяет рационально выбрать метод анализа. В случаях анализа простых малокомпонентных объектов, проведения идентификации чаще всего отсутствует необходимость использования сложных методов концентрирования. При анализе сложных многокомпонентных систем, особенно содержащих близкие по свойствам или в «следовых» количествах вещества, достаточно часто приходится применять многостадийные, сложные в техническом отношении методы.

Природа объекта, его агрегатное состояние, форма существования и уровень концентраций определяемых компонентов в нем, присутствие мешающих веществ сильно влияют на применимость метода. При анализе природных неорганических продуктов обычно используют осаждение

и соосаждение, сорбцию, экстракцию, селективное растворение, в то время как при анализе органических и биоорганических — кристаллизацию, испарение, сорбцию, хроматографию. Часто оказывается, что возможности концентрирования одного и того же вещества, находящегося в различных формах и в разных агрегатных состояниях, различны. По этой причине, например, определение стойких органических загрязнителей в воде проводят преимущественно с применением жидкостной экстракции, сорбции, упаривания и дистилляции; в воздухе — методами сорбции, мембранного разделения и вымораживания; в почвах — методами сорбции, сверхкритической флюидной экстракции; в растениях — путем экстракции, сорбции, хроматографии. При анализе веществ высокой чистоты особые требования предъявляют к чистоте окружающей среды, посуды, аппаратуры, реактивов. В силу этого используют, как правило, безреагентные методы, например термическое испарение матрицы, кристаллизационные методы. Взаимное влияние компонентов анализируемого раствора в ходе концентрирования может быть как полезным, так и вредным фактором. Это связано с протеканием побочных процессов. Например, экстракции и осаждению одного компонента сопутствует соответственно соэкстракция и соосаждение другого. Испарение осложняется образованием азеотропных смесей.

Если в качестве характеристики методов концентрирования использовать коэффициент концентрирования, то можно сравнить их эффективность. Следует, однако, иметь в виду, что коэффициент концентрирования не является универсальным параметром. Другие параметры (например, экспрессность, воспроизводимость, доступность) часто имеют не меньшее значение.

Частота применения каждого метода концентрирования в значительной мере зависит от того, с каким методом анализа и насколько он сочетается.

В табл. 6.1 приведены наиболее часто встречающиеся комбинации методов концентрирования и определения.

Известны случаи, когда такое сочетание обеспечивает получение аналитических характеристик, не достижимых при раздельном использовании этих методов. Указанные методы особенно эффективны при анализе многокомпонентных и нестандартных объектов, высокочистых веществ и материалов и в других областях современной науки и техники. В дальнейшем следует ожидать развития существующих и появления новых комбинированных методов, использующих как селективные, так и неселективные методы конечного определения.

Сравнение методов концентрирования является трудной многопараметрической задачей, обычно не имеющей однозначного решения. Выявить метод лучший по всем параметрам практически невозможно. Обычно один метод концентрирования превосходит другой по одной части параметров, но уступает по другой. Кроме того, всегда существует вероятность того, что какой-либо параметр не выявлен или некорректно оценен. В силу этого можно считать, что универсального метода концентрирования

Т а б л и ц а 6.1. Сочетаемость методов концентрирования и определения микроэлементов

Метод концентрирования	Методы определения*
Потенциостатический электролиз (электроосаждение)	Вольтамперометрия, гравиметрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный, атомно-флуоресцентный, активационный анализ
Экстракция жидкостная	Фотометрический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, атомно-флуоресцентный анализ, вольтамперометрия, люминесцентный, активационный, титриметрический анализ, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса
Экстракция расплавами	Рентгенофлуоресцентный анализ, вольтамперометрия
Сорбция	Фотометрический, рентгенофлуоресцентный, активационный, атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный анализ
Хроматография ионообменная	Фотометрический, люминесцентный, атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия
Хроматография газовая, хроматография высокоэффективная, хроматография ионная, хроматография тонкослойная	Атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, фотометрический анализ, масс-спектрометрия
Осаждение и соосаждение	Гравиметрия, атомно-эмиссионный, активационный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный анализ
Дистилляция и сублимация	Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, люминесцентный, активационный анализ, гравиметрия
Отгонка после химического превращения	Атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, титриметрический, гравиметрический, атомно-флуоресцентный, активационный, рентгенофлуоресцентный анализ
Минерализация сухая (озоление)	Гравиметрия, атомно-эмиссионный, активационный, атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия
Минерализация мокрая	Атомно-эмиссионный, активационный анализ
Направленная кристаллизация и зонная плавка	Атомно-эмиссионный анализ
Пробирная плавка	Гравиметрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, активационный анализ
Фильтрация	Атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, активационный анализ
Электрофорез	Фотометрический, люминесцентный анализ, радиометрия

* Методы приведены в порядке частоты их использования в указанном сочетании.

и разделения не существует. Необходимо иметь в виду, что конечная цель концентрирования может быть достигнута, как правило, несколькими альтернативными методами, причем часто далеко не лучшими по своим характеристикам. Это может быть связано с объективными причинами, например реально существующими практическими возможностями, природой и размером пробы, формой существования определяемого компонента в ней и т. д. В аналитической практике концентрирования и разделения неорганических веществ чаще всего применяют экстракцию, сорбцию, ионный обмен, отгонку с предварительным химическим превращением, испарение.

Методы разделения и концентрирования в техническом анализе описаны в томе 1, гл. 10.

Контрольные задания

1. В каких случаях для проведения анализа необходимо осуществить процесс разделения (концентрирования)?
2. Перечислите процессы, лежащие в основе химического разделения.
3. Дайте определение следующих понятий: разделение, концентрирование (относительное, абсолютное, индивидуальное, групповое).
4. Охарактеризуйте понятия: степень извлечения, коэффициент концентрирования, коэффициент разделения. Какова связь между ними?
5. Перечислите основные методы разделения гетерогенных систем.
6. Охарактеризуйте принципы методов разделения гомогенных систем.
7. Перечислите преимущества органических осадителей перед неорганическими.
8. Назовите основные принципы гомогенного осаждения.
9. Приведите примеры использования метода отгонки для концентрирования элементов.
10. Перечислите принципы метода соосаждения.
11. Приведите основные реакции, протекающие на катионитах и анионитах.
12. Назовите основные характеристики ионитов.
13. Дайте определение следующих понятий: экстракция, экстрагент, экстракт, разбавитель, реэкстракция.
14. От каких факторов зависит степень извлечения вещества?
15. Как повысить степень извлечения компонента экстракционным методом?

Список литературы

- Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учеб. для вузов / Под ред. О. М. Петрухина. — М.: Химия, 2001.
- Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ: Пер. с англ.— М.: Мир, 1987.

- Басаргин Н. Н.* Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, И. Б. Стругач. — М.: Наука, 1986.
- Геккелер К. Е.* Аналитические и препаративные лабораторные методы: пер. с нем. / К. Е. Геккелер, Х. Экштайн. — М.: Химия, 1994.
- Золотов Ю. А.* Экстракция в неорганическом анализе. — М.: Изд-во МГУ, 1988.
- Карпов Ю. А.* Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
- Кузьмин Н. М.* Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. — М.: Наука, 1988.
- Майстренко В. Н.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В. Н. Майстренко, Н. А. Ключев. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.
- Майстренко В. Н.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. — М.: Химия, 1996.
- Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б. Д. Степин и др. — Л.: Химия, 1969.
- Миццуке А.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1986.
- Москвин Л. Н.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. — Л.: Химия, 1991.
- Мясоедова Г. В.* Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Савин. — М.: Наука, 1984.
- Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. — СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002.
- Основы аналитической химии: В 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Издательский центр «Академия», 2010.

Глава 7

ХРОМАТОГРАФИЯ

7.1. Основные понятия

Хроматография (греч. *chroma* (*chromatos*) — цвет; *grapho* — пишу) была открыта на рубеже XIX–XX вв. русским ученым М.С. Цветом (1872–1919). Это открытие признано настолько важным, что, по оценке Организации объединенных наций по вопросам образования, науки и культуры, достойно включения в десятку величайших открытий XX в.

В первых экспериментах, проведенных М.С. Цветом, использовалась хроматографическая колонка, заполненная карбонатом кальция (рис. 7.1). Пропуская экстракт зеленых листьев в петролейном эфире через колонку, М.С. Цвет установил, что экстракт содержит две разновидности хлорофилла (Chlorophyll A, Chlorophyll B), четыре — ксантофилла (Phaeophytin, Lutein, Violaxanthin, Neoxanthin) и каротин (Carotin), т. е., как и при разложении белого света, — семь компонентов.

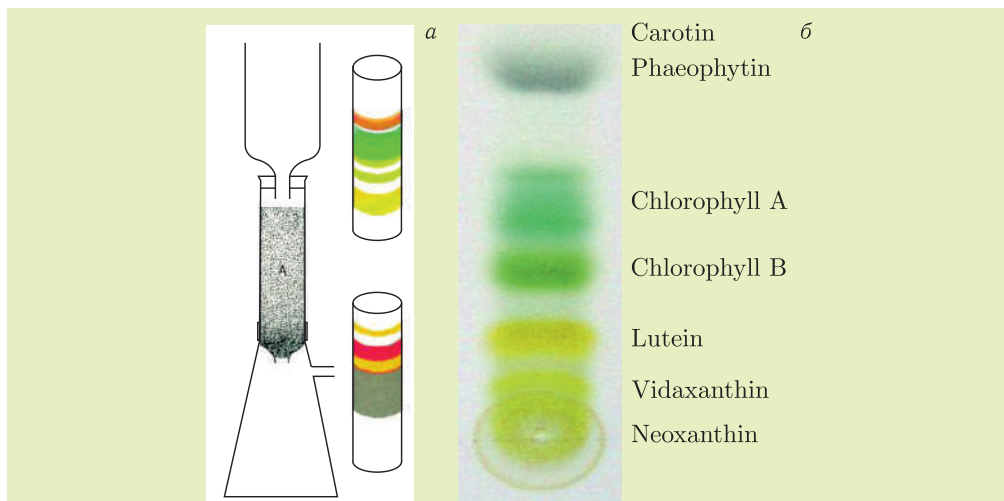


Рис. 7.1. *а* — Оригинальный рисунок М.С. Цвета из его работы: «Chromophils in the plant and animal world» («Хлорофиллы в растительном и животном мире») Doctor of Science Dissertation, Warsaw, 1910, 380 pp. *А* — карбонат кальция.
б — Хроматограмма зеленого пигмента растений (ru.wikipedia.org)

Сегодня хроматография является одним из наиболее широко распространенных методов аналитической химии. Для хроматографии как метода характерна универсальность, высокая эффективность и чувствительность, часто отсутствие или слабое изменение первоначальной природы разделяемых веществ, простота процедур и основной аппаратуры, возможность автоматизации.

Хроматография используется при анализе разнообразных жидких и газообразных смесей веществ, даже очень близких по составу и свойствам. Хроматографию широко используют для концентрирования веществ, испытания их на чистоту, для очистки, идентификации и изучения состава и строения. О важности хроматографии на современном этапе развития химии и связанных с ней областей науки свидетельствует факт присуждения в 1952 г. Нобелевской премии А. Мартину и Р. Сингу за открытие метода распределительной хроматографии.

Хроматографию рассматривают как

- науку о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз;
- процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимся относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходной смесей этих веществ или частиц;
- метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Любая хроматографическая система включает подвижную и неподвижную фазы, хроматографическую колонку (пластинку в планарной хроматографии), в которой происходит разделение веществ.

Классификация методов хроматографии может быть проведена по многим признакам:

- агрегатное состояние подвижной фазы хроматографической системы (газовая, жидкостная, сверхкритическая флюидная хроматография);
- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз (газотвердофазовая, газожидкостная, жидкостно-твердофазовая, жидкостно-жидкостная, флюидно-твердофазовая хроматография);
- способ перемещения сорбата (фронтальная хроматография, если разделяемая смесь подается в колонку непрерывно; элюентная (элютивная, проявительная) хроматография, если разделяемая смесь подается в колонку периодически, а элюент — непрерывно, причем элюент удерживается в колонке слабее наименее удерживаемого компонента; витеснительная хроматография, если элюент адсорбируется лучше наиболее сильно удерживаемого компонента);
- механизм разделения веществ (адсорбционная, распределительная, ситовая (эксклюзионная), ионообменная, ион-парная, гидродинамическая, лигандообменная, аффинная (биоселективная) хроматография);

- цель разделения (аналитическая, препаративная, промышленная хроматография);
- конфигурация разделяющей системы (колоночная, планарная (тонкослойная и бумажная) хроматография).

В табл. 7.1 приведена классификация методов хроматографии в зависимости от агрегатного состояния фаз.

Таблица 7.1. Варианты хроматографии в зависимости от агрегатного состояния фаз

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Хроматография
Газ	Твердое вещество (адсорбент)	Газотвердофазовая (газоадсорбционная)
Газ	Жидкость	Газожидкостная
Жидкость	Твердое вещество (адсорбент)	Жидкостно-твердофазовая (жидкостно-адсорбционная)
Жидкость	Жидкость	Жидкостно-жидкостная
Вещество в сверхкритическом состоянии	Твердое вещество (адсорбент)	Флюидно-твердофазовая (флюидно-адсорбционная)
Вещество в сверхкритическом состоянии	Жидкость	Флюидно-жидкостная

Объектами хроматографического разделения являются различные смеси соединений, которые могут включать инертные газы и высокомолекулярные полимеры. Вещества молекулярной массой до 500–1000 а. е. м. обычно разделяют методом газовой хроматографии. Флюидная хроматография позволяет разделять вещества молекулярной массой до 5000–7000 а. е. м. Жидкостная хроматография успешно разделяет соединения молекулярной массой до 10 000 а. е. м., а для разделения соединений молекулярной массой более 10 000 а. е. м. используется ситовая (эксклюзионная) хроматография.

Если вещества необходимо разделить в форме ионов, то используют различные варианты ионообменной хроматографии.

Аффинная хроматография основана на специфической селективности некоторых биологических и биохимических процессов. Лигандообменная хроматография позволяет разделять даже лево- и правовращающие изомеры.

Если вещества не удастся разделить прямыми методами, то их можно разделить в виде производных. Если необходимо исследовать высокомолекулярное вещество, то его можно подвергнуть пиролизу. Хроматограмма, полученная после пиролиза, может позволить охарактеризовать исходный полимер (дать его «характерный спектр»).

Другим косвенным методом для характеристики подобных соединений является обращенная хроматография. В этом случае анализируемое вещество наносят в качестве неподвижной фазы. Об изменениях, происходящих в нем, судят по уменьшению (увеличению) времени удерживания и искажению формы пика нескольких стандартных веществ.

Если анализируемое вещество наносят на пластинку, покрытую тонким слоем сорбента, то речь идет о тонкослойной (планарной) хроматографии. Если хроматографическое разделение проводят в колонке, то имеют дело с колоночной хроматографией.

7.2. Количественные характеристики хроматографии

Схема процесса разделения двух веществ с помощью элюентной (проявительной) хроматографии показана на рис. 7.2. В хроматографическую колонку вводят пробу анализируемой смеси. При этом вещества будут удерживаться неподвижной фазой. Новые порции подвижной фазы, непрерывно поступающей в колонку, вызовут перераспределение этих соединений между подвижной и неподвижной фазами.

Основой теоретического описания распределения вещества между двумя фазами служит *закон распределения Нернста*: вещество распределяется между двумя несмешивающимися фазами таким образом, что отношение его концентраций в обеих фазах есть постоянная величина при постоянной температуре.

Следовательно, можно ввести константу K , которая называется *константой распределения Нернста*:

$$K = \frac{C_2}{C_1},$$

где C_1 , C_2 — концентрация вещества в первой и второй фазе соответственно. Согласно закону Нернста в хроматографии вводится величина, характеризующая скорость движения веществ в ходе хроматографического процесса, которую называют *константой распределения вещества* между неподвижной и подвижной фазами:

$$K = \frac{C_s}{C_m}, \quad (7.1)$$

где C_s , C_m — равновесная концентрация вещества в неподвижной и подвижной фазе соответственно.

В некотором идеальном случае отношение C_s/C_m остается постоянным в широком интервале концентраций, т. е. зависимость между концентрациями C_s и C_m прямо пропорциональная. Однако в реальных ситуациях это соотношение может нарушаться, особенно при больших значениях концентраций. В этом случае соотношение (7.1) может быть записано в виде

$$C_s = K C_m^n,$$

где показатель степени n может быть больше или меньше единицы.

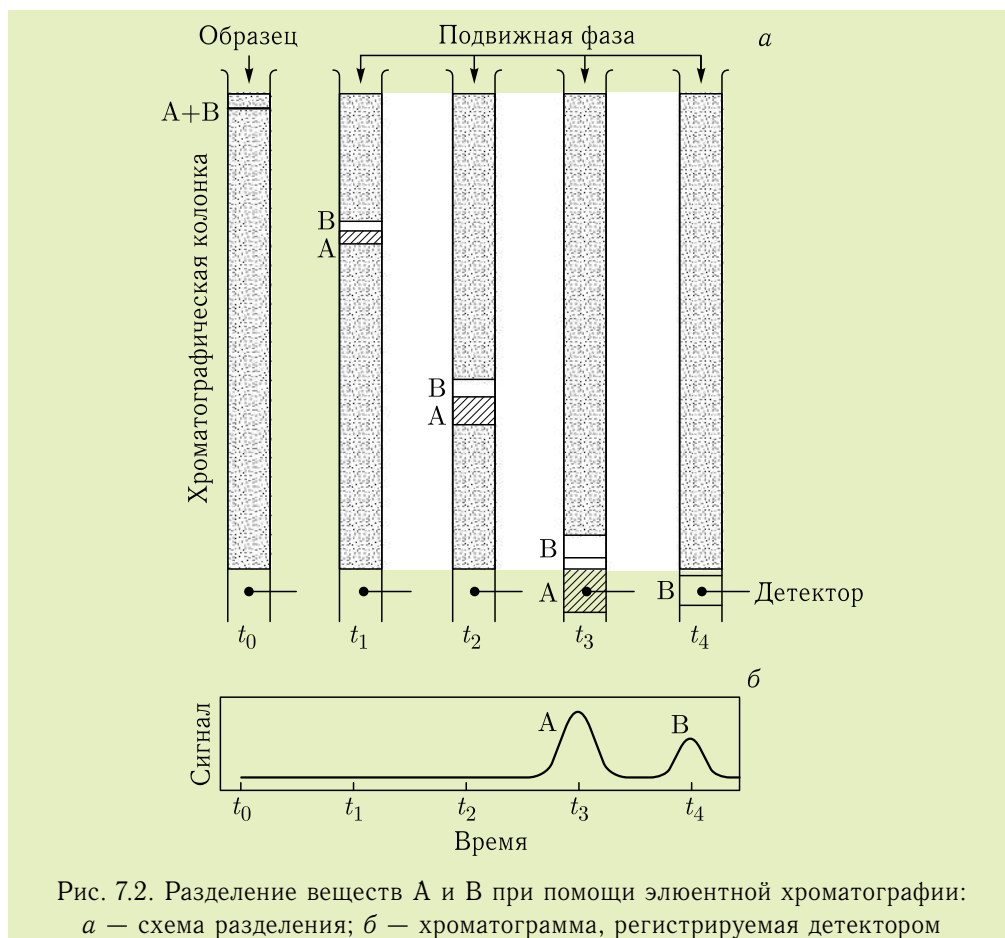
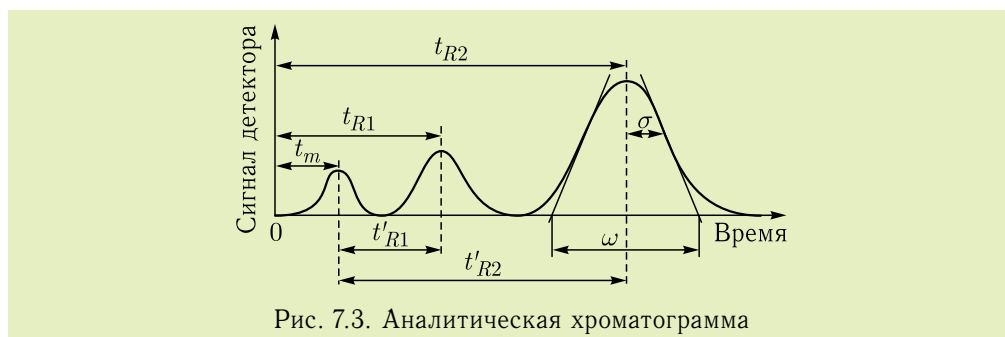


Рис. 7.2. Разделение веществ А и В при помощи элюентной хроматографии:
а — схема разделения; б — хроматограмма, регистрируемая детектором

Хроматографический процесс, который проводят при условиях, когда значение n близко к единице, называют *линейной хроматографией*. В дальнейшем мы будем рассматривать именно этот вид хроматографии, если не будет особо оговорено нарушение этого условия.

Вместе с потоком подвижной фазы вещества анализируемой пробы будут двигаться по колонке. Хроматография обеспечивает многократность актов перераспределения. Это позволяет выявить даже малейшие различия в константах распределения разделяемых веществ. При этом вещества анализируемой пробы перемещаются по колонке с различной скоростью в соответствии с их константами распределения. На выходе из колонки сначала появится компонент, константа распределения которого равна нулю, а последним выйдет соединение с наибольшей константой распределения. Если в конце колонки поместить детектор (прибор, записывающий изменение концентрации в подвижной фазе), то получим хроматограмму.

Хроматограмма представляет зависимость сигнала детектора от объема пропущенного элюента. При постоянной скорости потока удобнее



объем заменить временем. На хроматограмме мы увидим несколько пиков, имеющих форму гауссовой кривой (рис. 7.3).

Константу распределения нельзя найти непосредственно из хроматограммы. При постоянной скорости потока используется измеряемая величина — *время удерживания* (t_R) — время выхода вещества из колонки. Относительное время удерживания определяется энергией взаимодействия (сродством) вещества с неподвижной и подвижной фазами и в соответствии с законом Нернста зависит от температуры.

Первый пик (см. рис. 7.3), характеризующийся временем удерживания t_m , соответствует веществу, которое вообще не удерживается (не сорбируется) неподвижной фазой и имеет константу распределения $K = 0$. В этом случае его время удерживания представляет собой чистое время нахождения вещества в подвижной фазе (на это указывает индекс t_m) в ходе хроматографического процесса. Фактически это время, которое затрачивает молекула подвижной фазы на прохождение всего пути вдоль колонки. Это время обычно называют мертвым. Более строго, *мертвое время* — это время от момента ввода неудерживаемого компонента до момента его детектирования. Второй пик с временем удерживания t_{R1} соответствует соединению с $K = 0,5$, третий пик t_{R2} — соединению с $K = 2,0$.

Используя время удерживания t_R и мертвое время t_m , можно определить среднюю скорость движения разделяемого компонента v и скорость движения потока вещества в подвижной фазе u при известной длине хроматографической колонки L :

$$v = \frac{L}{t_R}, \quad (7.2)$$

$$u = \frac{L}{t_m}. \quad (7.3)$$

Времена удерживания непосредственно связаны с константами распределения. Неудерживаемый компонент все время находится только в подвижной фазе. Вещества, удерживаемые неподвижной фазой, проводят

в подвижной фазе только часть времени. Эта часть равна отношению массы вещества в подвижной фазе к общей массе вещества в колонке.

Таким образом, учитывая, что масса вещества равна произведению концентрации на объем соответствующей фазы, получим, используя соотношения (7.2), (7.3):

$$\frac{v}{u} = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} = \frac{C_m V_m}{C_m V_m + C_s V_s}, \quad (7.4)$$

где V_m , V_s — объем соответственно подвижной и неподвижной фаз.

Из соотношения (7.4) получаем, используя определение константы распределения (7.1):

$$v = \frac{u C_m V_m}{C_m V_m + C_s V_s} = \frac{u}{1 + \frac{C_s V_s}{C_m V_m}} = \frac{u}{1 + K \frac{V_s}{V_m}}. \quad (7.5)$$

Уравнение (7.5) позволяет установить связь между средней скоростью движения разделяемого компонента v , скоростью движения потока вещества в подвижной фазе u и константой распределения K .

Отношение объемов подвижной и неподвижной фаз называют *фазовым отношением*:

$$\beta = \frac{V_m}{V_s}.$$

С его помощью можно выразить важнейшую характеристику удерживания вещества при заданных условиях эксперимента — *коэффициент емкости* k' , равный отношению масс веществ в подвижной и неподвижной фазах:

$$k' = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m} = \frac{K}{\beta}. \quad (7.6)$$

Подставив выражение (7.6) в (7.5), получим уравнение, связывающее среднюю скорость движения вещества и коэффициент емкости:

$$v = \frac{u}{1 + K \frac{V_s}{V_m}} = \frac{u}{1 + \frac{K}{\beta}} = \frac{u}{1 + k'}. \quad (7.7)$$

Если мы выразим скорости v и u , используя соотношения (7.2) и (7.3), то из уравнения (7.5) получим:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_m} \frac{1}{1 + k'}$$

или

$$\frac{1}{t_R} = \frac{1}{t_m} \frac{1}{1 + k'},$$

откуда

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m}. \quad (7.8)$$

Разность между общим временем удерживания и мертвым временем называют *исправленным временем удерживания* (t'_R):

$$t_R = t_R - t_m. \quad (7.9)$$

Таким образом, коэффициент емкости k' непосредственно связан с исправленным временем удерживания:

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m} = \frac{t'_R}{t_m}. \quad (7.10)$$

Коэффициент емкости можно легко рассчитать из хроматографических данных по времени удерживания компонента и мертвому времени (см. рис. 7.3). Оптимальный для практических целей диапазон изменения коэффициента емкости составляет $k' = 1-5$. При слишком малых значениях k' компоненты слишком быстро вымываются из колонки и поэтому плохо разделяются. Слишком большие коэффициенты емкости означают большую длительность хроматографического разделения.

Общей характеристикой степени разделения двух веществ (см. том 1, гл. 6) служит коэффициент разделения, представляющий собой отношение их коэффициентов распределения. В хроматографии коэффициент разделения называют *коэффициентом селективности* (α). Для двух веществ А и В имеем

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B}. \quad (7.11)$$

Из уравнения (7.6), используя определение (7.11), получаем, что коэффициент селективности равен отношению коэффициентов емкости веществ В и А:

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{\beta k'_B}{\beta k'_A} = \frac{k_B}{k_A}. \quad (7.12)$$

Коэффициент емкости и коэффициент селективности используют для расчета величин, которые характеризуют степень разрешения двух хроматографических пиков. Они будут рассмотрены далее.

Используя соотношения (7.8), (7.12) и определение исправленного времени удерживания (7.9), получаем

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{t_{RB}/t_m}{t_{RA}/t_m} = \frac{t_{RB}}{t_{RA}} = \frac{t_{RB}}{t_{RA}} = \frac{t_{RB} - t_m}{t_{RA} - t_m}. \quad (7.13)$$

Таким образом, из экспериментальных хроматографических данных можно рассчитать коэффициент селективности как отношение исправленных времен удерживания.

В хроматографии могут быть использованы фронтальный, проявительный или вытеснительный варианты анализа.

При *фронтальном* варианте смесь анализируемых веществ непрерывно подается в хроматографическую колонку. Если через колонку прокачивать не чистый газ, а воздух из химической лаборатории, то работа колонки будет напоминать работу сорбента в противогазе. По истечении некоторого времени (время защитного действия) на хроматограмме появится «ступенька», высота которой пропорциональна концентрации первого вещества, а время ее появления соответствует времени удерживания этого вещества. Через время, равное времени удерживания второго вещества, появится вторая «ступенька», высота которой пропорциональна сумме концентраций первого вещества и второго вещества, и т. д.

При *проявительном* варианте непрерывно подается подвижная фаза, а проба анализируемого вещества — периодически. При этом между зонами чистых разделенных компонентов имеются зоны чистого элюента.

Если в качестве элюента использовать компонент, константа распределения которого больше константы распределения наиболее удерживаемого компонента, то реализуется вариант *вытеснительной хроматографии*. В этом варианте зоны разделенных веществ будут примыкать друг другу. Зоны чистого элюента отсутствуют.

7.3. Теоретические основы хроматографии

При хроматографировании наряду с разделением, которое определяется селективностью, зависящей только от термодинамических характеристик хроматографической системы, происходит размывание (уширение) пиков разделяемых веществ. Это обусловлено кинетическими и диффузионными факторами, определяющими эффективность разделения. При этом пик приобретает форму гауссовой кривой. Поэтому размывание хроматографического пика может быть описано через стандартное отклонение σ и σ^2 .

При рассмотрении (см. рис. 7.2) мы воспользовались теорией теоретических тарелок, предложенной А. Мартином и Р. Сингом. Согласно этой теории движение вещества вдоль колонки можно представить как последовательный его перенос с одной теоретической тарелки на другую.

Число теоретических тарелок (N) равно отношению длины колонки (L) к высоте (H), эквивалентной теоретической тарелке:

$$N = \frac{L}{H}. \quad (7.14)$$

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), связана с дисперсией (σ^2) пика в колонке, которая выражена в единицах длины (σ_L^2) или времени (σ_t^2):

$$H = \frac{\sigma_L^2}{L}, \quad H = L \frac{\sigma_t^2}{t_R^2}. \quad (7.15)$$

Напомним, что $\sigma_t^2 = \sigma_L^2/v^2 = \sigma_L^2(t_R/L)^2$ (см. уравнение (7.2)).

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, имеет размерность длины.

Уменьшение ВЭТТ позволяет повысить эффективность колонки.

Для пика гауссовой формы (см. рис. 7.3) справедливо соотношение $\omega = 4\sigma_t$, подставляя которое в уравнение (7.15), получим

$$H = \frac{\omega^2 L}{16 t_R^2}. \quad (7.16)$$

Тогда из уравнения (7.16) находим число теоретических тарелок:

$$N = 16 \frac{t_R^2}{\omega^2}. \quad (7.17)$$

Эта величина рассчитывается из хроматограммы и позволяет оценить качество используемой колонки.

Принято считать, что в реальном хроматографическом процессе размытие полосы определяется совокупностью процессов диффузии и сопротивления межфазового массообмена. Такой подход впервые был сформулирован в 1956 г. Дж.Дж. ван Деемтером и получил название *теории ван Деемтера*. Согласно этой теории зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя u описывается уравнением

$$H = A + B/u + Cu. \quad (7.18)$$

В уравнение (7.18) входят три коэффициента (рис. 7.4). Коэффициент A описывает вклад в размытие полосы вихревой диффузии за счет неравномерности потока подвижной фазы (рис. 7.5):

$$A = 2\lambda d_p, \quad (7.19)$$

где λ — константа, являющаяся мерой неравномерности заполнения колонки; d_p — средний диаметр зерна твердого носителя (сорбента).

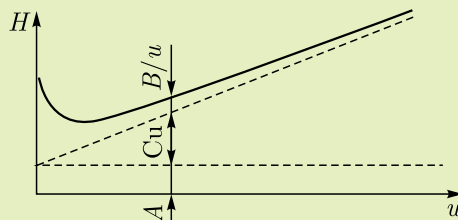


Рис. 7.4. Зависимость высоты H , эквивалентной теоретической тарелки, от скорости газа-носителя u

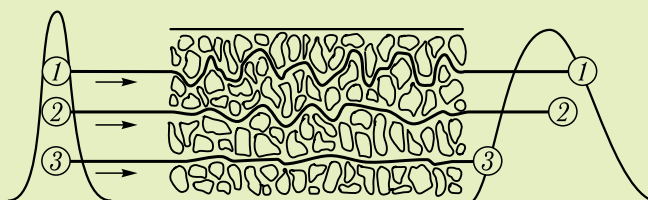


Рис. 7.5. Размывание пика по длине колонки в результате вихревой диффузии

Коэффициент B учитывает вклад молекулярной (продольной) диффузии, т. е. диффузии молекул в прямом и противоположном направлениях движения подвижной фазы:

$$B = \gamma D_m, \quad (7.20)$$

где γ — коэффициент извилистости, учитывающий ограничение пути в насадочной колонке; D_m — коэффициент диффузии анализируемого вещества в подвижной фазе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Коэффициент C учитывает сопротивление массопередаче в неподвижной фазе:

$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1 + k')^2} \frac{d_s^2}{D_s}, \quad (7.21)$$

где d_s — толщина слоя неподвижной жидкой фазы, см; D_s — коэффициент диффузии в неподвижной фазе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, высоту, эквивалентную теоретической тарелке, определяют следующие параметры:

- линейная скорость потока u ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$);
- коэффициент диффузии в подвижной фазе D_m ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$);
- коэффициент диффузии в неподвижной фазе D_s ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$);
- размер частиц сорбента d_p (см);
- толщина слоя неподвижной жидкой фазы d_s (см);
- внутренний диаметр колонки D (см).

Рассмотренный ранее коэффициент селективности α показывает только положение максимумов двух пиков, но не учитывает их размывание. Очевидно, что при разделении двух веществ свой вклад наряду с коэффициентом селективности должна вносить и эффективность колонки.

Критерий разделения (разрешение пиков) R_s включает оба этих параметра:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(\omega_1 + \omega_2)/2} = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\omega_1 + \omega_2}, \quad (7.22)$$

где ω_1, ω_2 — ширина пиков у их оснований, т.е. расстояние между точками пересечения касательных в точках перегиба пика с осью абсцисс (см. рис. 7.3).

На рис. 7.6 представлены хроматограммы при $R_s = 0,75, 1,0, 1,5$. Такое улучшение разделения достигается при увеличении эффективности колонки или возрастании коэффициента селективности α .

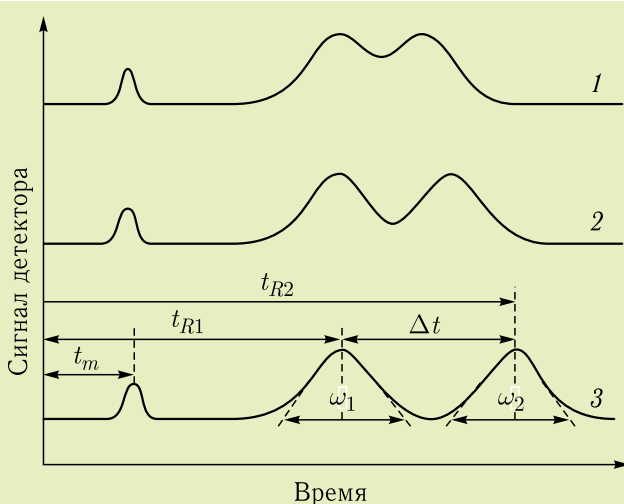


Рис. 7.6. Оценка эффективности и селективности хроматографического разделения: 1 — $R_s = 0,75$; 2 — 1,0; 3 — 1,5

Уравнение (7.22) можно представить в ином виде, связав критерий разделения R_s с коэффициентами емкости k'_1, k'_2 (см. уравнение (7.8)), коэффициентом селективности α (см. уравнение (7.13)) и числом теоретических тарелок N (см. уравнение (7.17)). Примем, что $\omega_1 \approx \omega_2 = \omega$. Подставим в уравнение (7.22) ширину пика у основания ω , представленную через число теоретических тарелок N из соотношения (7.17), получим

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{t_{R2}} \frac{\sqrt{N}}{4}. \quad (7.23)$$

Подставим в выражение (7.23) коэффициенты емкости согласно уравнению (7.8), получим

$$R_s = \frac{k_2 - k'_2}{k_2 + 1} \frac{\sqrt{N}}{4}. \quad (7.24)$$

Если в выражение (7.24) подставить коэффициент селективности α согласно уравнению (7.13), то можно записать формулу для расчета хроматографического разрешения:

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k_2}{k_2 + 1} \sqrt{N}. \quad (7.25)$$

Из уравнения (7.25) можно рассчитать число теоретических тарелок, необходимых для обеспечения требуемого разрешения:

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k_2 + 1}{k_2} \right)^2. \quad (7.26)$$

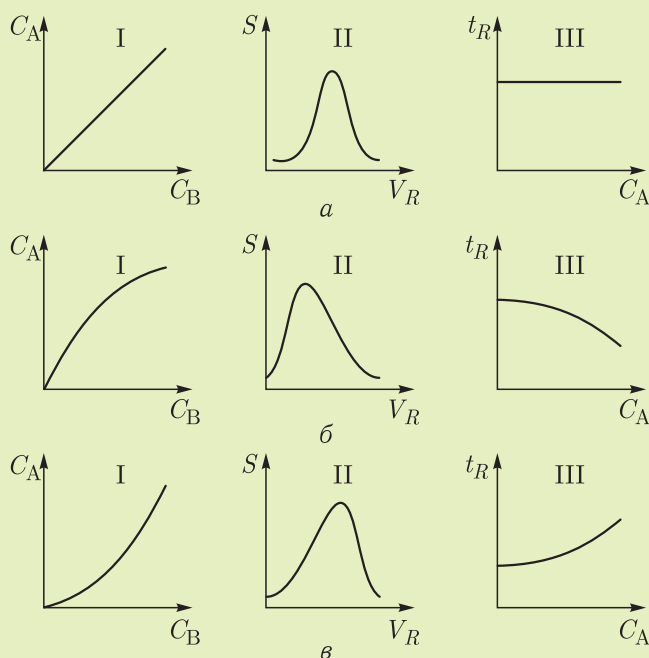


Рис. 7.7. Связь изотермы распределения (I), формы хроматографического пика (II) и времени удерживания (III): *а* — линейная изотерма; *б* — выпуклая изотерма; *в* — вогнутая изотерма (C_A , C_B — концентрация анализируемого вещества в неподвижной и подвижной фазе соответственно; S — сигнал детектора; V_R — объем удерживания; t_R — время удерживания)

Из уравнения (7.25) следует, что для разделения соединений с близкими свойствами нужно увеличить длину колонки или уменьшить ВЭТТ. Последнее может быть достигнуто за счет уменьшения размера частиц, увеличения однородности насадки колонки, уменьшения толщины пленки жидкой фазы при одновременном снижении адсорбционной активности поверхности, на которую наносится эта неподвижная фаза. Помимо этого, можно увеличить коэффициент селективности α . Для этого необходимо подобрать более селективную неподвижную фазу, а для жидкостной хроматографии — и подвижную фазу, в случае газовой хроматографии — снизить температуру колонки.

Помимо диффузии и сопротивления массопередачи, размывание пика будет происходить в случае нелинейности изотермы распределения. До сих пор мы исходили из теории идеальных растворов, когда константа распределения не зависит от концентрации. При этом, как видно из рис. 7.7, *а*, изотерма распределения имеет линейный характер, пик остается симметричным, а время удерживания постоянным. Если изотерма распределения выпуклая (рис. 7.7, *б*), то с увеличением концентрации время удерживания уменьшается, а у пика появляется «хвост». Если изотерма распределения вогнутая (рис. 7.7, *в*), то с увеличением концентрации время удерживания увеличивается, а у пика появляется «нос». При этом происходит дополнительное размывание полосы (увеличение ширины пика). Для избежания этого в газожидкостной хроматографии проводят очень тщательную обработку твердого носителя, который промывают кислотами и затем обрабатывают парами хлорсиланов.

7.4. Общая схема хроматографического анализа

Несмотря на многообразие вариантов хроматографии, процесс хроматографического анализа можно представить единой схемой, состоящей из следующих стадий: подача подвижной фазы, ввод анализируемой пробы, собственно хроматографическое разделение, детектирование, обработка результатов разделения.

Каждой из указанных стадий соответствует определенный узел или блок хроматографа. Для примера на рис. 7.8 показана схема хроматографа.

Газ-носитель *1* из газового баллона через редуктор поступает в хроматограф. Регулятором расхода *2* устанавливается скорость газа-носителя. Ввод пробы обычно осуществляется с помощью шприца *3* или дозатора. Автоматические дозаторы позволяют работать в автоматизированном режиме. В дозаторе в специальных гнездах располагаются склянки с образцами анализируемых смесей. «Механическая рука» вводит шприц в склянку, промывает его раствором анализируемой смеси и вводит пробу в испаритель хроматографа. Затем берется проба из другой склянки для следующего анализа. В испарителе *4* проба переводится в газообразное состояние. Затем она захватывается потоком подвижной фазы и попадает в колонку. В хроматографической колонке *5* смесь разделяется

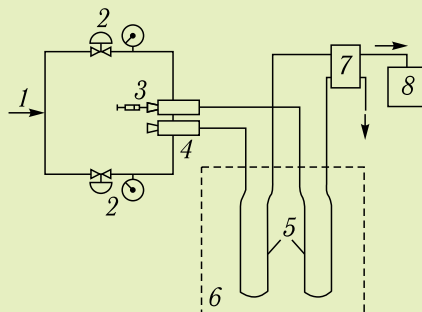


Рис. 7.8. Схема газового хроматографа: 1 — ввод газа-носителя; 2 — регулятор потока газа-носителя; 3 — микрошприц для ввода пробы; 4 — испаритель; 5 — хроматографические колонки; 6 — термостат колонок; 7 — детектор; 8 — система регистрации

на отдельные компоненты. Колонки обычно помещены в воздушный термостат 6. Компоненты анализируемой пробы вместе с потоком подвижной фазы поступают в детектор 7. В детекторе изменение концентрации компонента преобразуется в электрический сигнал, усиливается и затем фиксируется системой регистрации в виде выходной кривой — хроматограммы.

В современных хроматографах задание и поддержание температуры, скорости подвижной фазы и всех других параметров хроматографического опыта берет на себя компьютер.

Основными техническими характеристиками хроматографических детекторов являются:

- чувствительность, которую характеризуют отношением сигнала детектора к количеству регистрируемого вещества;
- предел детектирования, или предел обнаружения, — минимальное количество вещества, соответствующее сигналу детектора, вдвое превышающему высоту пика, характерного для шума детектора;
- линейность, представляющая собой диапазон концентраций, в пределах которого зависимость сигнал–концентрация имеет линейный характер;
- стабильность работы (низкая чувствительность к колебаниям температуры);
- воспроизводимость работы детектора — воспроизводимость показаний детектора во времени при постоянных условиях эксперимента: чувствительности, фоновом токе и др.

Аналитическую хроматографию используют для качественного и количественного анализа простых и очень сложных смесей, в том числе таких как пищевые продукты, лекарства, вещества, загрязняющие окружающую среду. *Препаративную* хроматографию применяют для выделения некоторых веществ с близкими свойствами (например, лево- и правовращающие изомеры), для очистки лекарственных препаратов.

Промышленную хроматографию используют для контроля и регулирования различных технологических процессов.

Качественный анализ. Качественный хроматографический анализ основан на сопоставлении времен удерживания компонентов смеси и веществ, выделенных из данной смеси (или полученных другим путем), которые затем были идентифицированы иными независимыми методами.

Успешная идентификация проводится при сочетании хроматографии с некоторыми спектральными методами. Большое значение приобретает хромато-масс-спектрометрия, соединение хроматографии с ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопией и некоторыми другими методами.

Широко используется идентификация, основанная на применении:

- специальных детектирующих систем;
- корреляционных зависимостей параметров удерживания от физических или физико-химических свойств веществ.

Наиболее полно такие зависимости изучены, например, для температуры кипения, показателя преломления, молекулярной рефракции, числа функциональных групп.

Количественный анализ. Количественный хроматографический анализ основан на измерении площади хроматографического пика S или его высоты h , которые пропорциональны концентрации определяемого вещества.

Обычно используют один из трех методов обработки результатов анализа.

Метод нормировки. Нормировка в хроматографическом анализе представляет собой расчет массовой доли каждого компонента смеси x_i путем деления площади соответствующего пика S_i на сумму площадей всех пиков. При этом считают, что из хроматографа выходят все компоненты смеси и чувствительность детектора к каждому из них одинакова:

$$x_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} 100 \%,$$

где n — число компонентов в смеси.

Часто чувствительность детектора к различным соединениям неодинакова. Эту особенность учитывают, вводя поправочные коэффициенты κ_i . В этом случае массовую долю рассчитывают по формуле

$$x_i = \frac{S_i \kappa_i}{\sum_{i=1}^n (S_i \kappa_i)} 100 \ %.$$

При анализе многокомпонентных смесей обычно возникает ситуация, когда провести градуировку по всем компонентам смеси невозможно. Поэтому приобретает актуальность априорная оценка поправочных коэффициентов. Такая оценка основана на анализе механизма детектирования и учете особенностей химического строения анализируемых веществ.

Так, экспериментально установлено, что сигнал пламенно-ионизационного детектора при анализе углеводородов пропорционален числу атомов углерода в молекуле.

Метод внешнего стандарта (метод абсолютной калибровки). Метод заключается в построении графической зависимости площади (высоты) пика от количества (концентрации) вещества в смеси (рис. 7.9). При анализе смеси i компонентов строят столько графиков, сколько компонентов в смеси. Метод является наиболее точным, надежным при анализе малых концентраций. При его использовании необходимо вводить точно отмеренную пробу и строго соблюдать условия хроматографирования при калибровке и определении анализируемого вещества.

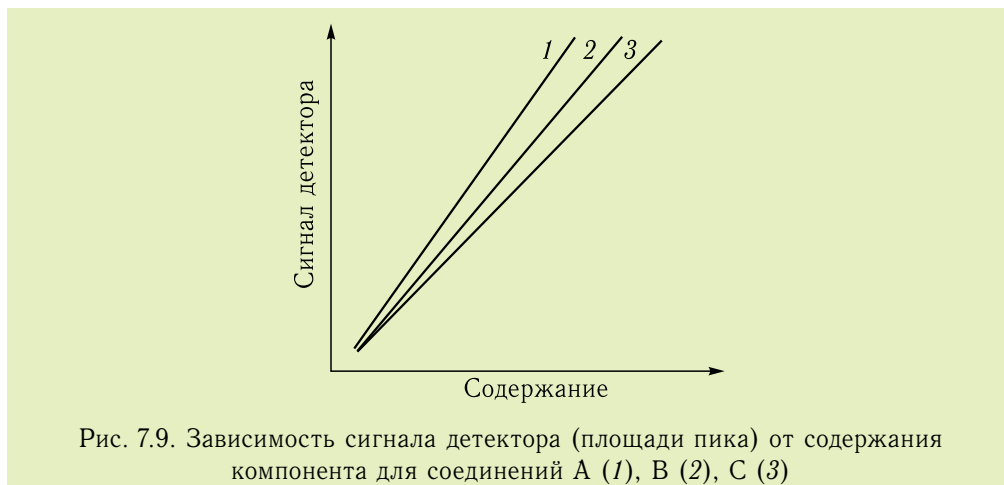


Рис. 7.9. Зависимость сигнала детектора (площади пика) от содержания компонента для соединений А (1), В (2), С (3)

Метод внутреннего стандарта (метод относительной калибровки). По хроматограммам специально приготовленных смесей с известным соотношением анализируемого и стандартного веществ находят площади пиков и рассчитывают их отношение. Для каждого вещества строят график зависимости этого отношения ($S/S_{\text{ст}}$) от отношения масс компонента и стандартного вещества в смеси. При анализе смеси неизвестного состава к ней добавляют точное количество стандартного вещества и хроматографируют. Измеряют площади пиков, находят отношение площадей пиков и рассчитывают массу определяемого вещества. Этот метод позволяет получить правильные и воспроизводимые результаты. Он применим, если на хроматограмме отсутствуют пики большей части компонентов анализируемой смеси.

7.5. Газовая хроматография

7.5.1. Газожидкостная хроматография. Бурное развитие газовой хроматографии началось в 1952 г., после того как А. Мартин и А. Джеймс осуществили газожидкостной вариант, используя смешанную неподвижную фазу, состоящую из стеариновой кислоты и полиметилфенилсилоксана. Это позволило сразу включить широкий набор жидкостей вместо

ограниченного круга адсорбентов. Кроме того, линейность (постоянство времени удерживания) изотермы распределения анализируемых веществ позволила проводить надежную идентификацию даже очень сложных смесей.

Примерно в это же время многие фирмы начали серийный выпуск газовых хроматографов. Принципиальная схема хроматографической установки приведена на рис. 7.8.

Разделение анализируемой смеси в газовой хроматографии происходит за счет различия констант распределения K_1 и K_2 веществ. При этом приведенный объем удерживания V'_R линейно зависит от объема жидкой фазы V_s в колонке:

$$V'_R = KV_s. \quad (7.27)$$

Для сорбентов насадочных колонок количество жидкой фазы в колонке получило название *степени пропитки* и задается как доля массы жидкой фазы от массы всего сорбента. Выбор степени пропитки определяется особенностями решаемых задач и природой твердого носителя.

Наибольшее распространение получили твердые носители на основе диатомитов, которые образовались в результате отмирания одноклеточных диатомитовых водорослей. Для анализа высококипящих соединений используют сорбенты, содержащие 5 % (а иногда 3 и даже 1 %) неподвижной фазы. Часто на упаковках с таким сорбентом указано: для высокотемпературной хроматографии.

Вообще на твердый носитель можно нанести практически любое количество жидкой фазы, но обычно степень пропитки составляет от 3 до 25 %. Сам процесс приготовления сорбента для газожидкостной хроматографии предельно прост. Взвешивают требуемое количество жидкой фазы и твердого носителя. Взвешенное количество жидкой фазы (обычно несколько граммов) растворяют в 50–100 мл низкокипящего растворителя. Готовый раствор выливают в чашку, сюда же помещают взвешенный твердый носитель так, чтобы полученный раствор полностью покрывал его поверхность. При слабом нагревании и медленном перемешивании растворитель полностью испаряется. Спустя некоторое время, после того как приготовленный сорбент вновь приобрел «сыпучесть», его можно засыпать в колонку.

Твердый носитель должен быть инертным, иметь большую удельную поверхность. К сожалению, диатомитовые твердые носители содержат ряд примесей, которые обуславливают образование «хвостов» и сдвиг времен удерживания, характерный для выпуклой изотермы адсорбции (см. рис. 7.7, б). Для уменьшения влияния этого фактора носители промывают кислотой и обрабатывают гексаметилдисиланом или диметилдихлорсиланом.

Понятно, что для разных твердых носителей, отличающихся по площади удельной поверхности, одинаковая степень пропитки приводит к различным временам удерживания.

Чтобы сравнивать сорбенты на различных твердых носителях, вводится концепция толщины слоя (пленки) неподвижной фазы. Поверхность твердого носителя с жидкой фазой представляет собой набор узких и широких пор, заполненных жидкостью, и участков поверхности, где жидкая фаза вовсе отсутствует. Толщина «пленки» рассчитывается как отношение объема жидкой фазы к площади поверхности используемого твердого носителя.

Газовая хроматография позволяет установить, например, состав фракции нефти, содержащей несколько сотен компонентов. При этом температура кипения повышается от -161°C для метана до более чем 800°C для углеводорода $\text{C}_{120}\text{H}_{242}$.

Возникает вопрос: как проанализировать эти соединения одновременно в одних и тех же условиях. Для этого рассмотрим влияние хроматографических параметров на объем и время удерживания.

Из уравнения (7.27) следует, что исправленный удерживаемый объем V'_R определяется объемом неподвижной фазы V_s в колонке и константой распределения K . В свою очередь константа распределения K зависит от энергии растворения ΔG° и температуры T колонки:

$$K = C \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT},$$

где C — безразмерная постоянная; R — молярная (универсальная) газовая постоянная.

Уравнение (7.27) позволяет связать параметры хроматографического опыта с термодинамическими характеристиками вещества и, в частности, с температурой кипения. Если анализируемые вещества низкокипящие, то необходимо либо понижать температуру колонки, либо увеличивать количество неподвижной фазы. В случае высококипящих веществ для их элюирования при заданном времени анализа следует повысить температуру колонки, уменьшить содержание неподвижной фазы, сократить длину колонки, увеличить линейную скорость газа-носителя; кроме того, необходимо повысить температуру испарителя и детектора.

При повышении температуры колонки возникает проблема термической устойчивости анализируемых соединений и стационарных фаз, используемых в газожидкостной хроматографии. Причем на термостойкость влияет природа материала испарителя и колонки, наличие тех или иных примесей в твердом носителе и неподвижной фазе, состав анализируемой смеси. Кроме этих причин термической неустойчивости анализируемых веществ и стационарных фаз имеются принципиальные температурные ограничения. Так, при температуре 350°C исходя из расчета энергии связи Si–C должен происходить отрыв органических радикалов. Экспериментально установлено, что при температуре 370°C наблюдается разрыв связи Si–O–Si.

Для выделения высококипящих соединений в дистилляции используется вакуум. В газовой хроматографии можно понизить температуру анализа, увеличивая скорость газа-носителя, уменьшая толщину слоя

неподвижной фазы, сокращая длину колонки. Это позволяет анализировать соединения с температурой кипения 700–800 °С при температуре анализа 350–400 °С. Если интервал температур кипения смеси анализируемых веществ достигает более 100 °С, то время анализа резко возрастает.

Из сравнения хроматограмм, приведенных на рис. 7.10, видно, что при изотермическом режиме пики низкокипящих компонентов накладываются друг на друга. Пики высококипящих компонентов сильно размыты. Из рисунка видно, что некоторые из компонентов в изотермическом режиме не элюируют вовсе. При программировании температуры (повышении температуры в ходе анализа) элюируют все высококипящие компоненты. При этом соответствующие пики становятся более узкими и симметричными (см. рис. 7.10).

На рис. 7.11 представлена хроматограмма апельсинового масла. Анализ проведен при температуре 100, 160, 220 °С на колонке длиной 3,3 м диаметром 3 мм, заполненной хромосорбом, обработанным диметилдихлорсиланом и пропитанным 30% FFAP (FFAP — Fatty Acid Phase — продукт реакции между карбоваксом 20М и 2-нитротерефталевой кислотой), при скорости азота 25 мл/мин. На хроматограмме приведен график повышения температуры. Начальная температура выбрана так, чтобы обеспечить разделение наиболее низкокипящих компонентов. Конечная температура определена исходя из верхнего температурного предела неподвижной фазы. Скорость повышения температуры выбрана так, чтобы обеспечить разделение наибольшего числа компонентов смеси за приемлемое время. После окончания анализа хроматограф выходит на первоначальный режим. Кроме программирования температуры разработан метод программирования скорости газа-носителя, но он не получил столь широкого распространения в газовой хроматографии. Следует заметить, что в современных хроматографах все управление прибора передано компьютеру. Это позволяет осуществлять очень сложные схемы изменения температуры и скорости газа-носителя.

Ярким примером высокотемпературной газовой хроматографии является анализ нефтей на очень коротких колонках, на которых удалось добиться элюирования предельных углеводородов до C_{120} включительно молекулярной массой до 1700 а. е. м. (рис. 7.12). Анализ проведен на капиллярной колонке длиной 4 м, диаметром 0,6 мм; неподвижная фаза — химически связанный диметил-силиконовый полимер; программирование температуры: нагревание от 30 до 200 °С со скоростью 15 °С/мин, от 200 до 300 °С — 10 °С/мин, от 300 до 430 °С — 5 °С/мин.

Для разделения таких сложных смесей требуются колонки с высокой эффективностью. Самая высокоэффективная насадочная колонка имеет эффективность 1 000 000 теоретических тарелок и длину 1220 м. Однако давление на входе в эту колонку превышает 17,2 МПа. Чтобы уменьшить перепад давления по колонке, была использована капиллярная колонка. В капиллярной колонке жидкая фаза наносится прямо на стенки. Эта колонка имеет высокую эффективность и низкое давление на входе. Так, при длине 270 м, диаметре 0,25 мм эффективность такой

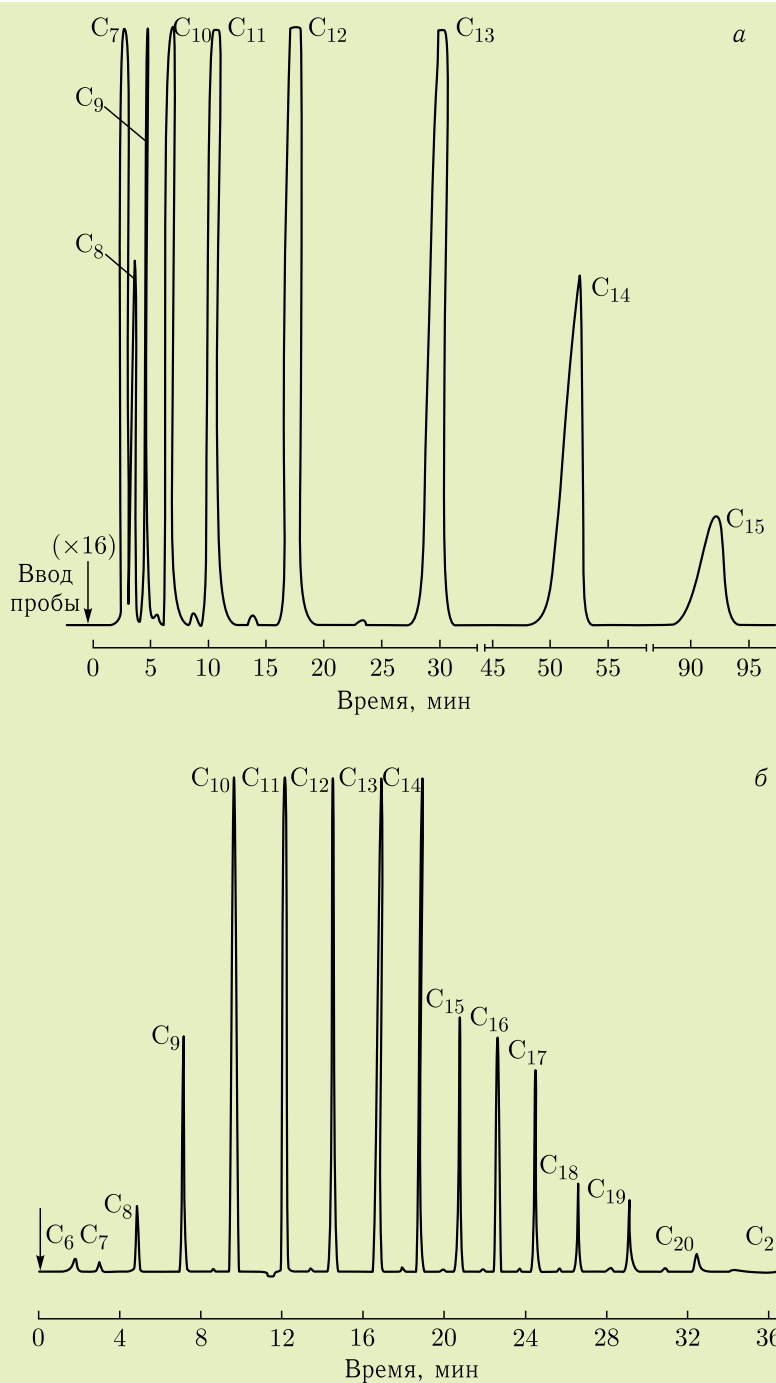


Рис. 7.10. Хроматограммы, полученные в изотермическом режиме (а) и при программировании температуры (б)

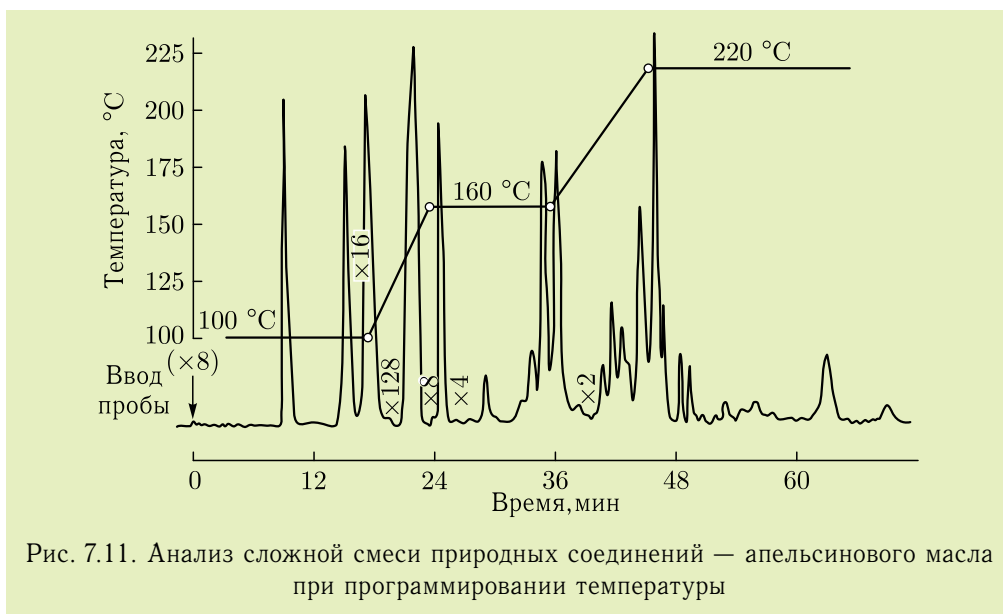


Рис. 7.11. Анализ сложной смеси природных соединений — апельсинового масла при программировании температуры

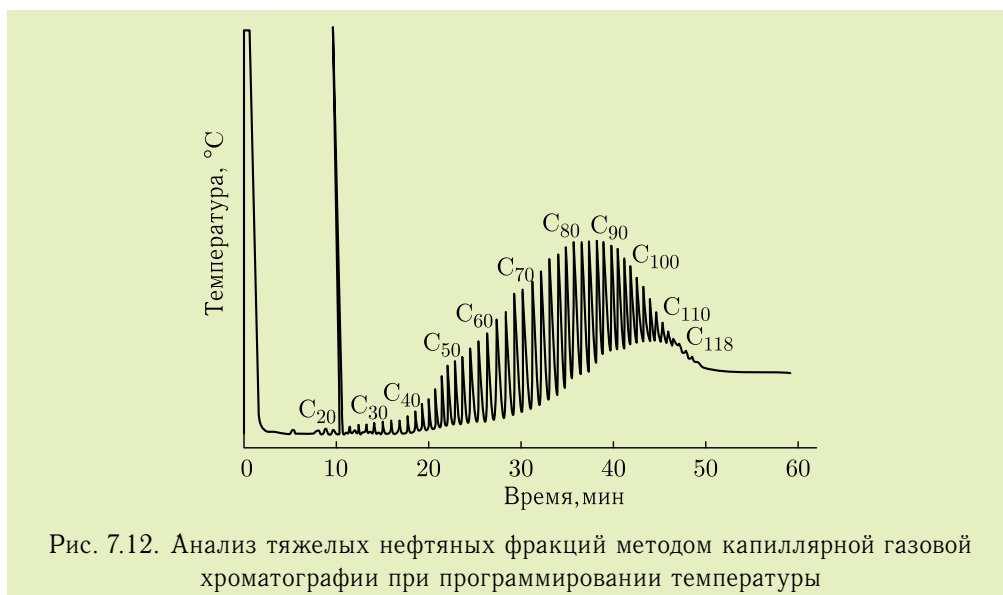
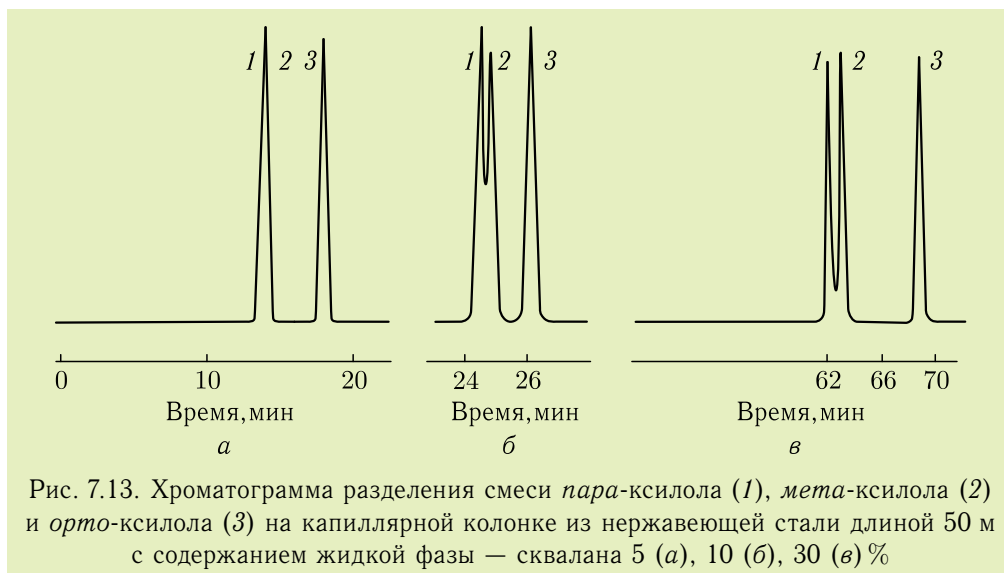


Рис. 7.12. Анализ тяжелых нефтяных фракций методом капиллярной газовой хроматографии при программировании температуры

колонки составляет 700 000 теоретических тарелок. Однако адсорбционная активность стенок капилляра оказалась очень высокой, поэтому капилляры из нержавеющей стали и меди заменили сперва на стеклянные, затем на дорогие кварцевые. Другим недостатком капиллярной колонки является то, что лишь 1% ее объема занят жидкой фазой (в случае насадочных колонок — 10%). Это приводит к снижению фактора удерживания. На рис. 7.13 представлены три хроматограммы разделения смеси



орто-, *мета*- и *пара*ксилолов на капиллярной колонке с содержанием жидкой фазы 5, 10, 30 %.

Пример 7.1. Требуется найти число N теоретических тарелок, используя следующие данные:

а) капиллярная колонка: $t_{R2} = 60$ мин; $t_{R1} = 52$ мин; $t_m = 16$ мин; $R_s = 1$;

б) насадочная колонка: $t_{R2} = 60$ мин; $t_{R1} = 50$ мин; $t_m = 8,5$ мин; $R_s = 1$.

Решение. Расчет проведем по формулам (7.8), (7.13), (7.26). В результате для капиллярной колонки получим $\alpha = 1,2$, $k' = 0,3$, $N = 10\,808$, для насадочной колонки — $\alpha = 1,24$, $k' = 6,06$, $N = 580$.

Для увеличения объема жидкой фазы попытались увеличить поверхность стенки капилляра. В табл. 7.2 перечислены типы колонок для газовой хроматографии в зависимости от типа сорбента на стенках капилляров.

Кроме того, были предложены микронасадочные капиллярные колонки, которые позволяли получить 40 000 теоретических тарелок для колонки длиной 15 м диаметром 0,8 мм при давлении на входе 0,4 МПа.

При идентификации некоторых смесей можно воспользоваться данными литературы. Обычно используют относительные времена удерживания. Однако исследователи выбирают разные стандарты. Чтобы унифицировать выбор, было предложено использовать в качестве стандарта целый

Таблица 7.2. Колонки для газовой хроматографии

Тип колонки	Характеристика колонки	Толщина слоя сорбента, мкм
WCOT	Внутренняя поверхность капилляра покрыта пленкой жидкой фазы (Wall-Coated Open Tubular)	0,1–1,0
SCOT	Тонкий слой носителя, смоченный неподвижной жидкой фазой (Support-Coated Open Tubular)	1–5
PLOT	Тонкий слой нанесенного адсорбента (Porous-Layer Open Tubular)	< 20

гомологический ряд, а не отдельное вещество. Для идентификации рекомендовано использовать *индекс удерживания I (индекс Ковача)*:

$$I = 100 \frac{\lg V_i - \lg V_z}{\lg V_{z+1} - \lg V_z} + 100z, \quad (7.28)$$

где V_i — удерживаемый объем анализируемого соединения; V_z — удерживаемый объем n -алкана, выходящего из колонки перед анализируемым соединением; V_{z+1} — удерживаемый объем n -алкана, выходящего из колонки сразу после анализируемого соединения; z — число атомов углерода в молекуле n -алкана.

Пример 7.2. Вычислите индекс удерживания бензола для колонки с насадкой — 20 % динонилфталата на носителе хромосорб W при температуре 100 °С. В этих условиях приведенное время удерживания n -гексана будет равно 13,5 мин, n -гептана — 16,5 мин, n -октана — 20,0 мин, бензола — 17,5 мин.

Решение. Поскольку удерживаемый объем связан с временем удерживания: $V_{Ri} = t_{Ri}u$, уравнение (7.28) можно представить следующим образом:

$$I = 100 \frac{\lg t_i - \lg t_z}{\lg t_{z+1} - \lg t_z} + 100z = 100 \frac{\lg 17,5 - \lg 16,5}{\lg 20 - \lg 16,5} + 100 \cdot 7 = 730,6.$$

Таким образом, индекс удерживания бензола ~ 731 . Для любого n -алкана индекс удерживания равен $100z$ и не зависит от типа колонки и рабочих условий (индекс удерживания n -гексана — 600, n -гептана — 700, n -октана — 800).

Существуют многочисленные справочные данные для широкого круга анализируемых соединений и неподвижных фаз. На сегодня эффективность хроматографических колонок ограничена (для газовой хроматографии — 1 000 000 теоретических тарелок, для жидкостной — 100 000 теоретических тарелок). В связи с этим большое значение приобретает

увеличение селективности разделения, что, наряду с эффективностью, является центральной проблемой теории и практики хроматографии.

Коэффициент селективности α характеризует избирательность, способность к специфическим (дисперсионным, индукционным, ориентационным) взаимодействиям, способность к образованию водородных связей:

$$\alpha = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} = \frac{p_1 \gamma_1}{p_2 \gamma_2}, \quad (7.29)$$

где p_i — упругость пара анализируемого вещества; γ_i — коэффициент активности анализируемого вещества.

В случае идеальных растворов, когда коэффициенты активности равны единице, селективность разделения будет определяться отношением упругостей пара. При разделении изомеров или других веществ с близкими значениями давлений насыщенного пара селективность будет определяться различием коэффициентов активности.

Оценку селективности разделения соединений в зависимости от природы функциональных групп, входящих в состав молекулы, лучше проводить по графикам зависимости объема удерживания от числа атомов углерода n в молекулах разделяемых веществ (рис. 7.14). Из рисунка видно, что объем удерживания соединений различных классов увеличивается с ростом n ; кроме того, наблюдается зависимость объема удерживания от природы функциональных групп для соединений с одинаковым числом атомов углерода в молекуле.

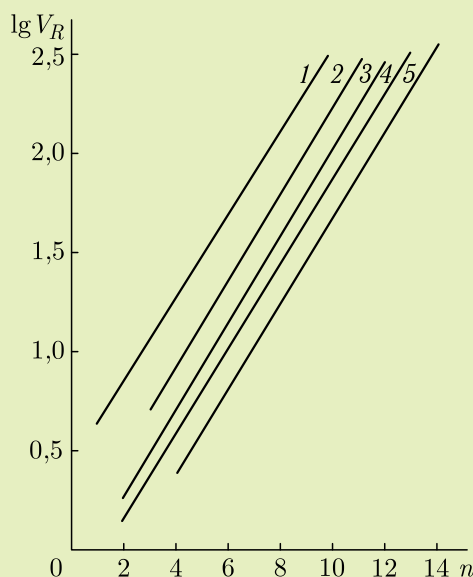
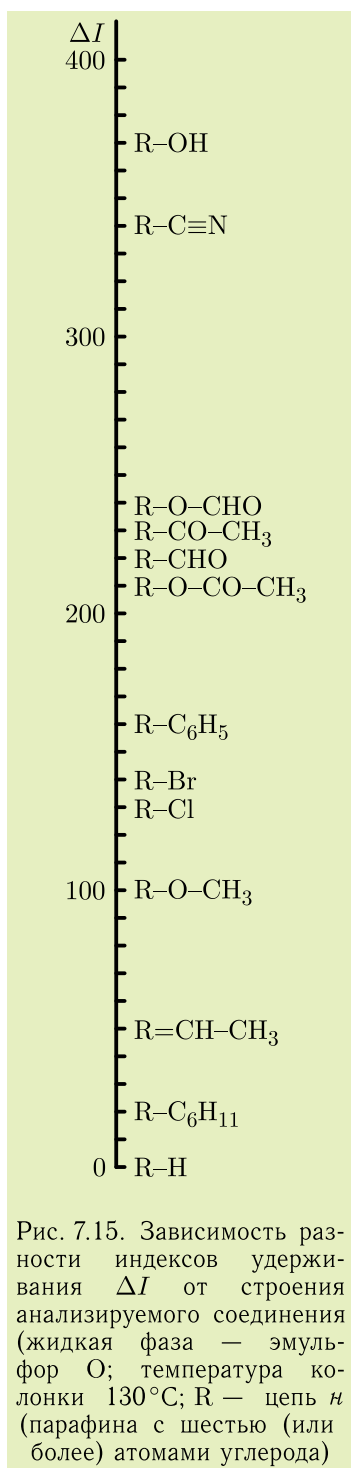


Рис. 7.14. Зависимость $\lg V_R$ от числа атомов углерода n в молекулах веществ при разделении на метилсиликоновой фазе: 1 — спирты; 2 — простые эфиры; 3 — кетоны, альдегиды; 4 — ароматические углеводороды; 5 — алканы



Еще более наглядно зависимость разности индексов удерживания ΔI от природы функциональных групп представлена на рис. 7.15.

Свойства, обуславливающие селективность за счет взаимодействия молекул с функциональными группами, объединяют общим термином «полярность». Было предложено все фазы оценивать по относительной полярности. Так, при разделении бензола и циклогексана (бутана и бутадие-на) неподвижная фаза — сквалан — имела полярность, равную нулю, а β , β' -оксидипропионитрил — полярность, равную 100 %. Полярность всех остальных жидких фаз находилась между этими значениями. Однако скоро стало очевидно, что относительная полярность зависит не только от полярности неподвижной фазы, но и от природы анализируемого вещества. Поэтому вместо этих двух веществ стали использовать пять, а затем и десять соединений. В проспектах наиболее известных фирм, продающих неподвижные фазы, для оценки относительной полярности используют бензол, бутанол-1, пентанон-2, нитропропан, пиридин. Для каждой неподвижной фазы вычисляют индексы удерживания для этих пяти соединений. Разность индексов удерживания неподвижной фазы рассчитывают как сумму пяти слагаемых (табл. 7.3):

$$\Delta I = aX + bY + cZ + dU + eS. \quad (7.30)$$

Ранее были вычислены индексы удерживания для бензола на колонке с динонилфталатом — 733 и на колонке со скваланом — 649. При этом величина $\Delta I = aX$ представляет собой меру полярности колонок с динонилфталатом для углеводородов ароматического ряда. Точно так же определяют значения $\Delta I = bY$ для бутанола-1, $\Delta I = cZ$ для пентанона-2, $\Delta I = dU$ для нитропропана и $\Delta I = eS$ для пиридина.

Разность индексов удерживания любой другой фазы определяют подобным образом. Вычисляют индексы удерживания для бензола и для других четырех соединений. Из них

вычитают индексы удерживания, полученные на колонке со скваланом. Полученные значения складывают.

Во многих монографиях и проспектах, посвященных выбору селективных жидких фаз, приведены значения разности индексов удерживания, которые и характеризуют полярность колонки. Сравнивая значения, приведенные в табл. 7.3, со значениями констант для β , β' -оксидипропионитрила (соответственно 647, 857, 752, 1028, 915), можно сделать вывод, что поли-*бис*-цианопропилсилоксан OV-275 не сильно уступает последнему по полярности. Точно так же можно оценить полярность и других неподвижных фаз, приведенных в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Наиболее распространенные жидкие фазы в газожидкостной хроматографии

Жидкая фаза	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i>	<i>S</i>	Верхний температурный предел, °C
Полидиметилсилоксановый каучук SE-30	15	53	44	64	41	350
Полидиметилсилоксановая жидкость ПМС-10000	15	55	43	65	42	280
Полифенилметилсилоксановая жидкость OV-17, SP-2250	119	158	162	243	202	350
Полидиметилкаборансилоксан Dexil 300	47	80	103	148	96	370
Полифторпропилметилсилоксановая жидкость ФС-303	179	272	419	243	202	240
Полиэтиленгликоль (карбовакс)	322	536	368	572	510	225
Диэтиленгликольсукцинат	496	746	590	837	835	200
Поли- <i>бис</i> -цианопропилсилоксан OV-275	629	872	763	1106	849	250

При разделении смеси пространственных изомеров принимают во внимание способность жидкой фазы к специфическим взаимодействиям.

К особо селективным жидким фазам следует отнести жидкие фазы, содержащие добавки солей серебра(I). Например, добавки нитрата и перхлората серебра(I) селективно удерживают соединения олефинового ряда в результате образования нестойких комплексов. Для разделения *орто*-, *мета*- и *пара*изомеров применяют смеси обычной неподвижной фазы и модифицированной монтмориллонитовой глины — бентон-34, а также жидкие кристаллы, нематическая фаза которых сильнее удерживает,

например, *пара*-замещенные бензолы по сравнению с *мета*изомерами. Соли органических кислот, например стеарат цинка, селективно удерживают амины, аминокислоты и спирты. Разделение оптических изомеров выполняется с использованием в качестве неподвижной фазы оптически активных эфиров аминокислот.

Верхний температурный предел неподвижной фазы определяется ее природой, а также требованиями проведения хроматографического разделения. Наиболее термостойкими являются силиконы. Они представляют собой силоксановые жидкости или каучуки с различными органическими радикалами. Принято считать, что стационарная фаза может работать при указанной температуре, если при рабочей скорости газа-носителя она за 500 ч (3 мес) непрерывной работы потеряет не более 50 % первоначального количества. К сожалению, даже для карборансилоксановой фазы верхний температурный предел при этих условиях составляет 370 °С. Однако это не мешает при анализе нефтей использовать эту фазу короткое время при температуре 430 °С.

7.5.2. Газоадсорбционная хроматография. Газоадсорбционная хроматография используется реже, чем газожидкостная, из-за нелинейности изотермы адсорбции.

К числу неорганических адсорбентов относят силикагель, оксид алюминия, активированный уголь, графитированную сажу и молекулярные сита. В газовой хроматографии преимущественно используют широкопористые силикагели, которые получают из обычного силикагеля высокотемпературной (до 700–950 °С) обработкой или гидротермальной обработкой с паром в автоклаве. Найден комплекс приемов, который позволяет получать любую разумную структуру силикагелевых адсорбентов как для газовой, так и для жидкостной хроматографии. Вместе с тем оксид алюминия получают лишь в нескольких модификациях, имеющих близкую к силикагелю удельную поверхность. Удерживание на силикагелях и на оксиде алюминия зависит от удельной поверхности, степени насыщения поверхности водой, условий предварительной термообработки, а также от свойств разделяемых соединений, в первую очередь их полярности, наличия водородных связей и некоторых других свойств. Заслуживает внимания графитированная сажа, получаемая нагреванием сажи в атмосфере инертного газа при температуре 3000 °С. Вследствие этого удаляются все летучие примеси, происходит формирование кристаллов, поверхность становится практически свободной от ненасыщенных связей, радикалов и ионов. Графитированная термическая сажа является наиболее подходящим адсорбентом для разделения геометрических изомеров. Осуществляется также модификация поверхности графитированной сажи (адсорбенты карбопак В и карбопак С) добавками микроколичеств кислот типа пикриновой, фосфорной или неподвижных фаз (рис. 7.16).

При использовании графитированной сажи существенно повышаются селективность и эффективность. Кроме того, на этот сорбент можно нанести небольшое количество неподвижной фазы.

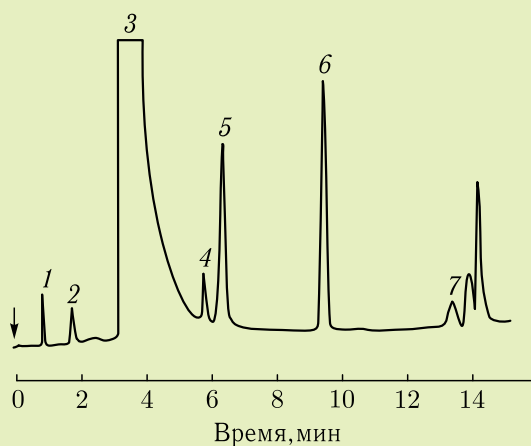


Рис. 7.16. Анализ шотландского виски (карбопак В-карбовакс (5 %)): 1 — ацетальдегид; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — этилацетат; 5 — пропанол; 6 — изобутанол; 7 — уксусная кислота, амиловый и изоамиловый спирты

Большим классом адсорбентов являются молекулярные сита (цеолиты) как природного, так и синтетического происхождения. Их общая формула $M_{2/m}O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ (где М — щелочной или щелочноземельный

Таблица 7.4. Основные адсорбенты для газовой хроматографии

Тип сорбента	Наименование сорбента	Удельная поверхность, m^2/g	Средней диаметр пор, нм
Силикагель	Силохром С-80	70–90	40–50
	Силохром С-120	100–150	—
	Порасил В	120–250	10–20
	Сферосил 400	300–500	8
	Сферосил 200	140–230	10–20
Графитированная термическая сажа	Карбосив В	100	1,3
	Карбопак В	100	1,5
Натрия алюмосиликат	Молекулярное сито 4А	—	0,4
Натрия алюмосиликат	Молекулярное сито 13Х	—	1,0
Кальция алюмосиликат	Молекулярное сито 5А	—	0,5
Пористый полимер	Порапак Q*	500–700	8
	Полисorb-1**	200–250	12–14

* Пористый полимер, состоящий из этилвинилбензола, сшитого с дивинилбензолом.

** Пористый полимер, состоящий из стирола, сшитого с дивинилбензолом.

металл со степенью окисления m). Структура кристалла цеолита 4А может быть описана формулой $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Диаметр пор в молекулярных ситах определяется размером катиона. Структура цеолита микропористая, размер пор близок к размерам малых молекул. Поэтому цеолиты пригодны для разделения газов и самых легких углеводородов, а также позволяют осуществлять групповое разделение линейных олефинов от изомеров и циклических аналогов. Цеолиты легко поглощают влагу и используются для осушки газов.

Пористые полимерные сорбенты — наиболее распространенные сорбенты в газовой хроматографии. Они используются для анализа широкого круга веществ: от газов до высококипящих соединений. Особенно широко их применяют при анализе водных растворов. В табл. 7.4 приведены два наиболее распространенных пористых полимера. Это Порапак Q и Полисорб-1. На сегодня известно большое число подобных адсорбентов, которые выпускаются различными фирмами.

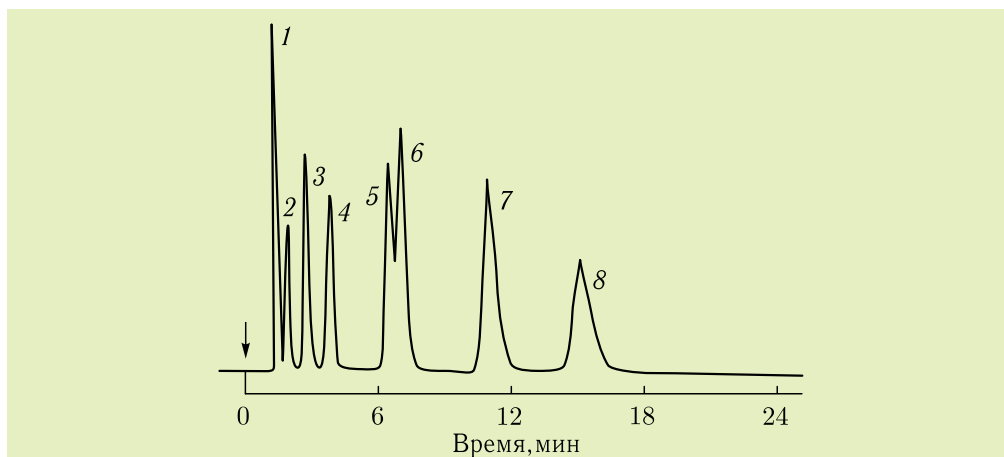


Рис. 7.17. Определение воды в растворителях: 1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — тетрагидрофуран; 7 — диоксан; 8 — диметилформамид (колонка длиной 2 м, диаметром 4 мм заполнена порапаком Q; температура 220 °С; скорость гелия 37 мл/мин)

На рис. 7.17 показана хроматограмма определения воды в растворителях.

7.5.3. Детекторы для газовой хроматографии. Детекторы реагируют на изменение состава газового потока, выходящего из колонки. Известно более 60 типов детекторов. Наиболее распространены детектор по теплопроводности газа (или катарометр), пламенно-ионизационный детектор, электронно-захватный детектор.

Технические характеристики некоторых современных детекторов приведены в табл. 7.5.

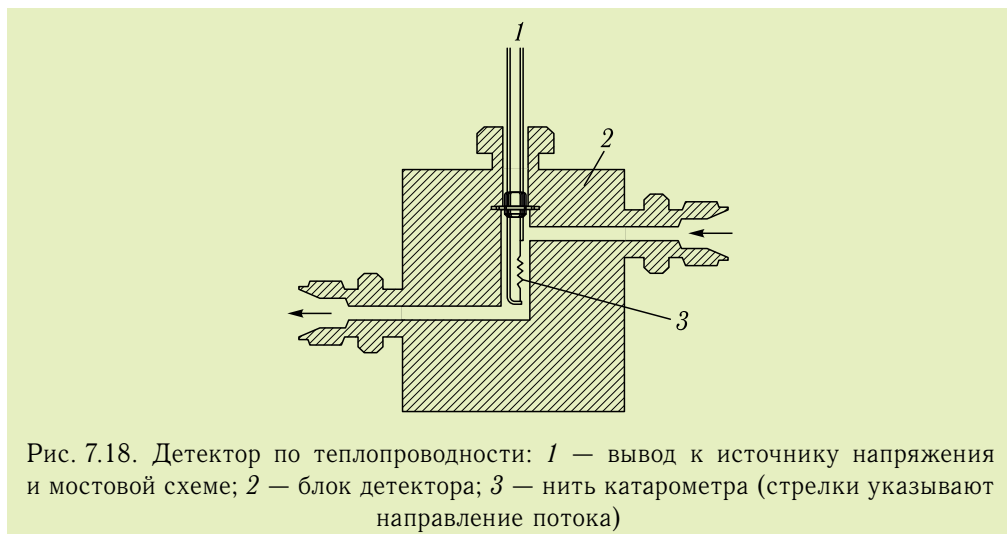
Таблица 7.5. Основные типы детекторов для газовой хроматографии

Детектор	Предел обнаружения	Диапазон линейности	Анализируемые соединения
По теплопроводности газа	$4 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	10^6	Вещества, отличающиеся по теплопроводности от газа-носителя
Пламенно-ионизационный	$5 \cdot 10^{-12} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	10^7	Вещества, ионизирующиеся в водородном пламени
Электронно-захватный	$5 \cdot 10^{-14} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	10^4	Электрофильные группы в газовой среде
Термоионный	$4 \cdot 10^{-13} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	10^4	Гетеросоединения, содержащие атомы азота и фосфора
Пламенно-фотометрический	$3 \cdot 10^{-13} - 2 \cdot 10^{-11} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	$10^3 - 10^4$	Соединения, содержащие атомы серы и фосфора
Атомно-эмиссионный	$1 \cdot 10^{-13} - 2 \cdot 10^{-11} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	10^4	Соединения, содержащие атомы N, P, S, C, Si, Br, Cl, H, D, F, O
Масс-спектрометрический	$10^{-11} - 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	10^5	Органические соединения

Детектор по теплопроводности газа. В полость металлического блока помещена спираль из металла с высоким термическим сопротивлением (рис. 7.18). Через спираль проходит постоянный ток, в результате чего она нагревается.

Если спираль контактирует с чистым газом-носителем, она теряет постоянное количество теплоты и ее температура не меняется.

Если газ-носитель содержит примеси, то меняется теплопроводность газа и, соответственно, температура спирали. Это приводит к изменению сопротивления нити, которое измеряют с помощью моста Уинстона. При изменении состава газа, выходящего из колонки, сопротивление нитей меняется, равновесие нарушается и генерируется выходной сигнал. На чувствительность катарометра сильно влияет теплопроводность газа-носителя, поэтому нужно использовать газы-носители с максимально возможной теплопроводностью, например гелий или водород. Такой детектор практически универсален. Его используют для детектирования как органических, так и неорганических веществ при их концентрации на уровне 0,01–0,1 %.



Ионизационные детекторы. Принцип работы ионизационных детекторов основан на том, что электропроводность газа прямо пропорциональна концентрации в нем заряженных частиц. Из детекторов данного типа наибольшее распространение получил пламенно-ионизационный. В нем ионизация органических соединений происходит в пламени водородной горелки (рис. 7.19). Этот детектор тоже достаточно универсален. Он позволяет детектировать любые вещества, имеющие связи С–С или С–Н. Однако его чувствительность по отношению к органическим соединениям различна. Она уменьшается в ряду: углеводороды > простые эфиры > спирты > кислоты. Пламенно-ионизационный детектор позволяет определять органические вещества при их концентрациях порядка 10^{-5} – 10^{-3} %. С помощью пламенно-ионизационного детектора нельзя определять инертные газы, водород, кислород, азот, воду, оксиды азота, углерода и серы. Сигнал детектора пропорционален массе вещества в единицу времени. При детектировании компоненты пробы полностью разрушаются.

Электронно-захватный детектор. В основе действия детектора лежит явление уменьшения ионного тока, образованного ионами газа-носителя после облучения его потоком β -частиц, испускаемых изотопом ^{63}Ni или трития. В отсутствие определяемых веществ через измерительную ячейку протекает ток постоянной величины. Появление в газе-носителе веществ, способных захватывать электроны с образованием стабильных анионов, приводит к уменьшению электронного тока. Указанной способностью обладают вещества, молекулы которых содержат атомы с высокой электроотрицательностью — галогенопроизводные, хиноны, нитросоединения. К ним детектор проявляет высокую чувствительность и селективность. По отношению к другим органическим соединениям — аминам, спиртам, углеводородам — он малочувствителен или нечувствителен.

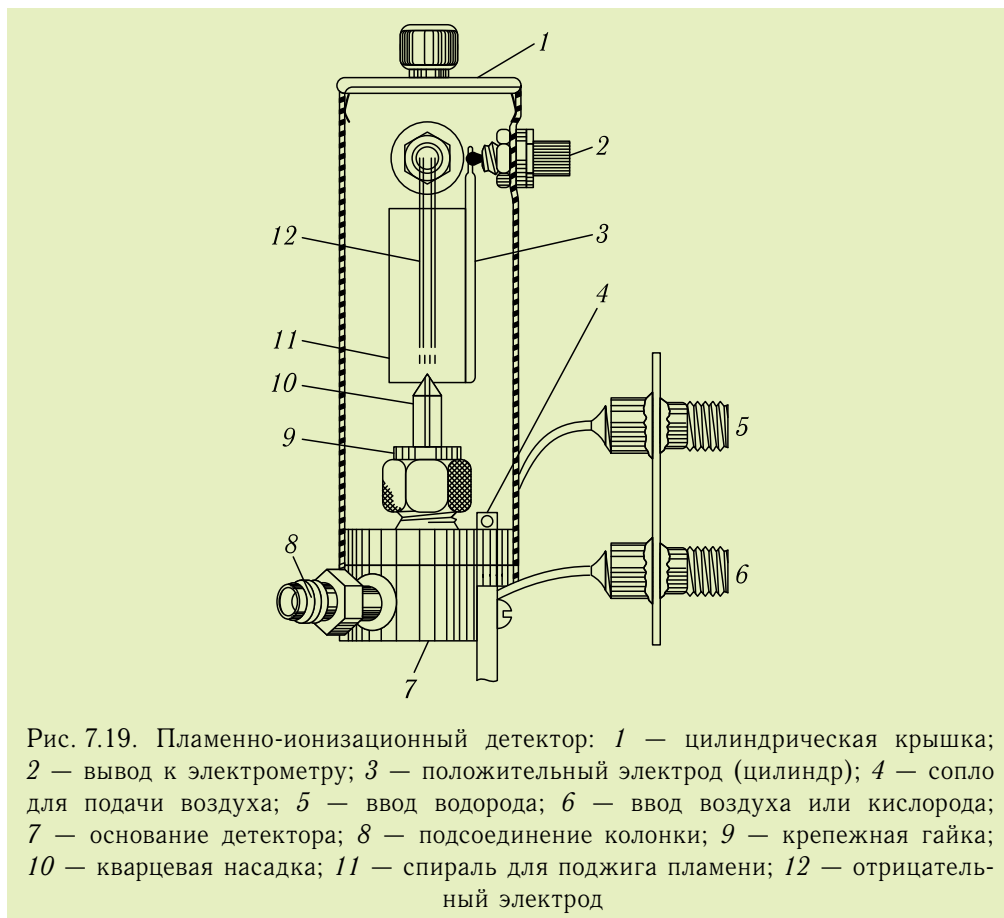


Рис. 7.19. Пламенно-ионизационный детектор: 1 — цилиндрическая крышка; 2 — вывод к электрометру; 3 — положительный электрод (цилиндр); 4 — сопло для подачи воздуха; 5 — ввод водорода; 6 — ввод воздуха или кислорода; 7 — основание детектора; 8 — подсоединение колонки; 9 — крепежная гайка; 10 — кварцевая насадка; 11 — спираль для поджига пламени; 12 — отрицательный электрод

Другие детекторы. К селективным детекторам относятся термоионный, позволяющий определять азот- и фосфорсодержащие соединения, пламенно-фотометрический — сера- и фосфорсодержащие соединения, а также атомно-эмиссионный, применяемый для селективного определения N, P, S, C, Si, Hg, Br, Cl, H (D), F, O. В последнем случае испускаемое излучение регистрируют при помощи фотометра с диодной линейкой, относительная погрешность определения составляет $\sim 1\%$. Этот детектор особенно полезен при анализе сложных, разнородных по составу смесей. С его помощью, например, можно определять спирты в бензине.

7.6. Жидкостная хроматография

7.6.1. Общие сведения. При увеличении молекулярной массы веществ, анализируемых методом газовой хроматографии, возрастает вероятность термической деструкции. Этого легко избежать, если в качестве подвижной фазы использовать жидкость. Сегодня с помощью жидкостной хроматографии проводят анализ более 97% всех веществ, изучаемых

хроматографически. Бурное развитие метода жидкостной хроматографии связано с ее высокоэффективным вариантом и разработкой для него аппаратуры и сорбентов. Отличительной особенностью высокоэффективной жидкостной хроматографии является использование сорбентов с частицами диаметром 3–10 мкм, что обеспечивает быстрый массоперенос при очень высокой эффективности.

Колонки длиной 250 мм, заполненные частицами размером 3, 5, 10, 20 мкм, будут иметь эффективность соответственно 40 000, 25 000, 12 500 и 6250 теоретических тарелок. Казалось бы очевидным, что преимущества имеет колонка с частицами диаметром 3 мкм. Однако, чтобы прокачать через такую колонку подвижную фазу с заданной линейной скоростью u , придется создать очень высокое давление:

$$u = \frac{pd^2}{\varphi\eta L}, \quad (7.31)$$

где p — давление; d — диаметр частицы; φ — фактор сопротивления колонки; η — вязкость; L — длина колонки.

Так, для колонки длиной 250 мм и диаметром 4 мм, заполненной сорбентом с частицами диаметром 10 мкм, и для подвижной фазы метанол–вода (70 : 30) при расходе 1 мл/мин давление на входе в колонку составит 5 МПа. При тех же условиях, но для сорбента с частицами диаметром 5 мкм давление будет составлять 20 МПа, для частиц диаметром 3 мкм — 56 МПа.

Современный жидкостный хроматограф (рис. 7.20) включает насос высокого давления, кран-дозатор, хроматографическую колонку, термостат колонок, детектор, персональный компьютер. Использование колонок, работающих при таком давлении, приводит к усложнению всей хроматографической системы. Прежде всего необходимы насосы, способные подавать жидкость без пульсаций при высоком давлении. При этом для создания градиента (изменения состава подвижной фазы) необходим отбор элюентов из 2–3 емкостей, смешивание этих растворителей, система удаления растворенных газов. Ввод пробы обычно осуществляют через петлевые дозаторы. Соединительные капилляры от насоса до колонки должны выдерживать давление до 60 МПа и иметь минимальный объем для предотвращения внеколоночного размывания. Объем зерна сорбента 3–5 мкм и диаметр капилляров 0,1 мм требуют установки целого ряда фильтров. Такие фильтры используют при заборе элюента, перед петлевым дозатором, перед колонкой. Конструкция колонки разработана таким образом, чтобы свести к минимуму все пустоты. Детектирование в жидкостной хроматографии обычно осуществляют УФ-спектрофотометрами, дифференциальными рефрактометрами. В ионной хроматографии используют кондуктометрический детектор. Спектрофотометрические детекторы — одни из наиболее используемых. Спектрофотометр работает в диапазоне 190–650 нм. Он позволяет определять нанограммовые количества, диапазон линейности — 5 порядков.

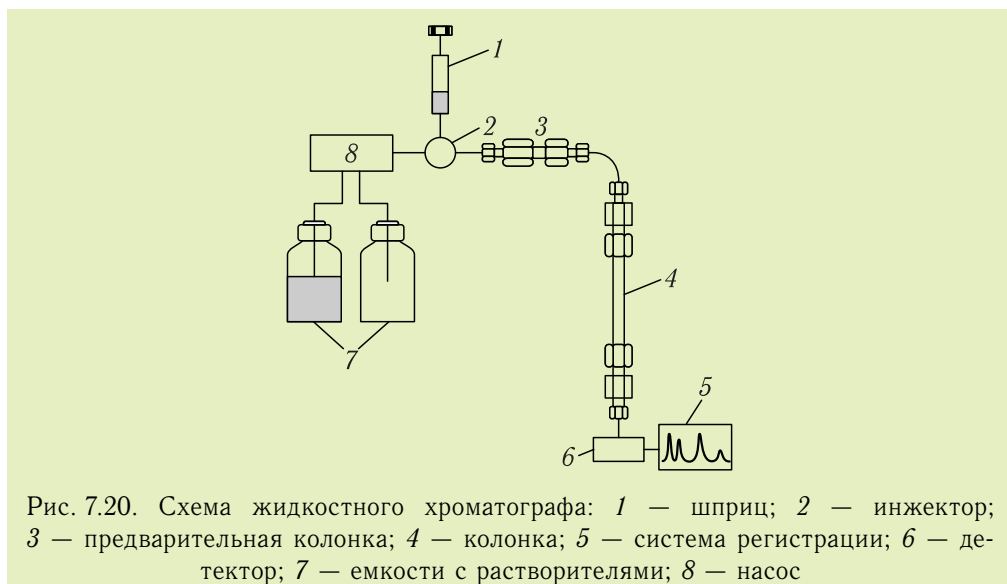


Рис. 7.20. Схема жидкостного хроматографа: 1 — шприц; 2 — инжектор; 3 — предварительная колонка; 4 — колонка; 5 — система регистрации; 6 — детектор; 7 — емкости с растворителями; 8 — насос

На сегодня все большее распространение получает детектор с диодной матрицей. Он позволяет проводить сканирование каждого из пиков на хроматограмме с получением спектров в области 190–900 нм, определять оптимальную длину волны, в случае неполного разделения подавлять мешающий пик, проводить идентификацию компонентов по библиотеке спектров.

С помощью *дифференциального рефрактометра* получают сигнал для всех компонентов, показатель преломления которых отличается от показателя преломления элюента. Его чувствительность $\sim 10^{-6}$ г, диапазон линейности составляет 4 порядка. Этот детектор чувствителен к изменению температуры, требует хорошего термостатирования. Его недостаток — трудность или даже невозможность работать в градиентном режиме.

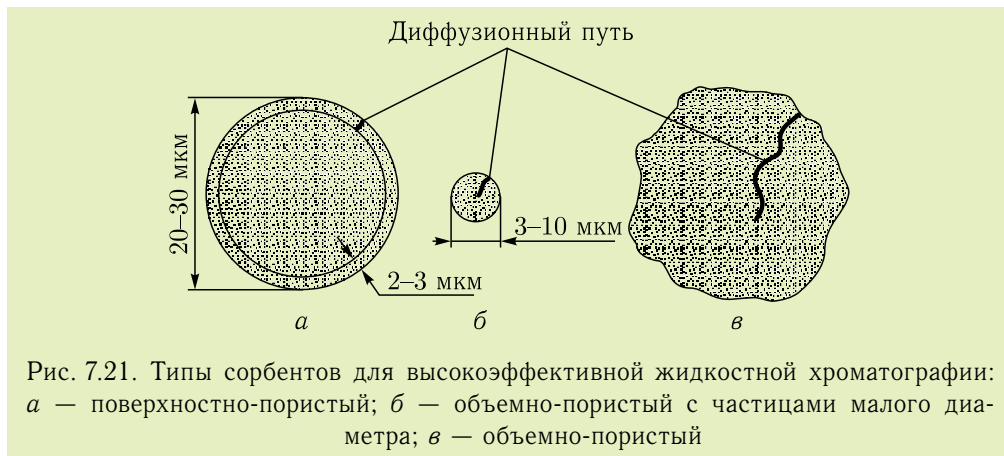
Принцип действия *флуориметрического детектора* основан на измерении интенсивности флуоресценции. Флуоресцентные детекторы чувствительнее спектрофотометрических примерно в 100 раз. Их применяют при определении микропримесей.

Кондуктометрический детектор применяют в ионной хроматографии для измерения проводимости раствора, пропорциональной числу ионов в растворе, их подвижности. Сигнал детектора линейно зависит от концентрации ионов в широком интервале — от 10^{-8} до 10^{-1} г/мл. Высокочувствительное кондуктометрическое детектирование дает предел обнаружения 10^{-9} г/мл.

Электрохимические детекторы используют для детектирования веществ, способных окисляться или восстанавливаться под действием электрического тока. Они обладают высокой чувствительностью и селективностью. Их особенно широко используют при анализе биологических объектов.

В последнее время для идентификации используют *масс-спектрометрические детекторы*, сочетание хроматографов с масс-спектрометрами (см. том 2, гл. 4). Жидкая фаза отличается от газовой большей плотностью и вязкостью. Сопротивление массообмену в жидкой фазе возрастает. Коэффициент диффузии в жидкости на 3–4 порядка меньше, чем в газе. Соответственно в уравнении ван Деемтера (7.18) константа B (куда входит коэффициент диффузии в подвижной фазе D_m ; см. уравнение (7.20)) резко падает, константа A (см. уравнение (7.19)) при равномерном заполнении колонки определяется диаметром зерна d_p твердого носителя.

Сопротивление массопередаче, определяемое константой C в уравнении ван Деемтера (7.18), будет зависеть от коэффициента диффузии D_s и толщины слоя неподвижной фазы. Поскольку частицы сорбента имеют большую поверхность и состоят из ряда более и менее глубоких пор, то размер этих пор будет влиять на скорость массопереноса и размывание хроматографического пика. С учетом этого обстоятельства были предложены поверхностно-пористые сорбенты для жидкостной хроматографии (рис. 7.21). Использование поверхностно-пористых сорбентов позволило значительно повысить эффективность колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии в начале 1970-х гг. Однако в последние годы эти сорбенты применяют редко. Колонки, заполненные поверхностно-пористыми сорбентами, уступают по эффективности объемно-пористым сорбентам с частицами малого размера.



Из рис. 7.21 видно, что уменьшение диаметра частицы сокращает длину диффузионного пути молекул анализируемого вещества в порах сорбентов обоих типов.

7.6.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография. В жидкостной адсорбционной хроматографии удерживание анализируемого вещества объясняется на основе так называемой «конкурентной модели», согласно которой твердая поверхность покрыта молекулами подвижной фазы и молекулы образца вынуждены конкурировать с молекулами, расположенными

в этом адсорбированном слое, за связывание с центрами адсорбции. Сильно адсорбирующиеся на поверхности растворители трудно заместить, поэтому их относят к «сильным растворителям», снижающим время удерживания анализируемого вещества. В то же время растворители, слабо взаимодействующие с неподвижной фазой, заместить легко, поэтому они выступают в качестве «слабых растворителей».

Ясно, что согласно «конкурентной модели» удерживание в жидкостной адсорбционной хроматографии определяется именно различием между сродством подвижной фазы и образца к неподвижной фазе.

Было предложено следующее уравнение для количественного описания упомянутого эффекта конкурентирования:

$$\lg K_{ai} = \lg V_a + \alpha(S_i^\circ - A_i\varepsilon^\circ), \quad (7.32)$$

где K_{ai} — константа распределения анализируемого i -го вещества; V_a — объем адсорбированного растворителя в расчете на 1 г неподвижной фазы; α — активность сорбента; S_i° — энергия адсорбции образца на стандартном адсорбенте; A_i — площадь, занятая адсорбированной молекулой образца; ε° — удельная энергия адсорбции растворителя (энергия адсорбции, отнесенная к единице площади поверхности) на том же стандартном адсорбенте; ее обычно называют силой растворителя, или элюирующей силой.

Отношение коэффициентов емкости k'_1 , k'_2 для молекул анализируемого вещества, которое получено для двух подвижных фаз (растворителей) различной силы (ε_1° , ε_2°), может быть представлено следующим выражением:

$$\frac{k_2}{k_1} = \alpha A_i(\varepsilon_1^\circ - \varepsilon_2^\circ). \quad (7.33)$$

Параметр ε° позволяет также оценить полярность растворителя (см. далее табл. 7.7).

7.6.3. Жидкостно-жидкостная хроматография. В жидкостно-жидкостной хроматографии более полярные молекулы подвижной фазы «выталкивают» менее полярные молекулы анализируемого вещества к поверхности сорбента. Поскольку современная жидкостная хроматография в большинстве случаев использует воду, для оценки этого выталкивания используют термин «гидрофобность». У поверхности сорбента разделение смеси анализируемых веществ происходит по аналогии с газожидкостной хроматографией с неполярными фазами, т. е. позже выходят последние члены гомологического ряда.

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография использует неполярную неподвижную фазу и полярную подвижную фазу. *Нормальнофазовая жидкостная хроматография* применяет неполярную подвижную фазу (n -гексан) и полярную неподвижную фазу.

В распределительной жидкостной (и газовой) хроматографии время удерживания зависит от длины колонки, скорости подвижной фазы u и коэффициента емкости k' (см. подразд. 7.2).

Коэффициент емкости k' зависит от отношения объемов неподвижной V_s и подвижной V_m фаз и константы распределения K (см. уравнение (7.6)).

Коэффициент емкости может быть выражен через параметры растворимости подвижной δ_m и неподвижной δ_s фаз:

$$\ln k'_i = \frac{v_i}{RT} \left\{ \ln \frac{V_s}{V_m} + [(\delta_i - \delta_m)^2 - (\delta_i - \delta_s)^2] \right\}, \quad (7.34)$$

где $\delta_i = (\Delta E_i/v_i)^{1/2}$ — параметр растворимости i -го анализируемого образца; v_i — молярный объем i -го анализируемого вещества (сорбата); ΔE_i — энергия когезии i -го анализируемого вещества; R — универсальная (молярная) газовая постоянная; T — температура; V_s/V_m — отношение объемов неподвижной и подвижной фаз.

Время анализа принято считать оптимальным, если компоненты анализируемой смеси элюируют из колонки при $k' = 2-10$.

Уравнение (7.34) можно записать в виде:

$$\ln k'_i = \frac{v_i}{RT} \left\{ \ln \frac{V_s}{V_m} + [(\delta_m + \delta_s - 2\delta_i)(\delta_m - \delta_s)] \right\}.$$

Если каждый из множителей в квадратных скобках приравнять нулю, то получим:

- 1) $(\delta_m - \delta_s) \rightarrow 0 \Rightarrow \delta_m = \delta_s$;
- 2) $(\delta_m + \delta_s - 2\delta_i) \rightarrow 0 \Rightarrow \delta_i = (\delta_m + \delta_s)/2$.

Можно выбрать подвижную и неподвижную фазы примерно одинаковой полярности, т. е. $\delta_m = \delta_s$ (первый вариант). Если при этом наблюдается желаемое воздействие на удерживание, полярность исследуемых образцов не играет никакой роли и, следовательно, такой подход приводит к получению весьма неселективной фазовой системы. Во втором варианте полярность образца равна примерно половине суммы полярностей подвижной и неподвижной фаз.

Рисунок 7.22 демонстрирует выбор фазовых систем для жидкостной хроматографии. На рисунке показаны линии 1, 2, иллюстрирующие два примера выбора возможных фазовых систем для элюирования образца с $\delta_i = 12$. Нормальнофазовой системе отвечает линия 1 с положительным тангенсом угла наклона, соединяющая точку $\delta_m = 7$ (*n*-гексан — подвижная фаза малой полярности) с точкой $\delta_s = 16$ (силикагель — полярная неподвижная фаза).

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография (распределительная хроматография) соответствует линии 2, которая соединяет точку $\delta_s = 7$

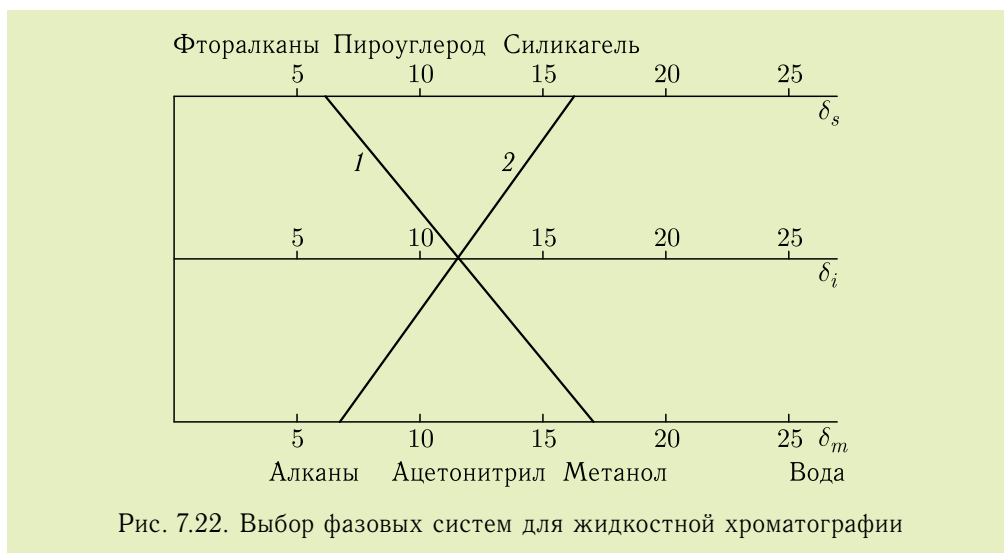


Рис. 7.22. Выбор фазовых систем для жидкостной хроматографии

(типичная неполярная неподвижная фаза) с точкой $\delta_m = 16$ (полярная подвижная фаза). Такую подвижную фазу можно, например, получить, смешав метанол ($\delta_m \approx 16$) с водой ($\delta_m \approx 25$) в нужной пропорции. Наличие столь высокой полярности у воды делает обращенно-фазовую систему очень гибкой, так как эта система может перекрыть смешанными фазами (из метанола и воды или даже из тетрагидрофурана ($\delta_m \approx 10$) и воды) очень широкий диапазон полярности подвижной фазы. Не меняя колонку с неподвижной фазой, можно обеспечить элюирование различных анализируемых веществ. Коэффициент емкости можно сдвинуть в оптимальный диапазон, выбрав подвижную фазу, еще чуть сильнее или слабее (табл. 7.6). Таким образом, уравнение зависимости коэффициента емкости от параметров растворимости в подвижной и неподвижной фазах может служить хорошим (хотя и качественным) показателем поведения систем, используемых в жидкостной хроматографии.

В начальный период развития жидкостной хроматографии использовали сорбенты, приготовленные подобно сорбентам для газовой хроматографии. На частицы носителя механически наносили пленку неподвижной фазы с той или иной полярностью. К сожалению, колонки с такими сорбентами имели меняющиеся характеристики, и время их жизни было невелико.

При синтезе сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии химическое взаимодействие предпочтительней, чем физическое. Поверхность силикагеля обрабатывают различными хлорсиланами. При этом гидроксильные группы на его поверхности вступают в реакцию с хлорсиланами. Полученные продукты называют *химически модифицированными кремнеземами*. Количество нанесенной неподвижной фазы возрастает от C_2 – C_3 до C_{18} , т. е. время удерживания возрастает приблизительно в два раза в ряду $C_2 \rightarrow C_4 \rightarrow C_8 \rightarrow C_{18}$.

Таблица 7.6. Параметры растворителей для высокоэффективной жидкостной хроматографии

Растворитель	Параметр растворимости	Параметр полярности	Элюирующая сила	Вязкость, МПа · с
Ацетонитрил	11,2–13,1	5,8	0,51*	0,34
Бензол	9,2	2,7	0,25*	0,60
Вода	21,0–25,5	10,2	1,50*	0,89
Гексан	7,3	0,01*	0,01	0,30
Диметилформамид	11,5	6,4	1,00*	0,80
Диоксан	9,8–10,6	4,8	0,50*	1,20
Дихлорэтан	9,7	3,5	0,20	0,78
Изооктан	7,0	0,01*	0,01	0,47
Метанол	12,9–15,8	5,1	0,72*	0,54
Метилэтилкетон	—	4,7	0,40	0,38
Изопропанол	12,4	3,9	0,60*	1,90
Тетрагидрофуран	9,9	4,0	0,53*	0,46
Хлороформ	9,1	4,1	0,26	0,53
Этилацетат	8,6	4,4	0,40*	0,43

*Садек П. Растворители для высокоэффективной жидкостной хроматографии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006; Схунмакерс В. Оптимизация селективности в хроматографии. — М.: Мир, 1989.

Если на силикагель привиты бутильные, октильные, октадецильные радикалы, т. е. неполярные группы, то такой сорбент используют в обращенно-фазовой хроматографии. Если привиты полярные группы (например, аминогруппы), то такой сорбент используют в нормальнофазовой хроматографии.

Использование параметра растворимости дает лишь приближенную оценку элюирующей силы растворителей, используемых в качестве подвижной фазы. Другую более точную оценку для распределительной хроматографии предложил Л. Снайдер. Он ввел параметр полярности P для распределительной хроматографии, который позволил количественно оценить полярность большинства растворителей (см. табл. 7.6).

В основе характеристики полярности подвижной фазы в жидкостно-жидкостной хроматографии лежат экспериментально найденные значения констант распределения K в газожидкостной хроматографии.

Для этанола, 1,4-диоксана, нитрометана и n -октана определены константы распределения для большого числа неподвижных фаз.

Параметр полярности P определяется суммой

$$P = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3. \quad (7.35)$$

Член $\lg K_1$ отражает вклад доноров протонов, член $\lg K_2$ (1,4-диоксан) — вклад акцепторов протонов, член $\lg K_3$ (нитрометан) — вклад «сильного дипольного взаимодействия».

Коэффициенты емкости k'_1 и k'_2 связаны с параметром полярности P соотношением

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{P_1 - P_2}{2}. \quad (7.36)$$

Чтобы получить оптимальное значение коэффициента емкости, обычно изучают смесь растворителей. Полярность смесей растворителей можно рассчитать по формуле

$$P_{ij} \approx P_i N_i + P_j N_j, \quad (7.37)$$

где P_i , P_j — параметры полярности соответствующего растворителя; N_i , N_j — объемная доля компонента i , j соответственно.

При исследовании высокополярных и ионогенных соединений наблюдается большая асимметрия пиков (рис. 7.23), имеет место слишком малое или очень большое удерживание таких соединений. Устраняют эти явления введением в подвижную фазу в небольших (0,01–2,0 %) количествах модификаторов. Модификаторы могут блокировать наиболее активные центры неподвижной фазы, могут подавлять ионизацию сорбата, могут направлять сорбцию по наиболее выгодному в данном случае механизму. В качестве модификаторов для водно-органических подвижных фаз используют соли, кислоты, основания. Использование алкилсульфатов натрия (0,001–0,01 моль/л) при pH 2–5 переводит обычную

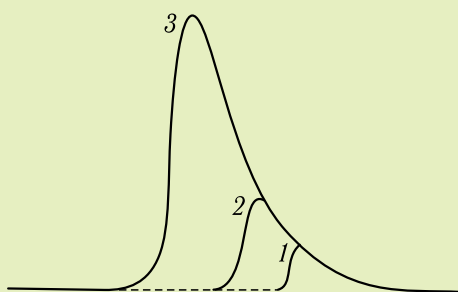


Рис. 7.23. Изменение высоты пика и времени удерживания компонента на хроматограмме при увеличении его концентрации $C = 0,1$ (1), $0,2$ (2), $1,0$ (3) моль/л

обращенно-фазовую хроматографию в так называемый ион-парный режим. То же самое происходит при использовании фосфата тетрабутиламмония и бромида цетилтрибутиламмония.

7.6.4. Ионообменная, ионная и ион-парная хроматография.

Метод ионообменной хроматографии основан на эквивалентном обмене (замещении) ионов твердой фазы на ионы подвижной фазы.

Ионный обмен происходит при погружении в раствор электролита ионообменника, который поглощает катионы и анионы, выделяя в раствор эквивалентное число ионов того же знака.

Свойствами ионообменников обладает большое число природных и синтетических соединений. Важнейшими из них являются синтетические полимерные смолы, полученные сополимеризацией стирола и дивинилбензола. Любой ионообменник представляет собой матрицу, содержащую способные к обмену ионогенные группы (табл. 7.7).

Таблица 7.7. Классификация ионообменников

Ионообменник	Тип	Фиксированные ионы
Катионообменник	Сильнокислотный	$-\text{SO}_3^-$
	Среднекислотный	$-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$
	Слабокислотный	$-\text{COOH}$
Анионообменник	Сильноосновный	$^+\text{NR}_3$
	Среднеосновный	$^+\text{NR}_2$ – $^+\text{NHR}_2$
	Слабоосновный	$^+\text{NHR}_2$

Катионообменники представляют собой специально синтезированные полимерные вещества, содержащие ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и др. Анионообменники содержат ионогенные группы основного характера: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ и др.

Химические формулы катионообменников обычно схематически представляют следующим образом: RSO_3H , RSO_3Na , где R — полимерная матрица.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента соответствующим растворителем; например, разделение ионов Na^+ и K^+ 0,1 М раствором соляной кислоты.

Использование ионообменной хроматографии высокого давления позволяет проводить анализ сыворотки крови, анализ мочи на содержание углеводов. Хроматограмма представлена на рис. 7.24.

В 1975 г. Х. Смол, Т.С. Стивенс и В. Бауман предложили новый вариант ионообменной хроматографии — ионную хроматографию. В ионной хроматографии используют поверхностно-пористые сорбенты с небольшой

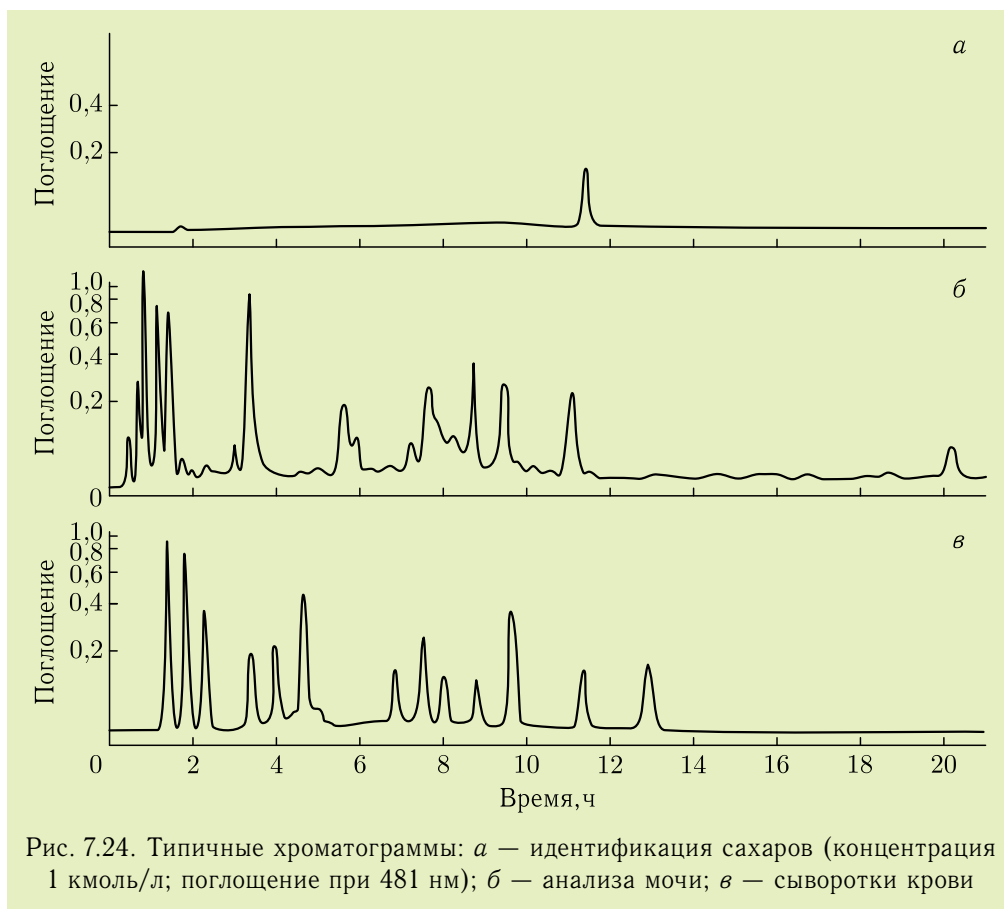


Рис. 7.24. Типичные хроматограммы: а — идентификация сахаров (концентрация 1 ммоль/л; поглощение при 481 нм); б — анализа мочи; в — сыворотки крови

емкостью 0,01–0,1 мэкв/г, объемно-пористые полистирольные ионообменники и объемно-пористые кремнеземы с частицами размером 5–10 мкм. Это позволяет применять сильноразбавленные растворы элюентов.

В данном методе разделение ионов сочетают с кондуктометрическим их определением (см. том 2, гл. 1). Поскольку высокочувствительное кондуктометрическое определение возможно только при невысокой фоновой электропроводности потока жидкости, поступающей в детектор, фоновый электролит подвижной фазы предварительно удаляют пропусканием его через ионообменные смолы.

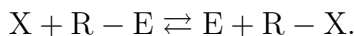
Предложены два основных метода ионной хроматографии.

Двухколоночная ионная хроматография, основанная на компенсации (подавлении) электролита, содержащегося в элюенте для разделения смеси ионов на колонке с помощью второй (компенсационной) ионообменной колонки, расположенной между детектором и разделительной колонкой.

Другим вариантом ионной хроматографии является *одноколоночная ионная хроматография*, основанная на использовании электролита с невысокой электропроводностью. В этом случае компенсационная

колонка отсутствует. Оптимизация условий в ионной хроматографии заключается в поиске наиболее селективного и эффективного разделения ионов в сочетании с минимизацией времени анализа. Особое внимание уделяется чувствительности детектирования. Оптимальными являются условия разделения, при которых время выхода последнего хроматографического пика не превышает 20 мин, а разрешение соседних пиков равно 1,0–1,5.

В настоящее время условия определения выбирают эмпирически, путем подбора подходящего сорбента и подвижной фазы. Выбор детектора зависит от условий разделения, характера задачи и анализируемого образца. Равновесие ионного обмена между определяемым и элюирующим ионами является основой оптимизации условий разделения. При элюировании иона X ионом E равного заряда в системе устанавливается ионообменное равновесие:



Данное ионообменное равновесие характеризуется константой ионного обмена (или коэффициентом селективности) K_X^E , которая равна

$$K_X^E = \frac{[\bar{X}][E]}{[X][\bar{E}]}, \quad (7.38)$$

где $[\bar{X}]$, $[\bar{E}]$ — равновесные концентрации соответственно определяемых и элюирующих ионов в фазе ионообменника; $[X]$, $[E]$ — равновесные концентрации этих ионов в подвижной фазе.

Отношение $[\bar{X}]/[X]$ является коэффициентом распределения (D_X) определяемого иона X; оно характеризует способность этого иона удерживаться сорбентом, тогда

$$K_X^E = D_X \frac{[E]}{[\bar{E}]}. \quad (7.39)$$

Если удельная обменная емкость сорбента равна Q , то при малых заполнениях колонки $[\bar{E}] = Q - [\bar{X}] \approx Q$, $[E] \approx C_E$.

Заполнение колонки не должно превышать 10%. Иными словами, количество определяемого иона должно быть как минимум в 10 раз меньше обменного удерживания сорбента, в этом случае

$$K_X^E = D_X \frac{C_E}{Q}. \quad (7.40)$$

Согласно уравнению (7.27) приведенный объем удерживания V_R' равен

$$V_R' = D_X V_s,$$

где V_s — объем сорбента.

Отсюда, учитывая уравнение (7.40), получим

$$V'_R = K_X^E \frac{V_s Q}{C_E}. \quad (7.41)$$

В ионной хроматографии удерживание иона на сорбенте чаще характеризуют приведенным временем удерживания t'_R ($t'_R = V'_R/u$), которое с учетом уравнения (7.41) равно

$$t_R = K_X^E \frac{V_s Q}{u C_E}, \quad (7.42)$$

где u — объемная скорость элюента.

Объем сорбента обычно определяют по его пористости ε и общему объему колонки V :

$$V_s = (1 - \varepsilon)V. \quad (7.43)$$

Тогда уравнение (7.42) принимает вид

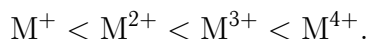
$$t_R = K_X^E \frac{Q(1 - \varepsilon)V}{u C_E}. \quad (7.44)$$

Таким образом, время удерживания иона X при элюировании ионом E прямо пропорционально коэффициенту селективности K_X^E , удельной обменной емкости сорбента Q и объему сорбента V . В то же время удерживание иона обратно пропорционально концентрации элюирующего иона и объемной скорости элюента. Уравнения (7.42), (7.44) используют при выборе условий ионохроматографического определения. Эти уравнения позволяют теоретически оценить возможность использования того или иного элюента или сорбента для разделения анализируемой смеси.

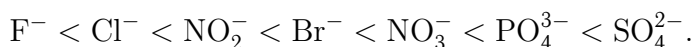
Экспериментально установлены ряды селективности ионов по отношению к ионообменникам. Так, на сильнокислотных катионообменниках наблюдается следующий порядок элюирования:



Такой же порядок элюирования мы видим на рис. 7.25. В общем случае время удерживания ионов будет возрастать в таком порядке:



На сильнокислотных анионообменниках анионы выделяются в следующем порядке:



Хроматограмма неорганических анионов представлена на рис. 7.26.

На элюирующую силу подвижной фазы большое влияние оказывают рН, природа буферного раствора, ионная сила, природа органического растворителя.

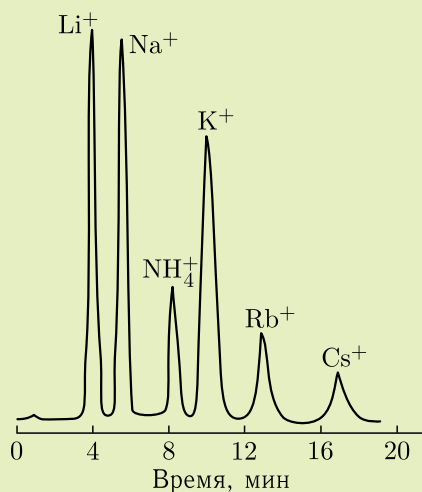


Рис. 7.25. Хроматограмма анализа катионов с азотнокислым элюентом

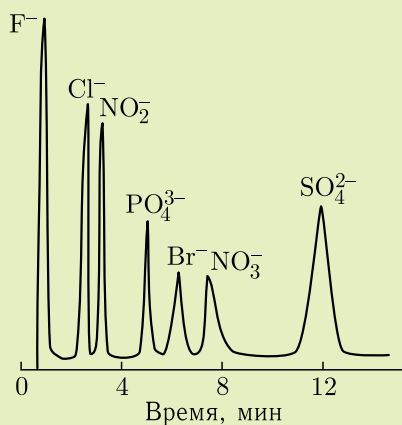


Рис. 7.26. Хроматограмма анализа анионов с карбонатным элюентом

Ион-парная (экстракционная) хроматография является еще одним вариантом ионообменной хроматографии. Она позволяет проводить определение ионогенных веществ на колонках с химически модифицированным силикагелем. При этом в подвижную фазу вводят небольшое (0,001–0,01 молей) количество ион-парного реагента, например алкилсульфата натрия или тетрабутиламмония. Эти вещества сорбируются за счет неспецифического взаимодействия с модифицированным силикагелем и придают ему свойства ионообменника. В зависимости от природы ион-парного реагента сорбент приобретает свойства катионообменника или анионообменника. Так, соли тетраалкиламмония (фосфат тетрабутиламмония) при pH 3–7 придают сорбенту свойства анионообменника.

Алкилсульфаты натрия при pH 2–5 придают сорбенту свойства катионообменника.

Существует иная гипотеза, объясняющая разделение ионных соединений методом ион-парной хроматографии. В соответствии с этой гипотезой ион-парный реагент образует с анализируемым веществом ионную пару в подвижной фазе. Свойства этой пары и определяют времена удерживания разделяемых компонентов.

7.6.5. Лигандообменная хроматография. Метод лигандообменной хроматографии был предложен в 1961 г. Ф.Гельферихом, который использовал колонку с ионообменником, насыщенную аммиаком меди, для выделения диамина. Метод основан на способности иона-комплексобразователя, находящегося в неподвижной фазе, обменивать координированные им лиганды на другие, доставляемые подвижной фазой. Открытие В.А. Даванковым и Е. Гиль-Авом хиральной лигандообменной хроматографии в 1966–1968 гг. явилось прорывом в области энантиоселективных технологий. Сорбент для жидкостной хроматографии в 1968 г. был получен введением в структуру сшитого полистирола остатков оптически активной α -аминокислоты L-пролина. На колонке длиной 140 мм

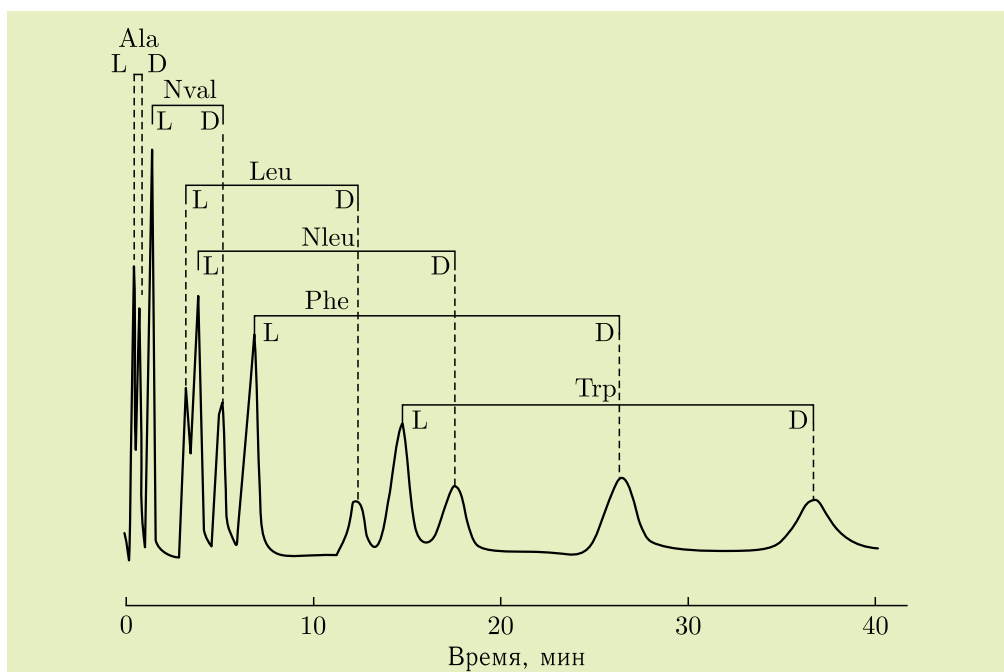


Рис. 7.27. Разделение шести рацемических кислот на колонке $100 \times 4,2$ мм с сорбентом LiChrosorb RP-18, модифицированной адсорбцией N-гексадецил-L-гидроксипролина; подвижная фаза — метанол (15 %) — вода (85 %); pH 5,0; 0,0001 М раствор ацетата меди(II); скорость потока 2 мл/мин; Ala — аланин; Nval — норвалин; Leu — лейцин; Nleu — норлейцин; Phe — фенилаланин; Trp — триптофан

с зернами сорбента диаметром 50 мкм удалось полностью разделить энантиомеры практически всех аминокислот. На сегодняшний день описано уже более 1300 хиральных неподвижных фаз. Кроме того, обычную обращенно-фазовую колонку для высокоэффективной жидкостной хроматографии можно превратить в хиральную лигандообменную путем простой адсорбции L-оксипролина.

На рис. 7.27 приведена хроматограмма разделения смеси шести рацемических кислот на одной из таких колонок. Метод хиральной лигандообменной хроматографии внес значительный вклад в развитие химии природных соединений, в фармацевтическую науку и промышленность.

7.6.6. Ситовая (эксклюзионная) хроматография. По мере увеличения молекулярной массы отдельные гомологи перестают разделяться на колонках для жидкостной хроматографии. Это объясняется тем, что разность удельных энергий абсорбции анализируемых веществ становится слишком мала для разделения соседних полимерных гомологов. Поэтому для высокомолекулярных соединений используют эксклюзионную (молекулярно-ситовую или гель-проникающую) хроматографию. Сегодня она использует силикагели с заданным объемом пор. Удерживание молекул в эксклюзионной колонке зависит от соотношения размеров молекул и пор. Самые малые молекулы проникают во все поры, поэтому их время удерживания наибольшее. Молекулы, размер которых больше, элюируют позже самых больших, но раньше самых малых молекул.

Полный объем растворителя в колонке V_t складывается из суммарного объема всех имеющихся пор V_i и полного объема пустот V_o между частицами насадки:

$$V_t = V_o + V_i.$$

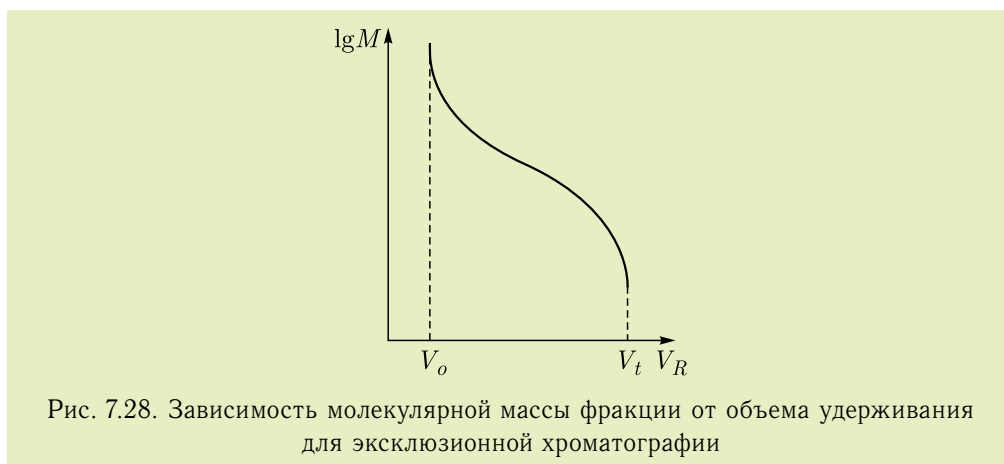
Самые большие молекулы анализируемых веществ совсем не задерживаются насадкой и элюируются из колонки с удерживаемым объемом V_o . Малые молекулы способны проникать во все поры частиц насадки и элюируют из колонки объемом V_t . Определенная доля объема пор доступна компонентам анализируемой пробы с молекулами промежуточных размеров, и эти компоненты элюируют из колонки с удерживаемыми объемами в интервале между V_o и V_t . Таким образом, удерживание молекул в эксклюзионной колонке определяется вероятностью их диффузии в поры, что зависит от соотношения размеров молекул и пор.

Константа распределения K_d , как и в других вариантах хроматографии, определяется отношением концентраций вещества в неподвижной и подвижной фазах. Тогда объем удерживания будет равен

$$V_R = V_m + K_d V_s,$$

где V_R — объем данного компонента пробы, характеризующегося определенным значением объемного коэффициента распределения K_d ; последний является мерой вероятности проникновения данного компонента в поры частиц насадки; $V_m = V_o$.

Если не происходит взаимодействия (адсорбции) между компонентами пробы и поверхностью частиц насадки, то значения коэффициента распределения изменяются в интервале $0 < K_d < 1$. Для конкретной системы полимер–растворитель в данной колонке существует определенное соотношение между молекулярной массой M и объемом удерживания. По данным удерживания для узких фракций, молекулярные массы которых определяют каким-либо независимым методом, можно построить калибровочный график для данной колонки. Обычно это график зависимости $\lg M$ от V_R . Схематичное изображение калибровочной кривой, типичной для эксклюзионной хроматографической колонки, показано на рис. 7.28. Из рисунка видно, что в области V_o и V_t график имеет явно нелинейный характер. Поэтому всегда нужно стремиться выбирать колонку (или набор колонок) так, чтобы разделение анализируемого полимера протекало в пределах линейного участка калибровочной кривой.



Как отмечалось ранее (см. разд. 7.2), скорость элюирования компонента определяется равновесным распределением его между двумя фазами. В эксклюзионной хроматографии можно считать, что распределение происходит между двумя фазами, где в качестве неподвижной фазы рассматривается растворитель, находящийся в порах сорбента.

То обстоятельство, что значение K_d удовлетворяет условию $0 < K_d < 1$, накладывает существенные ограничения на разделительную способность метода. Полный рабочий диапазон объемов удерживания в гель-проникающей хроматографии ограничен интервалом $(0,4-0,9)V_c$, где V_c — полный объем незаполненной колонки. Примерно $0,1V_c$ занимает объем твердой матрицы сорбента без пор.

Этим гель-проникающая хроматография резко отличается от других видов хроматографии, в которых объемы удерживания могут быть очень большими и ограничиваются лишь практическими возможностями, связанными с пределами чувствительности детектора, а также временем проведения разделения. В связи с этим в гель-проникающей хроматографии

приходится уделять большое внимание качеству насадки, а также эффективности и конструкции всей хроматографической системы; необходимо, кроме того, чтобы рабочие параметры процесса разделения были близки к оптимальным.

Максимальное число компонентов (m_{\max}), которые можно разделить на колонке для гель-проникающей хроматографии, с учетом ограниченно-го рабочего диапазона объема удерживания определяется по формуле

$$m_{\max} \approx 1 + 0,2N^{1/2}, \quad (7.45)$$

где N — число теоретических тарелок для данной колонки.

Из общей теории хроматографии следует, что наибольшую степень разделения в гель-проникающей хроматографии должны обеспечивать длинные и узкие колонки с мелкозернистыми насадками. С учетом этого чаще всего применяют жесткие и полужесткие сорбенты. Полужесткие сорбенты изготавливают на основе органических сополимеров. Для работы с органическими подвижными фазами обычно используют стирол-дивинилбензолные гели (например, стирогель), для работы с водными подвижными фазами применяют полярные сополимеры (например, окси-этилметилметакрилат с этилендиметакрилатом). Эти гели адсорбционно гораздо менее активны, чем жесткие. Они предпочтительны для анализа биополимеров, их недостаток — невысокое значение предельного давления. Жесткие гели на основе силикагелей лишены этого недостатка, их используют для работы с водными и органическими подвижными фазами. К сожалению, адсорбционная активность ограничивает их применение для разделения биополимеров. Для снижения адсорбционной активности жестких гелей их поверхность модифицируют химической прививкой органических радикалов или добавлением модификаторов к подвижной фазе.

При анализе полимеров с широким молекулярно-массовым распределением используют наборы колонок, содержащих сорбенты с последовательно возрастающим размером пор. При этом, как правило, получают калибровочную зависимость с линейным диапазоном около трех порядков. Время анализа при этом возрастает. Предлагают наборы из двух колонок длиной по 250 мм с зорбаксом PSM-60 и PSM-1000, которые выпускает фирма Duro. Такой набор имеет линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс от 200 до 1 000 000 и эффективность не менее 20 000 теоретических тарелок.

7.7. Планарная хроматография

К планарной (плоскостной) хроматографии относятся бумажная и тонкослойная хроматография. Тонкослойная хроматография была предложена в 1938 г. Н.Л. Измайловым и М.С. Шрайбер и на сегодня стала высокоэффективным количественным методом. Ее можно рассматривать как разновидность колоночной жидкостной хроматографии, где разделение

происходит в открытом слое, как бы на колонке с частично удаленными передней и задней стенками.

Движение подвижной фазы по тонкому слою сорбента обеспечивается посредством капиллярных сил. В результате перемещения элюента и смеси анализируемых веществ происходит разделение смеси на отдельные компоненты за счет различия скорости движения этих компонентов по слою. В тонкослойной (планарной) хроматографии характеристикой (критерием) является степень разделения исследуемых соединений R_f , которая определяет положение x «пятна» анализируемого вещества относительно фронта подвижной фазы L :

$$R_f = \frac{x}{L}. \quad (7.46)$$

Отношение скорости v движения «пятна» к скорости u движения фронта подвижной фазы зависит от коэффициента распределения K_i и соотношения объемов фаз V_s/V_m :

$$R_f = \frac{v}{u} = \frac{1}{1 + K_i \frac{V_s}{V_m}}.$$

Здесь величина $K_i(V_s/V_m)$ представляет коэффициент емкости k' (см. уравнение (7.6)).

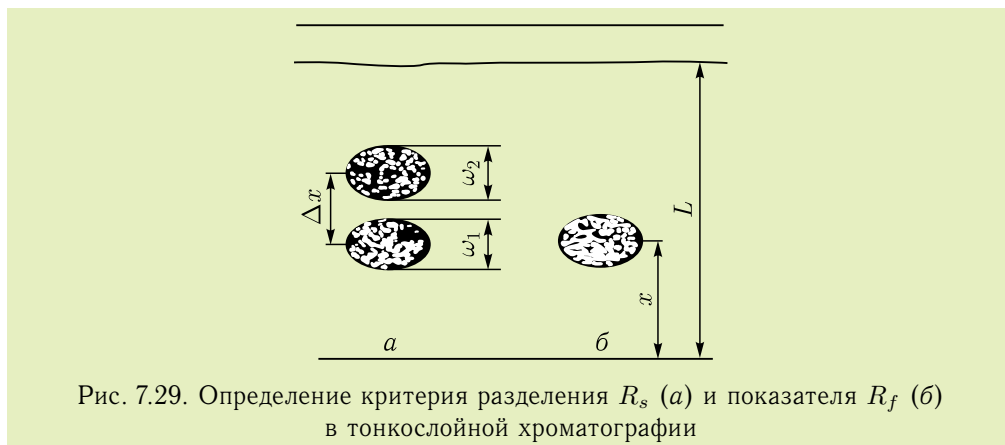


Рис. 7.29. Определение критерия разделения R_s (а) и показателя R_f (б) в тонкослойной хроматографии

Из рис. 7.29 легко найти значение критерия разделения R_s , который согласно уравнению (7.22) равен

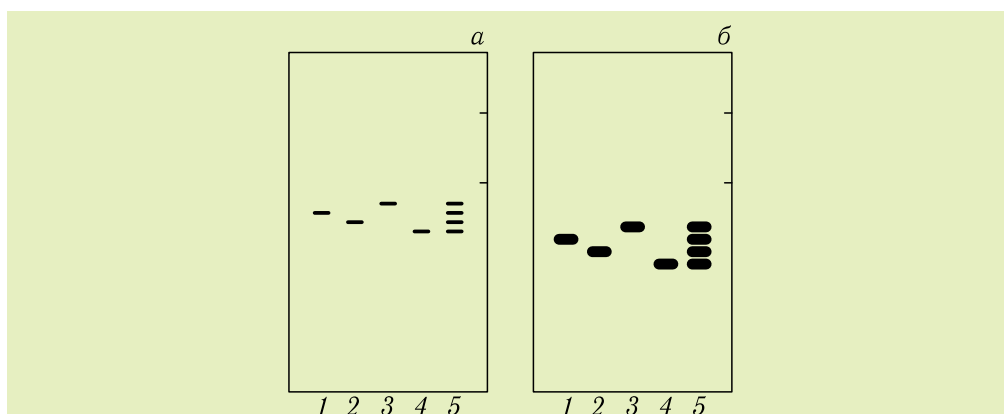
$$R_s = 2 \frac{x_2 - x_1}{w_1 + w_2}.$$

Для проведения анализа на линию старта (примерно 1 см от края пластинки) наносят раствор, содержащий анализируемые вещества. После этого пластинку погружают в кювету с растворителем (рис. 7.30), выполняющим роль подвижной фазы. С этого момента возникает фронт



подвижной фазы (граница увлажнения), который под действием капиллярных сил перемещается по слою сорбента. При этом с током элюента-растворителя перемещаются и вещества со скоростью, определяемой их удерживанием за счет сорбции. К моменту достижения фронтом линии финиша (примерно 10 см от линии старта) разделение заканчивают. Растворителю дают испариться с поверхности пластинки.

Полученные пятна визуально различимы, если вещества окрашены. В противном случае проводят специальную обработку с целью их проявления. Так, фенолы проявляют хлоридом железа(III), амины — тиоцианатом кобальта(II), аминокислоты — нингидрином.



На рис. 7.31 представлено разделение модельной смеси L-аминокислот, проведенное на высокоэффективных и аналитических пластинках. Видно, что в случае высокоэффективных пластин разделение лучше.

Большинство экспериментов в тонкослойной хроматографии проводят на готовых пластинах, выпускаемых различными фирмами. Пластины для тонкослойной хроматографии состоят из трех элементов: подложки, слоя сорбента и связующего. В качестве подложки используют стеклянные пластины, алюминиевую фольгу и полимерные пленки. Связующее обычно представляет крахмал, гипс, силикаты щелочных металлов и органические полимеры. Силикагель является универсальным и наиболее распространенным сорбентом для тонкослойной хроматографии.

Высокоэффективные пластины готовят из более узких фракций сорбента по сравнению с обычной тонкослойной хроматографией. На эффективность большое влияние оказывает толщина слоя сорбента на пластинке. Из табл. 7.8 видно, что толщина слоя для высокоэффективных пластин вдвое меньше, чем для обычных аналитических пластин. При этом улучшаются условия детектирования. В последнее время появилась ультратонкослойная хроматография. В этом варианте сверхтонкий слой силикагеля синтезируется непосредственно на пластине. При этом возрастает разделительная способность, что позволяет сократить длину пробега фронта и увеличить экспрессность анализа.

Поскольку планарная (тонкослойная) хроматография является частью жидкостной хроматографии, она позволяет реализовать присущие ей механизмы разделения: адсорбционный, распределительный, ионообменный, эксклюзивный и лигантообменный.

Таблица 7.8. Сравнение различных типов пластин для планарной хроматографии

Параметр	Ультратонкослойная хроматография	Высокоэффективная тонкослойная хроматография	Тонкослойная хроматография
Структура сорбента	Силикагель с монолитной структурой	Частицы силикагеля	Частицы силикагеля
Природа связующего	—	Органический полимер	Органический полимер
Толщина слоя, мкм	10	100–250	200–250
Длина пробега фронта элюента, см	1–3	3–7	10–15
Время разделения, мин	1–6	5–30	15–200
Количество подвижной фазы, мл	1–4	20	100
Предел детектирования, г	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$

Следует отметить, что сорбент в тонкослойной хроматографии больше соприкасается с окружающей средой и в большей степени зависит от температуры и влажности. Силикагель является полярным сорбентом с гидрофильными свойствами, поэтому поглощает молекулы воды из воздуха. Чтобы препятствовать этому, пластины хранят в эксикаторе. Но обычно их предварительно прогревают (активируют) при температуре 120 °С в течение 0,5 ч и лишь затем помещают в эксикатор.

На рис. 7.32 ¹⁾ представлена схема удерживания органических соединений с различными функциональными группами на поверхности силикагеля.



Для повышения эффективности разделения в классической газовой и жидкостной хроматографии увеличивают длину колонки (обычно капиллярной). В тонкослойной хроматографии применяют многократное элюирование. В этом случае фронт элюента многократно пересекает хроматографическое пятно и с каждым разом все больше сжимает его в направлении движения растворителя. При этом перемещающаяся вертикально подвижная фаза сначала соприкасается с нижним краем пятна. Молекулы анализируемого вещества, находящиеся в этой части пятна,

¹⁾ Красиков В. Д. Основы планарной хроматографии. — СПб.: Химиздат, 2005. — С. 232.

начинают двигаться вперед, пока остальные молекулы, расположенные в верхней части пятна, остаются на месте. При этом пятно сжимается (рис. 7.33). Понятно, что при дальнейшем движении по слою пятно вновь будет расширяться из-за диффузионного размывания. Для многократного (многоступенчатого) элюирования швейцарской фирмой Сапэг был сконструирован специальный прибор. Удалось реализовать эффективность, эквивалентную 100 000 теоретических тарелок, при проведении 68 циклов за 72 ч.



Рис. 7.33. Сжатие пятна при повторном элюировании: *а* — фронт подвижной фазы (горизонтальная линия) достигает нижней границы пятна; *б* — фронт подвижной фазы проходит верхнюю границу пятна; *в* — дальнейшее движение фронта подвижной фазы и пятна анализируемого вещества

Помимо многократного элюирования, проводят еще двумерное разделение. Если смесь анализируемых соединений не удастся разделить в одном растворителе, то повторное разделение проводят в направлении, перпендикулярном первоначальному, с другим растворителем.

Количественные методы в тонкослойной хроматографии сегодня основаны на измерении размеров пятна и определении оптической плотности окрашенного пятна.

Высокоточные количественные измерения в тонкослойной хроматографии стали возможны после появления в 1962 г. денситометра. Сегодня получает все большее распространение видеоденситометрия, где изображение хроматограммы вводят в компьютер с помощью видеокамеры. При этом помимо площади пятна проводят учет его «объема» и яркости окраски. Это позволяет унифицировать методики количественного расчета и выпускаемое оборудование.

Таким образом, высокоэффективная жидкостная хроматография и тонкослойная хроматография хорошо дополняют друг друга. Так, с помощью планарной хроматографии можно одновременно анализировать несколько образцов. Возможен анализ одного и того же образца с помощью различных элюентов. При этом можно легко и быстро менять элюенты, выбирать растворители, оптимизируя тем самым хроматографическую систему. В 1960-е гг. возник новый вариант — тонкослойная хроматография под давлением. В таком варианте пластину с адсорбентом помещают в камеру, слой накрывают эластичной пленкой, пленку прижимают элюентом с помощью насоса высокого давления и в образовавшийся зазор между пленкой и основанием пластинки подают элюент тем же насосом,

т. е. полностью имитируют колонку в высокоэффективной жидкостной хроматографии. При этом сохраняются преимущества тонкослойной хроматографии — возможность проводить одновременно несколько анализов, использовать любой набор элюентов, проводить идентификацию с использованием специфических реакций.

Контрольные задания

1. В чем заключается хроматографический метод?
2. Изобразите схему классификации хроматографических методов.
3. Что понимают в хроматографии под подвижной и неподвижной фазами?
4. В чем особенность газовой хроматографии? Каковы пределы определения молекулярных масс для газовой, жидкостной и ситовой хроматографии?
5. Что отличает фронтальный и проявительный варианты хроматографического анализа?
6. В чем достоинства и недостатки прямых методов определения высокомолекулярных соединений по сравнению с косвенными методами?
7. В чем заключается сущность хроматографического процесса? Укажите его характерные особенности.
8. Какой вид имеет полоса вещества, которая вымывается (элюирует) из хроматографической колонки в проявительном варианте?
9. Охарактеризуйте понятие «время (объем) удерживания».
10. Как в реальной хроматографии концентрация компонента влияет на время удерживания и форму пика?
11. Какое влияние оказывает тип изотермы адсорбции (распределения) на вид хроматографического пика и объем удерживания?
12. Как влияет выбор твердого носителя на тип изотермы адсорбции?
13. Какой вид имеет хроматограмма в газовой (жидкостной) хроматографии?
14. Как проводится идентификация пиков на хроматограмме?
15. Как определить содержание компонента в смеси по хроматограмме?
16. Как происходит размывание полосы (пика) вещества в хроматографической колонке?
17. Какие виды размывания описывает уравнение ван Деемтера?
18. Как определить эффективность колонки по хроматограмме?
19. Опишите, что представляет собой капиллярная колонка.
20. Каково соотношение газовой и жидкой фаз в капиллярной и насадочной колонках?
21. Сравните эффективность капиллярной и насадочной колонок, учитывая соотношение газовой и жидкой фаз?
22. Какие критерии наиболее широко используют в хроматографии?
23. Как рассчитывают коэффициент селективности α ?
24. Как рассчитывают критерий разделения R_s по хроматограмме?

25. Как связаны между собой коэффициент селективности α и критерий разделения R_s ?

26. Что понимают под относительной полярностью в газожидкостной хроматографии?

27. Опишите схему современного газового хроматографа.

28. Опишите механизм разделения в жидкостно-твердофазовой хроматографии.

29. Опишите механизм разделения в жидкостно-жидкостной хроматографии.

30. Каковы особенности нормальнофазовой и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии?

31. Чем нормальнофазовая хроматография отличается от жидкостно-твердофазовой хроматографии?

32. Как готовят сорбенты для современной жидкостно-жидкостной хроматографии?

33. Какова схема жидкостного хроматографа?

34. Чем схема жидкостного хроматографа отличается от схемы газового хроматографа?

35. Что представляет собой динамическое модифицирование? Почему в подвижную фазу при высокоэффективной жидкостной хроматографии обычно добавляют модификатор?

36. Какие условия хроматографического разделения в ионной хроматографии можно предложить для анализа катионов металлов?

37. Опишите механизм разделения в лигандообменной хроматографии.

38. Почему более правильно гель-проникающую хроматографию называть ситовой (эксклюзионной)?

39. Каков порядок элюирования соединений в зависимости от их молекулярной массы в ситовой хроматографии?

40. Назовите общие положения и различия тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

41. Охарактеризуйте достоинства и недостатки тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Список литературы

Аналитическая хроматография / К. И. Сакодынкий и др. — М.: Химия, 1993.

Беленький Б. Г. Хроматография полимеров / Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик. — М.: Химия, 1978.

Даванков В. А. Лигандообменная хроматография — прорыв в области энантиоселективных технологий // 100 лет хроматографии. — М.: Наука, 2003.

Даванков В. А. Лигандообменная хроматография / В. А. Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон. — М.: Мир, 1989.

Красиков В. Д. Основы планарной хроматографии. — СПб.: Химиздат, 2005.

Мак-Нейр Г. Введение в газовую хроматографию / Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли. — М.: Мир, 1970.

- Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: В 2 ч. / Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. — М.: Мир, 1988.
- Сердан А. А.* Гетероповерхностные сорбенты для ВЭЖХ // 100 лет хроматографии. — М.: Наука, 2003. — С. 570–601.
- Скотт Ч.* Ионообменная хроматография // Современное состояние жидкостной хроматографии. — М.: Мир, 1974. — С. 211–238.
- Супина В.* Насадочные колонки в газовой хроматографии разделения. — М.: Мир, 1977.
- Схунмакерс В.* Оптимизация селективности в хроматографии. — М.: Мир, 1989.
- Шингляр М.* Газовая хроматография в практике. — М.: Химия, 1964.
- Шпигун О. А.* Ионная хроматография и ее применение в анализе вод / О. А. Шпигун, Ю. А. Золотов. — М.: Изд-во МГУ, 1990.
- Яшин Я. И.* Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976.
- Яшин Я. И.* Газовая хроматография / Я. И. Яшин, Е. Я. Яшин, А. Я. Яшин. — М.: ТрансЛит, 2009.

Глава 8

ТЕСТ-МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Простейшие методы химического анализа, которые часто называют тест-методами, предназначены главным образом для анализа вне условий лаборатории. Особенность этих методов состоит в том, что с их помощью информацию о химическом составе различных объектов может получить практически каждый человек вне зависимости от уровня его подготовки. Дополнительные достоинства состоят в экономии времени и средств, необходимых для проведения анализа; своевременности получения информации; отсутствии проблем, связанных с хранением и транспортировкой проб в лабораторию. В России научные исследования в этой области инициированы академиком Ю.А. Золотовым.

Тест-методы химического анализа предназначены для быстрого обнаружения или определения химических компонентов. Для осуществления таких определений создаются тест-средства (или тесты) — простые, компактные, легкие и обычно дешевые устройства или приспособления, которые вместе с соответствующими простыми методиками применимы во внелабораторных условиях. Тесты являются самыми массовыми средствами для осуществления анализа вне условий лаборатории. Они предназначены для однократного использования, в отличие от других средств для внелабораторного анализа — сенсоров, устройств для обратимого и, как правило, непрерывного определения в режиме реального времени.

С помощью тест-методов химического анализа можно получать информацию о химическом составе газообразных и жидких сред. Тест-средства для анализа воздуха и газов (газоизмерительные индикаторные трубки и индикаторные элементы) предназначены для контроля за состоянием атмосферного воздуха (в том числе при чрезвычайных ситуациях), санитарно-гигиенического контроля воздуха рабочей зоны, контроля качества медицинских газов и анализа выдыхаемого воздуха с целью неинвазивной медицинской диагностики. Тест-средства для анализа растворов (готовые смеси реагентов, индикаторные бумаги, таблетки и индикаторные трубки) предназначены для анализа питьевых, природных и очищенных сточных вод, технологических растворов, напитков, пищевых продуктов, почв и грунтов, фармацевтических препаратов и биологических жидкостей.

Тест-методы химического анализа весьма разнообразны. Их классифицируют по природе процесса, приводящего к появлению аналитического сигнала, по форме использования тест-реагента, по природе и способу измерения аналитического сигнала и по назначению. В основу тестирования могут быть положены физические явления, химические и биохимические реакции, а также особенности поведения и строения живых организмов. Особенности настоящего времени — это инструментализация тест-методов и рост числа методов, основанных на ферментативных реакциях и иммунных взаимодействиях.

Настоящая глава состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен рассмотрению классификаций тест-методов, демонстрирующих их многообразие. Во втором разделе рассматриваются основные тест-средства для анализа газообразных сред, в третьей — для анализа жидких сред.

8.1. Тест-методы химического анализа: классификации

Тест-методы классифицируют по-разному: по природе реакции или взаимодействия, положенного в основу тестирования, по форме использования тест-реагента, по природе аналитического сигнала и по назначению.

8.1.1. Природа реакции или взаимодействия. По природе реакции или взаимодействия различают: химические, биохимические и биологические тест-методы химического анализа. Химические тест-методы основаны на реакциях с различными аналитическими реагентами и в последнее время на взаимодействиях с участием наночастиц. В основу биохимических методов положены реакции с участием ферментов и иммунные взаимодействия. Аналитическим сигналом в биологических тест-методах является реакция биологических распознающих элементов — рецепторов, ДНК, клеток, организмов или групп организмов — на присутствие и содержание аналитов.

Для обеспечения быстрого и надежного анализа во внелабораторных условиях силами неквалифицированных аналитиков необходимо использовать индикаторные реакции и взаимодействия в условиях и формах, обеспечивающих получение надежного аналитического сигнала — желательно за максимально короткое время.

К индикаторным реакциям и процессам предъявляют следующие требования: селективность по отношению к аналиту (веществу или группе веществ); высокая чувствительность (возможность определить как можно более низкие концентрации аналита); устойчивость тест-форм при хранении; простота регистрации и устойчивость аналитического сигнала; высокая скорость протекания, обеспечивающая быстроту получения аналитического сигнала; простота использования. Дополнительно при визуальном определении — контрастность изменения цвета.

8.1.1.1. Химические тест-методы. Для определения ионов металлов, анионов и многих органических соединений в качестве индикаторных химических реакций используют хромогенные взаимодействия различных

типов: комплексообразования, протолитические, очень часто с участием кислотно-основных индикаторов, окисления-восстановления, синтеза окрашенных соединений (азосоединения, полиметиновые и хинониминные соединения).

Оптические свойства наночастиц, проявляющиеся в эффекте локального поверхностного плазмонного резонанса, в сочетании с достаточной устойчивостью золь наночастиц золота и серебра определяют интерес к разработке тест-методов на этой основе. С участием наночастиц для тест-определений используют три типа взаимодействий: агрегацию, формирование и окисление. Первый тип взаимодействий применяют существенно чаще, чем два остальных. При этом в качестве определяемых веществ выступают вещества, вызывающие агрегацию наночастиц. Для тест-определений в растворах используют как золи наночастиц, так и различные материалы, модифицированные наночастицами.

Аналитические реагенты различных классов и в последнее время наночастицы используют как неиммобилизованными, так и иммобилизованными на разных материалах; применяют в различных тест-средствах как для анализа газов, так и для анализа растворов.

8.1.1.2. Биохимические тест-методы. Биохимические тест-методы основаны на использовании ферментативных и иммунных взаимодействий. Ферменты — биологические катализаторы — ускоряют лишь определенные реакции, поэтому ферментативные методы анализа отличаются высокая селективность. Описано практическое применение в тест-методах пероксидазы, глюкозооксидазы, дегидрогеназы, холинэстеразы и других ферментов. Ферментативные методы позволяют определять субстраты, активаторы и ингибиторы ферментов. В ряде случаев важно иметь возможность определения активности самого фермента. Для создания тест-систем, как правило, используют ферменты в иммобилизованном состоянии, чтобы избежать их инактивации — потери каталитической активности при хранении.

Для получения легко фиксируемого аналитического сигнала в подавляющем большинстве случаев вместе с ферментативной реакцией используют дополнительные реакции, называемые индикаторными. Поэтому тест-системы на основе ферментативных реакции всегда многокомпонентны. Ферменты применяют в различных тест-средствах для анализа как газообразных, так и жидких сред.

Важное направление развития биохимических тест-методов анализа растворов основано на использовании иммунохимических процессов (см. гл. 8, т. 3). В основе методов иммунного анализа — иммуноферментных и иммунохроматографических — лежит взаимодействие антиген-антитело. При попадании в организм человека или животного чужеродного высокомолекулярного вещества (антигена) иммунная система организма вырабатывает специальное вещество (антитело), способное связать антиген и таким образом его обезвредить. Лучше всего эти методы работают в отношении определения веществ с молекулярными массами свыше 1000. Для использования подхода в отношении определения

низкомолекулярных веществ их предварительно нужно связать с белком. Антитела, применяемые в иммунных методах анализа, представляют собой, по существу, созданные природой специфические реагенты. Использование ферментов в иммунных методах позволяет осуществить способ детектирования, подходящий для реализации во внелабораторных условиях. Как правило, иммуноферментный анализ проводят в гетерогенном варианте — это так называемый твердофазный иммуноферментный анализ (ELISA, enzyme-linked immunosorbent assay). Молекулы антитела, меченного ферментом, закрепляют на поверхности подходящего материала, часто в результате их адсорбции, хотя известны и другие приемы. В результате протекания конкурирующих реакций с участием определяемого вещества (антигена) и меченного антитела часть последнего оказывается связанной в комплекс с уже иммобилизованным антигеном и, таким образом, также сорбированной на поверхности. Систему отмывают от избытка несвязанного меченного антитела и добавляют необходимый субстрат, с тем чтобы определить содержание закрепленного фермента. Существуют 3 различных варианта ELISA (рис. 8.1).

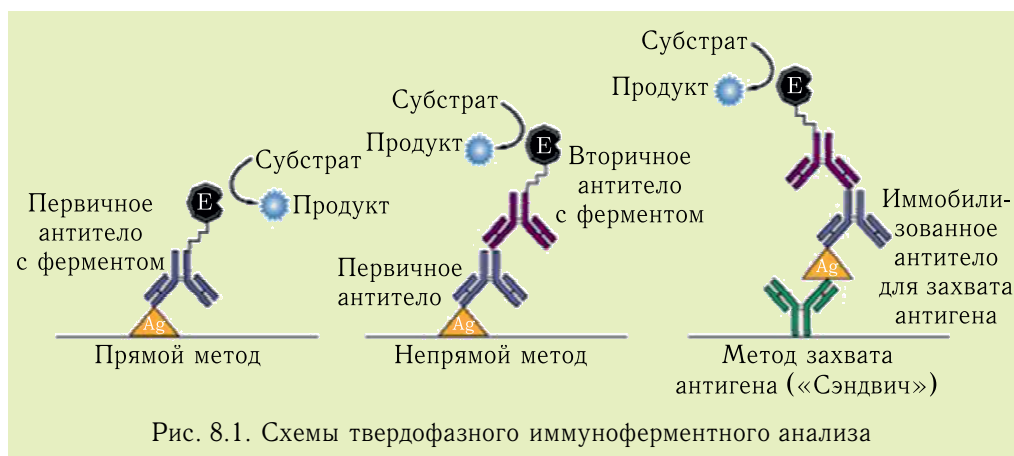


Рис. 8.1. Схемы твердофазного иммуноферментного анализа

Тест-системы на основе иммуноферментных взаимодействий предназначены для определения гормонов, возбудителей инфекций и антител в биологических жидкостях, аллергенов в пищевых продуктах, гербицидов, пестицидов, полиароматических углеводов, полихлорбифенилов и полихлорфенолов в объектах окружающей среды.

Иммунохроматографический анализ (ИХА) основан на сочетании взаимодействий антиген–антитело с принципами тонкослойной хроматографии. Преимущества ИХА — быстрота и легкость применения, визуальная оценка результата. ИХА осуществляют с помощью специальных тест-полосок. Определение отличается простотой и может быть проведено неспециалистом во внелабораторных условиях. Существуют два вида ИХА: прямой и конкурентный.

Для прямого («сэндвичного») ИХА используются меченные первичные антитела к анализу, нанесенные на тест-полоску. При нанесении пробы на

тест-полоску происходит связывание аналита с мечеными антителами (иммунный комплекс). На тестовой линии иммобилизованы специфические антитела к аналиту, а на контрольной линии — вторичные антитела к первичным антителам. Когда иммунный комплекс достигает тестовой линии, антиген связывается со специфическими антителами, образуя «сэндвич». Избыток несвязавшихся меченных первичных антител связывается с антивидовыми антителами на контрольной линии. Таким образом, появление двух окрашенных линий на тест-полоске является положительным результатом теста, а при отсутствии аналита в пробе меченые антитела связываются только со вторичными антителами на контрольной линии (на полоске появляется только одна линия). Прямой ИХА используется для выявления высокомолекулярных соединений — вирусов, гормонов, возбудителей инфекционных заболеваний.

Конкурентный ИХА используется для определения низкомолекулярных соединений. Он основан на конкуренции аналита в пробе и иммобилизованного конъюгата аналита с белком-носителем за связывание с мечеными первичными антителами. При нанесении пробы на тест-полоску происходит связывание аналита с мечеными антителами. Этот иммунный комплекс достигает тестовой линии, где иммобилизован конъюгат «аналит–белок–носитель». При наличии достаточного количества аналита в пробе не остается свободных антител, которые могли бы связаться с конъюгатом. На контрольной линии иммунный комплекс связывается со вторичными антителами. В результате отсутствие окрашенной тестовой полосы свидетельствует о превышении пороговой концентрации аналита, а наличие двух окрашенных линий — о более низком содержании аналита. Конкурентный ИХА используется для выявления низкомолекулярных соединений — метаболитов наркотических соединений.

8.1.1.3. Биологические тест-методы. Биологические тест-методы предназначены для получения информации о токсичности жидких сред. Широко используют тесты Microtox, основанные на естественной биолюминесценции морской бактерии *Vibrio fischeri*, и одноклеточные водоросли, например *Chlorella vulgaris*. В присутствии экотоксикантов клеточное дыхание бактерий угнетается, что приводит к уменьшению аналитического сигнала — интенсивности люминесценции. При использовании водорослей в присутствии экотоксикантов уменьшается интенсивность фотосинтеза и, следовательно, концентрация кислорода. Другой подход основан на наблюдениях за поведенческими и физиологическими параметрами организмов, например *Daphnia magna*, помещенных в анализируемую среду. Данные, полученные с помощью биотестов, характеризуют общее воздействие всех компонентов пробы, ее токсичность, а не уровень содержания отдельных компонентов.

8.1.2. Форма использования тест-реагентов. По форме использования тест-реагентов, по тому, где формируется аналитический сигнал, можно выделить две группы тест-методов: на основе гомогенных и гетерогенных систем. В первом случае наблюдаемый эффект, чаще всего

окраска, возникает в гомогенной системе — в анализируемой среде после добавления соответствующих тест-средств. Тест-средства в методах на основе гомогенных систем — это сухие композиции реагентов или их готовые растворы. Конечно, такие тест-средства используются только применительно к анализу растворов. Во втором случае взаимодействие происходит в гетерогенных системах: анализируемый объект (газ или раствор) — тест-средство.

Тест-средства в методах на основе гетерогенных систем разрабатывают главным образом на основе бумаг и тканей, полимеров, силикагелей и золь-гель материалов. Материалы с использованием различных подходов модифицируют различными аналитическими реагентами, наночастицами, ферментами или антителами. Каждая группа характеризуется разными сорбционными свойствами, способами модификации и формами использования. Для анализа газов разработаны и находят применение индикаторные бумаги и бейджи. Индикаторные бумаги для анализа растворов очень популярны и производятся многими фирмами. Для анализа растворов разработаны индикаторные порошки, таблетки из пенополиуретана и другие средства. Индикаторные трубки — стеклянные трубки, заполненные индикаторными порошками, — очень удобны как для анализа газов, так и для анализа растворов.

8.1.2.1. Готовые растворы реагентов и их сухие композиции. Это самые распространенные средства для анализа растворов, в первую очередь вод и вытяжек из почв. Такие средства производятся многими фирмами. Сухие композиции поставляют в виде расфасованных порошков или спрессованных в таблетки, готовые растворы поставляют в капельницах или специальных самозаполняющихся ампулах.

8.1.2.2. Тест-средства на основе бумаг и тканей. Тест-средства на основе бумаги и тканей — самая распространенная и известная группа среди тест-средств на основе гетерогенных систем. Действительно, «лакмусовые» бумаги для определения кислотности среды известны практически каждому. Для определения различных неорганических и органических веществ предложены полоски индикаторных бумаг и тканей, полимерные полосы с наклеенными зонами индикаторных бумаг, полоски индикаторных бумаг и тканей, заклеенные в полимерную пленку, а также более сложные многослойные средства.

Целлюлоза — природный полимер, химический состав и строение макромолекул которого определяется особенностями биохимического синтеза. Реакционная способность ее гидроксильных групп (рис. 8.2) позволяет относительно легко осуществлять разнообразные химические превращения для формирования на поверхности ковалентно закрепленных функциональных групп. Немодифицированная целлюлоза способна сорбировать различные гидрофильные и гидрофобные соединения, что позволяет с успехом проводить и ее нековалентную модификацию в результате адсорбции.

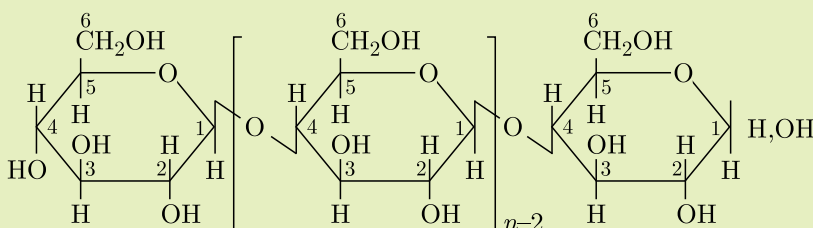


Рис. 8.2. Фрагмент макромолекулы целлюлозы

Индикаторные бумаги и ткани получают их модифицированием хромогенными реагентами или их смесями. В основном применяют два подхода: пропитка матриц растворами реагентов или их смесями или ковалентное закрепление хромогенных группировок на поверхности матриц. При использовании пропитки в ряде случаев ее проводят поэтапно, последовательно обрабатывая матрицу растворами нужных реагентов. При необходимости в процессе обработки создают защитные слои из пленкообразующих веществ, чаще всего поливинилового спирта или желатина. Чаще всего закрепляют кислотно-основные индикаторы и хромогенные комплексообразующие реагенты, но есть примеры иммобилизации и реагентов других типов, в том числе ферментов. Известны примеры закрепления на бумагах наночастиц золота и серебра. Недавно был предложен оригинальный подход к формированию чувствительных слоев на основе целлюлозы: тонкие пленки, модифицированные хромогенными комплексообразующими реагентами, были получены в результате растворения целлюлозы и аналитического реагента в ионной жидкости и последующего осаждения целлюлозы в результате добавления воды и высушивания пленки.

Аналитическим сигналом при использовании тест-средств на основе бумаг и тканей служат: окраска индикаторной зоны; время, необходимое для окрашивания индикаторной зоны, а для полосок индикаторных бумаг и тканей, заклеенных в полимерную пленку — прообраза индикаторных трубок, — длина окрашенной зоны. Окраску индикаторной зоны оценивают визуально или инструментальными методами, главным образом, с использованием спектроскопии диффузного отражения. Есть примеры использования цветометрии. В последние годы появились работы, демонстрирующие возможности сканеров и смартфонов для регистрации цвета.

При использовании для анализа газов и аэрозолей индикаторные бумаги помещают в анализируемую среду на определенное время, после чего фиксируют изменение окраски. При анализе жидких сред для определения используют разные приемы: на индикаторную зону наносят каплю анализируемого раствора, опускают тест-средство в раствор или для повышения чувствительности с помощью специально разработанных устройств пропускают 20–100 мл через индикаторную зону.

Большая прочность хлопковых, вискозных и шелковых тканей по сравнению с бумагой и лучшее удерживание ими модифицирующих реагентов

позволяет увеличить объем пропускаемого раствора и за счет этого повысить чувствительность определения.

8.1.2.3. Тест-средства на основе полимеров. Большой экспериментальный материал накоплен в области использования полимерных материалов в качестве матриц для создания различных тест-средств. На основе полимеров разработаны разнообразные по геометрии индикаторные элементы (диски, таблетки, полосы). Известны примеры индикаторных трубок, заполненных ионообменниками.

В качестве тест-средств используют полисульфонамидные и капроновые мембраны, наполненные различными ионообменниками, полиакрилонитрильные волокна, полистиролдивинилбензолные диски, таблетки из пенополиуретанов, монолиты из полиметилметакрилата, пленки на основе прозрачных полистирола или поливинилхлорида.

Для модификации полимерные материалы обрабатывают растворами хромогенных реагентов или, как в случае тест-средств на основе полиметилметакрилата, полистирола и поливинилхлорида, ответственные за получение окраски реагенты вводят на стадии синтеза полимеров.

Аналитическим сигналом при использовании тест-средств на основе полимеров служат: окраска индикаторной зоны; для индикаторных трубок, заполненных частицами полимеров, — длина окрашенной зоны. Окраску индикаторной зоны оценивают визуально, с использованием спектроскопии диффузного отражения или цветометрически. Твердофазную спектрофотометрию в сочетании с тест-средствами этого типа используют значительно реже, это возможно только для прозрачных материалов, таких как параллелепипеды из полиметилметакрилата и пленки из поливинилхлорида и полистирола.

При анализе газообразных сред с использованием тест-средств на основе полимеров поступают так же, как и при использовании индикаторных бумаг. При анализе жидких сред — контакт тест-средств на основе полимеров с анализируемым раствором проводят в статических условиях: погружая тест-средство на определенное время в анализируемый раствор. В зависимости от материала для достижения равновесия требуется от нескольких минут, как в случае модифицированных хромогенными реагентами прозрачных полос на основе полистирола или поливинилхлорида, до перемешивания в течение 20–40 минут, как в случае дисков из полиакрилонитрильных волокон, наполненных ионообменниками, и таблеток из пенополиуретана.

В ряде случаев предложено использовать другой вариант проведения определений: сорбция аналита на том или ином тест-средстве в результате взаимодействия с ионообменными или другими функциональными группами материала и последующее его проявление подходящим хромогенным реагентом.

Достаточно подробно изучены возможности пенополиуретанов (ППУ) как основы для разработки тест-средств для анализа растворов. ППУ представляют собой вспененные полимеры на основе простых и сложных эфиров. Материалы разнообразны и выпускаются промышленностью.

В макромолекулах ППУ содержатся различные функциональные группы: уретановые ($-\text{NHCO}(\text{O})\text{O}-$), простые эфирные ($-\text{O}-$), сложные эфирные ($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), амидные ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$), мочевиные ($-\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2-$), концевые толуидиновые ($-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$), а также ароматические ($-\text{C}_6\text{H}_4-$) и алифатические ($-\text{CH}_2-$) радикалы.

Высокая эффективность сорбционного концентрирования различных соединений обеспечила привлекательность использования этих материалов для разработки тест-средств после их модифицирования хромогенными реагентами, о чем сообщалось еще в 1974 г.

С целью расширения круга определяемых соединений С.Г. Дмитриенко с сотрудниками продолжили изучение возможностей этого подхода и предложили другие: образование окрашенных соединений в растворе и последующая их сорбция на немодифицированном ППУ, химическое взаимодействие аналитов с концевыми толуидиновыми группами самого ППУ, модифицирование ППУ наночастицами золота и серебра. Оказалось, что концевые толуидиновые группы способны вступать в гетерогенные химические реакции, характерные для мономерных ароматических аминов.

8.1.2.4. Тест-средства на основе силикагеля и родственных материалов. Эти тест-средства занимают важное место среди тест-средств на основе гетерогенных систем. Е.И. Моросановой с сотрудниками для разработки тест-средств использованы ионообменники на основе силикагеля, обращенно-фазовые силикагели, ксерогели на основе оксида кремния и смешанные — на основе оксидов кремния и титана.

На силикагелях с привитыми алкильными, фенильными, нитрильными и сульфо- и триметиламмониевыми группами хромогенные комплексообразующие и окислительно-восстановительные реагенты закрепляют адсорбционно.

Золь-гель технология открывает широкие возможности для модифицирования материалов различными веществами, в том числе и аналитическими реагентами. Синтез золь-гель материалов включает приготовление коллоидной суспензии — золя, например в результате гидролиза алкоксипроизводных (например, тетраэтоксисилана и тетраэтоксититана), гелеобразование и последующее высушивание влажных гелей — получение ксерогелей. Введение закрепляемого соединения на стадии получения золя обеспечивает возможность иммобилизации практически любых соединений в результате их механического захвата формируемой при гелеобразовании сетчатой структурой материалов. Возможности этого способа нековалентной модификации Е.И. Моросановой с сотрудниками изучены в отношении большого числа аналитических реагентов, перспективных для определения ионов металлов, соединений неметаллов и органических соединений. На основании систематического изучения влияния различных факторов были выбраны условия синтеза кремниевых и кремний-титановых материалов с заданными характеристиками, а именно площадью поверхности и концентрацией закрепленного аналитического реагента. Установлено, что титан(IV), входящий в состав смешанных ксерогелей

на основе оксидов кремния и титана, сохраняет свои комплексообразующие свойства. Такие материалы могут быть использованы для определения аналитов, образующих окрашенные комплексы с титаном(IV).

Средства этой группы представлены главным образом индикаторными порошками и индикаторными трубками. При использовании индикаторных порошков их цвет оценивают с помощью цветовых шкал или измеряют их оптическую плотность, что возможно благодаря оптической прозрачности порошков в тонком слое. При определениях, проводимых с помощью индикаторных трубок, аналитическим сигналом служит длина окрашенной зоны. Отметим, что развитие метода индикаторных трубок в отношении анализа растворов связано именно с использованием модифицированных аналитическими реагентами силикагелей и ксерогелей.

При использовании в качестве индикаторных порошков модифицированных силикагелей, а также кремниевых и кремний-титановых ксерогелей сорбционное равновесие устанавливается быстро: за 5–20 мин.

8.1.3. Природа и способ измерения аналитического сигнала.

По природе и способу измерения аналитического сигнала выделяют визуально-колориметрические, включая титриметрические, кинетические и иммунохроматографические, а также инструментальные и линейно-колористические. Химические тест-методы основаны на использовании аналитических реакций в условиях и формах, обеспечивающих получение аналитического сигнала за максимально короткое время. Подавляющее большинство химических тест-методов анализа основано на хромогенных (цветных) реакциях и взаимодействиях. В биологических тест-методах аналитическим сигналом служат поведенческие функции индикаторных организмов или клеток.

8.1.3.1. Визуально-колориметрические тест-методы. Визуально-колориметрические тест-методы предполагают наблюдение за возникновением или изменением окраски индикаторной зоны тест-средств после контакта с анализируемым объектом. При этом окраску тест-средства сравнивают с цветовыми шкалами или используют специальные устройства — компараторы. Понятно, что возможности человеческого глаза ограничены; кроме того, существен субъективный фактор человеческого зрения. С этим связаны трудности создания объективных метрологических характеристик визуальных тест-методов. Выход можно искать на пути использования портативных приборов и в последнее время специализированной техники.

Известны примеры осуществления во внелабораторных условиях отличающихся высокой точностью титриметрических методов анализа. Для этого количество реагента (титранта), которое следует добавить к анализируемому объекту в эквивалентном количестве, — до изменения окраски, определяют в результате подсчета капель при добавлении растворов титранта с помощью капельниц или используют цифровые титраторы.

Использование в качестве аналитического сигнала времени, необходимого для появления или изменения окраски, лежит в основе кинетических

тест-методов анализа, очень часто основанных на ферментативных реакциях и отличающихся высокой чувствительностью.

Аналитическим сигналом при использовании иммуно-хроматографических полос является факт появления окрашенных полос в определенном месте.

8.1.3.2. Тест-методы с инструментальным определением. Инструментальное измерение аналитического сигнала позволяет повысить эффективность и значительно улучшить точность тест-определений. В тест-методах анализа для инструментального измерения аналитического сигнала применяют следующие варианты спектроскопических методов анализа: абсорбционную спектроскопию в видимой области, отражательную спектроскопию, фотолюминесценцию и цветометрию.

Аналитическим сигналом в *абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрии)* является оптическая плотность — величина, характеризующая ослабление интенсивности монохроматического излучения при прохождении через поглощающий слой. Согласно основному закону светопоглощения — закону Бугера–Ламберта–Бера — зависимость оптической плотности раствора (A) от концентрации аналита в нем определяется приведенным ниже уравнением:

$$\lg(I_0/I) = A = \varepsilon lC,$$

где I_0 — интенсивность света, падающего на слой вещества, I — интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой вещества толщиной l , C — концентрация, ε — молярный коэффициент поглощения.

Если светопоглощение не сопровождается значительным рассеянием и отражением, что характерно для однородных и оптически прозрачных твердых тел, то аналогичная зависимость наблюдается между концентрацией аналита в растворе и оптической плотностью твердого тела. Этот вариант называют *твердофазной спектрофотометрией*.

О поглощении излучения непрозрачным дисперсным образцом можно судить по *диффузному отражению* этого образца. Если размер частиц меньше, чем длина волны света, то явления отражения, преломления и рассеяния света становятся неразличимыми. Единственным наблюдаемым явлением в этом случае будет рассеяние света — распространение излучения от поверхности непрозрачного тела во всех направлениях. Рассеяние света будет равномерным, если частицы рассеивающих центров находятся близко друг к другу, как в случае тонкодисперсных порошков. Возникающее при этом явление называется диффузным отражением. Его мерой служит величина R — отношение интенсивностей рассеянного и падающего излучения:

$$R = \frac{I_R}{I_0},$$

где R — мера диффузного отражения, I_0 — интенсивность света, падающего на слой вещества, I_R — интенсивность рассеяния.

Величина диффузного отражения (R) сложным образом зависит от концентрации поглощающего компонента. С помощью специального преобразования ее приводят к виду, очень похожему на уравнение основного закона светопоглощения. Зависимость между аналитическим сигналом $F(R)$ — функцией Гуревича–Кубелки–Мунка — и концентрацией поглощающего вещества для достаточно толстых непрозрачных слоев материалов определяется уравнением:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{\varepsilon_\lambda C}{S},$$

где S — коэффициент рассеяния, ε_λ — молярный коэффициент поглощения, C — концентрация.

При аналитическом использовании метода необходимо учитывать значительное влияние влажности образцов на интенсивность аналитического сигнала.

В основе аналитического использования *фотолюминесценции* лежит прямо пропорциональная зависимость между аналитическим сигналом — интенсивностью фотолюминесценции — и концентрацией аналита:

$$I_l = 2,303\varphi_K I_0 \varepsilon l C,$$

где I_0 — интенсивность света, падающего на слой вещества, I_l — интенсивность фотолюминесценции, l — толщина слоя, C — концентрация, φ_K — квантовый выход фотолюминесценции, ε — молярный коэффициент поглощения.

В *цветометрии* аналитическим сигналом, связанным с концентрацией определяемого компонента, служат цветометрические характеристики образца (координаты цвета в различных системах, светлота, насыщенность цвета, желтизна, цветовой тон и другие). В большинстве случаев цветометрические характеристики рассчитывают на основе спектров поглощения или диффузного отражения с применением компьютерной обработки спектральных данных. В тест-методах часто используют модель RGB. Согласно этой модели цвет можно представить в виде смеси (суммы) определенных количеств трех линейно независимых координат цвета: красного (R), зеленого (G) и синего (B). Градуировочные зависимости строят в координатах интенсивность одного из выбранных параметров (каналов) R, G или B — концентрация определяемого компонента. С распространением цифровой фотографии, сканеров и особенно смартфонов с установленными программами цифровой обработки изображений появилась возможность быстрой объективной оценки цветометрических характеристик окрашенных образцов.

Для перечисленных выше инструментальных измерений аналитического сигнала используют соответствующие портативные приборы (фотометры, колориметры, люминометры, рефлектометры). Принцип действия портативных приборов тот же, что и у лабораторных. От предназначенных для использования в лаборатории аналогов их отличают: компактность и удобство использования во внелабораторных условиях; устойчивость

к внешним воздействиям; возможность удобной и безопасной транспортировки; наличие автономного источника питания; возможность самотестирования и подкалибровки.

8.1.3.3. Линейно-колористический метод анализа. В линейно-колористическом методе анализа аналитическим сигналом является длина окрашенной зоны или зоны, изменившей цвет после контакта индикаторного порошка, помещенного в специальные тест-средства — индикаторные трубки, с анализируемым газом или жидкостью.

Индикаторные трубки представляют собой стеклянные трубки разной длины и диаметра, наполненные индикаторными порошками. Разработаны индикаторные трубки как для анализа газов и аэрозолей, так и для анализа жидкостей. На рис. 8.3 приведены индикаторные трубки для анализа газов и жидкостей. Трубки, предназначенные для анализа газов и аэрозолей, запаяны с двух концов для предотвращения контакта с воздухом до использования.



Рис. 8.3. *а* — Индикаторная трубка для определения циклогексиламина в воздухе, до и после проведения анализа. *б* — Индикаторная трубка для определение меди в воде после проведения анализа

Окрашенная зона возникает в результате протекания хромогенной реакции между аналитом и индикаторным порошком. Отличительная особенность тест-средств этого типа — линейно-колористических индикаторных трубок (length-of-stain indicator tubes) — легкость и объективность измерения аналитического сигнала.

Для измерения длины зоны пользуются шкалой, нанесенной на внешнюю поверхность трубок, или линейкой. Метрологические характеристики определений зависят от четкости границы и длины изменившей окраску зоны. При работе с линейно-колористическими индикаторными трубками необходимо, чтобы окрашенная зона имела четкую и контрастную границу раздела окрасок и длину, достаточную для измерения без больших погрешностей. Согласно основным положениям линейно-колористического метода анализа, нужно, чтобы хромогенная реакция, на которой основано определение, протекала со значительной скоростью, так, чтобы

успевало установиться равновесие при пропускании анализируемого газа или жидкости через индикаторную трубку.

Исследования в отношении анализа газов с помощью индикаторных трубок были начаты Е.Д. Филянской, Т.Н. Козляевой и Н.Г. Ворохобиным в 30–50-х годах прошлого столетия в СССР. С целью разработки быстрых и надежных способов определения сероводорода, хлора, диоксида азота, аммиака, сернистого ангидрида, паров бензола и бензина в воздухе рабочей зоны было систематически изучено влияние хемосорбционной емкости индикаторного порошка и скорости поступления анализируемого воздуха в индикаторную трубку на длину окрашенной зоны. Было установлено, что чувствительность определений увеличивается с уменьшением хемосорбционной емкости индикаторных порошков, и выявлено существенное влияние скорости прокачивания анализируемой пробы через индикаторную трубку на результаты определений. Позже эти данные были полностью подтверждены немецкими исследователями — сотрудниками фирмы Dräger.

На основании обширного экспериментального материала для описания зависимости длины окрашенной зоны от концентрации определяемого газообразного вещества предложено уравнение Лейхтница:

$$L = G/Q,$$

где L — длина окрашенной зоны, G — общее количество газа или аэрозоля, Q — емкость (количество аналита на единицу массы носителя).

В отношении анализа растворов линейно-колористический метод анализа развит Е.И. Моросановой с сотрудниками. Главная проблема, которую нужно было решить, — выбрать способ иммобилизации, обеспечивающий хорошее удерживание не только хромогенного реагента, но и продукта реакции. Оба использованных подхода к получению индикаторных порошков — нековалентная иммобилизация аналитических реагентов на обращенно-фазовых силикагелях и ионообменниках на основе силикагеля в динамических условиях непосредственно в индикаторной трубке и использование золь-гель материалов — оказались весьма плодотворными. На основании результатов изучения влияния различных экспериментальных параметров (природы реагента, физико-химических характеристик индикаторных порошков, скорости и способа поступления анализируемого раствора в индикаторную трубку, ее длины и внутреннего диаметра) сформулированы требования к выбору индикаторных реакций, схем и вариантов определения. Установлено, что для получения окрашенной зоны с четкой границей и, следовательно, достижения высокой точности определения необходимо использование быстрых хромогенных реакций и относительно длинных трубок. Для медленных реакций успех разработки индикаторной трубки существенно зависит от контрастности индикаторной реакции. Уменьшение концентрации иммобилизованного реагента в индикаторном порошке приводит к увеличению чувствительности определения. Таким образом, в отношении анализа жидких сред подтверждена выявленная ранее для анализа газообразных сред обратно

пропорциональная зависимость между аналитическим сигналом — длиной окрашенной зоны — и емкостью индикаторного порошка по аналиту. Построена математическая модель индикаторных трубок.

8.1.4. Назначение тест-метода. По назначению различают тест-методы, позволяющие проводить обнаружение или определение. Возможно и другое деление — по агрегатному состоянию объектов анализа выделяют тест-методы для анализа газообразных и жидких сред.

8.1.4.1. Обнаружение или определение. Различие между *качественным анализом (обнаружением)* и *количественным анализом (определением)* весьма условно. Часто качественный анализ трактуют как разновидность количественного, когда оценка величины аналитического сигнала производится достаточно грубо, приближенно. Результат качественного анализа — ответ «да/нет»: содержится определяемое вещество в пробе в заданной концентрации, чаще всего, есть или нет превышение установленной нормы, например, предельно-допустимой концентрации (ПДК) при анализе питьевой воды или при контроле за состоянием воздуха рабочей зоны или атмосферного воздуха.

В основе количественного анализа лежит точное измерение величины аналитического сигнала. Таким образом, в основе отнесения того или иного тест-метода к обнаружению или определению лежит природа и способ измерения аналитического сигнала.

Все многочисленные и разнообразные примеры тест-средств с визуальным детектированием предназначены для *качественного и полуколичественного определения*: в зависимости от концентрации определяемого вещества величина относительного стандартного отклонения составляет 0,5–0,1.

Точное инструментальное измерение аналитического сигнала (оптической плотности раствора или порошка, диффузного отражения различных материалов, интенсивности люминесценции, интенсивности цвета), а также длины окрашенной зоны при использовании индикаторных трубок и количества реагента (титранта) лежит в основе использования таких тест-методов для внелабораторного *определения* различных веществ. Конечно, при инструментальных измерениях аналитического сигнала и использовании индикаторных трубок требуется до анализа установить градуировочную зависимость.

8.1.4.2. Агрегатное состояние объекта анализа. Тест-методы анализа очень широко используются при анализе как газообразных, так и жидких сред. Для анализа твердых образцов целесообразность применения тест-средств определяется возможностью проведения пробоподготовки во внелабораторных условиях, что реализуется, например, при анализе почв и грунтов. В отношении анализа газовых сред — тест-средства, в первую очередь индикаторные трубки, давно и с успехом используются при контроле состояния воздуха рабочей зоны и при определении боевых отравляющих веществ. В области анализа жидких сред тест-средства находят применение при санитарно-гигиеническом контроле питьевой воды,

контроле за состоянием природных вод, а также для анализа биологических жидкостей для медицинской диагностики. Основные тест-средства для анализа газообразных и жидких сред будут рассмотрены в следующих разделах.

8.2. Тест-средства для анализа газообразных сред

Для контроля за состоянием атмосферного воздуха, санитарно-гигиенического контроля воздуха рабочей зоны, определения боевых отравляющих веществ тест-средства с успехом используются уже достаточно долго. В последнее время значительное внимание уделяется разработке средств для анализа выдыхаемого воздуха и других средств неинвазивной медицинской диагностики.

В атмосферном воздухе населенных мест, городском воздухе, воздухе рабочей зоны промышленных предприятий, жилых и административных зданий может содержаться до нескольких сот токсичных химических соединений различных классов — от органических и неорганических газов и летучих органических соединений до высокомолекулярных органических веществ, аэрозолей пыли, микробиологических загрязнений. При попадании загрязнителей в атмосферный воздух с ними могут проходить различные превращения, в первую очередь, фотохимические реакции, приводящие к возникновению новых, часто еще более токсичных веществ.

Основные типы тест-средств — индикаторные трубки, индикаторные бумаги, диски, бейджи и тому подобные средства. В настоящее время разработаны и производятся различные тест-средства для определения более чем 200 компонентов в газах и аэрозолях, позволяющие быстро и надежно определить степень загрязненности воздуха непосредственно на месте отбора пробы.

Тест-средства для анализа воздуха и газов разделяют на средства, предназначенные как для кратковременных измерений, так и для долговременных (табл. 8.1). Среди производителей индикаторных трубок лидирующее положение занимают фирмы Dräger и Komyu Rikagaku Kogyo K.K. В России такие тест-средства выпускают ЗАО «Крисмас+» и ООО «Импульс». Индикаторные бумаги для анализа газов производит Macherey-Nagel, индикаторные бейджи — Dräger и Morphix Technologies.

Тест-средства для кратковременных измерений необходимы при определении пиковых концентраций, при измерении персональной экспозиции в области дыхательных путей, обнаружения утечек в трубопроводах и газовых установках, анализа воздуха рабочей зоны, а также для анализа воздуха в коллекторах и шахтах. Для получения аналитического сигнала при использовании таких тест-средств воздух необходимо прокачать через индикаторное средство.

Тест-средства для долговременных измерений (пассивные дозиметры) предназначены для определения средних концентраций компонентов за период в несколько часов, например за рабочую смену, что необходимо для обеспечения личной безопасности на производстве, контроля

Таблица 8.1. Коммерческие тест-средства для анализа газообразных сред

Тест-средство	Способ регистрации аналитического сигнала	Аналиты
Индикаторные бумаги	Визуальная колориметрия	Озон, AsH_3
Бейджи	Визуальная колориметрия	CO , Cl_2 , ClO_2 . Ацетон, аммиак, формальдегид, глутаровый альдегид, H_2S , ртуть (пары), метилэтилкетон, метилизобутилкетон, озон, толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, гидразин, HCl , фосген, SO_2 , F_2 , B_2H_6 , HCN , HF , I_2 , NO_2 , PH_3
Индикаторные трубки для кратковременных измерений	Длина окрашенной зоны	CO , CO_2 , NO_2 , SO_2 , ClO_2 , CS_2 , акрилонитрил, аммиак, анилин, арсин, ацетальдегид, ацетон, бензол, бутан, винилхлорид, водород, галогенированные углеводороды, гексан, гидразин, дизельное топливо, диметилформамид, диметилсульфат, диметилсульфид, дихлоропропен, диэтиловый эфир, йод, кислород, кислоты (азотная, уксусная, хромовая, муравьиная, соляная, синильная, плавиковая, серная), ксилол, меркаптан, метилакрилат, метилбромид, метиленхлорид, озон, олефины, органический мышьяк, пары воды, пары ртути, пентан, пероксид водорода, перхлорэтилен, пиридин, пропан, сероводород, спирты, стирол, тест на амины, тест на кислоты, тест на природный газ, тетракарбонил никеля, толуол, трихлорэтан, трихлорэтилен, триэтиламин, углеводороды нефти, фенол, формальдегид, фосген, фосфин, фтор, хлор, хлорбензол, хлоропропен, хлороформ, хлорпикрин, цианид, циклогексан, циклогексиламин, четыреххлористый углерод, эпихлоргидрин, этилацетат, этилбензол, этилен, этиленгликоль, этиленоксид, эфиры фосфорной кислоты
Индикаторные трубки для долговременных измерений (пассивные дозиметры)	Длина окрашенной зоны	CO , CO_2 , NO_2 , SO_2 , аммиак, бутадиен, кислоты (соляная, синильная, уксусная), перхлорэтилен, сероводород, толуол, хлороформ, этанол

за загрязнением атмосферы и состоянием воздуха дома. Рассмотрим основные типы тест-средств, предназначенных для анализа газов и аэрозолей, и области их применения.

8.2.1. Индикаторные бумаги, диски и другие формы. Индикаторные бумаги, диски и другие формы весьма часто используют в качестве средств внелабораторного контроля газовой среды. Тест-средства этого типа стоят на вооружении армий в качестве войсковых средств индивидуальной защиты, применяются для контроля воздуха рабочей зоны и жилых помещений, в том числе разработана серия иммунологических экспресс-тестов для обнаружения биологических агентов и токсинов в воздухе. Индикаторные зоны этих тест-средств так же, как и индикаторные порошки газоизмерительных трубок, содержат реагенты, изменяющие свой цвет при контакте с тем или иным компонентом воздуха или газа. Для получения окраски используются химические реакции различных типов, а также реакции с участием ферментов. Часто используются те же реагенты и составы, что и для определения компонентов с помощью индикаторных трубок. Эти тест-средства также используются в двух вариантах: для кратковременных измерений с прокачиванием анализируемого воздуха через индикаторное устройство, для долговременных измерений, в качестве пассивных дозиметров.

Присутствие в воздухе некоторых веществ, например сероводорода, диоксида серы, фосгена, цианистого водорода и ртути, может быть определено по изменению цвета специально приготовленной фильтровальной бумаги. Через такие бумаги с помощью насоса пропускается соответствующий объем воздуха. Результаты менее точны, чем с индикаторными трубками, но определение более экономично.

В большинстве средств химической разведки и химического контроля, предназначенных для определения фосфорорганических отравляющих веществ используется биохимический метод на основе холинэстеразной реакции. Индивидуальные средства химического контроля изготавливаются в разных модификациях (пластины, диски, индикаторные билеты). Наборы включают ферментный и субстратный диски. Для определения требуется 10–15 мин, время сохранения индикационного эффекта составляет 2–5 мин.

Ферментная измерительная система типа бейджа (Drager-Bio-Check®F) позволяет оценить содержание формальдегида в жилых и рабочих помещениях. Для этого следует поместить устройство на 2 часа в помещении и затем сравнить окраску индикаторной зоны с цветовой шкалой.

8.2.2. Индикаторные трубки. Индикаторные трубки являются основными средствами внелабораторного анализа газов и аэрозолей. Длина трубок обычно составляет 12,5 мм, внутренний диаметр 5–7 мм.

Первое упоминание об использовании этого метода относится к 1919 г., когда Лоту и Гуверу был выдан патент на индикаторную трубку для определения СО в воздухе.

Газоизмерительные трубки незаменимы для контроля качества воздуха рабочей зоны. Кроме этого, их используют для анализа состава отходящих газов, в том числе и при перегонке нефти, синтез-газах, при обнаружении утечки газа в газопроводах, при анализе состава газообразных продуктов взрыва или горения, определения боевых отравляющих веществ, а также для анализа состава выдыхаемого воздуха (проверка на содержание алкоголя, медицинская диагностика).

Основной прием получения индикаторных порошков для газоизмерительных индикаторных трубок — это импрегнирование носителя раствором реагента. В качестве носителей применяют различные порошкообразные материалы: силикагель, оксид алюминия, фарфор, стекло, разнообразные хроматографические носители. При этом проблем, связанных с закреплением реагентов и их вымыванием при пропускании пробы, как правило, не возникает.

Однако известны и другие трубки, например внутри которых помещены ампулы с растворами реагентов, которые либо до, либо после прокачивания загрязненного воздуха разбивают при помощи соответствующих приспособлений.

Важно, чтобы хромогенная реакция, на которой основано определение, протекала с большой скоростью, чтобы быстро устанавливалось состояние равновесия между индикаторным порошком и определяемым компонентом. Различные химические реакции: комплексообразования, окисления-восстановления, протолитические, синтеза, а также реакции с участием ферментов удовлетворяют этим требованиям. Так, в трубках для определения фосфорорганических соединений, в том числе и отравляющих веществ, реализуется биохимический метод на основе холинэстеразной реакции. Традиционные составы индикаторных порошков для определения сероводорода, хлора, диоксида азота и аммиака с помощью индикаторных трубок приведены в табл. 8.2.

Избирательность определений с помощью индикаторных трубок часто повышают использованием вспомогательных окислительных, осушительных или фильтрующих слоев. Обычно в начале трубки находится слой реактивов, задерживающих примеси, которые могут помешать вступлению в реакцию подлежащего обнаружению загрязняющего вещества. Этот слой предварительной очистки часто имеет весьма сложный состав. Например, в трубках для определения оксида углерода(II) в выхлопных газах он представляет собой смесь фосфорной кислоты, 60% олеума и оксида хрома(VI) и предназначен для связывания олефиновых и изопарафиновых углеводородов. Сразу за фильтрующим слоем следует индикаторный. Он представляет собой слой носителя, обработанного подходящим хромогенным реагентом или смесью реагентов. Иногда необходимые реагенты не могут храниться в смеси друг с другом, тогда их по отдельности помещают в легко разрушаемые стеклянные ампулы, которые располагаются внутри индикаторной трубки. Непосредственно перед использованием ампулу вскрывают и ее содержимое вступает в реакцию с определяемым веществом.

Таблица 8.2. Традиционные составы индикаторных порошков для определения сероводорода, хлора, диоксида азота и аммиака с помощью индикаторных трубок

Аналит	Хромогенная реакция	Индикаторный порошок
Сероводород	Образование сульфида свинца	Фарфоровый порошок, импрегнированный уксусом свинца и хлоридом бария
Хлор	Образование эозина	Силикагель, импрегнированный флуоресцеином
Диоксид азота	Окисление дифениламина	Силикагель, импрегнированный дифениламином и хлоридом калия
Аммиак	Протолитическая реакция с участием индикатора	Фарфоровый порошок, импрегнированный бромфеноловым синим

Различают газоизмерительные трубки для кратковременных и долговременных измерений. Индикаторные трубки для кратковременных измерений используют вместе с насосами различной конструкции, предназначенными для прокачивания пробы воздуха или газа через трубку. Обычно один ход насоса обеспечивает попадание в трубку 100 мл воздуха. Как правило, в тест-средствах этого типа носитель обрабатывают индикаторным реагентом такой концентрации, чтобы достаточно протяженная окрашенная зона сформировалась в индикаторной трубке после выполнения 5 или 10 рабочих ходов насоса. При градуировке индикаторных трубок важно учитывать зависимость между длиной окрашенной зоны и скоростью прокачивания пробы. Для получения воспроизводимых результатов необходимо знать, в каком интервале значений изменение скорости прокачивания не будет оказывать влияния на длину окрашенной зоны. Характер этой зависимости сложен и в первую очередь определяется природой индикаторной реакции. При использовании быстрых и стехиометричных индикаторных реакций длина окрашенной зоны не зависит от скорости пропускания в широком диапазоне значений последней. Это существенно облегчает градуировку трубок. Показания трубок, в которых проводят нестехиометрические реакции, зависят от скорости потока. В некоторых случаях наблюдается уменьшение длины окрашенной зоны с увеличением скорости потока. По-видимому, такое поведение характерно для трубок с достаточно медленно протекающими индикаторными реакциями.

Индикаторные трубки для долговременных измерений используют без насосов. Проба попадает внутрь трубки в результате диффузии. Такие

трубки называют диффузионными индикаторными трубками. Часто их используют для определения экспозиционных доз, например паров уксусной кислоты и аммиака.

При использовании индикаторных трубок на результаты измерений оказывают влияние колебания температуры анализируемой пробы. Это происходит потому, что изменение температуры влияет на объем отбираемой пробы воздуха, степень поглощения определяемых веществ, а в некоторых случаях и на скорость реакции. Для учета влияния температуры используют таблицы поправок.

Чаще всего газоизмерительные индикаторные трубки используют для санитарно-гигиенического контроля воздуха рабочей зоны, в том числе и при чрезвычайных ситуациях. Согласно международному и российскому стандартам индикаторные трубки для контроля воздуха рабочей зоны должны позволять контролировать вредные вещества при их содержании от 0,5 до 5 значений ПДК. На точность определений с помощью индикаторных трубок влияют различные факторы, в том числе неравномерность набивки трубки индикаторным порошком, неравномерность его пропитки раствором индикаторного реагента, неодинаковые размеры гранул носителя, неодинаковое аэродинамическое сопротивление тампонов в трубке и так далее. По точности определений газоизмерительные трубки делят на два класса — А и В. Для трубок класса А погрешность измерения при содержании от 1 ПДК и выше должна составлять 25 %, а на уровне 0,5 ПДК — 35 %. Для индикаторных трубок класса В погрешность измерения от 1 ПДК и выше также не должна превышать 25 %, однако на уровне 0,5 ПДК может достигать 50 %.

Индикаторные трубки востребованы для анализа сжатых газов — воздуха для дыхания, медицинских газов, например закиси азота, двуокиси углерода, используемой при производстве бутилированной воды и напитков.

Все большую популярность приобретает использование газоизмерительных трубок для анализа выдыхаемого воздуха с целью оперативной оценки состояния здоровья человека, например, воспалительных процессов ротовой полости и заболеваний бронхолегочной и пищеварительной систем. Хорошо известны и повсеместно используются сотрудниками правоохранительных органов устройства для определения степени опьянения.

8.3. Тест-средства для анализа жидких сред

Тест-методы очень широко используются при анализе жидких сред. Быстрый внелабораторный анализ востребован при санитарно-гигиеническом контроле питьевой воды, пищевых продуктов, оценке качества и подлинности фармацевтических препаратов, а также контроле за состоянием объектов окружающей среды.

При выборе тест-средств руководствуются природой объекта, сочетанием условий пробоподготовки с условиями последующего тестирования и, конечно, природой определяемого вещества, его содержанием

и требуемым уровнем точности. Для определения ионов металлов, неорганических анионов и многих органических соединений (поверхностно-активных веществ, фенолов, анилинов и других) разработано огромное число различных тест-средств на основе хромогенных химических реакций. Использование ферментативных реакций и иммуноферментных взаимодействий расширяет круг аналитов — появляется возможность определения различных биологически активных веществ и многих опасных органических соединений. Тест-средства на основе ферментов для определения глюкозы, холестерина, пероксида водорода, лактатов и других биохимически активных соединений в биологических жидкостях важны для медицинской диагностики. Наборы для иммуноферментных определений разработаны для определения углеводов нефтяного происхождения, ароматических углеводов, хлорорганических соединений, полихлорированных дифенилов, пестицидов и гербицидов в объектах окружающей среды. Полоски для иммунохроматографических определений часто используются для анализа биологических жидкостей (определение вирусов, гормонов, возбудителей болезней, а также наркотических средств).

Иногда важно определить не содержание отдельных компонентов, а общую токсичность проб. Для определения этого показателя хорошо подходят биологические тест-методы, основанные на оценке суммарного влияния различных веществ на живые существа, которое определяется по изменениям в жизнедеятельности или поведении различных организмов (бактерии, водоросли, ракообразные).

Тест-средства позволяют во внелабораторных условиях провести как предварительные испытания — обнаружение, так и определение. Для определения следует инструментально измерять аналитический сигнал или использовать индикаторные трубки. Внелабораторный анализ проводят прежде всего с целью ответа на вопрос — присутствует или нет определяемый компонент в анализируемом образце, выше или ниже его содержание, чем ПДК. Очень часто при получении отрицательного ответа, а именно, что его содержание ниже ПДК, дальнейший анализ, направленный на точное его определение, не проводится.

При массовом анализе однотипных образцов на ограниченное число компонентов с целью уменьшения трудозатрат, кроме автоматизации анализа широко применяют методологию скрининга. Подход состоит в следующем: сначала с использованием простых и дешевых тест-средств силами непрофессиональных аналитиков, часто во внелабораторных условиях, проводят быструю обработку большого числа проб. При таком обследовании возможны два результата: положительный — компонент обнаружен и отрицательный — компонент не обнаружен. Отрицательный результат считается правильным и окончательным, такие пробы больше не анализируют. Пробы, давшие положительный результат, анализируют с использованием традиционных лабораторных методов анализа, которые могут иметь, если нужно, и юридическую силу. То обстоятельство, что отрицательный результат рассматривается как точный и окончательный, требует использования для скрининга только хорошо зарекомендовавших

себя, надежных тест-средств. Скрининг часто проводят и в обычной аналитической лаборатории. Но еще удобнее и целесообразнее осуществлять скрининг ближе к тому месту, где находятся анализируемые объекты.

Основными средствами для анализа жидких сред: вод различного происхождения, вытяжек из почв, пищевых продуктов и фармацевтических препаратов (после соответствующей пробоподготовки), биологических жидкостей и других жидких сред являются тест-средства на основе гомогенных систем — готовые растворы и сухие композиции, и индикаторные бумаги. Такие тест-средства производятся фирмами Chemetrics, HACH-Dr Lange, Merck Millipore, Macherey-Nagel, МедЭкоТест (табл. 8.3).

В литературе можно найти многочисленные примеры использования в анализе тест-средств на основе гетерогенных систем и других типов: таблеток из пенополиуретана, индикаторных порошков, индикаторных трубок.

Рассмотрим более подробно характеристики и возможности тест-средств для анализа вод различного происхождения, вытяжек из почв, технологических растворов и пищевых продуктов.

8.3.1. Готовые растворы реагентов и их сухие композиции. Готовые растворы и сухие композиции производятся многими фирмами, например Chemetrics, HACH-Dr Lange, Merck Millipore, МедЭкоТест, и коммерчески доступны. В табл. 8.3 перечислены разнообразные аналиты — ионы металлов, анионы и органические соединения, которые можно определить в трех вариантах: титрования, визуально-колориметрическом и спектрофотометрическом с использованием портативного фотометра. Высокая чувствительность определения позволяет определять многие аналиты на уровнях ниже ПДК. Это делает целесообразным использование этого типа тест-средств для решения многих задач: санитарно-гигиенического контроля вод различного происхождения, контроля плодородия и загрязненности почв, контроля качества напитков, оперативного анализа различных технологических растворов. Время анализа определяется скоростью хромогенной реакции и обычно составляет 5–10 мин. В зависимости от природы анализируемого объекта комплектуются наборы тест-систем — мини-лаборатории, например для определения основных показателей плодородия почв, анализа напитков, контроля за состоянием оборотной воды в котельных и других.

8.3.2. Индикаторные бумаги. Индикаторные бумаги — это самые известные тест-средства. Они производятся многими фирмами, например HACH-Dr Lange, Merck Millipore, Macherey-Nagel. В табл. 8.3 перечислены разнообразные аналиты — ионы металлов, анионы и органические соединения, которые можно определить в двух вариантах: визуально-колориметрическом и по измерению диффузного отражения с помощью портативного рефлектметра. Главные достоинства тест-средств этого типа — простота использования, длительность хранения и оперативность получения результата. Действительно, для проведения определения требуется несколько секунд контакта индикаторной бумаги с анализируемым

Таблица 8.3. Коммерческие тест-средства для анализа жидких сред

Тип	Тест-средство	Реакция/взаимодействие	Способ регистрации аналитического сигнала	Аналиты
Гомогенные	Сухие композиции, готовые растворы	Химические хромогенные реакции в растворе	Титрование (подсчет капель, цифровые титраторы)	Жесткость, щелочность, кислотность, раств. кислород, Ca , CO_2 , NO_2^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , Cl^- , активный хлор, ЧАС
			Визуальная колориметрия (цветовые шкалы, компараторы)	Цветность, pH, Mg, Al, Si, CrO_4 , Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, раств. кислород, O_3 , CN^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , N_2H_4 , F^- , PO_4^{3-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , ClO_2 , активный хлор, формальдегид
			Фотометрия	pH, жесткость, щелочность, H_2O_2 , раств. кислород, O_3 , B, Mg, Al, K, Si, Cr, CrO_4 , Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Zr, Mo, Ag, Cd, Ba, Sn, Pb, азот общий, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , N_2H_4 , CO_2 , PO_4^{3-} , фосфонат, S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- , ClO_2 , F^- , CN^- , АОГ (адсорбируемые органические галогены), активный хлор, БПК ₅ , единицы горечи, крахмал, ментол, ПАВ, общий органический углерод, органические кислоты, поглотители кислорода, фенол, формальдегид, ХПК, этанол
Гетерогенные	Индикаторные бумаги	Химические хромогенные реакции с иммобилизованными реагентами на бумаге	Визуальная колориметрия	pH, жесткость, H_2O_2 , Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sn, Pb, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- , активный хлор, аскорбиновая кислота, глюкоза, цианид, ЧАС, формальдегид
			Диффузное отражение	pH, жесткость, H_2O_2 , Mg, K, Ca, F, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , активный хлор, аскорбиновая кислота, глюкоза, сахар, сахароза, формальдегид, яблочная кислота



Рис. 8.4. Индикаторные полоски для одновременного определения 5 компонентов: общего хлора, свободного хлора, общей жесткости, щелочности, pH

образом. Чувствительность определений с помощью индикаторных бумаг невысокая — эти тест-средства предназначены для определения относительно высоких содержаний аналитов. Очень удобны комбинированные полосы, содержащие индикаторные зоны для определения разных веществ. Например, как приведенные на рис. 8.4 тест-полосы для одновременного определения 5 компонентов.

8.3.3. Таблетки из пенополиуретана. С.Г. Дмитриенко с сотрудниками разработаны тест-средства на основе пенополиуретанов (ППУ). Высокая эффективность сорбционного концентрирования широкого круга соединений, достигаемая в ряде случаев интенсивная окраска сорбента, доступность и низкая стоимость этих материалов оказались привлекательными для использования их в тест-методах анализа. Благодаря малому удельному весу и пористости таблетка ППУ массой всего лишь 30 мг имеет ощутимые геометрические размеры: диаметр 16 мм, высота 4–5 мм, с ней удобно работать, она легко отделяется от раствора. Для получения аналитического сигнала — возникновения окраски таблетки ее (масса 20–70 мг) перемешивают с 25–250 мл анализируемого раствора в течение 20–40 мин. Для тест-определений используют таблетки немодифицированных ППУ (их концевые толуидиновые группы способны вступать в реакции, характерные для первичных аминов), таблетки немодифицированных ППУ в комплекте с ампулами, содержащими раствор хромогенного реагента, а также таблетки, модифицированные хромогенными аналитическими реагентами и наночастицами. О наличии определяемого компонента судят по появлению окраски таблеток, а его содержание определяют, сравнивая визуально интенсивность окраски таблетки с цветовой шкалой, измеряя интенсивность диффузного отражения (после промакивания между листами фильтровальной бумаги) или цветометрически, в том числе и с использованием сканеров и цифровых фотоаппаратов. В отдельных случаях о содержании компонента можно судить и по времени

появления окраски. Тест-средства на основе пенополиуретанов были использованы: для оценки наличия и/или содержания отдельных компонентов, например, Co(II) , Fe(III) , Ni(II) , Cr(VI) , нитрит-, нитрат-, сульфат- и пирофосфат-ионов, свободного активного хлора, цистеина, цистеинамина, ацетилцистеина, неомицина, галловой и аскорбиновой кислот. Кроме того, их можно использовать для оценки обобщенных показателей — содержания анилинов, фенолов, катионных и анионных ПАВ. Разработанные средства характеризуются высокой чувствительностью. Тест-средства на основе ППУ были использованы для визуально-колориметрических, диффузионно-спектроскопических и цветометрических определений этих аналитов в питьевых и минеральных водах, вытяжках из почв и овощей, фармацевтических препаратах и других реальных объектах.

8.3.4. Индикаторные порошки. Е.И. Моросанова с сотр. предложили использовать в качестве тест-средств индикаторные порошки на основе модифицированных силикагелей и золь-гель материалов. Для эффективного сорбционного концентрирования достаточно использовать 0,2 г индикаторного порошка и 30 мл анализируемого раствора. Время анализа — 2–20 мин. Разнообразие хромогенных реакций, протекающих в фазе индикаторных порошков — комплексообразования с иммобилизованными хромогенными реагентами, иммобилизованными ионами металлов, в том числе с титаном(IV), входящим в состав смешанных кремний-титановых ксерогелей, окисления-восстановления, окислительного и азосочетания позволило разработать индикаторные порошки для тест-определения большого числа различных аналитов. Критерии выбора хромогенных реагентов — высокая контрастность реакции, достаточная селективность и высокая скорость достижения гетерогенного равновесия.

При визуально-колориметрических определениях окраску индикаторных порошков сравнивают с цветовыми шкалами. Оптическая прозрачность суспензий этих материалов в тонком слое (1 мм) делает возможным проведение твердофазно-спектрофотометрических определений.

Чувствительность определений существенно зависит от физико-химических характеристик порошков: пористости, удельной поверхности и содержания иммобилизованного реагента. Максимальную чувствительность определений обеспечивает использование порошков с максимальными пористостью и удельной поверхностью. Зависимость чувствительности от содержания иммобилизованного реагента имеет сложный характер: чувствительность возрастает с уменьшением концентрации иммобилизованного реагента до неких пороговых значений.

Разработаны индикаторные порошки для определения Cd , Cu , Fe , Mn , Ag , Mo , Ni , Pb , Zn , хлорид-, фторид-, йодид- и оксалат-ионов, активного хлора, пероксида водорода, гидразинов, анилинов, фенолов, сложных эфиров, нафтолов, аскорбиновой и ацетилсалициловой кислот, метилсалицилата, полифенолов (кофейной и галловой кислот, пропилгаллата, дигидрохверцетина, кверцетина, рутина). Чувствительность определения высокая. Индикаторные порошки были использованы для визуально-коло-

риметрических и твердофазно-спектрофотометрических определений этих аналитов в объектах окружающей среды, фармацевтических препаратах, дезинфицирующих средствах, пищевых продуктах (после соответствующей пробоподготовки) и биологических жидкостях (слюна, моча, сыворотка крови).

8.3.5. Индикаторные трубки. Существенным достоинством метода является возможность достоверного определения веществ не по степени изменения окраски индикаторного порошка, а по легко измеряемой длине окрашенной зоны. Предложенные Е.И. Моросановой с сотрудниками способы получения индикаторных порошков позволили развить этот метод в отношении анализа жидких сред. Индикаторные порошки получают двумя способами: проводят нековалентную иммобилизацию аналитических реагентов на обращенно-фазовых силикагелях и ионообменниках на основе силикагеля (этот способ позволяет получать индикаторный порошок в динамических условиях непосредственно в индикаторной трубке); включают аналитические реагенты в ксерогели кремниевой кислоты. При создании индикаторных трубок для анализа растворов реализуется взаимодействие определяемого компонента с иммобилизованными реагентами, входящими в состав индикаторных порошков, заполняющих индикаторные трубки. Однако в ряде случаев эффективным оказывается и другой подход — проведение хромогенных реакций в растворе и последующая сорбция окрашенных соединений аналита в индикаторной трубке, заполненной подходящим сорбентом.

В зависимости от выбранного варианта определения время анализа составляет 0,5–5 мин, для анализа требуется 0,1–5 мл пробы.

Для ввода анализируемых растворов в индикаторные трубки (с диаметром 1–3 мм) используют два режима: поднятие жидкости за счет капиллярных сил («опускание») и прокачивание анализируемого раствора («прокачивание»). В режиме «прокачивания» применяли индикаторные трубки длиной 40 мм, в режиме «опускания» — 50–70 мм. Первый режим позволяет значительно упростить и ускорить процедуру анализа. Второй — за счет большего объема анализируемого раствора, обеспечивает большую чувствительность определения. Уменьшение внутреннего диаметра от 3 до 1 мм приводит к повышению чувствительности определения. В ряде случаев для повышения чувствительности определения проводят предварительное сорбционное концентрирование с использованием концентрирующих патронов.

Разработаны индикаторные трубки для определения Cd(II) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Fe(II) , Fe(III) , Sn(II) , суммы тяжелых металлов, хлорид-, иодид-, нитрат- и нитрит-ионов, суммы серосодержащих восстановителей (сульфиты, сульфиды, тиосульфаты), пероксида водорода, активного хлора, анилина, гидразинов, аскорбиновой кислоты, анионных ПАВ.

Существенным достоинством индикаторных трубок по сравнению с другими средствами для анализа жидких сред является высокая воспроизводимость определений, сопоставимая с воспроизводимостью инструментальных методов анализа.

Контрольные задания

1. Приведите классификации тест-средств: по природе процесса; по природе аналитического сигнала; по способу регистрации аналитического сигнала; по назначению.

2. Сформулируйте основы методов, которые используются для инструментального измерения аналитического сигнала в тест-методах.

3. Какие способы регистрации аналитического сигнала используются в тест-средствах для анализа жидких объектов?

4. На чем основан линейно-колористический метод анализа?

5. Какие тест-средства используются для долговременных измерений содержания показателей в газовой фазе?

6. Какие тест-средства используются для кратковременных измерений содержания показателей в газовой фазе?

7. Какие тест-средства для анализа воздуха и газов обычно используют в качестве пассивных дозиметров?

8. Для определения каких соединений обычно используют тест-средства, основанные на иммуноферментных взаимодействиях? Приведите примеры.

9. На чем основан иммуно-хроматографический метод анализа? Для определения каких веществ он используется?

10. Перечислите типы тест-средств, которые разработаны для анализа воздуха и газов.

11. Перечислите типы тест-средств, которые разработаны для анализа жидких объектов.

12. Приведите классификации тест-средств для анализа жидкостей.

13. Как тест-средства используются в методике скрининга? Каким требованиям они должны для этого удовлетворять?

Список литературы

- Проблемы аналитической химии. Т. 13. Внелабораторный химический анализ / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Наука, 2010. — 564 с.
- Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. — М.: УРСС, 2002. — 304 с.
- Муравьев А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. — СПб.: Крисмас+, 2009. — 248 с.
- Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г., Моросанова Е. И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. — М.: Наука, 2007. — 320 с.
- Дмитриенко С. Г., Аняри В. В. Пенополиуретаны: сорбционное концентрирование и применение в химическом анализе. — М.: Красандр, 2010. — 264 с.
- Островская В. М., Запорожец О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М. Вода: Индикаторные системы. — М.: ФГУП ВТИИ, 2002. — 265 с.

Глава 9

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Первоначальная задача при исследовании любого материала — его качественный анализ на содержание наиболее распространенных неорганических ионов, поскольку знание элементного состава исследуемого материала и степеней окисления присутствующих элементов во многом определяет его структуру и свойства. Задачи качественного химического анализа — обнаружение в исследуемом образце и идентификация строго определенных компонентов: химических элементов или ионов, функциональной группы или какого-либо конкретного химического вещества. Этот анализ осуществляется как с помощью химических реакций, так и в результате наблюдения некоторых физических свойств веществ. В ходе его также можно приблизительно оценить содержание этого вещества в образце: большое, малое, очень малое, следы.

Общий ответ на вопрос, из каких веществ состоит данный, подлежащий анализу, материал, — довольно сложная задача, поскольку только неорганических веществ известно около 1 млн, а органических — свыше 10 млн. Однако ее можно существенно упростить, если рассматривать на первом этапе только неорганические ионы, входящие в состав изучаемого вещества, причем ограничить их число только ионами наиболее распространенных элементов, не затрагивая редкие, рассеянные, радиоактивные и благородные элементы. Это мало отразится на ходе всего анализа, так как многочисленные ионы редких элементов содержатся в большинстве объектов в весьма небольших концентрациях. Да и по своим химическим свойствам многие из них схожи с более распространенными элементами (например, Rb с K, Ga с Al, Se с S и т. д.) и при необходимости могут быть обнаружены в соответствующих фракциях.

Однако и в этом случае качественный химический анализ вещества (как будет видно из дальнейшего изложения) довольно сложен, и ответ на вопрос: из чего состоит данное вещество? — может быть дан только на основании результатов серии физических и химических испытаний (для подтверждения выводов).

9.1. Аналитические операции и реакции. Требования к ним

В химическом анализе для выявления присутствия-отсутствия веществ (в дальнейшем — ионов) используют химические реакции. В ряде случаев (когда для определения каких-либо ионов не удастся выбрать достаточно чувствительную реакцию) проводят физические испытания, например спектральный анализ.

Для качественного химического анализа пригодна далеко не каждая химическая реакция, а лишь те из них, которые сопровождаются заметным, характерным для определенного вещества изменением реакционной смеси — *аналитическим эффектом*. По появлению этого аналитического эффекта делается вывод о присутствии (или отсутствии) определенных конкретных ионов (веществ, элементов и т. д.).

Аналитическим эффектом может быть появление (или исчезновение) осадка, окраски, выделение газов, способность экстрагироваться несмешивающимся с водой растворителем, характерной окраской пламени при внесении в него испытуемой пробы и т. п. Все реакции, которые сопровождаются заметным изменением реакционной смеси, могут быть использованы для качественного анализа и в этом случае названы аналитическими. В их качестве могут быть взяты реакции разных типов, примеры — в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Примеры аналитических реакций

Реакции, процесс	Примеры уравнений реакции	Аналитический эффект	Примеры открываемых ионов и веществ
Осаждения	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	Образование белого осадка	Ba^{2+} , SO_4^{2-}
Кислотно-основные	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	Выделение пузырьков газа	CO_3^{2-}
Окислительно-восстановительные	$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Образование темно-коричневого осадка	Mn^{2+}
Комплексообразования	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$	Появление красной окраски раствора	Fe^{3+}
Этерификации	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Появление запаха груши	CH_3COOH
Экстракции	$\text{I}_2(\text{водн.}) + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{I}_2(\text{орг.})$	Фиолетовый экстракт	I_2

Кроме ярко выраженного аналитического эффекта аналитическая реакция, применяемая в качественном анализе, должна обладать высокой чувствительностью и характеризоваться достаточной селективностью.

Чувствительность аналитической реакции — ее способность показывать аналитический эффект при очень малых содержаниях определяемого вещества. Чувствительность реакции могут характеризовать:

- *открываемый минимум (ОМ)* — минимальное количество вещества, мкг, которое может быть открыто (выявлено) в минимальном объеме пробы (мкг в одной капле раствора);

- *предел обнаружения (ПрО)* — минимальная концентрация (мкг/мл, мг/л, моль/л, % и т. д.) вещества, при которой аналитическая реакция дает положительный эффект;

• *произведение растворимости* образующегося осадка $K_S(M_aA_m)$ — произведение концентраций ионов $[M^{m+}]$ и $[A^{a-}]$, находящихся в равновесии с осадком M_aA_m . $K_S(M_aA_m) = [M^{m+}]^a \cdot [A^{a-}]^m$ (поскольку для вычисления $K_S(M_aA_m)$ используют концентрации, выраженные только в молях на литр, то размерность $K_S(M_aA_m)$ обычно не указывается).

Если содержание вещества в пробе меньше, чем ОМ и ПрО, то это вещество может остаться неоткрытым и необходимо искать более чувствительную реакцию (с меньшим значением $K_S(M_aA_m)$) или прибегнуть к какому-либо способу концентрирования раствора (например, к упариванию, экстракции или сорбции), чтобы концентрация раствора превысила ПрО.

Селективность аналитической реакции — ее способность давать аналитический эффект с ограниченным числом веществ (наивысший случай селективности — специфичность, когда аналитический эффект возникает только при наличии одного единственного вещества).

Примеров специфических реакций крайне мало (реакция иода с крахмалом, нитропруссид натрия с сульфид-ионом). В большинстве случаев приходится применять селективные реакции, которые называются характерными или характеристическими, и дают аналитический эффект с несколькими, обычно двумя-пятью веществами. В этом случае, чтобы различить имеющиеся в анализируемом веществе ионы (т. е. исключить или уменьшить их взаимное мешающее влияние), приходится прибегать к их предварительному разделению на небольшие группы и использовать несколько аналитических реакций, каждая из которых реагирует с разным набором ионов.

При анализе простых смесей или поиске ограниченного числа компонентов обычно применяют *дробный метод анализа*. При его выполнении присутствие компонентов устанавливают в отдельных пробах с помощью небольшого числа характерных реакций.

Для более полного определения неорганических компонентов в исследуемом веществе чаще всего разделяют исходную смесь на несколько «аналитических групп», а затем для открытия каждого иона применяют несколько характеристических реакций. Такой способ — *систематический качественный анализ* — позволяет значительно увеличить количество получаемой аналитической информации и повысить ее надежность. Кроме того, если этим способом будут разделены мешающие вещества, то для открытия какого-либо иона можно воспользоваться менее селективной, но зато более чувствительной реакцией и обнаружить более низкие содержания искомого иона.

Реактивы, используемые для разделения изучаемых ионов на аналитические группы, называют *групповыми реагентами*, а *реактивы* (и соответственно, *реакции*), применяемые для открытия отдельных ионов, — *характерными*.

На практике используют оба способа (дробный и систематический) и по отдельности, и в сочетании. Для определения катионов обычно предпочитают проводить систематический качественный анализ, а для определения анионов — дробный.

9.2. Аналитические реактивы. Техника выполнения анализа

Для успешного проведения качественного анализа и получения надежных данных необходимо выполнение ряда дополнительных условий.

Реактивы, используемые в анализе, должны быть достаточно высокой чистоты, чтобы имеющиеся в них примеси не внесли загрязнения, способные дать аналитические реакции, по причине которых могут быть сделаны неправильные выводы о присутствии не содержащихся в анализируемой пробе веществ. Поэтому содержание примесей в используемых реактивах должно быть ниже предела их обнаружения в условиях проведения качественного анализа.

Промышленность выпускает реактивы следующих марок (в скобках указывается допустимое для данной марки содержание примесей): «ч» — чистый (до 5 %); «чда» — чистый для анализа (1–2 %); «хч» — химически чистый (менее 0,5 %); «осч» — особо чистый (менее 0,1 %). Реактивы марки «ч» можно применять только в исключительных случаях для неточных анализов после их предварительной проверки. Реактивы марки «чда» — для обычных анализов, а для очень точных анализов — реактивы более высокой чистоты. В других странах выпускаются реактивы марок «p. a.» «pro Analysis» (англ.), «pour Analyse» (фр.), «für Analyse» (нем.), которые пригодны для выполнения качественного анализа, однако чем выше чистота реактива, тем больше его цена, особенно для иностранных препаратов.

Особенность требований к выполнению качественного анализа и высокая ответственность за получаемые результаты заставляет особо тщательно подходить к проведению всех операций.

Вся посуда, используемая для анализа, должна быть совершенно чистой (правила ее подготовки изложены в «Практикуме по химическому анализу»). Следует избегать (за исключением специально предусмотренных случаев) добавления больших избытков реактивов (из-за опасности внесения нежелательных примесей).

Поскольку в систематическом качественном анализе используются операции разделения ионов на группы (чаще всего в виде осадков), то для ускорения отделения осадка от раствора, облегчения их промывания и предотвращения адсорбции удобнее работать с небольшими количествами вещества. Поэтому для качественного анализа обычно используют 20–100 мг вещества (*полумикрометод*), вместо фильтрования используют центрифугирование, для этого берут центрифужные пробирки небольшого объема (3–7 мл) с конической нижней частью, где после центрифугирования собирается и уплотняется осадок, что облегчает его отделение от раствора с помощью тонкой пипетки. В этих же пробирках проводят и реакции открытия присутствующих ионов.

Во избежание потерь времени на поиски нужного реактива и его дозирования на каждом рабочем месте устанавливают специальный штатив с 40–60 пробирками емкостью 10–20 мл, снабженными притертой пробкой со впаянной пипеткой или стеклянным шпателем. Эти пробирки содержат

все необходимые для анализа растворы и твердые реагенты. Для более концентрированных растворов кислот, оснований, аммиака 6М, 4М и 2М концентрации предусмотрен отдельный штатив, чтобы предотвратить возможность порчи остальных реактивов. Кроме того, на рабочем месте должна быть водяная баня в виде термостойкого стакана с вкладышем для помещения пробирок. Метод химического полумикроанализа был разработан в нашей стране в 1950-х гг. академиком И.П. Алимариным с сотрудниками на кафедре аналитической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова и получил широкое распространение.

Качественный анализ требует от исследователя большого внимания не только из-за возможности сделать неправильный вывод о составе вещества, но и из-за опасности работы с растворами концентрированных кислот и оснований, горячими растворами, токсичными тяжелыми металлами, если в исследуемом растворе обнаружится их присутствие, работы с центрифугой и др. Поэтому к экспериментам в лаборатории качественного анализа допускаются лишь те, кто подробно изучил методы безопасной работы и безусловно выполняет все указания руководителя лаборатории.

Более подробно описание лаборатории качественного химического анализа, правила работы и техника выполнения различных операций приведены в соответствующем разделе «Практикума по химическому анализу».

9.3. Методы качественного анализа

Качественный анализ вещества — далеко не простая в каждом конкретном случае исследовательская задача, решение которой отличается от остальных, но в любом случае включает ряд обязательных этапов.

При постановке задачи для качественного анализа следует исходить из того, что не бывает «анализа вообще», а всегда для каждого конкретного случая ставится сугубо конкретная задача, даже если это максимально полный качественный анализ. Некоторые наиболее типичные задачи качественного анализа приведены ниже:

- поиск ограниченного числа компонентов (обычно от одного до шести);
- определение главных компонентов, суммарное содержание которых составляет 80–90 %;
- определение второстепенных компонентов, сумма содержания которых составляет 5–10 %;
- определение следов, содержание которых составляет от 1 до 10^{-3} %;
- определение ультрамалых компонентов при их содержании менее 10^{-3} %;
- определение неорганических компонентов (катионов, анионов, элементов);
- определение органических компонентов (вещественный анализ, функциональный, элементный и т. п.).

В зависимости от поставленной задачи выбирается подходящий способ *полного качественного анализа*, его особенности и приемы. Этот выбор существенно облегчается при наличии априорной информации об исследуемом объекте, т. е. то, что известно о нем еще до начала проведения анализа. Эта информация во многом определяется происхождением объекта и материалом, из которого он состоит. Естественно, что их может быть великое множество (и в конечном счете результат анализа определяется полученными экспериментальными данными), но знание состава однотипных объектов существенно облегчает выдвижение первичных предположений о составе конкретного объекта. Некоторые наиболее часто встречающиеся объекты для аналитического исследования и элементы, для них типичные, приведены в табл. 9.2, согласно которой еще до опытов могут быть сделаны определенные предположения о качественном составе многих объектов анализа.

Таблица 9.2. Химические элементы, присутствующие в некоторых объектах анализа

Объект анализа	Тип объекта анализа	Главные компоненты
Горные породы и минералы	Силикатные	Si, Al, Ca, K, Na, Fe, Mn, ...
	Сульфидные	S, As, Sb, Fe, Zn, Pb, Cu, ...
	Оксидные	Fe, Mn, Si, Al, ...
	Осадочные карбонатные	Ca, Mg, Si, Al, ...
Биологические материалы	Растительные и животные материалы, пищевые продукты	Органические и неорганические вещества различных классов, содержащие C, O, N, P, S, K, Na, Ca, Mg и другие элементы в виде следов (Fe, Zn, Cu, ...)
Воды	Природные	Ионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-
	Сточные	То же, любые элементы и соединения
Металлы и сплавы	Черные	Fe, Mn, Cr, Ni, Co, ...
	Цветные	Cu, Zn, Sn, Pb, Al, Sb, Bi, ...
Нефтепродукты	Топливо, смазочные материалы, полимеры и т. п.	Углеводороды и их производные, Pb, V, Ni, S, N, P, ...
Продукты химической промышленности	Материалы в огромном ассортименте	Любые вещества и элементы

9.4. Качественный анализ катионов

9.4.1. Аналитическая классификация катионов. При анализе образцов, содержащих достаточно большое число видов разнообразных катионов, их взаимное мешающее действие не позволяет воспользоваться дробным методом анализа. В этом случае обращаются к систематическому ходу анализа, чтобы предварительно разделить эти ионы на более мелкие группы с помощью подходящих групповых реагентов, а затем определять отдельные виды катионов внутри каждой группы.

Здесь возникает другая проблема — проблема выбора подходящих реактивов для разделения ионов на группы, т. е. какие свойства катионов взять за основу для их разделения? Или, иными словами, какова должна быть аналитическая классификация катионов?

Теоретически базой для классификации катионов может служить Периодическая система элементов Менделеева, которая характеризуется четкой аналогией совокупных свойств элементов внутри каждой их группы.

Однако при огромной предсказательной и обобщающей способности периодического закона нельзя требовать в каждом конкретном случае оптимального выбора аналитических групп. Это очевидно, поскольку многие элементы Периодической системы характеризуются набором степеней окисления, радикально изменяющим его поведение в растворе, например превращение катиона в анион, его растворимость или комплексообразующую способность. Иллюстрацией этого могут служить пары: Mn^{2+} – MnO_4^- , Cr^{3+} – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, S^{2-} – SO_4^{2-} и др.

При этом часто внутри группы элементов в Периодической системе элементов Менделеева сходство химических свойств элементов гораздо меньше, чем у диагональных соседей в таблице. В этом можно убедиться, попарно сравнивая свойства у Li–Na–Mg или Be–B–Al и т. д.

Поэтому аналитическая классификация катионов на группы проводится не по всей совокупности химических свойств элементов, а по небольшому числу выбранных свойств конкретных ионов, которые определяют конкретную специфику их качественного анализа.

В каждом отдельном случае исходя из определенных частных соображений выбирают свойства катионов для распределения их на группы.

В результате созданы разные классификации катионов и, как следствие этого, разные схемы анализа: кислотно-основная, сероводородная, аммиачно-фосфатная, тиацетамидная, бифталатная и др. Каждая из этих схем анализа обладает определенными достоинствами и недостатками, но в конечном счете при тщательном выполнении все они дают правильные результаты.

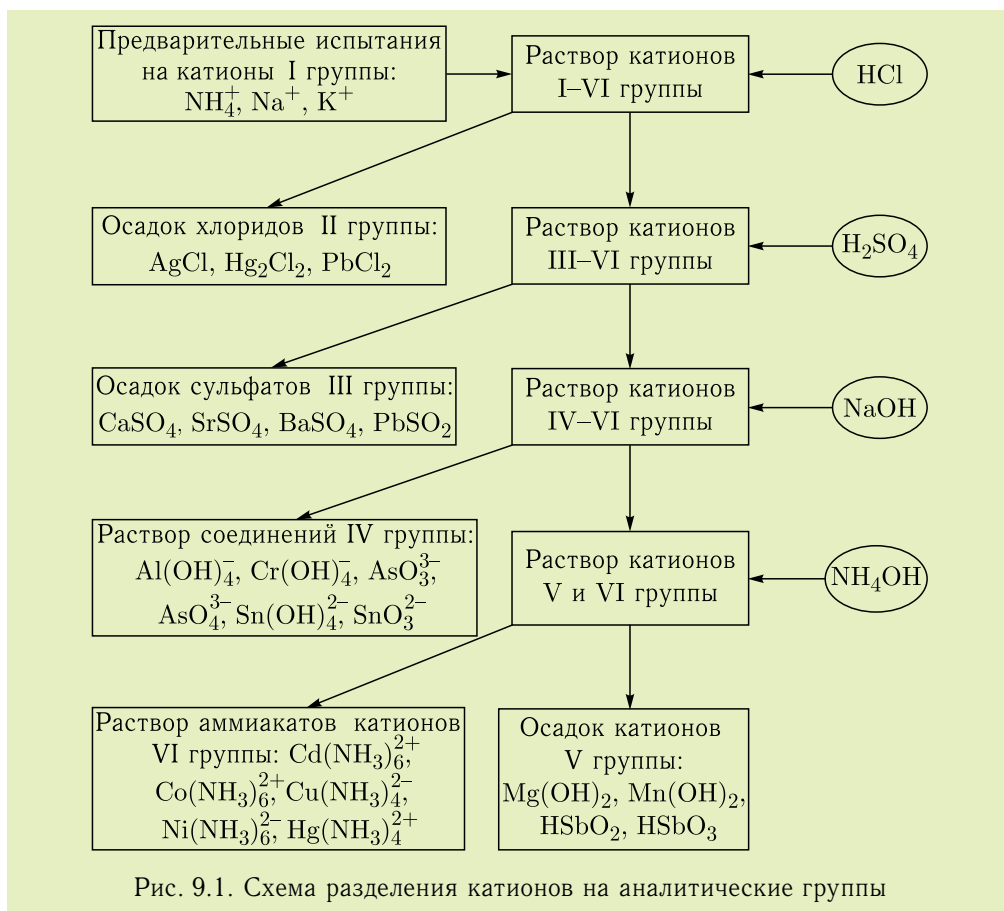
Нами приводится кислотно-основная схема качественного анализа катионов. Это дает возможность учащимся использовать на практике сходство и различие кислотно-основных свойств разных ионов, являющихся базовыми в характеристике химических свойств элементов, сократить использование токсического сероводорода, избежать введения в растворы веществ, которые в дальнейшем ходе систематического анализа трудно отделяются (фосфаты, бораты и др.).

В основу кислотно-основной схемы анализа положено разное отношение катионов к действию на них разных кислот и оснований, в частности, HCl , H_2SO_4 , NaOH , NH_4OH . В соответствии с их действием выделены шесть групп катионов:

- I группа — Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Эти катионы в большинстве случаев образуют хорошо растворимые соли и группового реагента не имеют;

- II группа — Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . Эти катионы образуют малорастворимые хлориды. Групповым реагентом является раствор хлористоводородной кислоты. Среди хлоридов этих катионов наибольшее значение произведения растворимости у PbCl_2 ($1,6 \cdot 10^{-5}$), поэтому часть ионов Pb^{2+} остается в растворе и в ходе систематического качественного анализа попадает в III группу катионов;

- III группа — Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Эти катионы образуют малорастворимые сульфаты. Групповой реагент — раствор серной кислоты. Из сульфатов катионов этой группы наибольшей растворимостью обладает сульфат кальция (произведение растворимости — $2,5 \cdot 10^{-5}$).



Для снижения растворимости рекомендуется добавлять равный объем этилового спирта;

- IV группа — Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As(III), As(V), Sn(II), Sn(IV). Эти катионы образуют амфотерные гидроксиды или растворимые соли кислородсодержащих кислот и поэтому хорошо растворяются в избытке щелочей. Групповым реагентом для этой группы служит раствор гидроксида натрия;

- V группа — Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb(III), Sb(V). Эти катионы характеризуются образованием малорастворимых гидроксидов или кислородсодержащих кислот. Групповым реагентом является гидроксид натрия;

- VI группа — Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} . Эти катионы характеризуются существованием прочных растворимых в воде аммиакатов, в результате образования которых нерастворимые гидроксиды переходят в раствор. Групповой реагент — раствор аммиака.

В соответствии с этой классификацией систематический ход качественного анализа смеси катионов может быть представлен следующей схемой (см. том I, рис. 9.1). В результате получается шесть фракций раствора, содержащих катионы только своей аналитической группы. На следующей стадии анализа каждый катион может быть определен внутри группы с помощью характерных реакций.

9.4.2. Кислотно-основная схема проведения анализа смеси катионов. Аналитические реакции катионов I аналитической группы (Na^+ , K^+ , NH_4^+).

Реакции катионов калия. Реакция с гексанитрокобальтиатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



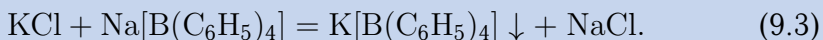
При добавлении двух-трех капель реактива к такому же количеству раствора соли калия образуется желтый кристаллический осадок. Реакцию следует проводить в слабокислой среде (pH 3–5) в отсутствие ионов аммония, сильных окислителей и восстановителей.

Реакция с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:



К двум-трем каплям исследуемого раствора добавляют раствор реактива, затем следует потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Через некоторое время появляется белый кристаллический осадок калиевой соли. Реакцию проводят при pH 5–7 в холодном растворе. Ионы аммония мешают проведению реакции. Реакция малочувствительна.

Реакция с тетрафенилборатом натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$:



При смешении растворов образуется объемистый мелкокристаллический осадок белого цвета, нерастворимый в разбавленных кислотах. Реакция весьма чувствительна. Ионы аммония мешают проведению реакции.

Микрориспаллоскопическая реакция с гексанитрокупратом натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



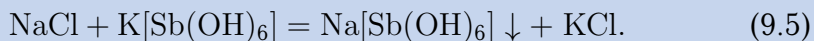
Реакцию проводят на предметном стекле: каплю исследуемого раствора подсушите на водяной бане и добавьте каплю раствора тройного нитрита. В присутствии ионов калия под микроскопом видны характерные черные кубические кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (рис. 9.2).



Рис. 9.2. Кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

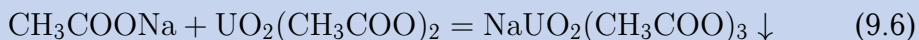
Окрашивание пламени соединениями калия: проба проводится в пламени газовой горелки. Для этого небольшую порцию исследуемого раствора или твердого вещества на чистой нихромовой или алюминиевой проволоке вносят в пламя горелки. В присутствии соединений калия пламя окрашивается в фиолетовый цвет. Соединения натрия мешают проведению опыта. Для устранения его влияния пламя горелки следует рассматривать через синий стеклянный фильтр (кобальтовое стекло).

Реакции ионов натрия. *Реакция с гексагидроксантимонатом(V) калия — $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:*



После добавления раствора реактива к исследуемому раствору следует потереть стеклянной палочкой стенки пробирки. При этом образуется белый кристаллический осадок натриевой соли. Его следует отличать от аморфного осадка метасурьмяной кислоты (HSbO_3), которая может выпасть в осадок при $\text{pH} < 7$. Реакция малочувствительна. Ионы аммония и ионы других аналитических групп мешают.

Реакция с уранилацетатом $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



В присутствии ионов натрия в нейтральной среде образуется лимонно-желтый крупнокристаллический осадок. Реакция специфична. Соединение легко образует пересыщенные растворы, поэтому осадок образуется только через несколько минут.

Если проводить реакцию в присутствии ионов Zn^{2+} или Mg^{2+} , то она идет быстро с образованием желтых осадков тройных солей, например, $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ соответственно. При наблюдении кристаллов в микроскоп видны правильные тетраэдры и октаэдры (рис. 9.3). Полученные осадки обладают сильной люминесценцией в УФ-свете.

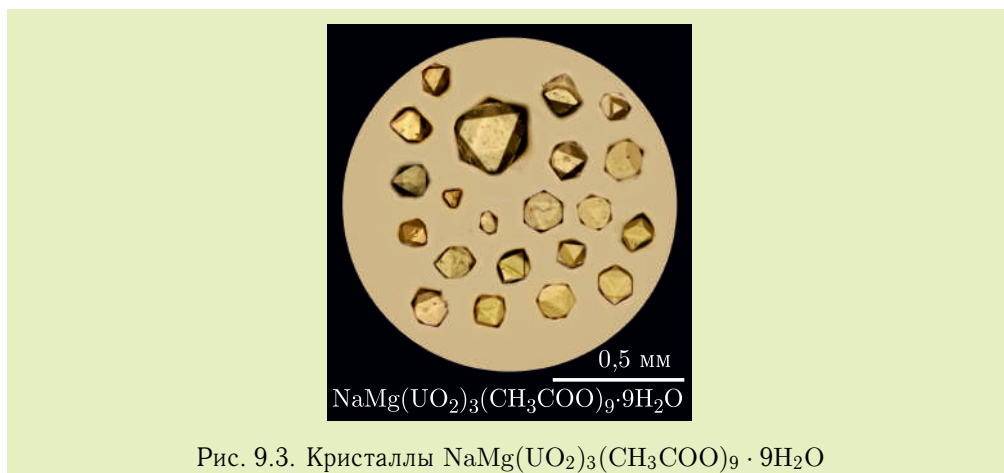


Рис. 9.3. Кристаллы $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

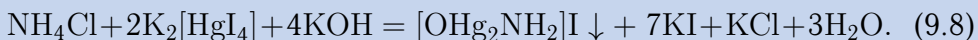
Окрашивание пламени соединениями натрия: проба проводится в пламени газовой горелки. Для этого небольшую порцию исследуемого раствора или твердого вещества с помощью чистой нихромовой или алюминиевой проволоки вносят в пламя горелки. В присутствии соединений натрия пламя окрашивается в ярко-желтый цвет. Проба очень чувствительна, поэтому для предотвращения ошибки следует проверить чистоту всех инструментов.

Реакции ионов аммония. Реакции с едкими щелочами NaOH и KOH :



Едкие щелочи при нагревании выделяют из растворов солей аммония газообразный аммиак, который может быть обнаружен не только по характерному запаху, но и другими способами, например с помощью влажной фильтровальной бумаги, пропитанной раствором фенолфталеина. В присутствии газообразного аммиака индикаторная бумага краснеет.

Действие реактива Несслера $\{K_2[HgI_4] + KOH\}$:

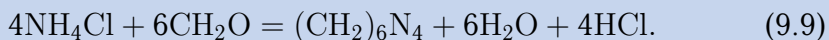


В присутствии солей аммония образуется характерный красно-бурый осадок. Малые количества солей аммония дают желто-оранжевое или желтое окрашивание. Реакция очень чувствительна. Возможно пожелтение раствора от действия аммиака, содержащегося в воздухе. Реакции мешают катионы, образующие окрашенные гидроксиды.

Отношение ионов аммония к действию реагентов на K^+ : все реагенты на ион калия в присутствии NH_4^+ показывают эффекты, не отличающиеся по виду от действия иона K^+ .

Анализ смеси катионов I группы. Анализируемый образец — раствор или легкорастворимая в воде соль (малая растворимость соли свидетельствует о более сложном составе анализируемого образца). Анализ смеси катионов можно выполнять дробным методом. Сначала необходимо проверить присутствие ионов натрия. Для этого исследуют раствор с уранилацетатом в присутствии солей цинка (уравнение (9.6)). Выпадение кристаллического лимонно-желтого осадка с частицами характерной октаэдрической и тетрагональной формами (при наблюдении под микроскопом) указывает на присутствие ионов натрия, а люминесценция полученного соединения в УФ-свете однозначно доказывает их присутствие.

В случае отсутствия указанных эффектов необходимо сделать пробу на окрашивание пламени. Отсутствие желтого окрашивания пламени подтверждает отсутствие ионов натрия в смеси. Далее необходимо проверить присутствие иона аммония. Для этого отдельную пробу образца обрабатывают концентрированным раствором щелочи и определяют присутствие газообразного аммиака с помощью влажной фенолфталеиновой индикаторной бумажной полоски (уравнение (9.7)). При отрицательной реакции проводят более чувствительную пробу с реактивом Несслера (уравнение (9.8)). Если установлено присутствие иона аммония в пробе, то перед проведением реакций на ион калия аммоний необходимо удалить. Это можно сделать двумя способами. Согласно первому пробу следует упарить досуха, а затем прокалить. Все соли аммония термически нестойки и при повышенной температуре разлагаются с потерей аммиака. По второму способу соли аммония можно связать (замаскировать), добавляя к смеси раствор формальдегида. При этом образуется органическое соединение гексаметилентетрамин (уротропин):

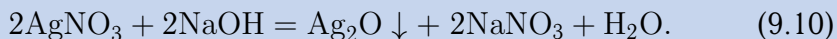


После удаления солей аммония растворяют сухой остаток в дистиллированной воде или доводят реакцию раствора до слабокислой. После этого выполняют пробу на присутствие ионов калия с гексанитрокобальтиатом(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (уравнение (9.1)). Появление желтого осадка свидетельствует о наличии в анализируемой смеси ионов

калия. При отрицательном результате следует провести пробу с более чувствительным реагентом — тетрафенилборатом натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (уравнение (9.3)). Появление белого осадка в этом случае свидетельствует о наличии ионов калия в растворе, но более низкой концентрации.

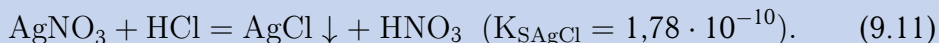
Аналитические реакции катионов II аналитической группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+})

Реакции катионов Ag^+ . Действие щелочей:



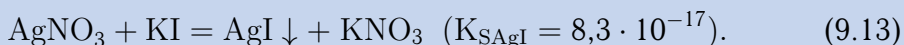
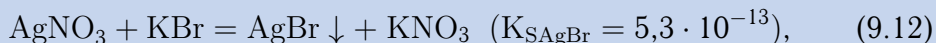
Образуется бурый осадок оксида серебра, получающийся в результате распада неустойчивого гидроксида в момент образования. Осадок растворяется в избытке водного раствора аммиака.

Реакция с хлористоводородной кислотой:



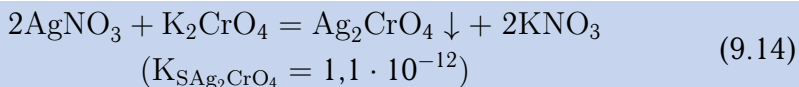
Выпадает белый творожистый осадок, темнеющий на свету (в результате частичного восстановления до Ag^0). Осадок хорошо растворим в растворе аммиака и тиосульфата натрия с образованием комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ соответственно.

Реакции с бромид- и иодид-ионами: Реакция с хлористоводородной кислотой:



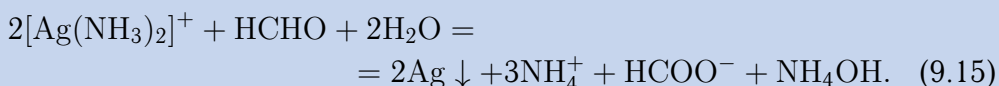
В результате этих реакций получают слабо- (AgBr) и ярко-желтый (AgI) осадки. AgBr незначительно растворяется в аммиачном растворе, но хорошо растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; AgI — нерастворим в аммиаке и слабо растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что легко объясняется различиями в их произведениях растворимости.

Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 :



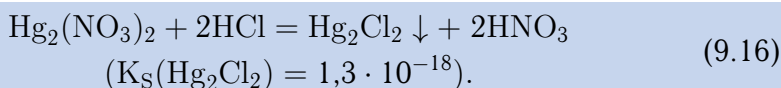
выполняется строго в нейтральной среде. В результате образуется красно-бурый осадок. Ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Bi^{3+} мешают проведению реакции, поскольку также образуют окрашенные осадки с хромат-ионом.

Реакция восстановления ионов Ag^+ формальдегидом:



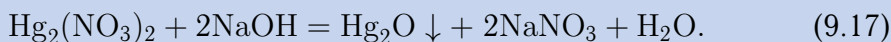
В совершенно чистую пробирку добавляют исследуемый раствор, затем столько же раствора аммиака и несколько капель разбавленного формальдегида. При нагревании пробирки на водяной бане на стенках пробирки образуется зеркальный налет металлического серебра. Реакцию можно также проводить на листе фильтровальной бумаги. В этом случае появляется черное пятно. Проведению реакции мешают ионы ртути и сильные окислители.

Реакции катионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Реакция с хлористоводородной кислотой и хлоридами:



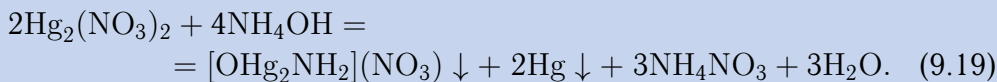
При добавлении растворов HCl или растворимых хлоридов образуется белый осадок (Hg_2Cl_2) хлорида ртути(I) (каломель). Нерастворимые хлориды образуют также ионы серебра и свинца.

Действие щелочей:



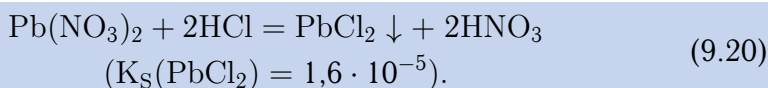
В результате реакции наблюдается образование черного осадка.

Действие водного раствора аммиака:



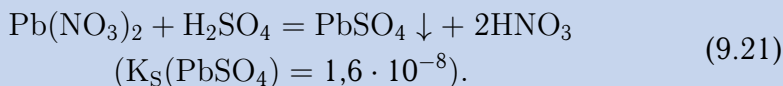
В результате реакций наблюдается образование черного осадка.

Реакции катионов Pb^{2+} . Реакция с хлористоводородной кислотой и растворимыми хлоридами:

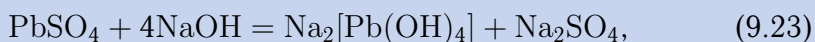
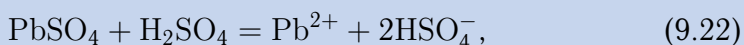


При добавлении раствора HCl или растворимого хлорида выпадает белый кристаллический осадок хлорида свинца, который легко растворяется при нагревании на водяной бане, а при охлаждении раствора вновь выпадает.

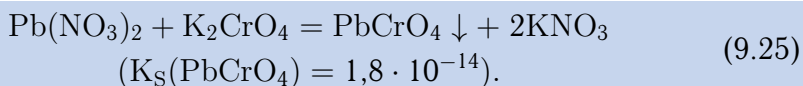
Реакция с серной кислотой (и сульфатами):



Реакцию проводят при $\text{pH} < 7$. Выпадает белый осадок PbSO_4 , растворяющийся в концентрированной H_2SO_4 , едких щелочах, ацетате аммония:



Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 :



Реакция проводится в слабокислой среде (в присутствии CH_3COOH). Образуется желтый осадок, растворимый в сильных кислотах и щелочах. Реакции мешают Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и восстановители.

Реакция с иодидом калия KI :



Выпадающий желтый осадок растворяется в горячей воде. После медленного охлаждения раствора образуются блестящие золотисто-желтые кристаллы.

Анализ смеси катионов II группы. При анализе смеси катионов II группы, содержащей ионы Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} , последовательно выполняют следующие операции:

- осаждение катионов в виде нерастворимых хлоридов PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2 (уравнения (9.20), (9.11) и (9.16) соответственно);

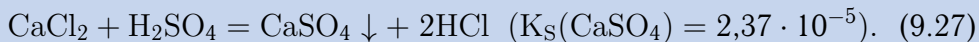
- отделение ионов свинца нагреванием осадка с горячей водой и последующим его обнаружением в растворе реакциями с хроматом калия (в виде желтого осадка PbCrO_4) и с серной кислотой (в виде белого осадка PbSO_4) (уравнения (9.25) и (9.21) соответственно);

- отделение ионов серебра действием раствора аммиака (в виде растворимого комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) с последующим его обнаружением реакциями с HNO_3 или KI (см. уравнение (9.13));

- открытие ионов ртути(I) (в присутствии ионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$ в исходной смеси под действием раствора аммиака образуется осадок Hg (черный) и HgNH_2Cl (белый) (уравнения (9.18) и (9.19))). Осадок обрабатывают смесью HCl и HNO_3 , затем образовавшиеся в растворе ионы Hg^{2+} открывают характеристическими реакциями, например, с KI и последующим добавлением аммиака в сильно щелочной среде (реакция Несслера) (см. уравнения (9.149)–(9.151)).

Аналитические реакции катионов III аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+})

Реакции катионов Ca^{2+} . Реакция с серной кислотой:



Белый осадок выпадает только в сравнительно концентрированных растворах. Эту реакцию лучше выполнять в микрокристаллоскопическом варианте. Для этого на предметное стекло помещают по капле исследуемого раствора и разбавленной H_2SO_4 и слегка упаривают до появления каемки по краям капли. После охлаждения раствора наблюдают под микроскопом характерные собранные в пучки игольчатые кристаллы гипса — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9.4).

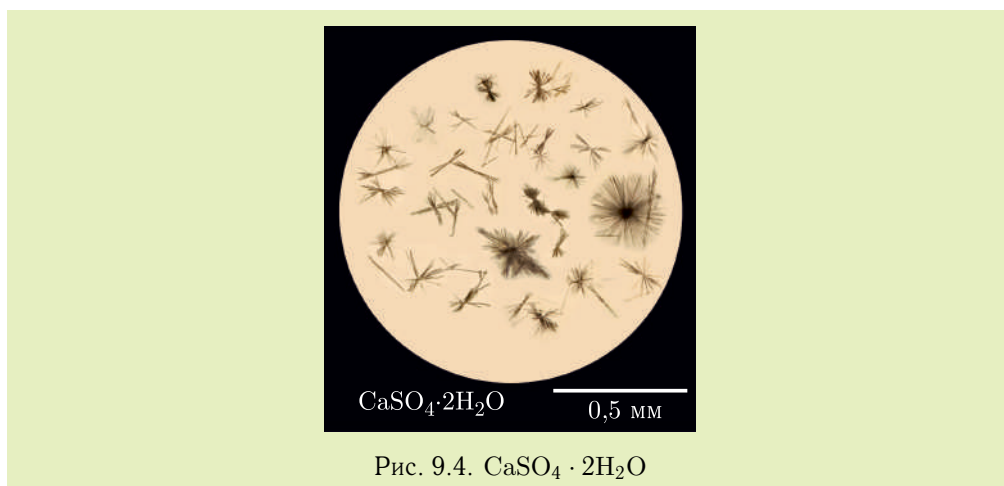
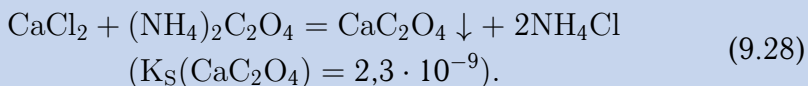


Рис. 9.4. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



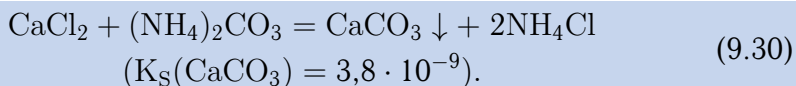
В результате реакции образуется белый мелкокристаллический осадок. Аналогичные осадки получаются с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} . Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 и др.) мешают проведению реакции.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия (желтой кровяной солью) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Реакцию проводят в присутствии аммонийного буферного раствора (pH 9), при этом образуется белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте (отличие от Sr^{2+}).

Реакция с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

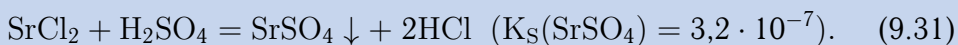


В результате реакции образуется белый мелкокристаллический осадок. Похожие осадки образуют ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} . Осадок легко растворим в уксусной кислоте. Оптимальное значение pH 9,2. При $\text{pH} > 10,4$ начинается осаждение $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Окрашивание пламени: соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

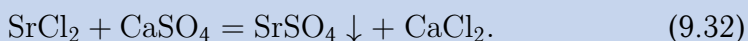
Реакции катионов Sr^{2+} . Осаждение сульфата стронция SrSO_4 :

а) реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами



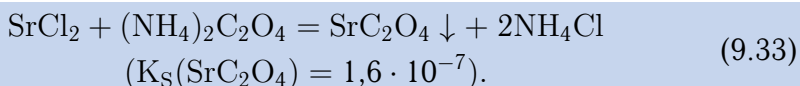
Выпадающий мелкокристаллический осадок нерастворим в кислотах. Аналогичный осадок образует ион Ba^{2+} ;

б) реакция с гипсовой водой (водным раствором CaSO_4)



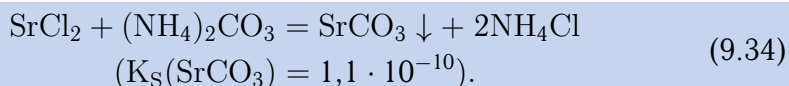
Образуется осадок SrSO_4 в виде легкой мути, поскольку растворимость сульфата стронция значительно меньше, чем сульфата кальция.

Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



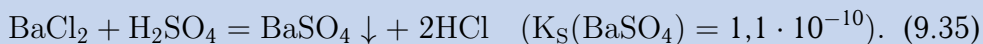
Образуется белый осадок, растворимый в кислотах. Реакции мешают Ca^{2+} , Ba^{2+} , сильные окислители.

Реакция с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



Образуется белый осадок, растворимый в кислотах. Реакции мешают Ca^{2+} , Ba^{2+} . *Окрашивание пламени:* соли стронция окрашивают пламя в характерный яркий карминово-красный цвет.

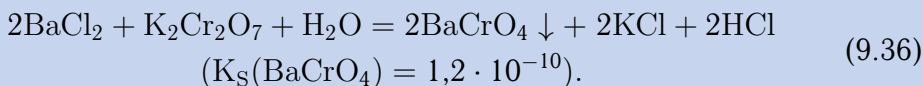
Реакции катионов Ba^{2+} . Реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами:



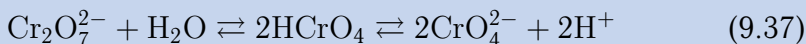
Образуется белый кристаллический осадок белого цвета, нерастворимый в кислотах. Перевод в раствор BaSO_4 возможен путем превращения его в BaCO_3 , который затем растворяют в кислоте. Практически

это превращение выполняют нагреванием BaSO_4 с насыщенным раствором Na_2CO_3 .

Реакция с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

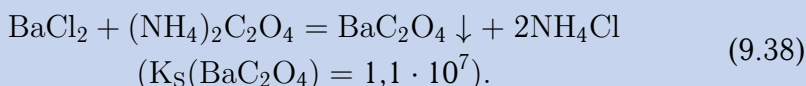


Образуется желтый кристаллический осадок BaCrO_4 , растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте ($\text{pH} > 2,7$). Образование BaCrO_4 возможно, поскольку в результате существования равновесия



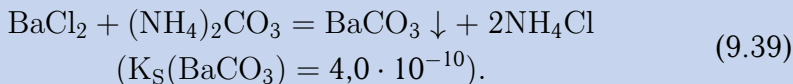
образуются ионы CrO_4^{2-} , концентрация которых при $\text{pH} > 2,7$ становится достаточной для достижения $\text{K}_S(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ($[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1 \text{ М}$ при $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-5} \text{ М}$).

Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Образуется белый осадок, растворимый в сильных кислотах, а при нагревании — в уксусной кислоте.

Реакция с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



Образуется белый осадок, растворимый в кислотах с выделением пузырьков газа CO_2 . *Окрашивание пламени:* летучие соли бария (хлориды, нитраты) окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

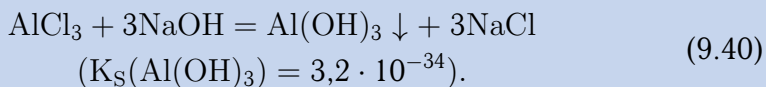
Анализ смеси ионов III группы. При анализе смеси катионов III группы, содержащей Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} , последовательно выполняют следующие операции:

- осаждение сульфатов групповым реагентом H_2SO_4 (для достижения полноты осаждения CaSO_4 следует добавлять равный объем $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (см. (9.27), (9.31), (9.35));
- перевод сульфатов в карбонаты многократной обработкой осадка избытком карбоната натрия при нагревании;
- перевод ионов свинца в сульфид добавлением Na_2S ;
- растворение осадка карбонатов в уксусной кислоте;
- открытие и отделение ионов бария в виде BaCrO_4 (с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$) (см. уравнение (9.36));
- растворение карбонатов и отделение сульфата стронция добавлением $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании;

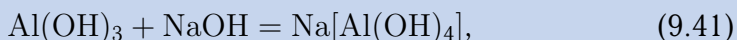
• открытие ионов кальция в виде CaC_2O_4 с помощью оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (уравнение (9.28)).

Аналитические реакции катионов IV аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As(III) , As(IV) , Sn(II) , Sn(IV))

Реакции катионов Al^{3+} . Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH :

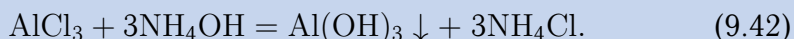


Осторожное прибавление щелочи (до pH 5) приводит к образованию аморфного белого осадка Al(OH)_3 , который при дальнейшем добавлении щелочи (pH > 10) полностью растворяется:



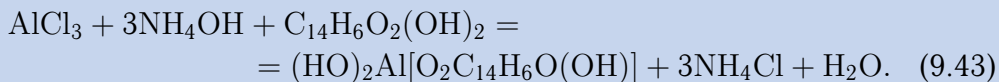
что характеризует его как амфотерный гидроксид.

Реакция с гидроксидом аммония:



Образуется белый аморфный осадок, малорастворимый в избытке реагента.

Реакция с ализарином (1,2-диоксиантрахинон) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$:



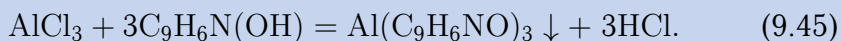
Образуется ярко-красный осадок («ализарин-алюминиевый лак»), нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте. Похожие реакции показывают также ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} . Реакцию можно также выполнять на полоске фильтровальной бумаги.

Реакция с ацетатом натрия:



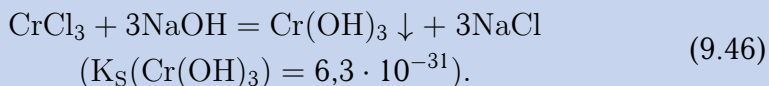
При кипячении раствора солей алюминия с ацетатом натрия образуется белый хлопьевидный осадок основных солей. Протекание этой реакции становится возможным вследствие образования ацетатной буферной смеси (pH 4...5) и частичного гидролиза ионов Al^{3+} .

Реакция с 8-оксихинолином $\text{C}_9\text{H}_6\text{N(OH)}$:

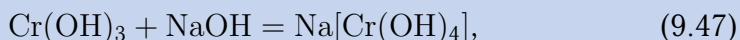


В присутствии ацетатного буферного раствора наблюдается образование кристаллического желто-зеленого осадка, растворимого в минеральных кислотах. Реакция весьма чувствительна, но малоселективна.

Реакции катионов Cr^{3+} . Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH :

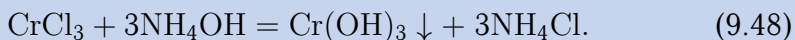


Осторожное прибавление щелочи (до pH 5) приводит к образованию аморфного осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого цвета. Гидроксид хрома(III) обладает амфотерными свойствами и при дальнейшем добавлении щелочи (pH > 10) осадок полностью растворяется:



с образованием изумрудно-зеленого раствора.

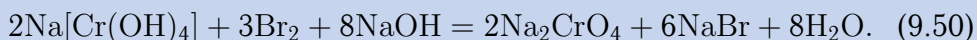
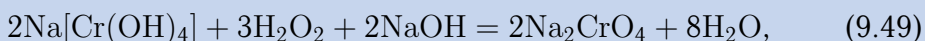
Реакция с гидроксидом аммония:



При pH 6 достигается осаждение осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Этот осадок выпадает также при действии солей слабых кислот (Na_2CO_3 , Na_2S и др.).

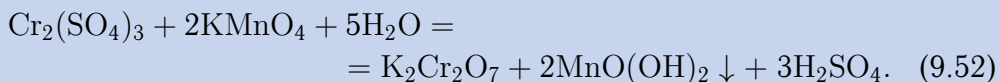
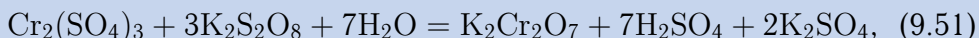
Окисление $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{VI})$:

а) в щелочной среде $\text{Cr}(\text{III})$ существует в виде ионов $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, тогда



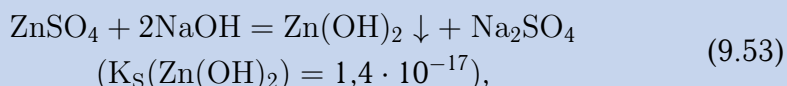
В результате реакций наблюдается переход ярко-зеленой окраски в желтую;

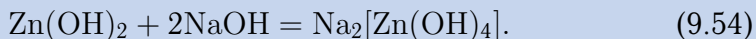
б) в кислой среде



В результате реакции появляется оранжевое окрашивание раствора вследствие образования иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+}$. В случае реакции с перманганатом калия наблюдается исчезновение фиолетовой окраски KMnO_4 и появление темно-коричневого осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Реакции мешает присутствие HCl и других восстановителей.

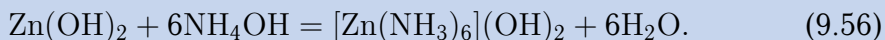
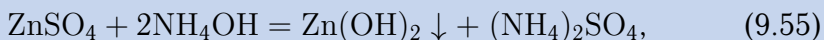
Реакции катионов Zn^{2+} . Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH :





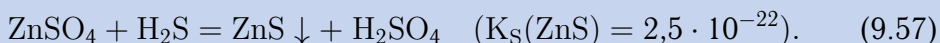
Медленное прибавление щелочи приводит к образованию аморфного белого осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Гидроксид цинка при дальнейшем добавлении щелочи полностью растворяется, что характеризует его как амфотерный гидроксид.

Реакция с гидроксидом аммония NH_4OH :



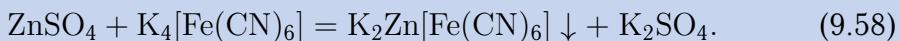
Гидроксид цинка, получающийся при осторожном добавлении аммиака, легко растворяется с образованием бесцветного раствора комплексного аммиаката.

Реакция с сероводородом H_2S :



При $\text{pH} > 2$ образуется белый осадок ZnS . При $\text{pH} 2$ реакции не мешают Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} . Мешают окислители, а также Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} .

Реакция с гексацианоферратом(II) калия (желтой кровяной солью) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



В нейтральной среде образуется белый осадок. Ионы алюминия и хрома реакции не мешают. Окислители должны отсутствовать.

Реакции ионов $\text{As}(\text{III})$ и $\text{As}(\text{V})$. В растворах соединения мышьяка(III и V) находятся главным образом в виде анионов мышьяковой (H_3AsO_4) и мышьяковистой (HAsO_2 или H_3AsO_3) кислот. В результате протекания окислительно-восстановительных реакций $\text{As}(\text{III})$ и $\text{As}(\text{V})$ могут легко взаимно превращаться. Кроме того, при подкислении растворов, содержащих соединения $\text{As}(\text{III})$, образуются катионы As^{3+} , присутствие которых может быть обнаружено с помощью некоторых реакций. Поскольку растворы многих катионов переходных элементов из-за протекания реакций гидролиза имеют достаточно кислую среду, то целесообразно рассматривать соединения мышьяка вместе с катионами. Все соединения мышьяка сильно ядовиты.

Реакция восстановления до мышьяковистого водорода (арсина) AsH_3 :

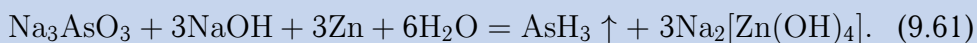
а) в кислой среде



Аналогичную реакцию дают ионы мышьяка(V). Чтобы зафиксировать выделение арсина, накрывают пробирку с исследуемым раствором листом фильтровальной бумаги, смоченным водным раствором AgNO_3 . В присутствии мышьяка бумага быстро чернеет вследствие восстановления ионов серебра до металла под действием выделяющегося мышьяковистого водорода:



Реакции мешают сульфиды и соединения сурьмы;
б) в щелочной среде



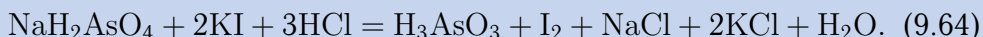
Ионы AsO_4^{3-} и соединения сурьмы в щелочной среде не восстанавливаются.

Восстановление до элементарного мышьяка:



Реакцию проводят в концентрированной HCl . В присутствии мышьяка наблюдается выпадение черного осадка или побурение раствора. Соединения ртути маскируют реакцию.

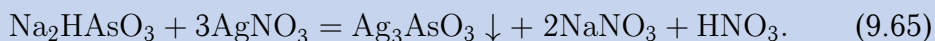
Реакция восстановления As(V) до As(III) :



Раствор приобретает коричневую окраску. Чувствительность реакции повышается при экстрагировании выделяющегося йода органическим растворителем (толуолом, тетрахлоридом углерода и т. п.).

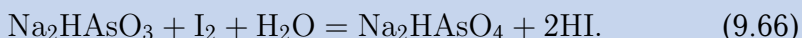
Реакции арсенит-ионов:

а) с нитратом серебра AgNO_3



Образуется желтый осадок, растворимый в азотной кислоте и в растворе аммиака;

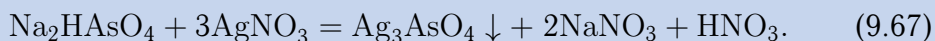
б) с иодом I_2



Реакцию проводят в присутствии NaHCO_3 . В присутствии арсенит-ионов наблюдается обесцвечивание коричневой окраски раствора йода.

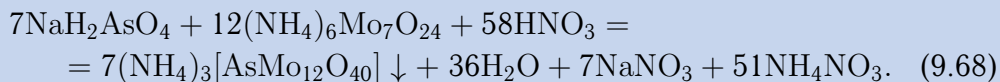
Реакции арсенат-ионов:

а) с нитратом серебра AgNO_3



Образуется шоколадно-бурый осадок (в отличие от Ag_3AsO_3), растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака;

б) с парамolibдатом аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$



Реакцию проводят в азотнокислой среде при нагревании и добавлении твердого NH_4NO_3 . В присутствии ионов AsO_4^{3-} выпадает желтый кристаллический осадок. Осадок нерастворим в кислотах, но легко растворяется в щелочах и аммиаке. Аналогичные реакции ионов фосфорной и кремниевой кислот. Ранее считалось, что в реакцию вступает молибдат аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Современные исследования показали, что в водных растворах молибдат аммония не существует, а превращается в результате реакций гидролиза и полимеризации молибдат-иона (с частичной потерей аммиака) в разные полимолибдаты, одним из устойчивых представителей которых является парамolibдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

Реакция с магниальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$):



Выпадает белый кристаллический осадок, кристаллы которого похожи на кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9.5).

Реакции ионов Sn(II) и Sn(IV) . В водных растворах соединения Sn(II) и Sn(IV) подвергаются сильному гидролизу. Только в сильноокислых растворах соединения олова(II) образуют катионы Sn^{2+} ,

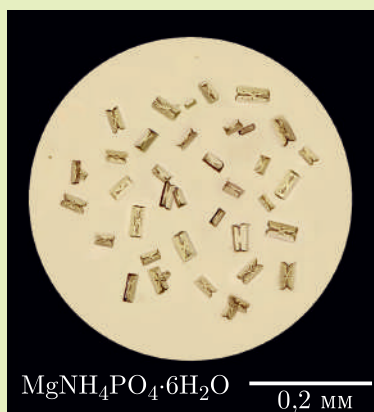
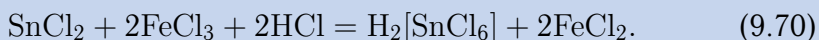


Рис. 9.5. Кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

а соединения олова(IV) в этих условиях образуют комплексные анионы, например $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Соединения олова(II) являются сильными восстановителями.

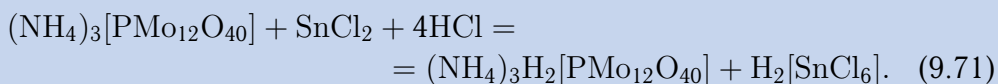
Восстановительные свойства Sn(II):

а) восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+}



Эффект реакции проявляется в исчезновении характерных реакций иона Fe^{3+} и появлении реакций на ион Fe^{2+} ;

б) восстановление фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

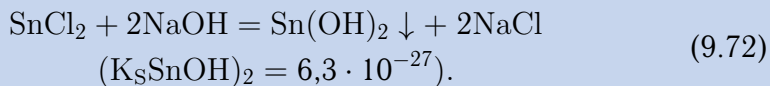


В присутствии SnCl_2 раствор над осадком окрашивается в темно-синий цвет. Аналогичную реакцию показывают другие восстановители.

Олово(II) восстанавливает также соединения Hg(I) , Hg(II) , Bi(III) до металлической ртути и висмута соответственно. Эти реакции применяются для их обнаружения.

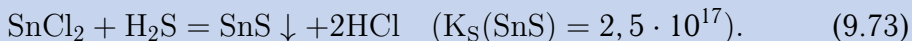
Реакции ионов олова Sn(II):

а) с едкими щелочами NaOH и KOH и аммиаком NH_4OH



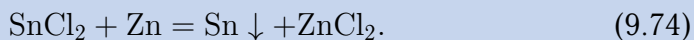
Образующийся белый осадок амфотерен, т. е. легко растворяется в избытке кислот и щелочей. Однако Sn(OH)_2 нерастворим в избытке NH_4OH ;

б) с сероводородом H_2S



Образуется осадок бурого цвета, не растворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;

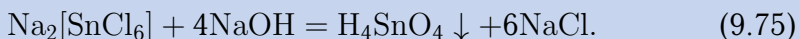
в) с металлическим цинком



На поверхности гранул цинка наблюдается появление серого губчатого слоя металлического олова.

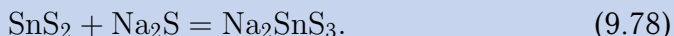
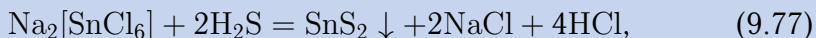
Реакции ионов олова Sn(IV):

а) с едкой щелочью NaOH (и аналогично KOH , NH_4OH)



Образуется белый студенистый осадок ортооловянной кислоты, растворимой в избытке щелочи с образованием станнатов;

б) с сероводородом H_2S



Образуется желтый осадок, хорошо растворимый в сульфиде натрия с образованием соли тииоловянной кислоты.

Восстановление Sn(IV) до Sn(II):



Эффект реакции проявляется в появлении характерных реакций на Sn(II).

Анализ смеси ионов IV аналитической группы. Групповым реагентом на катионы IV аналитической группы являются 2 М растворы NaOH или KOH. При анализе смеси катионов IV аналитической группы, содержащей Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As(III), As(IV), Sn(II), Sn(IV), последовательно выполняют следующие операции:

- получение гидроксидов катионов IV аналитической группы, их растворение в избытке щелочи и окисление. К исходному раствору прибавляют при нагревании смесь NaOH и H_2O_2 . При этом в раствор переходят ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, CrO_4^{2-} , SnO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (уравнения (9.40), (9.41), (9.48), (9.49), (9.53), (9.54), (9.75), (9.76));

- осаждение гидроксидов олова и алюминия. Для этого раствор нагревают с NH_4Cl . Образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а в растворе остаются $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} ;

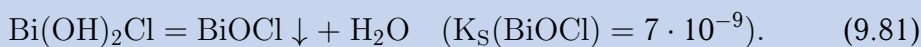
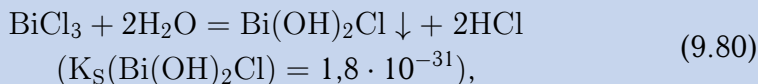
- растворение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и обнаружение ионов алюминия и олова. После отделения осадка центрифугированием его растворяют действием HCl и в полученном растворе обнаруживают ионы алюминия и олова характеристическими реакциями (9.43), (9.45), (9.74), (9.77), (9.79);

- цинк осаждают из раствора $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} . Осаждение проводят действием Na_2CO_3 при нагревании. Образующийся осадок основной соли цинка $[\text{Zn}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$ отделяют центрифугированием, растворяют в HCl, а затем определяют с помощью его характеристических реакций (9.57), (9.58);

- хром и мышьяк в оставшемся растворе CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} выявляют с помощью характеристических реакций (9.51), (9.52), (9.59), (9.61), (9.68), (9.69).

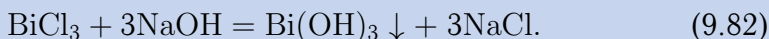
Аналитические реакции катионов V аналитической группы (Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb(V))

Реакции катионов Bi^{3+} . Реакции гидролиза (разбавление водой):



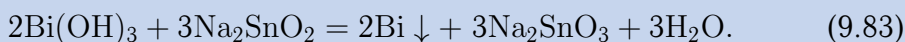
При разбавлении раствора образуется белый осадок хлорида висмута BiOCl .

Реакция с едкой щелочью NaOH (аналогично с KOH и NH_4OH):



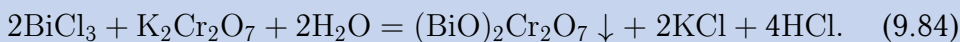
Образуется белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах, но не растворимый в щелочах.

Восстановление станнитом натрия Na_2SnO_2 :



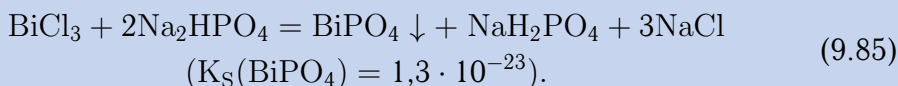
Выпадает черный осадок металлического висмута. Реакции мешают ионы ртути, серебра, меди.

Реакция с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



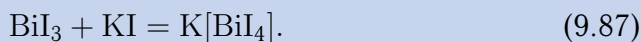
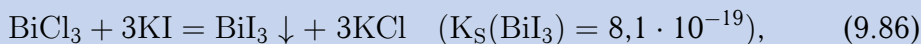
Выпадает желтый осадок, растворимый в уксусной кислоте, не растворимый в щелочах.

Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 :



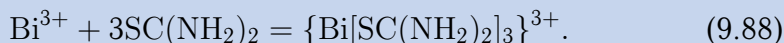
Образуется белый кристаллический осадок, не растворимый в разбавленной азотной кислоте.

Реакция с иодидом калия KI :



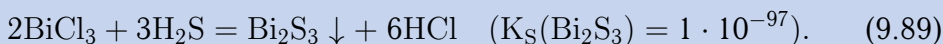
Выпадает черный осадок BiI_3 , растворимый в избытке реактива с образованием комплексных ионов $[\text{BiI}_4]^-$, окрашенных в оранжевый цвет.

Реакция с тиомочевинной $\text{SC(NH}_2)_2$:



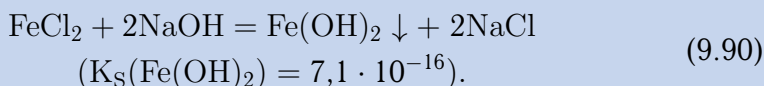
Образуется растворимый комплекс $\{\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\}$, окрашенный в яркий желтый цвет.

Реакция с сероводородом H_2S :



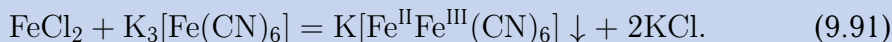
Образуется осадок сульфида висмута Bi_2S_3 черного цвета.

Реакции катионов Fe^{2+} . *Реакция с едкими щелочами, гидроксидом аммония (на примере NaOH):*



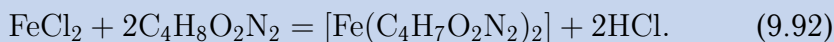
Образуется аморфный осадок гидроксида железа(II) грязно-зеленого цвета. Осадок растворим в кислотах, но не растворим в избытке щелочи. На воздухе осадок постепенно окисляется до гидроксида железа(III) красно-бурого цвета.

Реакция с гексацианоферратом(III) калия (красной кровяной солью) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



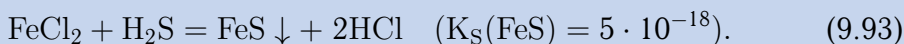
Образуется синий осадок смешанновалентного соединения. По ранним представлениям считалось, что этому осадку соответствует формула турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Современные исследования показали идентичность турнбулевой сини и берлинской лазури (см. уравнение (9.96)).

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$:



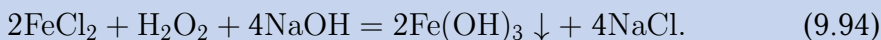
Образуется окрашенное в красный цвет растворимое комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$. В присутствии ионов Ni^{2+} также образуется осадок ярко-розового цвета.

Реакция с сероводородом H_2S :



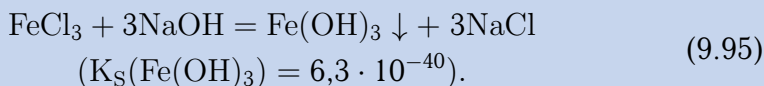
Образуется осадок сульфида железа FeS черного цвета. Осадок растворяется в разбавленной HCl с выделением H_2S .

Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} :



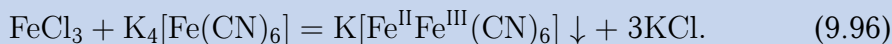
Образуется осадок гидроксида железа(III) красно-бурого цвета.

Реакции катионов Fe^{3+} . Реакция с едкими щелочами NaOH , KOH и гидроксидом аммония NH_4OH :



Выпадает аморфный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурого цвета. Осадок растворим в кислотах.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



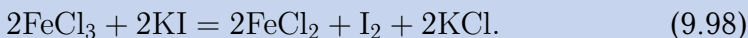
В слабокислой среде образуется темно-синий осадок — берлинская лазурь. Ранее считалось, что этому осадку соответствует формула $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Реакция с роданидом аммония NH_4SCN или калия KSCN :



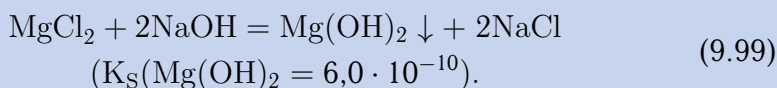
Полученный раствор имеет интенсивную кроваво-красную окраску. В зависимости от концентраций реагирующих веществ и их соотношения получаются комплексы разного состава от $[\text{FeSCN}]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Реакция окисления-восстановления:



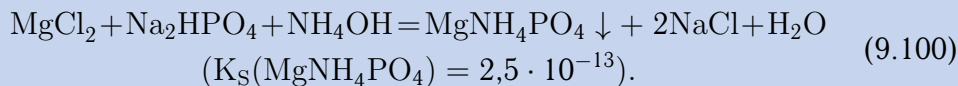
Раствор окрашивается в желтый цвет вследствие выделения иода, образующего с избытком реактива окрашенный растворимый комплекс — KI_3 .

Реакции катионов Mg^{2+} . Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH :



Выпадает белый аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, легко растворимый в кислотах.

Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 :



Реакция проводится в слабощелочной среде (небольшой избыток NH_4OH). Образуется белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, легко растворимого в кислотах (форму кристаллов осадка см. на рис. 9.5). Аналогичную реакцию дает также ион HAlO_4^- .

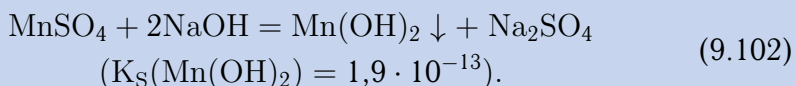
Реакция с оксихинолином C_9H_7ON :



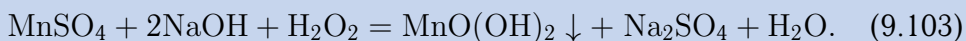
В щелочной среде (pH 8...13) образуется кристаллический желто-зеленый осадок.

Реакция с *n*-нитробензолазорезорцином (магнезон I) или с *n*-нитробензолазо- α -нафтолом (магнезон II). В щелочной среде магнезон в присутствии ионов магния образует адсорбционное соединение синего цвета. Ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} не мешают этой реакции.

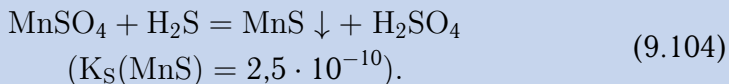
Реакции катионов Mn^{2+} . Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH:



Получается аморфный бледно-розовый осадок $Mn(OH)_2$, буряющий на воздухе вследствие его окисления до $MnO(OH)_2$ кислородом воздуха. В присутствии перекиси водорода или другого окислителя темно-бурый осадок $MnO(OH)_2$ образуется сразу:



Реакция с сероводородом H_2S :



Образуется осадок сульфида марганца MnS телесного цвета.

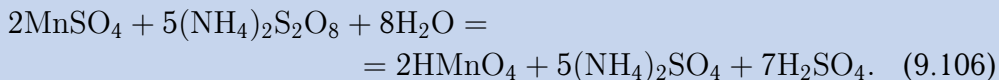
Окисление Mn^{2+} до MnO_4^- :

а) диоксидом свинца PbO_2



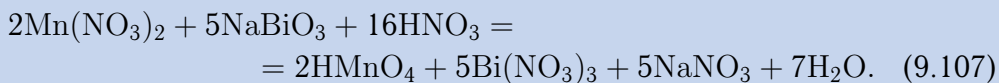
Реакцию проводят при нагревании. В присутствии в исходной смеси ионов Mn^{2+} раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет;

б) персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$



Реакцию проводят при нагревании в присутствии катализатора — ионов Ag^+ . В результате реакции раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Восстановители мешают проведению реакции и должны быть предварительно удалены;

в) висмутатом натрия NaBiO_3

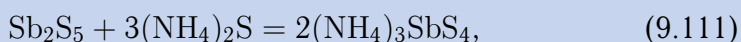
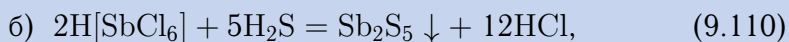
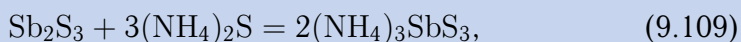
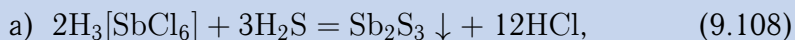


Реакция идет на холоду. В результате получается марганцовая кислота HMnO_4 фиолетово-красного цвета.

Реакции ионов Sb(III) и Sb(V) . Подобно соединениям мышьяка соединения сурьмы в водных растворах в основном образуют анионы сурьмяных кислот или входят в состав комплексных анионов, например, в растворах хлористоводородной кислоты Sb(III) и Sb(IV) образуют комплексные ионы $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SbCl}_6]^-$. В виде катионов соединения сурьмы могут существовать в растворах концентрированных некомплексующих кислот. С сероводородом в сильноокислых растворах соединения сурьмы образуют сульфиды, в составе которых сурьма находится в форме катионов. Поэтому сурьму принято рассматривать в ходе качественного анализа совместно с катионами.

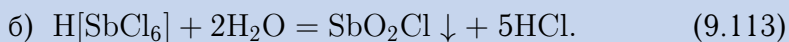
Общие реакции обнаружения Sb(III) и Sb(V)

Реакции с сероводородом H_2S :



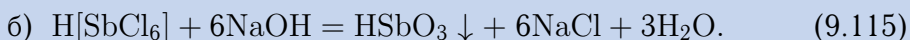
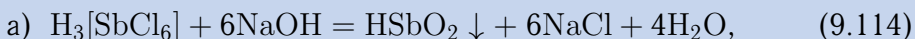
В результате действия сероводорода образуются оранжево-красные осадки сульфидов сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_5 . Получающиеся осадки растворимы в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S и NaOH с образованием тиосолей и оксотиосолей. Но в отличие от As_2S_3 и As_2S_5 осадки Sb_2S_3 и Sb_2S_5 не растворяются в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Действие воды (гидролиз):



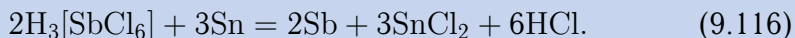
В результате разбавления образуются белые осадки основных солей SbOCl и SbO_2Cl , которые растворяются при нагревании с избытком как HCl , так и NaOH .

Действие едких щелочей и гидроксида аммония:



Образуются белые осадки метасурьмянистой HSbO_2 и метасурьмяной HSbO_3 кислот, растворимые в сильных кислотах и щелочах.

Восстановление металлами (олово, железо, цинк):



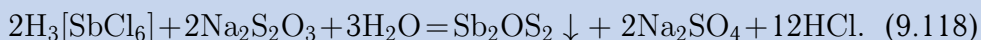
Реакцию проводят с кусочком оловянной фольги или железной пластинкой, покрытой слоем металлического олова. В присутствии соединений сурьмы на поверхности олова возникает черное пятно осадка сурьмы. Присутствие соединений олова реакции не мешает.

Реакции ионов Sb(III) : реакция с фосфомолибденовой кислотой $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$:



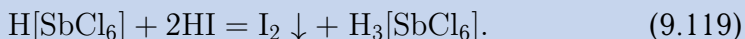
В результате восстановления желтой фосфомолибденовой кислоты соединениями сурьмы(III) образуется темно-синяя восстановленная форма фосфомолибденовой кислоты (гетерополисинь, содержащая молибден в степени окисления +5 и +6).

Реакция с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В слабокислой среде образуется красный осадок сульфоксида сурьмы Sb_2OS_2 . Большой избыток кислоты мешает из-за разложения реагента.

Реакции ионов Sb(V) : реакция с иодистоводородной кислотой HI :



Наблюдается появление желтой окраски в результате выделения иода.

Реакция с органическими красителями (метиловым фиолетовым, родамином Б): к капле исследуемого раствора прибавить избыток (3–5 капель) концентрированной HCl , затем каплю раствора органического красителя (родамина Б или метилового фиолетового). В присутствии Sb(V) розовая окраска родамина Б сменяется на сине-фиолетовую. При проведении реакции с метиловым фиолетовым возникает тонкая фиолетовая суспензия труднорастворимого соединения красителя с $[\text{SbCl}_6]^-$.

Анализ смеси ионов V аналитической группы. Групповым реагентом на катионы V аналитической группы является водный раствор аммиака. При анализе смеси катионов IV аналитической группы, содержащей Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb(III) , последовательно выполняют следующие операции:

- предварительные испытания на присутствие ионов Fe^{2+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и на Fe^{3+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и KSCN (см. уравнения (9.91), (9.96) и (9.97));
- отделение и открытие ионов сурьмы проводят нагреванием исследуемого раствора с азотной кислотой. Сурьма в виде метасурьмяной кислоты HSbO_3 при этом переводится в осадок. После отделения осадка

от раствора его растворяют в концентрированной HCl, а затем проводят характеристические реакции на ионы сурьмы (уравнения (9.108)–(9.111), (9.116)–(9.119));

- выделение гидроксидов (для удаления излишка посторонних солей) проводится смесью гидроксида натрия и пероксида водорода; при нагревании образуются $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$;

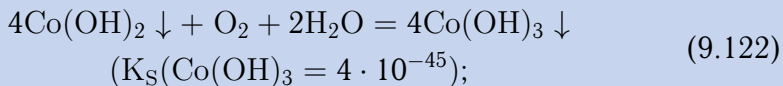
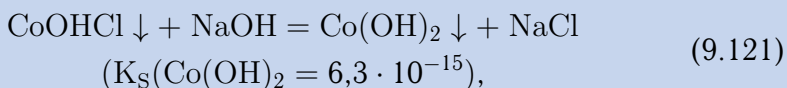
- частичное растворение осадка в азотной кислоте. При этом катионы Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} переходят в раствор, а $\text{MnO}(\text{OH})_2$ остается в осадке. Для растворения $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и обнаружения ионов Mg^{2+} к осадку добавляют пероксид водорода, нагревают до кипения, затем открывают Mg^{2+} реакциями с PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или с KBiO_3 (уравнения (9.105)–(9.107));

- отделение Bi^{3+} и Fe^{3+} от ионов Mg^{2+} . К раствору прибавляют аммиак и немного кристаллического NH_4Cl . В раствор переходит MgCl_2 , в котором открывают присутствие ионов Mg^{2+} характеристическими реакциями (уравнения (9.100), (9.101)) и с магнием;

- растворение осадка и обнаружение ионов Bi^{3+} . Для этого к осадку добавляют азотную кислоту и после его растворения открывают в нем Bi^{3+} характеристическими реакциями (9.83)–(9.89).

Аналитические реакции катионов VI аналитической группы (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})

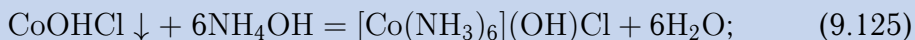
Реакции катионов Co^{2+} . Реакции с едкими щелочами (на примере NaOH):



При действии щелочей на растворы солей кобальта(II) сначала образуется синий осадок основной соли CoOHCl . При дальнейшем прибавлении щелочи, нагревании или длительном выдерживании синий осадок превращается в гидроксид кобальта(II) розового цвета $\text{Co}(\text{OH})_2$, который при стоянии на воздухе постепенно окисляется до $\text{Co}(\text{OH})_3$ темно-бурого цвета. Если на растворы солей кобальта(II) подействовать смесью щелочи и пероксида водорода, то темно-бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$ выпадает сразу.

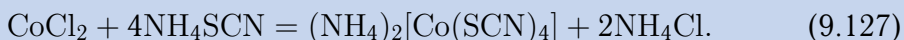
Реакции с гидроксидом аммония:





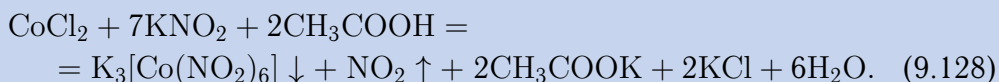
Небольшой избыток NH_4OH дает с солями кобальта(II) синий осадок основных солей. При дальнейшем добавлении NH_4OH или NH_4Cl осадок растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. При стоянии на воздухе или при добавлении перекиси водорода раствор приобретает розовую окраску вследствие образования окисленного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Реакция с роданидом аммония NH_4SCN :



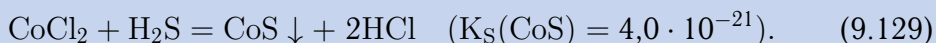
Реакцию проводят с избытком реагента. При этом образуется ярко-синий раствор комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Для увеличения чувствительности реакции экстрагируют комплекс изоамиловым спиртом или его смесью с диэтиловым эфиром. Реакции мешает Fe^{3+} . Для его маскирования прибавляют NH_4F или NaF , связывая Fe^{3+} в бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Реакция с нитритом калия KNO_2 :



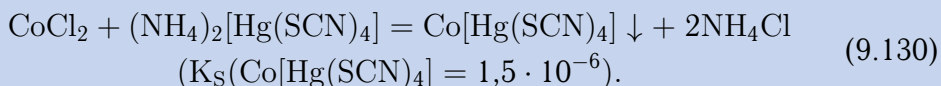
При добавлении избытка KNO_2 происходит окисление Co^{2+} до Co^{3+} с последующим образованием желтого кристаллического осадка комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реакции не мешают ионы Ni^{2+} , и она может быть использована для разделения Ni^{2+} и Co^{2+} .

Реакция с сероводородом H_2S :



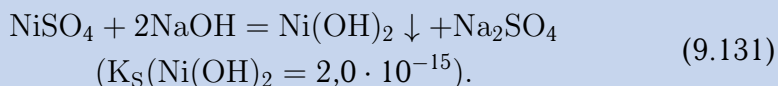
В результате образуется черный осадок сульфида кобальта CoS .

Реакция с тетрароданомеркуриатом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:



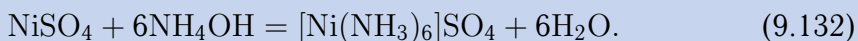
Образуются ярко-синие кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Реакцию рекомендуют проводить на предметном стекле микроскопа. Ходу ее мешает только ион Fe^{3+} , который легко маскируется NaF .

Реакции катионов Ni^{2+} . Реакция с едкими щелочами (на примере NaOH):



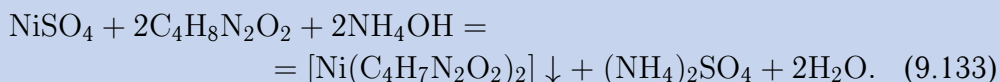
Образуется аморфный зеленый осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах, аммиаке и солях аммония.

Реакция с гидроксидом аммония NH_4OH :



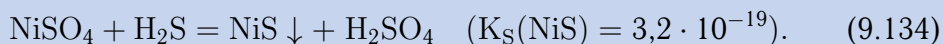
Наблюдается синее окрашивание раствора в результате образования комплексного аммиаката $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$:



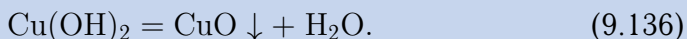
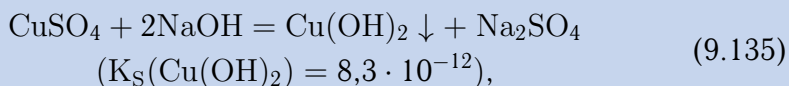
При проведении реакции в слабоаммиачной среде образуется характерный красный осадок диметилглиоксимата никеля $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]$. Реакция очень чувствительна. В присутствии ионов Fe^{2+} появляется красное окрашивание раствора. Для его устранения Fe^{2+} окисляют до Fe^{3+} пероксидом водорода, а Fe^{3+} , чтобы избежать образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$, маскируют добавлением NaF .

Реакция с сероводородом H_2S :



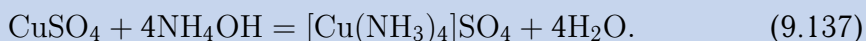
Образуется черный осадок NiS .

Реакции катионов Cu^{2+} . Реакция с едкими щелочами:



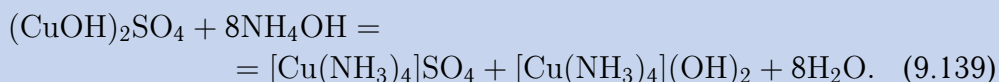
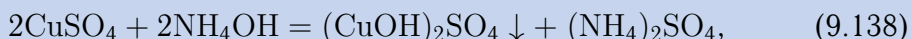
Образуется голубой осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который при нагревании постепенно чернеет вследствие превращения в CuO .

Реакция с NH_4OH :

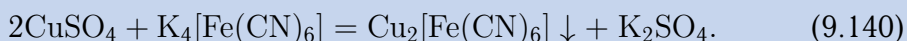


При добавлении избытка раствора аммиака наблюдается интенсивное темно-синее окрашивание раствора вследствие образования комплексного аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. При недостатке аммиака выпадает

зеленовато-голубой осадок основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, легко растворимой в избытке реагента:

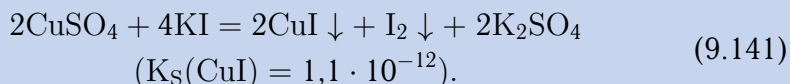


Реакция с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



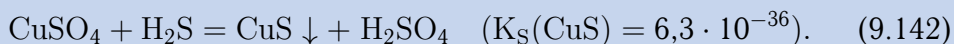
Образуется красно-бурый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, растворимый в аммиаке.

Реакция с иодидом калия KI:



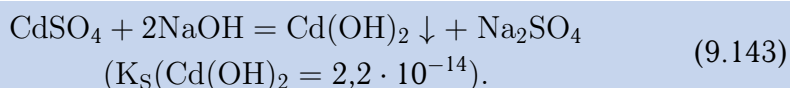
Ионы Cu^{2+} восстанавливаются иодидом калия с образованием нерастворимого иодида меди(I) CuI и выделением свободного иода, придающего осадку желто-бурый цвет.

Реакция с сероводородом H_2S :



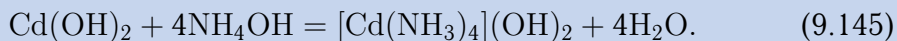
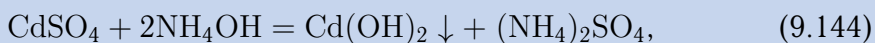
Образуется осадок CuS черного цвета.

Реакции катионов Cd^{2+} . *Реакция с едкими щелочами:*



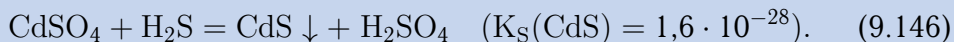
Образуется аморфный осадок белого цвета $\text{Cd}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах.

Реакция с гидроксидом аммония NH_4OH :



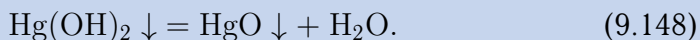
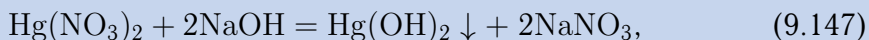
При осторожном добавлении гидроксида аммония наблюдается образование осадка гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке реагента с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Реакция с сероводородом H_2S :



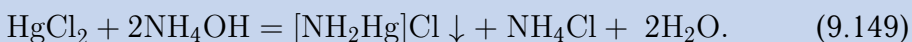
Наблюдается образование канареечно-желтого осадка сульфида кадмия CdS .

Реакции катионов Hg^{2+} . Реакция с едкими щелочами:



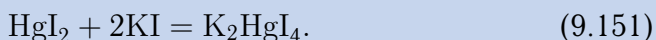
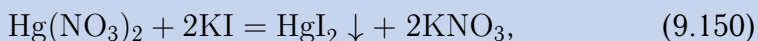
Образуется желтый осадок HgO , поскольку гидроксид ртути(II) неустойчив и разлагается в момент образования.

Реакция с гидроксидом аммония NH_4OH :

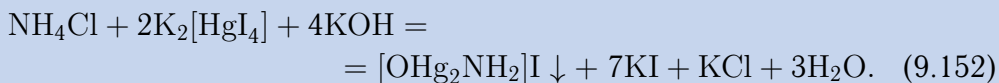


Наблюдается образование белого осадка амиохлорида ртути $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$.

Реакция с иодидом калия KI :

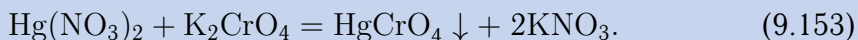


При осторожном добавлении небольшого количества KI наблюдается образование красного осадка HgI_2 , который растворяется в избытке KI с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Смесь K_2HgI_4 и KOH (реактив Несслера) в присутствии солей аммония или аммиака образует характерный желто-бурый осадок $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$:



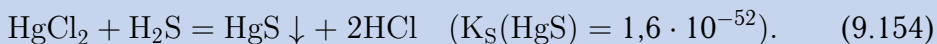
Реакция очень чувствительна и используется также для открытия ионов аммония.

Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 :



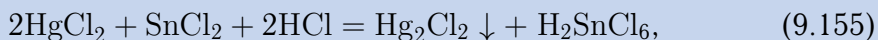
Образуется желтый осадок хромата ртути HgCrO_4 .

Реакция с сероводородом H_2S :



Образуется черный осадок сульфида ртути. Реакция очень чувствительна.

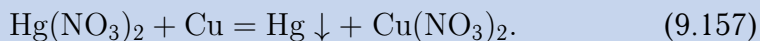
Реакция восстановления хлоридом олова(II):





Сначала образуется белый осадок хлорида ртути(I) Hg_2Cl_2 (каломель), который при действии избытка SnCl_2 чернеет вследствие образования осадка свободной ртути.

Реакция восстановления медью:



При нанесении подкисленного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ на слабонагретую медную пластинку на ее поверхности появляется блестящий налет металлической ртути.

Анализ смеси ионов VI аналитической группы. Групповым реагентом на катионы IV аналитической группы является водный раствор аммиака. При анализе смеси катионов этой группы, содержащей Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , последовательно выполняют следующие операции:

- отделение ионов Hg^{2+} и Cu^{2+} в виде сульфидов. Для этого к раствору смеси катионов VI аналитической группы прибавляют при нагревании: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 . Выпадает осадок HgS , Cu_2S , S. В растворе остаются Co^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, S^{2-} (раствор 1);

- растворение Cu_2S и открытие ионов Cu^{2+} . Для этого осадок обрабатывают HNO_3 при нагревании. Ионы Cu^{2+} переходят в раствор, осадок (HgS , S) — остается. Для обнаружения ионов меди используют реакцию с раствором аммиака или другую характеристическую реакцию (уравнения (9.137)–(9.141));

- растворение HgS и открытие Hg^{2+} . К этому осадку прибавляют смесь HCl и H_2O_2 при нагревании: сульфид-ион окисляется, а ион Hg^{2+} образует комплексный ион $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. Далее Hg^{2+} обнаруживают подходящей аналитической реакцией, например с KI (уравнения (9.150)–(9.152));

- осаждение гидроксидов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} из раствора 1 (для отделения от сульфид- и тиосульфат-ионов). Реакцию выполняют, добавляя избыток NaOH , при этом образуется осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, который затем центрифугируют;

- открытие ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} . Для этого полученный осадок растворяют в HCl и делят на три части. В первой порции раствора дробно открывают ион Co^{2+} реакцией с $\text{KNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (см. (9.128)); во второй порции обнаруживают ион Ni^{2+} по реакции с диметилглиоксимом в аммиачной среде (9.133); в третьей определяют присутствие иона Cd^{2+} с H_2S в кислой среде при pH 0,5–2,0 согласно (9.146).

9.5. Качественный анализ анионов

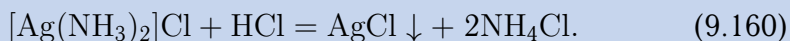
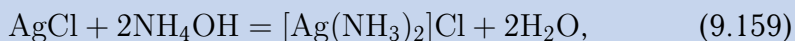
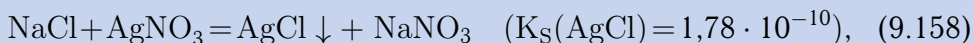
9.5.1. Аналитическая классификация анионов. Анализ анионов существенно отличается от анализа катионов, основанного на последовательном делении катионов на группы с помощью групповых реакций.

Для обнаружения большинства анионов чаще всего возможен дробный способ. Кроме того, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства анионов приводят к тому, что многие из них не могут находиться в растворе одновременно или в присутствии некоторых катионов из-за идущих между ними реакций. Например, S^{2-} и NO_3^- ; I^- и $H_2AsO_4^-$; I^- и Cu^{2+} .

Тем не менее для упрощения анализа анионов предлагаются классификации, основанные на использовании разных реактивов в качестве групповых. Чаще всего для этого используют различия в растворимости бариевых и серебряных солей.

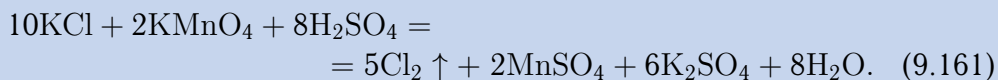
Все анионы подразделяются на две аналитические группы: к первой отнесены анионы, бариевые соли которых хорошо растворимы в воде: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- ; ко второй — анионы, бариевые соли которых малорастворимы в воде: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} .

9.5.2. Аналитические реакции анионов I аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-). Реакции анионов Cl^- . Реакция с нитратом серебра $AgNO_3$:



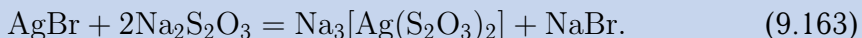
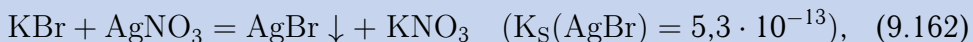
Наблюдается образование белого творожистого осадка $AgCl$, который на свету постепенно темнеет вследствие фотохимического выделения микрокристаллов свободного Ag . Осадок $AgCl$ не растворяется в кислотах, но легко растворим в избытке гидроксида аммония с образованием комплексного катиона $[Ag(NH_3)_2]^+$. Полученный комплексный катион легко разрушается при подкислении с выделением осадка $AgCl$.

Действие окислителей:



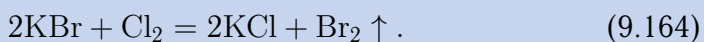
Более сильные окислители по сравнению с Cl_2 (например, $KMnO_4$ и PbO_2) окисляют хлориды до свободного хлора. Так, при действии $KMnO_4$ на хлориды в кислой среде наблюдается обесцвечивание раствора $KMnO_4$ и появление резкого запаха газообразного хлора. Для подтверждения выделения газообразного хлора используют иодид-крахмальную бумагу. В присутствии хлора она окрашивается в синий цвет (реакция иода с крахмалом).

Реакции анионов Br^- . Реакция с нитратом серебра AgNO_3 :



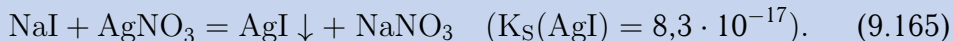
При действии нитрата серебра на растворы бромидов наблюдается образование желтоватого творожистого осадка AgBr . Осадок не растворим в азотной кислоте, плохо растворим в аммиаке, хорошо растворим в тиосульфате натрия.

Действие окислителей:



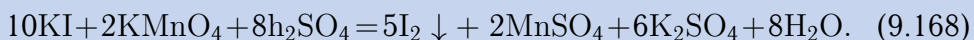
Более сильные, чем Br_2 , окислители — KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3 , MnO_2 , Cl_2 — окисляют бромиды до свободного брома. При действии хлорной воды на растворы, содержащие бромид-ион, наблюдается желтое окрашивание. Для увеличения чувствительности реакции добавить несколько капель несмешивающегося с водой растворителя (толуол, хлороформ и т. п.) и встряхнуть. В присутствии Br_2 слой растворителя окрашивается в желто-оранжевый цвет.

Реакции анионов I^- . Реакция с нитратом серебра AgNO_3 :



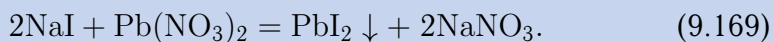
Наблюдается образование желтого осадка AgI , не растворимого в HNO_3 , NH_4OH и слабо растворимого в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Действие окислителей:



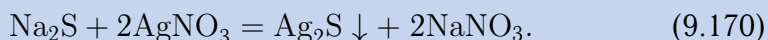
При действии окислителей на растворы иодидов выделяется свободный иод. Чувствительность реакции повышается при выполнении реакции в присутствии несмешивающихся с водой органических растворителей. В этом случае слой органического растворителя окрашивается в характерный фиолетовый цвет.

Реакция с нитратом свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



Наблюдается образование желтого осадка PbI_2 , который легко растворяется при нагревании. После медленного охлаждения этого раствора появляются крупные блестящие золотистые кристаллы.

Реакции анионов S^{2-} . Реакция с нитратом серебра $AgNO_3$:

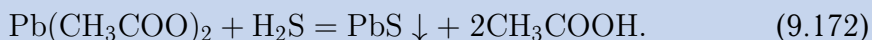


Образуется черный осадок Ag_2S .

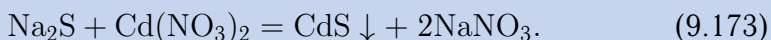
Действие кислот:



При подкислении сульфидов выделяется газообразный сероводород H_2S с характерным резким запахом тухлых яиц. Если накрыть пробирку фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли свинца, то при выделении сероводорода на бумаге появляется черное пятно PbS :

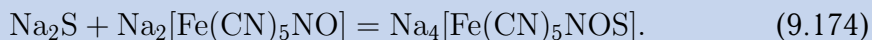


Реакция с солями кадмия $Cd(NO_3)_2$:



Наблюдается образование канареечно-желтого осадка CdS .

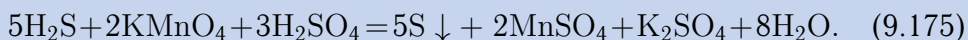
Реакция с нитропруссидом натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$:



Раствор окрашивается в характерный красно-фиолетовый цвет.

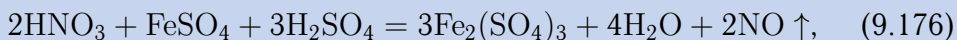
В кислой среде окрашивание исчезает.

Реакция с окислителями:



Наблюдается обесцвечивание раствора $KMnO_4$ и его помутнение вследствие образования свободной серы.

Реакции анионов NO_3^- . Реакция с сульфатом железа(II) $FeSO_4$:

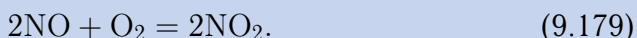


В сильноокислой среде железо(II) восстанавливает нитрат-ион до NO , который образует нестойкий нитрозильный комплекс $[Fe(NO)SO_4]$ коричневого цвета.

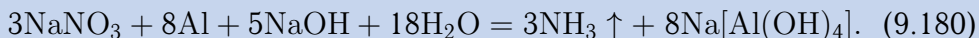
Реакция с медью и серной кислотой:



При нагревании смеси наблюдается выделение бурого газа — диоксида азота NO_2 :

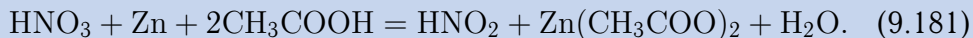


Восстановление до аммиака:



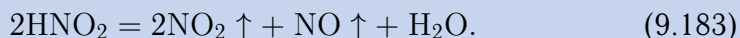
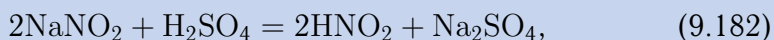
Образование аммиака можно заметить по характерному запаху или по покраснению влажной фенолфталеиновой индикаторной бумаги, или с помощью реактива Несслера (пожелтение).

Восстановление до нитрит-иона:



Образование нитрита подтверждается его характерными реакциями.

Реакции анионов NO_2^- . Действие кислот:



Наблюдается образование бурого газа NO_2 вследствие распада малоустойчивой азотистой кислоты.

Реакция с иодидом калия KI:



В результате окисления иодид-иона образуется свободный иод, который при добавлении крахмала окрашивает раствор в интенсивно синий цвет.

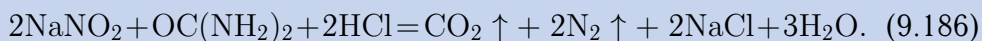
Реакция с сульфаниловой кислотой ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) и α -нафтил-амином ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$): в результате реакции образуется яркоокрашенный в красный цвет органический азокраситель.

Удаление азотистой кислоты и нитритов нагреванием:

а) с солями аммония



б) с мочевиной



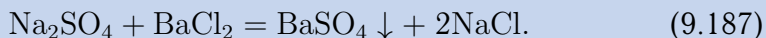
Нитрит-ионы удаляют перед обнаружением нитрат-ионов.

Анализ смеси анионов I аналитической группы. При анализе смеси анионов I аналитической группы, содержащей Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , последовательно выполняют следующие операции:

- определение pH среды. Если pH среды не более 1–2 и раствор не пахнет сероводородом, то присутствие NO_2^- - и S^{2-} -ионов, образующих летучие соединения в кислой среде, исключено так же, как и совместное присутствие анионов окислителей и восстановителей;

- обнаружение ионов S^{2-} посредством реакций с солями свинца, кадмия или других характерных реакций (см. (9.170)–(9.174));
- обнаружение ионов NO_2^- иодидом калия (уравнение (9.182));
- обнаружение ионов NO_3^- — после удаления ионов NO_2^- кипячением раствора с солями аммония или мочевиной $OC(NH_2)_2$ (см. (9.185)–(9.186));
- обнаружение и отделение ионов S^{2-} осаждением сульфида никеля;
- обнаружение и отделение ионов Cl^- , Br^- и I^- с помощью сульфата серебра в азотнокислом растворе. Далее осадок последовательно обрабатывают 10 %-м $(NH_4)_2CO_3$ (растворяет $AgCl$) и 25 %-м NH_4OH (растворяет $AgBr$). В полученных растворах их открывают с помощью характеристических реакций. Для открытия I^- обрабатывают отдельную порцию раствора хлорной водой и экстрагируют выделившийся иод толуолом или хлороформом.

9.5.3. Аналитические реакции анионов II аналитической группы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-}). Реакции анионов SO_4^{2-} . Реакция с хлоридом бария $BaCl_2$:



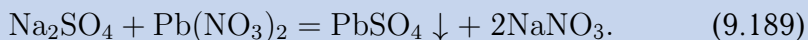
Образуется белый кристаллический осадок $BaSO_4$, не растворимый в кислотах и щелочах.

Реакция с солями кальция $Ca(NO_3)_2$



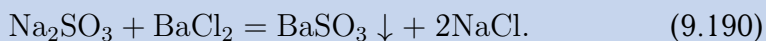
проводится на предметном стекле микроскопа. В присутствии сульфат-иона образуются характерные кристаллы гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в виде игольчатых пучков (см. рис. 9.4).

Реакция с солями свинца, например $Pb(NO_3)_2$:



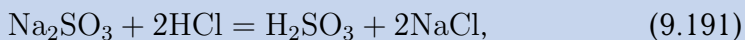
Образуется белый осадок, растворимый в ацетате аммония.

Реакции анионов SO_3^{2-} . Реакция с хлоридом бария $BaCl_2$:



Образуется белый осадок $BaSO_3$, растворимый в кислотах.

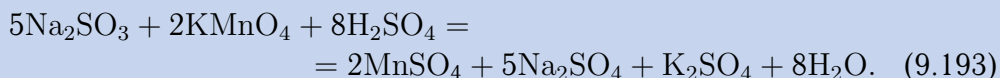
Реакция с кислотами (на примере HCl):



При действии кислот на сухие сульфиты появляется характерный резкий запах SO_2 (горящей серы).

Реакция с окислителями:

а) с перманганатом калия



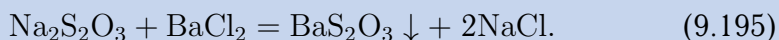
Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия;

б) с иодом



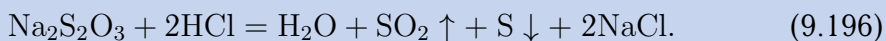
В присутствии ионов SO_3^{2-} раствор иода обесцвечивается. Реакция становится более чувствительной, если ее проводить в присутствии крахмала.

Реакции анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. *Реакция с хлоридом бария BaCl_2 :*



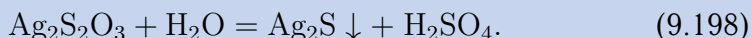
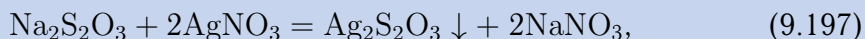
Образуется белый осадок BaS_2O_3 . При проведении реакции возможно образование пересыщенных растворов. Поэтому для выпадения осадка необходимо потереть стенки пробирки стеклянной палочкой.

Реакция с кислотами (например, с HCl):



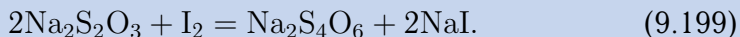
В ходе реакции наблюдается помутнение раствора (выделение свободной серы) и образование сернистого газа с резким запахом. В разбавленных растворах реакция идет медленно: 2– ≥ 10 мин.

Реакция с нитратом серебра AgNO_3 :



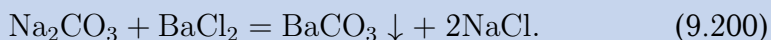
С избытком AgNO_3 образуется белый осадок $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, постепенно желтеющий, а затем чернеющий в результате превращения тиосульфата серебра в сульфид Ag_2S черного цвета.

Реакция с иодом:



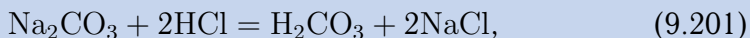
Наблюдается обесцвечивание раствора иода. Для повышения чувствительности реакцию проводят в присутствии крахмала. Реакция применяется в количественном анализе.

Реакции анионов CO_3^{2-} . *Реакция с хлоридом бария BaCl_2 :*



Образуется белый осадок BaCO_3 , растворимый в кислотах.

Реакция с кислотами:



Выделяются пузырьки CO_2 (газ без цвета и запаха). Для обнаружения CO_2 полученный газ пропускают через раствор известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При наличии CO_2 наблюдается помутнение раствора.

Реакции анионов PO_4^{3-} . *Реакция с хлоридом бария BaCl_2 :*



Образуется белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 , растворимый в кислотах.

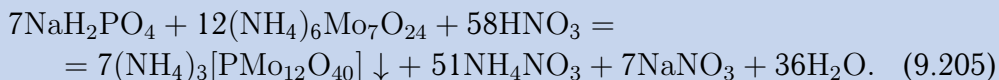
Реакция с магниезальной смесью:



Наблюдается образование кристаллического белого осадка MgNH_4PO_4 (см. рис. 9.5).

Реакция используется для гравиметрического количественного определения фосфора.

Реакция с парамolibдатом аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:



Образуется желтый мелкокристаллический осадок молибдофосфата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Осадок растворяется в щелочах при нагревании. Аналогичные реакции дают анионы мышьяковой (см. подразд. 9.4.2, уравнение (9.68)) и кремниевой кислот.

Реакции анионов AsO_4^{3-} . Большинство солей ортомышьяковой кислоты — H_3AsO_4 (арсенаты) нерастворимы в воде, растворимы только соли щелочных элементов и аммония. Ортомышьяковая кислота является слабой ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$) и образует три ряда солей разной степени замещения, существующие в кислой (H_2AsO_4^-), нейтральной (HAsO_4^{2-}) и сильнощелочной (AsO_4^{3-}) средах.

Ортомышьяковая кислота обладает окислительными свойствами. Она окисляет иодид-ион, сернистую кислоту, сероводород.

Реакции обнаружения арсенатов см. подразд. 9.4.2.

Реакции анионов AsO_3^{3-} . Соли мышьяковистой кислоты (арсениты), за исключением солей щелочных элементов, аммония и магния, нерастворимы в воде. Кислота слабая и в зависимости от реакции среды образует соли разной степени замещения.

Мышьяковистая кислота и ее соли являются восстановителями, например в нейтральной среде восстанавливают иод до иодидов.

Реакции обнаружения арсенитов см. подразд. 9.4.2.

Анализ смеси анионов II аналитической группы. При анализе смеси анионов II аналитической группы, содержащей SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , последовательно выполняют следующие операции:

- отделение и открытие ионов SO_4^{2-} проводят, добавляя раствор BaCl_2 , образование не растворимого в кислотах и щелочах осадка BaSO_4 свидетельствует о присутствии сульфат-иона (уравнение (9.187));

- отделение ионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} с помощью аммиачного раствора MgCl_2 (см. уравнения (9.204), (9.69)). Выпавшие осадки MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ отделяют центрифугированием. В оставшемся растворе обнаруживают ионы AsO_3^{3-} реакцией с нитратом серебра (см. (9.65)) и характеристическими реакциями (9.59)–(9.61), (9.66);

- обнаружение ионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} : осадок (MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$) растворяют в HCl , восстанавливают мышьяк(V) до мышьяка(III) с помощью KI , удаляют образовавшийся иод экстракцией или кипячением, добавляют аммиак. Если вновь образовался осадок MgNH_4PO_4 , то в исходном растворе присутствует PO_4^{3-} -ион. В оставшемся растворе открывают мышьяк с помощью AgNO_3 или других характеристических реакций.

9.6. Качественный анализ неизвестного вещества

9.6.1. Применение экстракции в качественном анализе. Многие катионы и анионы характеризуются однотипными реакциями, которые используются для их открытия. Однако в сложной смеси катионов и анионов их успешное использование затруднено из-за взаимного мешающего действия. Как видно из предыдущих глав, существуют достаточно эффективные способы разделения ионов для их последующего обнаружения с помощью реакций осаждения. Однако не всегда реакции осаждения достаточно полно разделяют ионы. В этих случаях целесообразно использовать другие средства для их разделения, в частности *жидкостную экстракцию* — извлечение и разделение компонентов смеси переводом их из одной жидкой фазы (водный раствор) в другую (органический растворитель, не смешивающийся с водой), содержащую специальный реагент (экстрагент).

При этом достигается:

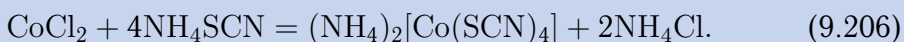
- концентрирование определяемого вещества при его экстракции (если объем органической фазы много меньше объема водного раствора);

- уменьшение влияния мешающих компонентов вследствие их отделения;

- возможность проведения таких реакций, которые неосуществимы или идут с большим трудом в водном растворе.

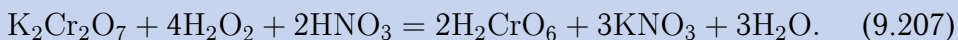
Для качественного определения ионов с применением экстракции используются многочисленные реакции, некоторые из которых приводятся ниже.

Открытие иона Co^{2+} :



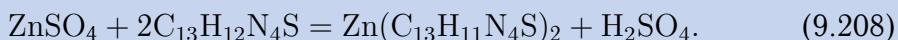
Голубой комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ образуется в водном растворе только при большом избытке иона SCN^- и при высоких концентрациях ионов кобальта. Проведение реакции в экстракционном варианте, т. е. в присутствии органического растворителя, не смешивающегося с водой (эфир, изоамиловый спирт и т. п.), дает четко выраженный аналитический эффект при гораздо меньших концентрациях кобальта.

Открытие хрома по реакции образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 :



В присутствии амилового спирта или диэтилового эфира наблюдается синее окрашивание слоя органического растворителя экстрагирующей надхромовой кислотой H_2CrO_6 .

Открытие иона цинка экстракцией дитизоном $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$:



При добавлении хлороформенного раствора дитизона (ярко-зеленого цвета) к цинксодержавшему раствору экстракт приобретает розово-красную окраску. Реакция очень чувствительна. Оптимальное pH 8,3.

Известно достаточно много высокочувствительных реакций определения и разделения катионов. Ограничение их применения связано только с токсичными свойствами растворителей и их пожароопасностью.

9.6.2. Анализ смеси ионов с применением хроматографии. Чрезвычайно эффективным средством разделения веществ на отдельные фракции или даже на отдельные индивидуальные вещества является *метод хроматографии* (см. том 1, гл. 7). Он основан на разном распределении веществ между двумя фазами в динамическом режиме: одна из этих фаз неподвижна, а другая перемещается относительно первой (например, жидкость, протекающая в колонке, заполненной твердым сорбентом). В зависимости от распределения растворенных веществ между жидкостью и твердым сорбентом устанавливается строго определенная последовательность извлечения растворенных веществ твердой фазой. Это позволяет после контакта твердой фазы с раствором последовательно вымывать (элюировать) сорбированные вещества из сорбента, получая фракции, содержащие отдельные компоненты исходной смеси.

Существует множество хроматографических методов с разными агрегатными состояниями фаз, характером их взаимодействия, механизмом реакций разделения и аппаратным оформлением.

В химических лабораториях применяются методы газовой, жидкость-жидкостной, ионообменной, тонкослойной, бумажной хроматографии и др. В неорганическом анализе чаще всего используют методы ионообменной и бумажной хроматографии.

В ионообменной хроматографии в качестве твердой фазы используют твердые ионообменные высокополимерные смолы — так называемые *иониты* (катиониты и аниониты). *Катионит* представляет высокополимерную молекулу $R-X$, содержащую отрицательно заряженные группы ($-SO_3^-$, $-O^-$, $-COO^-$ и др.), которые связаны с каким-либо подвижным катионом X (H^+ , Na^+ , K^+ и т. п.). Подвижные ионы X катионита способны легко обмениваться с другими катионами, находящимися в жидкой фазе, контактирующей с катионитом. Аналогично, *анионит* — высокомолекулярный катион, связанный с подвижными анионами, способными обмениваться с анионами жидкой фазы, $R'-Y$ (где $Y = OH^-, Cl^-, NO_3^-$).

Используя катионит или анионит, легко разделить катионы и анионы. Для этого достаточно пропустить раствор, содержащий их смесь, через колонку с катионитом. При этом все катионы будут поглощены катионитом, а все анионы останутся в растворе в виде свободных кислот (если $X = H^+$) или натриевых солей (если $X = Na^+$). После этого катионит промывают кислотой. Поглощенные катионитом катионы вытесняются ионами водорода и переходят в раствор в виде хлоридов (если катионит промывают HCl), а катионит переходит в форму $R-H$. Аналогично разделение катионов и анионов может быть выполнено с помощью анионита.

В качественном анализе также применяют метод бумажной хроматографии. Он основан на разной сорбирующей способности составляющих бумагу волокон целлюлозы по отношению к разным веществам, находящимся в растворе, который наносят на фильтровальную бумагу. Например, на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащую смесь Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Под действием капиллярных сил водный раствор будет распространяться по бумаге в виде круга увеличивающегося диаметра. В его центр прибавляют реактив — родизонат натрия $Na_6C_6O_6$, который образует с этими ионами цветные осадки. Сорбционная способность целлюлозы по отношению к катионам неодинакова, и на бумаге образуются пространственно разделенные концентрические кольца, окрашенные в разные цвета, характерные для отдельных ионов.

9.6.3. Предварительные испытания и подготовка вещества к анализу. Перевод вещества в раствор. Анализ неизвестного вещества — задача достаточно трудная, поэтому необходимо изучить по возможности всю имеющуюся до опыта информацию. Прежде всего — определить тип анализируемого вещества (см. табл. 9.2). Для этого обычно проводят предварительные испытания анализируемого образца. Цель предварительных испытаний — уточнение предположений о составе вещества с тем, чтобы выбрать подходящий способ анализа и максимально облегчить его проведение (подтвердить присутствие главных компонентов и устранить их мешающее влияние). Первоначально следует оценить гомогенность

анализируемого вещества, т. е. состоит ли оно из одной или из нескольких фаз. Для этого используют увеличительные стекла, бинокляры или микроскоп. Если вещество состоит из нескольких фаз, то целесообразно попытаться их разделить на отдельные составляющие, каждую из которых следует анализировать по отдельности. Разделить фазы можно ручной разборкой или с помощью специальных сит с разными размерами отверстий.

К разряду предварительных испытаний следует также отнести разные способы растворения образца — под действием воды, кислот, растворов оснований, окислительных, восстановительных и комплексообразующих реагентов. При этом необходимо обращать внимание на цвет образующихся растворов, наличие выделяющихся газов, их цвет и запах. В этом случае также решается задача перевода образца в состояние, наиболее удобное для последующих аналитических процедур. Если перечисленными средствами не удастся перевести образец в растворенное состояние, то используют сплавление или спекание анализируемого образца с подходящими реагентами для последующего разложения сплава или спёка. В качестве реагентов для этих целей применяют NaOH , Na_2O_2 , Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и др. Полученный сплав или спёк обрабатывают водой или растворами кислот и анализируют. Остающийся осадок чаще всего представляет кремниевую кислоту или нерастворимые силикаты.

В зависимости от поставленной задачи его анализируют отдельно или отбрасывают. В полученном растворе проводят предварительный поиск отдельных ионов дробным методом. Чаще таким образом открывают ионы железа и главных компонентов смеси, присутствие которых предполагается по результатам предварительных наблюдений. Чтобы результаты испытаний образцов были максимально полезны, необходимо сравнивать их с действием тех же реактивов на индивидуальные (чистые) вещества (см. подразд. 9.4, 9.5).

По материалам предварительных испытаний и имеющейся априорной информации уже можно делать хорошо обоснованные предположения о качественном составе образца. При дальнейшем исследовании объекта анализа эти предположения необходимо уточнить и полученные результаты доказательно подтвердить испытаниями, однозначно доказывающими присутствие предполагаемых веществ. Но специфических аналитических реакций крайне мало. Поэтому состав сложных смесей можно точно установить, только проведя серию последовательных ступенчатых превращений — систематический анализ, когда взаимно мешающие вещества разделяются на разные фракции (аналитические группы) с помощью групповых реагентов. Внутри каждой группы ионы обнаруживают с помощью характеристических реакций, а мешающие ионы отделяют или маскируют, проводя специальные реакции. Поскольку в каждой из таких фракций содержится существенно меньшее количество ионов, то выбрать подходящие реакции для доказательства присутствия какого-либо иона становится значительно легче, чем для исходной многокомпонентной смеси. Кроме того, по результатам проведенных экспериментов очень полезно

для последующего количественного анализа дать оценку приблизительного содержания определенных составных частей исследованного вещества.

Основные этапы качественного химического анализа вещества можно представить в виде схемы (см. подразд. 9.4.1), детальное рассмотрение каждого этапа которой было рассмотрено в предыдущих разделах.

9.7. Основы качественного анализа органических соединений

9.7.1. Принципы идентификации органического соединения.

Единой схемы качественного анализа органических веществ нет. При анализе органического вещества либо обнаруживают известное вещество, либо вещество неизвестного состава. Алгоритм действий при решении каждой задачи индивидуален. В первом случае необходимо подобрать определенные химические реакции, отличающиеся необходимой чувствительностью и информативностью. Во втором, т. е. при идентификации неизвестного органического соединения, обычно придерживаются следующей схемы действий: проводят предварительные пробы; определяют физические константы; элементы в соединении; функциональные группы (химическими и спектральными методами), сопоставляют результаты с литературными данными.

В качестве предварительных чаще всего проводят пробы на *нагревание и сжигание, разложение и растворимость*.

Проба на нагревание и сжигание — наиболее простой способ установления органического характера вещества. Обычно нагревание проводят с концентрированной серной или хромовой кислотой. Органические вещества чернеют под действием серной кислоты, а желтую окраску хромовой кислоты изменяют на зеленую.

При термическом разложении органических веществ образуются вещества с меньшей молярной массой и своими характерными свойствами, как неорганические (сероводород, аммиак и др.), так и органические (муравьиный альдегид, уксусный альдегид, метанол, уксусная кислота и т. д.). Их можно достаточно просто идентифицировать, используя соответствующие реактивные бумаги.

Для выполнения пробы на сжигание требуется небольшое (30–50 мг) количество вещества. Эффекты, наблюдаемые при медленном нагревании вещества на кончике фарфорового шпателя в небольшом бесцветном пламени, дают основания для некоторых заключений: образование сильно светящегося и коптящего пламени позволяет подозревать присутствие соединений с высоким содержанием углерода и относительно низким — кислорода; вещества, вспенивающиеся при нагревании, а затем после плавления начинающие кипеть, содержат кристаллизационную воду; продукты горения иногда имеют характерный запах: сахар — карамели, белки — жженого волоса и т. д.

Пробы на растворимость позволяют распределить вещества по определенным группам. Знание, к какой из этих групп принадлежит

идентифицируемое вещество, значительно облегчает проведение анализа в целом, особенно при испытаниях на растворимость в так называемых реактивных растворителях — растворах определенных веществ с определенной концентрацией — 5 %-м NaOH, 5 %-м Na₂CO₃, 5 %-м NaHCO₃ и т. д. Например, если вещество растворяется в растворе бикарбоната натрия с выделением диоксида углерода, то оно принадлежит к кислотам с константой кислотности больше, чем у угольной. Вещества с более слабыми кислотными свойствами растворяются без выделения CO₂. В качестве растворителей используют также концентрированную серную и ортофосфорную кислоты.

Из простых характеристик органических веществ для идентификации и определения их чистоты используют: температуры плавления и кипения, плотность, вязкость, показатель преломления, растворимость в разных растворителях и т. д. Обычно используют характеристики, для определения которых требуются простая аппаратура и немного времени, имеются надежные литературные данные, а разница в численных значениях для разных веществ существенна.

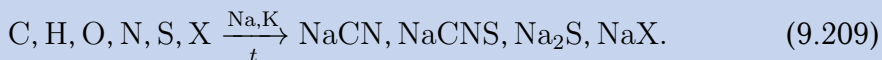
Рассмотрим способы качественного определения элементов, функциональных групп и отдельных органических веществ с помощью химических реакций.

9.7.2. Качественный элементный анализ. Определение элементов, входящих в состав органического вещества, имеет большое значение для его идентификации. Обычно в органических соединениях встречаются C, N, O, H, P, S, Cl, I, реже As, Sb, Br, F, разные металлы. Присутствие гетероэлементов указывает на сложность молекулы, дает основания для предположения о наличии тех или иных функциональных групп. Качественный элементный анализ дает предварительную, но полезную информацию для количественного анализа, подтверждая присутствие и уровень содержания определяемого элемента. Эта информация позволяет более правильно провести подготовку и анализ вещества, рассчитать необходимую для анализа навеску.

Обычно при качественном анализе проводят разложение органического вещества, продукты разложения растворяют и только затем обнаруживают интересующие элементы, применяя методы неорганического качественного анализа. Если при разложении образца образуются летучие продукты, то обнаружение проводят также с их использованием. Как правило, для разложения (минерализации) используют окислители и восстановители. В некоторых случаях прибегают к термическому разложению (пиролизу).

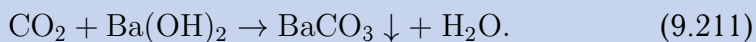
Из сильных окислителей используют концентрированную азотную кислоту, хромовую смесь, пероксид натрия, смесь карбоната и нитрата натрия, перманганат калия, оксид марганца(II), оксиды кобальта(II, III), оксид меди(II) и т. д. В качестве восстановителей применяют чаще всего натрий, калий, магний. В последнее время все больше проводят разложение при облучении сильным светом (ксеноновой лампой).

Классический и часто применяемый способ разложения органических веществ — сплавление с металлическим натрием или калием:

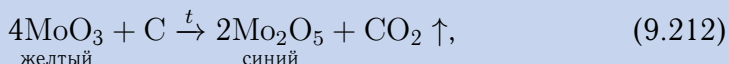


По окончании процесса плав переводят в раствор и в нем обнаруживают CN^- , CNS^- , $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- . Для анализа достаточно 1–2 мг вещества.

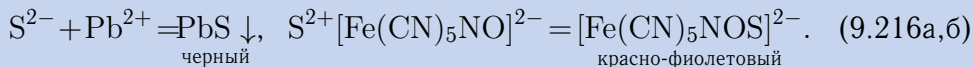
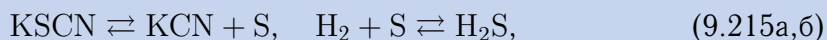
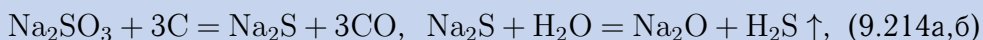
Обнаружение углерода. 20–50 мг органического вещества смешивают с 2–4-кратным количеством окислителя (CuO , MoO_3 , AgAsO_4) и нагревают. Образуется CO_2 ; его поглощают раствором Ba(OH)_2 . Наблюдается помутнение раствора:



При нагревании с MoO_3 образуется синий, а с AgAsO_4 — черный осадок, что также используют для идентификации наличия углерода:



Обнаружение водорода. При нагревании органического вещества, содержащего H и O, образуется вода, которую и обнаруживают. Иногда проводят прокалывание с сульфитом или роданидом калия, при этом образуется H_2S , который выявляют с помощью фильтровальной бумаги, пропитанной ацетатом свинца или нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe(CN)}_5\text{NO}]$. В первом случае бумага окрашивается в черный цвет, а во втором — в красно-фиолетовый:



Обнаруживают до 0,1–0,5 мг водорода.

Обнаружение кислорода. Анализируемое вещество смешивают с углем, смесь нагревают в среде азота. Образуется CO, который обнаруживают с помощью, например, хлорида палладия. Метод не очень чувствителен.

Известен простой способ обнаружения кислорода — «феррокс»-проба: к 0,5–1,0 мл анализируемого вещества добавляют около 10 мг порошкообразного тетрацианокобальтата калия $K_2[Co(SCN)_4]$. Смесь энергично встряхивают. Раствор становится ярко-синим.

Можно использовать роданид железа(III). Образование красного пятна на бумаге, смоченной его спиртовым раствором, при добавлении идентифицируемого соединения, свидетельствует, что оно содержит кислород.

Обнаружение азота. Азот в органических соединениях обнаруживают, переводя его в аммиак, цианид-ион и оксиды азота. Состав подлежащих идентификации продуктов во многом зависит от способа разложения вещества.

Цианид-ион образуется при разложении вещества по способу Лассеня. Его идентифицируют по образованию гексацианоферрата(II) калия или по реакции Брауна с бензидином.

Летучие оксиды NO и NO₂ образуются при окислительном разложении. Их обнаруживают по покраснению реактивной бумаги, смоченной реактивом Грисса (раствор сульфаниловой кислоты и 2-нафтола). Компоненты этого реактива взаимодействуют в присутствии азотистой кислоты, образующейся при растворении диоксида азота в воде, с образованием ярко-красного азокрасителя. Реакция позволяет обнаруживать до 0,01 мкг азота.

При разложении с образованием аммиака обнаружение проводят по его запаху, изменению окраски реактивной бумаги с индикатором «феноловый красный» или с реактивом Несслера.

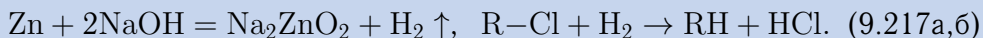
Обнаружение серы. Серу в органических соединениях обнаруживают, переводя ее в сульфид-ион, диоксид серы и сульфат-ион. Сульфид-ион образуется при разложении вещества по способу Лассеня. Его идентифицируют по характерным реакциям, рассмотренным ранее. Можно идентифицировать этот ион, используя специальный реагент, представляющий собой смесь индикатора 4-(2-пиридилазо)резорцина и нитрата свинца. Он позволяет обнаружить 3–5 нг серы.

Сульфат-ион образуется при окислительном разложении с пероксидом натрия. Он обнаруживается с ионами бария или бензидином.

Обнаружение галогенов. Существующие реакции позволяют обнаруживать в органических соединениях галогены в форме галогенид-ионов, молекулярных галогенов и, иногда, специфических индивидуальных галогенсодержащих соединений.

Простейший способ обнаружения галогенов — проба Бельштейна, в основе которой — образование летучих галогенидов меди при взаимодействии галогенов, входящих в состав хлор-, бром- и иодорганических соединений, с оксидом меди(II) при нагревании. Летучие соединения меди легко возгоняются и дают характерную зеленую (I) или голубовато-зеленоватую (Br, Cl) окраску в пламени горелки Бунзена. Обнаруживают менее 1 мкг галогенида меди.

Хлор в органических соединениях обнаруживают разложением пробы по способу Лассеня или обработкой гидроксидом натрия и цинковой пылью при кипячении:



Образовавшийся хлорид-ион обнаруживают по реакции с нитратом серебра.

Бром в органических соединениях обнаруживают по реакции с флуоресцеином после перевода его в Br_2 . Происходит бромирование, в результате первоначальная желтая окраска индикатора переходит в ярко-красную.

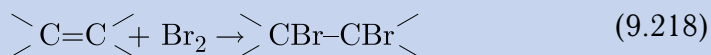
Иод довольно легко выделяется из органических соединений в свободном виде. Поэтому его обнаруживают во многих веществах просто при нагревании их и поглощении паров иода фильтровальной бумагой, пропитанной раствором иодида калия и крахмалом. Образуется синяя окраска. Иногда пары иода поглощают раствором хлороформа, в результате этот раствор приобретает фиолетовую окраску.

Фтор в органических веществах обнаружить химическими методами без перевода в ионогенное состояние невозможно. Обычно для разложения фторорганических веществ используют восстановительные методы. Если требуется быстро обнаружить фторид водорода или тетрафторид кремния, прибегают к разложению концентрированной серной кислотой или смесью хромовой и серной кислот.

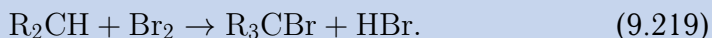
Для обнаружения фторид-ионов используют их реакцию с цирконий-ализариновым комплексом. Ярко-красная окраска, характерная для этого комплекса в присутствии фторид-ионов, становится желтой. Обнаруживают до 5 мкг фтора.

9.7.3. Качественный функциональный анализ. Обнаружение двойных связей. При обнаружении соединений, содержащих кратные углерод-углеродные связи, используют их способность вступать в реакции окисления и присоединения, а также образовывать окрашенные производные.

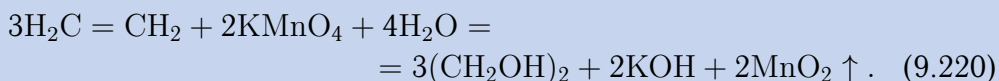
Реакция с бромом: соединения с кратными связями присоединяют бром



Как следствие, желтая окраска брома исчезает. Реакцию считают положительной, если 0,1 г анализируемого вещества в 2–3 мл CCl_4 обесцвечивает окраску, возникшую при добавлении нескольких капель 5 %-го раствора брома в CCl_4 , отсутствуют запах и кислая реакция индикаторной бумаги на бромоводород. Последний может быть результатом протекания реакций замещения атома водорода в некоторых алифатических углеводородах, имеющих третичный атом углерода, а также в аминах и фенолах:

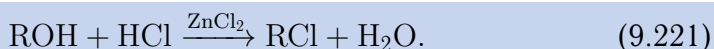


Реакция с KMnO_4 : в нейтральной или слабощелочной среде перманганат калия окисляет ненасыщенные соединения. При этом исчезает фиолетовая окраска перманганат-иона и обычно выпадает коричневый мелкодисперсный осадок диоксида марганца:



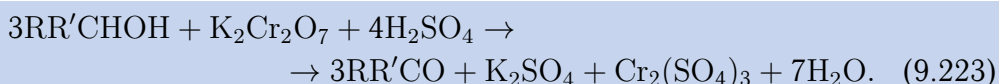
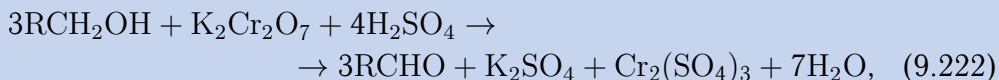
Обнаружение гидроксильных групп. При обнаружении соединений, содержащих гидроксильные группы, используют их способность вступать в реакции присоединения (сольватации) и замещения атомов водорода в этой группе или самой группы в целом, т. е. с разрывом связи $\text{CO}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{OH}$ соответственно.

Реакция с раствором хлорида цинка (реактив Лукаса):



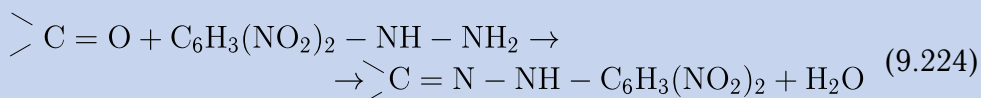
Эту реакцию спиртов с раствором хлорида цинка в соляной кислоте используют для обнаружения спирта. Третичные спирты взаимодействуют с большой скоростью, образуя нерастворимые галогеналкилы в виде маслянистого слоя. Первичные спирты вступают в реакцию только при продолжительном нагревании или стоянии; раствор остается прозрачным. Вторичные спирты занимают промежуточное положение; раствор постепенно мутнеет.

Окисление хромовой смесью:



Эти реакции позволяют обнаружить и идентифицировать первичные и вторичные спирты. Первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны. Если полученный при проведении процесса дистиллят восстанавливает реактив Фелинга (смесь равных объемов растворов CuSO_4 и калиево-натриевой соли винной кислоты), то в растворе присутствует альдегид и спирт был первичным. В противном случае в растворе присутствует кетон и спирт был вторичным.

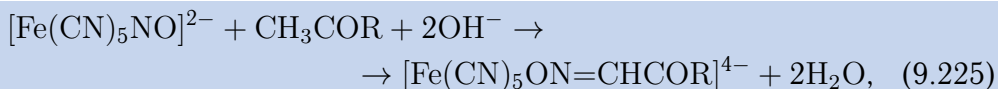
Обнаружение карбонильных групп. *Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином:*



позволяет обнаружить все карбонильные соединения. В результате ее образуются желто-красные осадки гидразонов, склонные к быстрой кристаллизации.

Реакция с салициловым альдегидом: алифатические кетоны взаимодействуют с салициловым альдегидом в концентрированной серной кислоте с образованием окрашенного продукта. Его цвет зависит от длины углеродной цепи и может изменяться от оранжево-красного до фиолетового.

Реакция с нитропруссидом натрия:



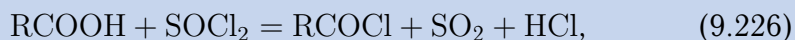
где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{n+1}$, $n = 1, 2, 3 \dots$

Метилкетоны реагируют с нитропруссидом натрия в щелочной среде, что приводит к появлению красновато-желтой окраски, которая при подкислении уксусной кислотой переходит в фиолетовую. Такой реакцией обнаруживают до 2–15 мкг кетона.

Обнаружение карбоксильных групп. При качественном анализе на карбоксильные группы используют их кислотные свойства, а также способность вступать в реакции замещения водорода или гидроксильных групп.

Кислая реакция водных растворов органических соединений не может служить доказательством наличия в них карбоксильных групп. Она указывает только на возможность их присутствия, если элементарным анализом установлено, что в соединении не имеется серы и азота. Фенолы не содержат данной группы, но тем не менее дают кислую реакцию.

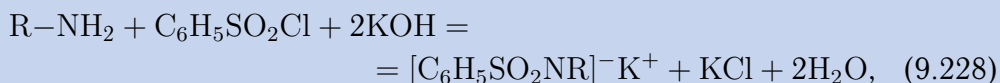
Реакция образования гидроксамата железа(III). Перевод карбоновых кислот осуществляют последовательной обработкой тионилхлоридом и затем гидроксиламином в щелочной среде:



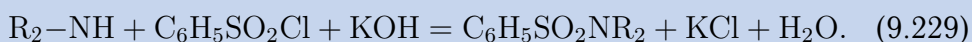
При подкислении раствора гидроксамата натрия соляной кислотой выделяется свободная гидроксамовая кислота, которая при взаимодействии с хлоридом железа(III) дает гидроксамат железа(III), окрашивающий раствор в фиолетовый цвет. С помощью такой реакции обнаруживают до 10–30 мкг кислоты.

Обнаружение аминогрупп. Часто проводят предварительную пробу на их присутствие. Она основана на способности аминов образовывать соли с разной растворимостью. Соединения, растворимые в диэтиловом эфире и не растворимые в воде, но растворимые в 5 %-й соляной кислоте, могут быть аминами.

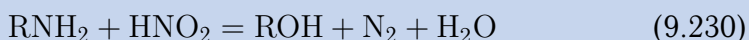
Реакция с бензолсульфохлоридом (проба Гинсберга): позволяет определить тип амина — первичный, вторичный или третичный — по его участию в реакции и растворимости образующегося продукта в растворе гидроксида калия. Третичный амин не участвует во взаимодействии, поскольку отсутствует атом водорода, способный замещаться на кислотный остаток. Первичный дает продукт, растворимый в растворе гидроксида калия,



вторичный же амин такой продукт не образует:



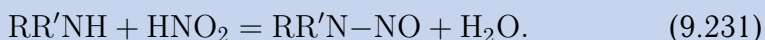
Реакция с азотистой кислотой:



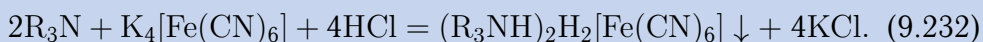
позволяет дифференцировать первичные алифатические и ароматические амины, а также вторичные и третичные ароматические амины. Первичные алифатические амины реагируют на холоду с азотистой кислотой с выделением газообразного азота.

Если после добавления кислоты никаких внешних эффектов не наблюдается, но после прибавления к полученному раствору слабощелочного раствора фенола выпадает окрашенный осадок, то это свидетельствует о присутствии первичного ароматического амина.

Вторичные амины, как алифатические, так и ароматические взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием нитрозаминов синего или зеленого цвета:



Реакция с гексацианоферратом(II) калия:



Третичные амины всех типов вступают в данную реакцию с образованием кислых алкил(арил)аммонийных комплексных солей, выпадающих в осадок.

Контрольные задания

1. Какие средства используются для определения качественного химического состава вещества?

2. Что представляет аналитический эффект химической реакции и как он может быть использован для качественного анализа?

3. Дайте определения избирательности, селективности и специфичности аналитической реакции.

4. Какие величины характеризуют чувствительность аналитической реакции?

5. Какие виды качественного химического анализа вы знаете?

6. В каких случаях предпочтительно применение дробного анализа, в каких — необходим систематический качественный анализ?

7. В чем значение предварительных испытаний для выбора хода качественного анализа вещества?

8. Расскажите о групповых химических реагентах.

9. Каковы принципы разделения катионов на аналитические группы, свойства катионов, лежащие в основе их распределения по аналитическим группам?

10. Какие катионы входят в каждую аналитическую группу? Дайте химическую характеристику этих групп.

11. Какие приемы используются для открытия близких по свойствам катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} ; Cu^{2+} и Zn^{2+} ; Cd^{2+} и Zn^{2+} ; Co^{2+} и Ni^{2+} ; Sb^{3+} и Sn^{2+})?

12. Укажите принципы, лежащие в основе распределения анионов по аналитическим группам.

13. Какие анионы относятся к 1-й и 2-й аналитическим группам и их химические характеристики?

14. Какие способы используются для обнаружения близких по свойствам анионов (Cl^- , Br^- и I^- ; SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; CO_3^{2-} и SO_3^{2-} ; PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} ; NO_2^- и NO_3^-)?

15. Расскажите о применении органических реагентов для обнаружения катионов и анионов.

16. Как используют окислительно-восстановительные реакции для разделения и обнаружения близких по свойствам ионов?

17. Расскажите об использовании реакций комплексообразования для качественного анализа анионов и катионов.

18. Расскажите о способе экстракции органическими растворителями в качественном анализе.

19. Что вы знаете о применении хроматографии для качественного анализа?

20. Перечислите основные этапы качественного анализа неизвестного вещества.

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

10.1. Особенности производственного технического контроля

Производственный аналитический контроль выполняется главным образом с целью сертификации продукции по химическому составу. При этом исследуют пробы массой несколько граммов, а на основании полученных результатов делают вывод о химическом составе всей партии продукта, т. е. осуществляют переход от партии продукта к *пробе* — представительной части исследуемого объекта, которую непосредственно анализируют. Проба должна адекватно отражать общий состав *объекта анализа* (предмета исследования в аналитической химии) с учетом особенностей распределения всех компонентов. Переход от партии продукта к пробе представляет собой обязательный и достаточно сложный этап производственного контроля и включает этапы *пробоотбора* (операции, при которой происходит отбор достаточного количества представительной части исследуемого материала, состав и свойства которой идентичны составу и свойствам материала как целого) и подготовки пробы к химическому анализу — *пробоподготовки* (переведение пробы в состояние, пригодное для получения аналитического сигнала).

Уровень производства и в конечном счете качество продукции зависят от качества производственного контроля. К *производственному техническому контролю* относят как анализ сырья и готовой продукции, так и собственно контроль за технологическими процессами. Эти направления контроля достаточно сильно различаются как по целям, так и по способам осуществления. Анализ сырья и особенно готовой продукции может быть в некоторых случаях непрерывным, но обычно является дискретным. Текущий же технический контроль должен выполняться в масштабе реального времени, быть оперативным, по возможности автоматизированным. Несмотря на указанные выше различия направлений контроля, у них много общего, особенно в плане получения аналитического сигнала.

Объекты технического контроля. Объектами контроля могут быть:

- образцы сырья и готовой продукции на производстве (в том числе химическом);
- образцы почвы для решения вопроса о необходимости применения удобрений;
- пробы природной воды для оценки степени загрязнения;

- пробы питьевой воды для сертификации ее чистоты;
- пробы руд для оценки содержания элементов и в результате коммерческой ценности руд;
- биологические образцы (кровь, моча, ткани и т. д.).

Задачи, решаемые техническим контролем, весьма разнообразны.

В этой области сформировалась своя терминология. Напомним некоторые важнейшие термины.

Определяемые в ходе анализа соединения или элементы, входящие в состав пробы, называют *компонентами* (или *аналитами*). Аналиты находятся в *матрице* образца, которая сама по себе не является предметом изучения аналитика, но может повлиять на результаты анализа. Такое влияние называют *матричным эффектом*. Для получения достоверных данных результаты анализа необходимо сравнить с результатом контрольного опыта.

Одной из особенностей технического контроля является то, что в ряде случаев это могут быть не результаты прямого определения содержания компонента (или компонентов), а некоторые побочные характеристики системы, позволяющие судить о качестве исследуемого объекта. Так, иногда концентрацию компонентов оценивают по кислотному числу, содержанию в воде растворенного органического углерода, скорости фильтрации и т. п.

В судебной практике часто требуется установить наличие или отсутствие определенного вещества. В материаловедении основной интерес может представлять не суммарное содержание компонента, а его локальное или поверхностное распределение либо содержание в некоторых особых точках образца.

Цель технического контроля. Приступая к анализу любого объекта, химик должен четко понимать цель анализа. Если речь идет об оценке качества продукции, то задачи исследования обычно определяют заказчики, как правило, в виде нормативной документации. Однако в других случаях задача часто бывает сформулирована не на языке аналитической химии (включающем такие понятия, как общий состав материала, содержание определяемого компонента или его строение), и тогда необходим диалог между заказчиком и аналитиком с целью согласования постановки задачи.

Существенный аспект производственного аналитического контроля — его экономика. Стоимость аналитического контроля обычно невелика. В металлургии, например, она не превышает 1 % стоимости продукции, а чаще всего составляет 0,3–0,7 %. Дополнительные затраты на химический контроль окупаются повышением качества продукции, достижением большей стабильности технологических процессов. Особую роль играет качество анализа. По оценкам, в 1988 г. в США ежедневно выполнялось около 250 млн химических анализов. Порядка 10 % из них оказывались низкого качества и нуждались в повторном выполнении, что в годовом исчислении составило 5 млрд долл. дополнительных затрат. В некоторых отраслях (например, электронной промышленности), где требования к составу продукции особенно жесткие, в повторных анализах нуждались до 30 % образцов. Аналогичные выводы сделаны и на основании

исследований в рамках общеевропейской программы по испытаниям и измерениям: не менее 5 % валового внутреннего продукта развитых стран Западной Европы составляют измерения. Согласно оценке в 1982 г. на повторение химических анализов неудовлетворительного качества было затрачено до 12 млрд немецких марок.

Эти данные не отражают побочные экономические и социальные последствия ошибочных анализов. Их невозможно непосредственно охарактеризовать в виде бюджетных цифр, но масштаб становится понятным, если учесть, что на результатах химического анализа основываются законодательные и экономические решения, такие как:

- крупные штрафные санкции;
- закрытие предприятий;
- мероприятия по охране труда;
- меры по складированию и утилизации отходов;
- выбраковка продукции;
- гуманитарные последствия, возникающие в результате тяжелейших техногенных аварий.

Все это свидетельствует не только о важности химических измерений самих по себе, но и о необходимости получения и доведения до потребителя высококачественных результатов.

На обеспечение качества результатов аналитического контроля направлены все планируемые и систематически предпринимаемые действия, необходимые для гарантии того, что продукт, процесс контроля и аналитическая служба отвечают заданным требованиям и включают все действия, предпринимаемые для правильного планирования химического анализа.

Качество аналитической службы — совокупность ее свойств и характеристик, определяющая способность удовлетворять заданным или подразумеваемым нуждам производства. Оно достигается только проведением большого числа заранее запланированных мероприятий.

Контроль качества аналитической службы — технические и организационные средства, используемые для достижения требований качества.

Обеспечение и контроль качества являются составными частями *системы качества* — организационной структуры, включающей процедуры и ресурсы для осуществления управления качеством.

Управление качеством — составная часть общего управленческого процесса, которая определяет и проводит в жизнь политику качества.

Политика качества — совокупность официально установленных руководством направлений организационной работы, касающихся качества.

Система обеспечения качества призвана гарантировать, что приняты все необходимые меры по контролю качества и тем самым весь «цикл качества» находится под контролем. Если на заключительной стадии исследования выясняется, что удовлетворительное решение не может быть получено по причине непредвиденных обстоятельств, то весь цикл следует повторить. При этом обычно за счет использования информации, полученной в результате первой попытки, удастся подойти ближе к правильному ответу. В некоторых наиболее сложных ситуациях для дости-

жения удовлетворительных результатов требуется повторение нескольких таких кругов. Однако по экономическим соображениям аналитик должен стремиться к тому, чтобы их было как можно меньше.

Любое аналитическое исследование включает четыре этапа:

- 1) пробоотбор;
- 2) пробоподготовка;
- 3) собственно химический анализ (измерение аналитического сигнала как функции содержания в пробе интересующих компонентов);
- 4) метрологическая обработка результатов исследования и формирование конечного анализа.

При этом этап пробоподготовки делится на две стадии. На первой (предварительной) стадии получают пробу определенной массы и гранулометрического состава; основные операции на этой стадии — измельчение пробы и ее сокращение. Вторая (заключительная) стадия пробоподготовки — переводение пробы в состояние, требующееся для анализа при помощи данной методики выполнения измерения — включает следующие операции: вскрытие пробы, разделение и концентрирование компонентов.

Все эти этапы равнозначны, и каждый из них несет объективные и субъективные источники неопределенности.

Этапы технического контроля. В техническом контроле различают контроль технологических процессов и контроль качества сырья и готовой продукции.

Контроль технологических процессов должен быть достаточно оперативным, часто непрерывным, желательно автоматизированным. Контроль качества сырья и готовой продукции, будучи иногда непрерывным, обычно все же дискретный, но во многих случаях требует достаточно высокой точности и определения нескольких компонентов и чаще выполняется в лаборатории.

Контроль технологических процессов желательно вести в масштабе реального времени. Измерения в масштабе реального времени необходимы для того, чтобы технологи имели возможность оптимизировать и контролировать технологический процесс в ходе его осуществления.

Промышленные химические анализы можно разделить на констатирующие и оперативные. Результаты *констатирующих* анализов не предназначены для непосредственной корректировки технологического процесса, хотя и могут позволить выявить дефекты технологии. Эти результаты можно хранить, обрабатывать, перепроверять. Результаты *оперативного* анализа должны быть получены быстро, чтобы в случае, если это необходимо, их можно было использовать при корректировке технологического процесса.

Отличие технического контроля от лабораторного анализа.

Лабораторное оборудование работает при строго контролируемых условиях. Образцы могут быть предварительно обработаны для обеспечения лучших по селективности или чувствительности измерений. Аппаратура для лабораторного анализа чаще всего ориентирована на проведение

прецизионных измерений. Эксплуатация этой аппаратуры зачастую сложна и предъявляет высокие требования к квалификации персонала.

Технологические анализаторы могут быть автоматизированными и должны быть приспособлены для проведения длительных измерений в жестких внешних условиях производства (изменение температуры, давления и влажности в очень широком диапазоне, агрессивная среда и т. д.). Желательно, чтобы все операции аналитического цикла (пробоотбор, предварительная обработка пробы, измерения, сбор и обработка результатов измерений) выполнялись автоматически. Разумная автоматизация — серьезнейшая задача технического контроля, особенно оперативного.

Аппаратура (и прежде всего автоматическая) должна работать автономно в течение нескольких суток или даже недель, оставаясь в этот период в откалиброванном состоянии, желательно допуская возможность автоматической калибровки. Она должна быть способна к проведению быстрых измерений, чтобы следить за процессом в масштабе реального времени.

Промышленные анализаторы в отличие от лабораторной аппаратуры в целом являются монофункциональными и направлены на проведение с высокой надежностью отдельных измерений. Их конструкция предусматривает использование надежных деталей и узлов, не требующих частого ремонта и обслуживания.

Виды измерений в техническом контроле. В промышленном анализе могут реализовываться несколько типов измерений.

Режим *offline* предусматривает перенос проб для измерений из производства в лабораторию. Позволяет применять сложную аппаратуру и использовать для проведения измерений квалифицированный персонал. Однако сам перенос и особенно пробоподготовка обычно являются наиболее медленными стадиями, занимающими от нескольких часов до нескольких суток. Как следствие, результаты анализа не позволяют оперативно влиять на технологический процесс и не могут быть использованы для оперативного регулирования технологического цикла. К тому же они предполагают наличие квалифицированного персонала. Следовательно, контроль *offline* целесообразно применять для контроля качества продукции и использовать для ответа на вопрос: соответствует ли продукт определенным техническим требованиям.

При измерениях в режиме *at line* средство измерения находится на производстве. Поэтому данный режим является более эффективным в плане экспрессности получения ответа. Но этим отличие методов *at line* от методов *offline* исчерпывается. Измерения в режиме *at line* также основаны на методах лабораторного анализа, предполагают наличие квалифицированного персонала и не обеспечивают необходимой для осуществления контроля за ходом процесса скорости.

Режим *in line*, при котором измерительные средства встраиваются в технологическую цепочку, наиболее удобен для реализации автоматического пробоотбора и измерений. Требования, предъявляемые к изме-

рительной системе, отличаются от требований к лабораторному оборудованию, выполняющему аналогичные функции. Например, при использовании ионоселективных электродов конструкция сенсора *in line* должна защитить его от разрушительного воздействия технологической среды. Число типов сенсоров, обладающих требуемой селективностью в присутствии технологической среды, крайне ограничено.

Аппаратура в режиме *online* работает в рамках периодического отбора и подготовки проб к измерениям аналитического сигнала. Обычно пробоотбор заключается в отводе небольших количеств реакционной смеси в побочный поток, так называемый *тест-поток*, в котором реактивы могут соединяться и смешиваться с ним. До того как проба вводится в измерительную аппаратуру, она может подвергаться предварительной фильтрации, разбавлению или концентрированию, нагреванию или охлаждению.

Среди первых аналитических устройств, использованных для целей непрерывного промышленного анализа в 1940–1950-е гг., были рН-сенсоры. Вслед за ними в конце 1960-х – начале 1970-х гг. стали использовать методы газовой хроматографии и химические методы анализа, такие как титрование. В дальнейшем развитие промышленного анализа шло по пути более широкого применения имеющихся средств и увеличения числа используемых методик.

В некоторых случаях возможно проведение бесконтактных измерений (например, по окраске реакционной смеси).

Методы технического контроля. Традиционно выполняемые технологические измерения включают измерение физических параметров (температуры, давления, показателя преломления, плотности, мутности, температуры кипения, температуры вспышки, точки помутнения и текучести жидкости), влияющих на течение процесса или отражающих его общий ход. Однако они практически не дают прямой информации о протекании конкретного химического процесса и не могут использоваться для детального контроля за его ходом. Информацию о ходе процесса, его эффективности и выходе продукта дает химический анализ реактивов, промежуточных веществ и продуктов. Эти результаты можно использовать для достижения максимального выхода продукта и его чистоты. Поскольку рН влияет на многие реакции, измерение рН реакционной среды является обычным методом контроля.

В зависимости от требуемой информации и типа измерительных систем измерения могут быть *непрерывными* или *периодическими*. Частота проведения измерений зависит от кинетики процесса и определяется временем процесса, которое может быть равно нескольким минутам (и более).

Например, в непрерывном проточном реакторе, в котором исходные компоненты движутся в реактор, а продукты реакции его покидают, средняя продолжительность (τ) пребывания веществ в реакторе (время задержки) определяется выражением

$$\tau = V/u,$$

где V — объем аппарата; u — объемная скорость потока.

Например, для реактора объемом 1 л, в котором скорость потока равна 100 мл/мин, средняя продолжительность пребывания вещества составляет 10 мин. Время измерения аналитического сигнала в потоке должно быть достаточно мало по сравнению со временем, необходимым для контроля стационарных процессов, но существенно большим характерного периода шумовой компоненты для данного процесса. Обычно измерения усредняют, причем минимальное число измерений должно быть не меньше двух (чаще усредняют по четырем измерениям). Очень часто времена задержки равны нескольким минутам и более. В этом случае достаточно проводить измерения каждые несколько минут.

Методика анализа. *Методика анализа* — последовательность действий, с помощью которых аналитик получает необходимую информацию. Методика должна быть полностью адаптирована к поставленной задаче.

Аналитик должен не только выбрать подходящую методику, но и выявить все возможные источники погрешностей. Такое исследование называют *аттестацией* методики анализа; оно включает процедуру, позволяющую продемонстрировать, являются ли результаты достоверными и воспроизводимыми, а сама методика пригодной для решения поставленной задачи.

Выбор подходящего метода и методики анализа нередко представляет собой трудную задачу, требующую большого опыта и хорошей интуиции аналитика. В настоящее время в нашем распоряжении имеется широкий круг средств, единственного для всех случаев метода и методики анализа не существует.

Каждая конкретная проблема требует своего подхода. Поэтому необходимо освоить систематический подход к выбору методики, основанный на понимании сущности наиболее важных аналитических методов.

Прежде всего должна быть четко поставлена *общая задача*. Она должна быть сформулирована в терминах требуемых аналитических характеристик, являющихся объективными показателями возможностей методики. На практике важную роль играют и дополнительные ограничения: доступность оборудования, необходимость проведения экспертизы, экспрессность, наличие подготовленного персонала и т. п. Оптимальным является метод анализа, способный обеспечить необходимые аналитические характеристики с учетом возможных ограничений.

Целесообразно разбить всю процедуру химического анализа на отдельные блоки — единичные операции, которые объединяют при необходимости в единичные процедуры; комбинируя их, можно составить всю методику с желаемыми характеристиками. Такой подход позволяет получить большое разнообразие методик из унифицированных приемов анализа. Если будет установлено, что применительно к решаемой задаче или определенному компоненту отдельные блоки дают правильные результаты, то с высокой вероятностью можно предположить, что и вся методика будет правильной.

При разработке стандартной рабочей методики необходимо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, все лабораторные процедуры должны

выполняться разными исполнителями в разных лабораториях и в разное время с одинаковым результатом (*воспроизводимость* результатов). Во-вторых, должна существовать возможность оценки характеристик каждого модуля методики, как бы давно ни были получены результаты, и возможность проследить весь непрерывный ход операций с пробой (надежная *прослеживаемость* методики).

Общую схему процесса анализа можно представить в виде табл. 10.1, в которой подчеркнута роль взаимодействия между аналитиком и заказчиком. Все этапы, указанные в табл. 10.1, влияют на конечный результат.

Таблица 10.1. Общая схема полного аналитического процесса «Оценка степени загрязнения нефтью приповерхностного слоя почвы в городском сквере»

Задача	Постановка задачи	Исполнитель
Общая постановка задачи	Оценка степени загрязнения нефтью приповерхностного слоя почвы в городском сквере	Заказчик
Постановка конкретной аналитической задачи	Оценка площади загрязнения	Заказчик \rightleftharpoons аналитик
Выбор методики	Оценка методики экстракции, отделения и определения нефти	Аналитик
Пробоотбор	Отбор проб (~ 100 г), проверка их на представительность	Заказчик + аналитик
Пробоподготовка	Гомогенизация, сокращение пробы, экстракция тетрахлорметаном	Аналитик
Измерение	Газохроматографический анализ аликвотной части экстракта	Аналитик
Обработка результатов	Идентификация хроматографических пиков, определение содержания компонентов	Аналитик
Выводы	Сопоставление полученных значений с предельно допустимыми	Аналитик
Отчет	Составление рекомендаций дальнейших действий по решению проблемы	Аналитик \rightleftharpoons заказчик

Любая методика анализа может быть усовершенствована и очень важно, чтобы любая стандартная рабочая методика не рассматривалась как утвержденная раз и навсегда. Даже в случае отработанной методики тщательное ее рассмотрение может привести к выводу о возможности или необходимости улучшения (с точки зрения трудоемкости, экономии материалов, стоимости, сокращения объема отходов и т. д.). Однако результаты в этом случае должны удовлетворять требованиям к методике и желательно быть не хуже, чем при использовании традиционной методики.

Построение методик анализа. Описанный выше общий подход к построению методики анализа предусматривает разбиение ее на ряд более или менее тесно связанных этапов. Естественными границами между этапами могут служить этапы, на которых выполнение методики может быть прервано, а проба может храниться длительное время без последствий для результатов анализа.

Общая постановка задачи. Точную формулировку вопроса, на который необходимо дать ответ с помощью химического анализа, следует определить путем соглашения между заказчиком и аналитиком.

Квалифицированный аналитик может понять общую концепцию каждой конкретной методики и принять необходимые меры, чтобы избежать неверной постановки задачи. На этой стадии можно разработать предварительный план анализа в виде комбинации отдельных блоков, включая условия отбора, хранения и подготовки пробы. В окончательном виде аналитическая задача должна включать требуемые характеристики правильности и воспроизводимости, а также возможность сопоставления с другими данными, что необходимо для правильной интерпретации результатов.

Постановка конкретной аналитической задачи. На этом этапе следует решить, что *необходимо* и что *возможно* определить. Желательно получить ответы на вопросы:

- что представляет собой объект анализа или образец;
- какой анализ требуется: качественный или количественный;
- что требуется определить — молекулярный, элементный или фазовый состав, функциональные группы;
- какие характеристики точности (правильности и воспроизводимости) требуются при выполнении количественного анализа;
- какое количество материала доступно для анализа;
- каково примерное содержание определяемого компонента;
- что представляет собой матрица образца;
- какой требуется анализ — однокомпонентный или многокомпонентный;
- в какие сроки должен быть проведен анализ;
- предполагается ли повторный анализ подобных образцов и если требуется, то с какой периодичностью;
- требуется ли непрерывный контроль системы, автоматизированный анализ;
- допустимо или недопустимо разрушение образца в ходе анализа.

Список вопросов может быть дополнен в соответствии с потребностями контроля конкретного технологического процесса.

Для получения надежных и правильных результатов, которые можно будет сопоставлять с данными других аналитиков и близких по профилю лабораторий, следует составить *технические условия*, т. е. четко оговорить все требования (необходимые характеристики точности, включая правильность и воспроизводимость, форму представления, допускающую

в случае необходимости сопоставление с результатами других испытаний). Это первое условие для правильной интерпретации данных.

Выбор метода и методики анализа. Этап выбора метода и методики анализа имеет решающее значение. Он определяет качество анализа и общие затраты на его выполнение.

Разработка методики анализа обычно начинается с изучения научной литературы. Как уже говорилось, любая аналитическая методика включает отбор и хранение представительной пробы, пробоподготовку, собственно определение, расчеты и представление результатов.

Ключевой этап методики — перевод образца в аналитическую форму, обеспечивающую получение правильных результатов и совместимую с выбранным способом измерения. Разработка методики включает не только выбор отдельных взаимно согласованных операций (блоков), но и разработку средств контроля, позволяющих убедиться, что при последовательном выполнении этих операций вся методика в целом дает надежные результаты. В общем случае качество методики анализа описывается с помощью следующих аналитических характеристик:

- относительное стандартное отклонение;
- правильность;
- воспроизводимость (или сходимость);
- чувствительность (характеризующаяся коэффициентом чувствительности — тангенсом угла наклона градуировочной функции, нижней границей определяемых содержаний и др.);
- селективность;
- диапазон линейности аналитического сигнала (рабочий диапазон);
- устойчивость результатов.

Селективность методики призвана гарантировать тот факт, что величина сигнала действительно определяется именно содержанием представляющего интерес компонента. При недостаточной селективности на величину сигнала влияют посторонние вещества.

Чувствительность — часто основной ограничивающий фактор при определении следовых содержаний. Если чувствительность методики оказывается недостаточной, можно:

- изменить способ регистрации сигнала;
- увеличить размер пробы, соответственно изменив стадию пробоподготовки;
- ввести дополнительную стадию концентрирования определяемого компонента.

Аттестация методики анализа. Это процедура, позволяющая продемонстрировать, являются ли результаты достоверными и воспроизводимыми, а сама методика пригодной для решения поставленной задачи.

Для аттестации методики аналитик должен установить, устранить или сделать легко учитываемыми все возможные источники погрешностей. Решение этой задачи возможно только в рамках соответствующих лабораторных структур, при наличии подготовленного и заинтересованного

персонала и подходящего, поддерживаемого в рабочем состоянии оборудования.

1. Персонал. Химические анализы, особенно в исследовательских лабораториях, должны выполняться высококвалифицированными и опытными специалистами (или под их руководством), имеющими соответствующий и документально подтвержденный уровень профессиональной квалификации. Полная система управления качеством должна обеспечить постоянное переобучение и повышение квалификации в условиях стремительно изменяющихся измерительных технологий.

2. Лабораторные условия. Качество лаборатории. Система полного контроля и управления качеством также предъявляет строгие требования к условиям работы лабораторий с точки зрения чистоты, безопасности и надежности. В некоторых помещениях допускается работа только определенного круга лиц. Режим работы таких помещений должен быть соответствующим образом документирован.

3. Проверка оборудования, компьютеров и программного обеспечения. Все оборудование, используемое в лаборатории, должно по своим характеристикам (проверенным с помощью установленных процедур) удовлетворять требованиям, необходимым для решения поставленных задач. В соответствии с предназначением оборудования следует постоянно принимать меры по уходу за ним, контролю его характеристик, поверке лабораторных приборов и периодической калибровке.

4. Реактивы. Квалификация реактивов, используемых для химических анализов, должна быть достаточной для решения поставленных задач. Особое внимание качеству реактивов следует уделять при определении следовых содержаний. Реактивы независимо от их квалификации перед использованием следует дополнительно очищать рекомендованными методами (перегонкой, перекристаллизацией, переосаждением, возгонкой и т. п.).

5. Стандартные образцы. *Образец сравнения* — однородный материал или вещество, одна или несколько характеристик которого установлены достаточно надежно для того, чтобы использовать их для градуировки, контроля измерительных процедур и определения характеристик других материалов.

Стандартный образец — образец сравнения, для которого одна или несколько характеристик аттестованы в соответствии с официальной процедурой, о чем имеется соответствующий документ (аттестат или паспорт). Каждое аттестованное значение сопровождается указанием его неопределенности при указанной доверительной вероятности. Анализ стандартных образцов является простейшим способом доказательства правильности методики анализа. Главная сфера применения стандартных образцов — доказательство того, что результаты, получаемые с помощью некоторой методики в данной лаборатории, правильные и, таким образом, могут быть использованы повсеместно.

Если по тем или иным причинам такая аттестация невозможна, то наилучшим выходом из положения является проверка на применимость к решению тех или иных задач каждого отдельного этапа. Еще и поэтому модульный принцип построения методик является весьма эффективным.

10.2. Пробоотбор

10.2.1. Общие сведения. Любое аналитическое определение включает несколько этапов. Технологический контроль начинается с отбора проб.

Необходимость пробоотбора объясняется тем, что в производственных процессах обычно участвуют большие партии материалов, а для химического анализа используется не более нескольких граммов. Возникает необходимость во взятии из исследуемого объекта небольшого его количества (пробы), адекватно представляющего его состав и свойства, для проведения химического определения.

Рассмотрим виды проб.

Точечная проба — часть партии (сырья или готового продукта), которую отбирают за одну операцию из разных точек партии и из разных по глубине слоев в определенный момент времени. Она характеризует качество опробуемого материала в одном месте или на определенном уровне. Это наиболее трудоемкая и сложная часть процесса пробоотбора.

Из отобранных в необходимом количестве точечных проб путем их усреднения составляют *генеральную пробу*, характеризующую данную партию. По содержанию компонентов, распределению частиц и степени дисперсности генеральная проба должна соответствовать всей анализируемой партии материала. Она должна быть тем больше, чем больше масса исследуемого материала, менее однороден его состав и выше содержание определяемого компонента при неравномерном его распределении.

Отобранная генеральная проба, как правило, бывает значительной, ее подвергают разделке (дроблению, перемешиванию, сокращению) по определенным правилам.

При использовании одного или нескольких циклов разделки получают промежуточные *средние пробы*, которые разделяют так же, как и генеральную пробу, в результате чего масса средних проб последовательно уменьшается до тех пор, пока не будет получена *средняя сокращенная проба*.

Путем сокращения средней пробы получают *лабораторную пробу*, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний, и *контрольную (арбитражную, архивную) пробу*, которую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или других контрольных испытаний.

Лабораторная проба — конечная проба, поступающая в лабораторию для анализа. Состав ее должен быть тождествен среднему составу всех промежуточных и генеральной проб и всей партии опробуемого материала.

Из лабораторной пробы готовят *аналитическую пробу* в количестве, достаточном для определения всех контролируемых компонентов. Для этого лабораторную пробу подсушивают, измельчают до требуемого размера частиц, перемешивают и сокращают до тех пор, пока не достигнут минимально необходимой при данном измельчении массы, которая определяется по специальным таблицам или рассчитывается по приближенным формулам. Обычно масса аналитической пробы составляет 10–20 г. Измельчение проводят в стальной, фарфоровой, яшмовой или агатовой ступке с последующим просеиванием порошка через набор сит с постепенно уменьшающимися размерами отверстий.

Измельченную лабораторную пробу сокращают методом *квадратования*. Для этого пробу высыпают на лист плотной бумаги и после тщательного перемешивания расплющивают вещество на бумаге, придавая форму прямоугольника. Последний делят взаимно перпендикулярными линиями на 15–20 равных квадратов со стороной 50 мм, после чего из середины квадратов отбирают плоским шпателем в шахматном порядке порции по всей глубине слоя. Отобранные порции объединяют, перемешивают и вновь сокращают тем же методом, пока не достигнут необходимой массы пробы.

Качество пробы зависит от состава и гомогенности объекта, размеров объекта и пробы, выбранного метода пробоотбора, числа отобранных проб, разложения или загрязнения проб, метода пробоподготовки, условий хранения и правильной маркировки проб. Проба должна сохранить свойства объекта, которые тот имел в момент отбора или имеет в момент начала исследования.

При неправильно проведенном пробоотборе результат анализа может быть отнесен только к анализируемой части пробы, а не ко всей массе исследуемого материала. В результате создается ошибочное представление о его химическом составе.

Методы отбора проб весьма разнообразны и зависят от агрегатного состояния (сыпучий или кусковой), характера и степени однородности материала, от того, поступает он без упаковки или в таре. Операции пробоотбора существенно различаются для расплавленного и застывшего материала, для материалов, находящихся в движении (перемещаемых на ленте транспортера, перевозимых в вагонах или баржах, поступающих по трубам или желобам) и неподвижных (в штабелях, отвалах, в вагонах или собранных в отстойник). Методика пробоотбора диктуется также задачей анализа, которая может состоять в определении среднего содержания одного или нескольких компонентов в объеме объекта, установлении распределения компонентов в пространстве (в частности, по глубине слоя) или во времени (например, в ходе технологического процесса в реакторе). При взятии пробы необходим учет всех этих факторов. Поэтому для каждого конкретного материала разработана специальная нормативная документация.

При отборе и хранении проб возможно изменение компонентного состава материала. Так, при хранении растворов возможна сорбция ком-

понентов стенками сосуда, а также протекание в растворе процессов гидролиза, образования малорастворимых соединений или биологического разложения органических компонентов. Для предотвращения этого пробы консервируют — подкисляют, добавляют комплексоны или дезинфицирующие вещества (разумеется, они не должны мешать последующему анализу). Биологические материалы (кровь, ткани, моча) и скоропортящиеся продукты, если их анализируют не сразу, хранят в холодильнике.

Пробы газов не хранят.

Каждый сосуд с пробой маркируют — снабжают этикеткой, где указывают наименование продукта, его сорт или марку, наименование предприятия-изготовителя, с которого отпущен продукт, номер партии с указанием места взятия пробы, дату отбора пробы, фамилию и подпись лица, отобравшего пробу.

10.2.2. Пробоотбор твердых материалов. Сыпучие материалы могут быть весьма неоднородными: определяемые вещества могут механически смешиваться с другими (например, с пустой породой). Крупные и мелкие куски сыпучих материалов могут иметь неодинаковый состав, может происходить сегрегация материала по степени дисперсности вследствие тряски при транспортировке. Неоднородность материала может возникнуть в результате физико-химических процессов, происходящих при застывании и кристаллизации жидкого металла (ликвация, сегрегация, дендритная химическая неоднородность), а также иногда и вследствие термической и химико-термической обработки (обезуглеживание, обессеривание, цементация, азотирование и т. д.). Кристаллизация сплавов в отличие от чистых металлов происходит не при определенной температуре, а в некотором интервале температур. Поэтому металл затвердевает сначала снаружи и состав пробы неодинаков по глубине слитка. Степень химической неоднородности сплава по различным элементам неодинакова.

Химическая неоднородность твердого материала при хранении может развиваться в результате химических изменений вещества под действием внешних факторов (окисление кислородом, поглощение углекислого газа, изменение температуры и пр.).

Неоднородность шлака также зависит от физико-химических процессов, сопровождающих его застывание.

Для определения числа необходимых точечных проб, отбираемых от большой партии материала, часто используют эмпирические формулы, например:

$$N = C\sqrt{Q},$$

где N — число точечных проб; C — коэффициент однородности материала, зависящий от разброса по содержанию основного компонента в точечных пробах ($C = 1,5-3,0$); Q — масса партии, кг.

Для отбора проб мелкозернистых и порошкообразных материалов, находящихся в таре или без упаковки в вагонах (навалом), применяют щупы, представляющие собой железный или медный узкий желоб, заостренный с одного конца и имеющий рукоятку на другом конце. Щуп

вдвигают в тару на всю ее глубину в вертикальном или горизонтальном положении, при этом в прорезь желоба насыпается материал. При движении назад прорезь закрывается и щуп извлекается вместе с пробой.

Любой метод пробоотбора должен обеспечивать случайность выборки, т. е. одинаковую вероятность попадания в пробу любого компонента анализируемого материала с целью получения достаточно представительной пробы.

Для предварительного расчета массы генеральной пробы предложены формулы, в которых учтено число наиболее крупных кусков, их размер, плотность частиц наиболее богатого минерала, содержание в нем определяемого компонента, допустимая погрешность опробования, равная погрешности химического анализа. Например, в случае руд широко применяют *формулу Демонда–Хальфердаля*:

$$Q = kd^a,$$

где Q — масса пробы, кг; k — коэффициент пропорциональности, зависящий от однородности и ценности (степени обогащения) материала (руды); d — диаметр куса максимального размера, мм (определяется ситовым анализом). Для очень бедных и весьма однородных руд — $k = 0,2$, для бедных и однородных — $k = 0,7$, для средних (в частности, полиметаллических) — $k = 1,6$ – $3,5$, для богатых и неоднородных — $k = 9$. Постоянная a зависит от равномерности распределения определяемого компонента, принимая для руд различного типа и состава значение 1,5–2,6. Приведенную формулу можно использовать в более удобном виде (уравнение прямой):

$$\lg Q = \lg k + a \lg d.$$

Для каждого типа объектов значения k , d , a определяют экспериментально.

При подготовке проб к анализу необходимо выполнить по крайней мере четыре операции:

- 1) измельчение пробы;
- 2) перемешивание;
- 3) сокращение;
- 4) сушка.

Эти операции проводят в несколько стадий через ряд промежуточных проб вплоть до получения необходимого количества лабораторной пробы.

Измельчение проб проводят дроблением с предварительным грохочением. *Дробление* бывает сухим и мокрым (с использованием воды для уменьшения пылеобразования). Если же пробы очень влажные, то перед дроблением их подсушивают.

Грохочение — подготовительная операция, целью которой является разделение сыпучих материалов на классы (два и более) крупности, которые перерабатывают отдельно.

Измельченные пробы для их усреднения перемешивают (в механическом смесителе или вручную). Перемешанный тем или иным способом материал сокращают. *Сокращение* представляет собой по существу от-

бор пробы от пробы. Суть операции ясна из следующего примера: для сокращения сыпучих проб с частицами максимального размера 10 мм используют желобчатые сократители (делители) с четным числом (не менее 10) желобков. После высыпания сокращаемого материала на делитель отбирают материал только из четных или нечетных желобков, уменьшая таким образом размер пробы в два раза. Проба может быть пропущена через делитель несколько раз, давая возможность отобрать $1/4$, $1/8$, $1/16$ долю всей пробы.

В настоящее время разработаны многоступенчатые полностью автоматизированные высокопроизводительные агрегаты, снабженные устройствами для одновременного отбора, измельчения и сокращения проб руд, концентратов, углей и т. п.

Общее правило сокращения — чем меньше масса отбираемой при сокращении пробы, тем меньше должны быть размеры частиц.

Пробоотбор металлов, шлаков и технологических растворов. Пробоотбор металлов и сплавов имеет некоторые особенности. Классический способ отбора пробы высокотемпературных жидких металлов в настоящее время интенсивно вытесняется автоматизированными способами. Твердый металл, подлежащий анализу, может быть представлен в виде изделия или в виде слитков. Поскольку металл может быть неоднородным в результате ликвации, пробу нужно отбирать не только от отдельных слитков или изделий, но и из разных их мест на разной глубине.

Лабораторные пробы для химического анализа мягких материалов отбирают в виде стружки, а твердых или хрупких материалов — в виде крупки или порошка. Перед отбором пробы поверхность очищают от механических загрязнений. Если анализу подвергают именно поверхностный слой отливки, то такая очистка недопустима или должна проводиться с особой осторожностью.

Пробоотбор твердого топлива. Твердое топливо (уголь, сланцы, торф) в значительной мере неоднородно и вследствие этого отбор проб для анализа вызывает затруднения. Пробы топлива отбирают по общим правилам отбора проб сыпучих тел.

Пробоотбор почв. Отбор проб почв проводят в соответствии с нормативной документацией, учитывающей структуру почвы, неоднородность почвенного покрова, рельеф местности и местный климат, а также особенности загрязняющих веществ или организмов. Его проводят на «пробных» площадках (часть исследуемой территории, характеризующаяся сходными условиями), закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды.

Обычно отбор проб проводят с одной либо двух-трех площадок размером 25 м^2 каждая. С каждой площадки отбирают по пять точечных проб по типу конверта (по углам и в центре). Поскольку почвы состоят из трех разных слоев, называемых горизонтами, отличающихся по концентрации определяемых веществ, отбор проводят на разных глубинах (0–20, 20–40, 40–60 см) в зависимости от поставленной цели (определение степени

загрязнения поверхностного слоя, миграции химического вещества по профилю почвы и др.). Объединенная проба, состоящая из смеси не менее двух точечных проб, отобранных с разных слоев, должна иметь массу не менее 1 кг.

Пробы, предназначенные для анализа на содержание летучих химических веществ, помещают в стеклянные банки с притертыми пробками. Если пробу анализируют на наличие патогенных организмов и вирусов, то упаковку, транспортировку и хранение проводят в стерильных емкостях, защищая пробы от действия света.

Анализ проб допускается в течение 1–2 сут при условии, что температура их хранения не превышает 4 °С.

Пробоотбор растений. Пробы растений отбирают на тех же участках, что и пробы почвы, перед уборкой урожая, отдельно основную и побочную продукцию. Для получения объединенной пробы растений массой 0,5–1,0 кг натуральной влажности рекомендуется отбирать не менее 8–10 точечных проб. Последние отбирают с пробных площадок с типичным состоянием растений, закладываемых по маршруту отбора проб почвы.

В зависимости от вида сельскохозяйственных культур размер пробных площадок может быть $1 \times 1 \text{ м}^2$ (культура сплошного сева) или $1 \times 2 \text{ м}^2$ (пропашные культуры).

Для определения содержания тех или иных элементов в тканях растений почву необходимо удалить промыванием водой, однако при этом существует опасность выщелачивания растительных элементов.

Пробоотбор пищевых продуктов и биологических материалов. Анализ пищевых продуктов и биологических материалов обычно проводят без измельчения. Но если оно все же необходимо, то их охлаждают до температуры сухого льда или жидкого азота; при этом образцы становятся хрупкими и легко превращаются в порошок.

Пробоотбор пыли. Бытовую пыль, состоящую из волокон ковров, постели, одежды, волос, отбирают фильтрованием. Перед определением компонентов пыль просеивают для удаления крупных составляющих, в частности волос и волокон пуха. Остаток дробят, после чего разлагают смесью азотной и хлорной кислот.

Пробоотбор индустриальной пыли проводят, как в случае взвесей в воздухе. Пробоотбор с транспортной ленты лучше всего проводить с помощью щетки с жестким волосом и совка для мусора. Оборудование должно быть изготовлено из пластмассовых материалов, не содержащих тяжелых металлов.

Пробоотбор бытовых и индустриальных отходов. К этим отходам относят бумагу, ткани, металлические предметы и т. д. Из-за неоднородности состава провести эффективный пробоотбор очень трудно, особенно если токсичные компоненты локализованы в ограниченном объеме. После отделения явно неоднородных материалов сухой остаток размалывают, измельченные пробы переводят в раствор обработкой кислотами или их

смесями, фильтруют от суспендированных в растворе пластмасс, устойчивых к действию кислот, после чего анализируют.

10.2.3. Пробоотбор газов. Пробы газа для анализа обычно берут из газопроводов, иногда из реакционных аппаратов. При пробоотборе из газопровода в газоход вставляют газоотборную трубку, которая должна входить в газоход на глубину одной трети диаметра труб газопровода. К газоотборной трубке присоединяют с помощью отрезка резинового шланга либо непосредственно аппарат для анализа (газоанализатор), либо сосуд, в который отбирают пробу.

Для отбора больших проб газа, например при анализе атмосферы, в тех случаях, когда определяемый компонент содержится в небольшом количестве, применяют газометры или аспираторы. Для отбора небольших (250–500 мл) проб газа используют трубку с кранами (газовую пипетку), которую присоединяют к водоструйному насосу, и через трубку некоторое время прокачивают испытуемый газ, затем краны перекрывают.

Отбор проб в эвакуированные сосуды. Приемники для отбора пробы газа, известные под названием эвакуированных сосудов, представляют собой баллоны вместимостью 0,5–10,0 л, снабженные краном.

Перед отбором пробы насосом выкачивают воздух из баллона до требуемого разрежения (~ 40 мм рт. ст. $\approx 5,3$ кПа), кран закрывают, баллон взвешивают и переносят к месту отбора пробы. Трубку баллона присоединяют к газоотборной трубке и кран открывают. После отбора газа кран закрывают и баллон вновь взвешивают, массу взятой пробы находят по разности.

Эвакуированные сосуды применяют при анализе на содержание ядовитых газов или паров в воздухе производственных помещений.

Небольшие (до 1 л) объемы газа хранят в газовых пипетках или бутылках, несколько литров — в аспираторе, десятки литров — в газометрах или лабораторных газгольдерах. Большие количества газа в сжатом состоянии хранят и транспортируют в стальных баллонах.

Пробоотбор воздуха. Необходимо принимать во внимание формы нахождения токсичных примесей в воздухе в момент отбора пробы, физико-химические свойства улавливаемых примесей, зависимость состава применяемого поглотительного раствора и чувствительности применяемой реакции от скорости отбираемого воздуха и его объема. Микропримеси вредных веществ в воздухе могут находиться в виде газов (NH_3 , O_3 , дивинил и др.), паров жидкостей (преимущественно с температурой кипения до 230–250 °С), а также твердых частиц в случае работы с легкосублимирующими веществами (иод, нафталин, фенол).

При отборе пробы в течение длительного времени результаты усредняют во времени, а «выбросы» сглаживают. При отборе пробы в течение короткого времени «выбросы» проявляются и для исключения случайностей требуются повторные исследования. В отобранной пробе сразу же идут процессы релаксации. Возможно также изменение компонентного

и фазового состава пробы вследствие химического взаимодействия ее компонентов и сорбции примесей на стенках сосуда.

Отбор проб воздуха осуществляют в непрерывном или разовом режимах.

Второй способ называют также *точечным пробоотбором*.

При анализе атмосферного воздуха стремятся отобрать как можно больший объем пробы для накопления микропримесей в количестве, достаточном для последующего определения. При анализе производственной воздушной среды больший интерес представляет отбор малых объемов воздуха.

Для отбора проб воздуха преимущественно используют аспирационный и вакуумный методы. *Аспирационный метод* основан на прокачивании известного объема воздуха через поглотительную среду (жидкая поглотительная среда, твердые сорбенты, фильтрующие материалы). Его применяют в основном для определения малых концентраций токсичного вещества и при оценке длительных стадий технологического процесса. Операцию осуществляют в автоматическом режиме.

Для отбора проб воздуха, содержащего нестабильные и реакционно-способные соединения, его пропускают со скоростью не более 1 л/мин через охлаждаемую ловушку с большой поверхностью, например через трубки, заполненные инертным материалом (стекловатой, стеклянными шариками и др.). В качестве хладагентов используют смеси лед–вода (0 °С), лед–NaCl (–16 °С), твердый CO₂–ацетон (–80 °С), а также сжиженный воздух (примерно –190 °С) и жидкий азот (–195,8 °С).

10.2.4. Пробоотбор жидкостей. Жидкости отличаются большей гомогенностью, чем твердые вещества, поэтому отбор проб жидкости проще. Если жидкость однородна, то достаточно зачерпнуть небольшое ее количество в любом месте, чтобы получить среднюю пробу. Однако обычно среднюю пробу готовят путем отбора нескольких точечных проб из разных мест и на разной глубине объекта: во-первых, трудно ожидать абсолютной гомогенности в большом объеме жидкости или водотоке; во-вторых, в жидкости могут присутствовать мелкодиспергированные твердые вещества или эмульгированные жидкости.

Приборы для отбора проб жидкостей перед работой промывают водой, этанолом или бензином, сушат или обмывают отбираемым продуктом.

Для приготовления средней пробы жидкости все точечные пробы сливают в общий сосуд, емкость которого должна быть в 1,5–2,0 раза больше суммарного объема отобранных проб. Сосуд закрывают, жидкость перемешивают и пробу сокращают до установленного объема. После этого жидкость разливают в две склянки, перенося в каждую склянку равные объемы. Склянки плотно закрывают, сверху завертывают в бумагу и обвязывают бечевкой. Пробы, предназначенные для контрольных или арбитражных анализов, поверх пробок заливают сургучом или мастикой и печатают.

Если жидкие продукты кристаллизуются при температуре окружающей среды, то перед отбором проб их расплавляют. Ампулы с продуктом, отобранные в качестве пробы, хранят в запаянном виде и вскрывают непосредственно перед анализом.

Пробоотбор полужидких материалов. К полужидким материалам относятся мази, смолы, шламы, пульпа и т. п. Отбор средних проб этих материалов затруднен в силу их неоднородности. Полужидкая масса может находиться в покое в сосуде большой или малой вместимости либо в движении (пульпа). Отбор проводят вручную при помощи пробоотборников различной конструкции.

Пробы мазеобразных продуктов отбирают шупом.

Пробы твердых плавких продуктов отбирают с помощью нагретого ножа. Отобранные из различных слоев пробы смешивают, сокращают, получают среднюю пробу.

Пробоотбор природных и сточных вод. Воды в экологическом анализе условно подразделяют на подземные, поверхностные и сточные. Они различаются как по количеству и природе примесей, так и по своему назначению. Поэтому условия отбора проб здесь весьма разнообразны и регламентируются соответствующими нормативными документами. При отборе проб вод разных типов следует соблюдать определенные правила:

- проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее отбора;
- отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не изменилось содержание определяемых компонентов или свойств воды;
- объем пробы должен быть достаточным и должен соответствовать применяемой методике анализа.

Установлены определенные виды отбора проб воды.

При *разовом отборе* пробу берут один раз в определенном месте на определенной глубине. Каждая проба характеризует качество воды лишь в данное время и в данном месте.

Вследствие изменчивости состава воды разовый отбор пробы недостаточен и применяют *периодический отбор*, при котором пробы берут либо через определенные промежутки времени, либо на определенных участках течения реки, либо из различных глубин водохранилища, озера, пруда и т. д. Обычно отбирают ряд проб для определения сезонных или суточных изменений качества воды с интервалами времени в месяцы, сутки или часы. Нередко применяют метод отбора через каждые 1–3 ч в течение суток. Результаты анализа при периодическом отборе проб являются более правильными по сравнению с результатами разового отбора.

Можно получать простые или смешанные пробы. *Простая проба* характеризует состав воды в данный момент времени в данном месте. Ее получают разовым отбором требуемого количества воды. Чаще используют *смешанную пробу*, характеризующую средний состав воды исследуемого объекта, средний состав за определенный промежуток времени

или средний состав с учетом как места, так и времени. Ее получают смешиванием простых проб, взятых одновременно в различных местах (усреднение по объему) или в одном и том же месте через определенные промежутки (усреднение по времени).

При проведении массовых анализов различают среднесменную, среднесуточную и среднепропорциональную смешанные пробы. *Среднесменную и среднесуточную пробы* готовят путем смешивания равных по объему проб, отобранных через равные промежутки времени. Однако этот простой способ пригоден только в том случае, если все точки исследуемого объекта равноценны или если в месте отбора проб имеется постоянный расход воды. Если это не так, то готовят *среднепропорциональную пробу* из различных объемов проб, пропорциональных расходу, взятых через равные интервалы времени, или из равных объемов проб, взятых через различные интервалы времени таким образом, чтобы их объем или число соответствовали местным колебаниям или изменениям расхода.

Наилучший результат можно получить, применяя автоматический непрерывный отбор проб.

Частота отбора проб сточных вод определяется целью исследования. Срок отбора проб должен быть установлен с учетом реального расхода и состава сточных вод данного производства. На время возникновения необычных условий (ремонт и запуск очистных сооружений, аварийные ситуации и т. п.) частоту отбора увеличивают.

Количество пробы, которое необходимо отобрать для анализа, зависит от числа определяемых компонентов и применяемых методов анализа. Обычно достаточно отобрать 1 л воды. Для более подробного анализа следует брать 2 л; для полного анализа или для определения компонентов, которых очень мало в воде, требуется еще больший (до 10 л) объем пробы.

Приспособления для отбора проб. Устройства для отбора проб воды, содержащей взвешенные вещества, называют *батометрами*. Они различны по конструкции, емкости и габаритам (вместимость 1–4 л; масса 2,5–30,0 кг).

Тип пробоотборника выбирают в каждом конкретном случае в зависимости от предъявляемых требований и местных условий. Морской батометр предназначен для отбора проб воды с различных глубин при одновременном измерении температуры исследуемого слоя. Из мелкого водоема или недоступного для отбора места пробу откачивают насосом с ручным приводом или мотором. Главное требование к пробоотборным устройствам — они должны обеспечивать сохранение химического состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности при отборе пробы (попадание механических примесей, недостаточное опорожнение в пробоотборнике), а также исключать загрязнения за счет коррозии и сорбции на стенках пробоотборного устройства. В процессе отбора проб, легко подвергающихся изменениям (содержащих растворенные газы, соединения железа(II) и т. п.), необходимо избегать контакта анализируемой воды с воздухом.

В качестве материала пробоотборных сосудов используют химически стойкие к исследуемой воде стеклянные, фарфоровые или пластмассовые сосуды с притертыми или завинчивающимися пробками. Выбор материала сосуда зависит от природы определяемых примесей. Так, питьевую воду можно отбирать как в стеклянные, так и в полиэтиленовые сосуды, если они разрешены для контакта с водой; пробы, предназначенные для анализа на содержание органических веществ, отбирают только в стеклянные сосуды с притертыми пробками. Вместимость сосудов должна обеспечить определение всех запланированных компонентов.

Желательно, чтобы вода была проанализирована в день отбора. Установить единые требования к хранению проб невозможно. Сроки хранения, материал сосуда и другие условия зависят не только от определяемых компонентов, но и от природы пробы и аналитических методов, которые будут применяться. Обычно пробы поверхностных и подземных вод более стабильны при хранении, чем сточные воды.

В качестве метода консервирования вод широко используют глубокое охлаждение или замораживание на неопределенный период. Этот метод особенно эффективен, если его применять сразу после отбора проб. Но долго хранить охлажденные пробы нельзя. В стеклянных сосудах пробы не замораживают.

10.2.5. Пробоотбор реактивов и особо чистых веществ. Химические реактивы и особо чистые вещества (далее — реактивы) принимают для отбора проб партиями. В *партию* входит реактив, полученный в одном технологическом цикле и имеющий оформленный документ о качестве. В случае непрерывного производственного процесса партией считается суточная выработка. Партия продукта должна быть однородной по качеству.

Пробы отбирают из установленного числа упаковок в соответствии со схемой:

Число упаковок в партии, шт.	Число упаковок, из которых отбирают пробы, шт.
1	1
2–10	2
10–50	3
50–100	4
100–500	5
500–700	6
700–1000	7
> 1000	1 %

При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ по всем показателям удвоенного числа упаковок, отобранных из той же партии. Результаты повторных анализов являются окончательными и распространяются на всю партию. Выбор упаковок для отбора проб проводят произвольно.

Пробоотборники для реактивов должны быть изготовлены из материала, не загрязняющего продукт и не взаимодействующего с ним. Пробы жидких продуктов отбирают с помощью толстостенной стеклянной трубки со всасывающим устройством. Отбор проб горючих жидких продуктов проводят пробоотборником, изготовленным из неискрящего материала.

Отбор проб твердых продуктов проводят пробоотборником трубчатой формы требуемой длины, изготовленным из полимерного материала или нержавеющей стали; нижний конец пробоотборника должен быть сухим.

Из отобранных упаковок отбирают разовые пробы из разных уровней первичной тары. Число разовых проб для твердых продуктов должно быть не менее трех (сверху, из середины и снизу). В случае жидких продуктов отбирают не менее двух разовых проб (из середины и снизу) при объеме менее 5 л и не менее трех (сверху, из середины и снизу) при объеме более 5 л.

Разовые пробы объединяют, перемешивают и получают единичную пробу данной упаковки.

Из соединенных и тщательно перемешанных единичных проб составляют общую пробу, последнюю сокращают до размеров средней пробы.

Если продукт обладает ядовитыми, огнеопасными и взрывоопасными свойствами, то на тару с пробкой должна быть наклеена отдельная этикетка с соответствующими предупредительными надписями и условными обозначениями.

10.3. Пробоподготовка

10.3.1. Методы вскрытия проб. Целью пробоподготовки является перевод пробы в состояние, пригодное для получения аналитического сигнала.

Обязательным этапом любого метода химического анализа является предварительная подготовка пробы: ее вскрытие (разложение), перевод определяемых компонентов в аналитическую форму, разделение и концентрирование определяемых компонентов. Стадия пробоподготовки — одна из наиболее трудоемких и ответственных стадий анализа в целом. Во многих случаях она вносит вклад в контрольный опыт и ограничивает эффективность использования инструментальных методов анализа. Поэтому пробоподготовка постоянно совершенствуется.

Основными приемами интенсификации процессов вскрытия проб являются использование высокоагрессивных агентов и сред, работа при повышенных температурах и давлениях, воздействие ультразвука, магнитного, электромагнитного и электрического полей (в том числе СВЧ-, УФ-излучением, γ -квантами, рентгеновскими лучами, искровым или дуговым разрядом, лазерным излучением, плазменной деструкцией и др.).

Вскрытие пробы основано на разрушении структуры образца в результате взаимодействия его компонентов со специально подобранными реактивами. Вскрытие может выполняться при температуре окружающей среды и нормальном давлении, но чаще всего проводится при нагревании,

а иногда и повышенном давлении. Вскрытие пробы имеет целью переведение ее в раствор.

Методов переведения проб анализируемых материалов в раствор очень много и выбор их зависит как от самого материала, так и последующего хода анализа. Обязательным требованием к методу переведения пробы в раствор является полнота вскрытия. Необходимо соблюдать требования, предъявляемые к анализируемым растворам: ограниченный солевой состав, использование неагрессивных сред. Так, в методах атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой концентрация солей в конечном растворе обычно не должна превышать 5–10 мг/мл. Концентрация растворов соляной, серной и азотной кислот должна быть менее 1 моль/л. Для выполнения этих требований необходимы дополнительные операции.

Правильно выбранные условия разложения пробы анализируемого материала могут позволить не только перевести определяемый компонент в раствор, но и отделить его от мешающих элементов. При разработке методики вскрытия во избежание полных или частичных потерь должно быть учтено возможное образование летучих соединений.

10.3.2. Методы разложения проб. Получить раствор пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (растворами кислот, солей и щелочей) или «сухим» (сплавлением или спеканием с различными плавнями) способами, а также путем использования некоторых специальных методов. Общих правил в плане выбора способа разложения не существует, и способ вскрытия определяется в каждом конкретном случае.

Наиболее быстрым способом разложения, приводящим к получению наиболее чистого раствора, чаще всего является непосредственное растворение анализируемой пробы в кислоте (или в смеси кислот). Важно, что практически все применяющиеся кислоты легко поддаются очистке перегонкой. При кислотном разложении проб существенно легче подобрать солевой состав раствора, обеспечивающий нормальную работу прибора в методах пламенной и плазменной спектроскопии.

Перед разложением пробы часто необходимо получить воздушно-сухую пробу анализируемого образца. Поэтому пробы многих руд перед вскрытием высушивают для удаления гигроскопической влаги.

В пробах многих руд могут содержаться органические примеси. Эти примеси при растворении пробы могут образовывать углеводороды или нерастворимый серовато-черный остаток. Поэтому пробу руды перед вскрытием подвергают обжигу для разрушения органических примесей, который проводят в фарфоровом тигле в течение 15–20 мин, используя пламя горелки или помещая тигель в электрическую тигельную печь.

«Мокрые» способы разложения

Реактивами для «мокрого» разложения проб могут быть растворы индивидуальных минеральных (HCl , HBr , HI , HF , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) и органических (уксусная, щавелевая, винная, реже

трихлоруксусная, лимонная, муравьиная и др.) кислот, а также их смесей: $\text{HCl}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HCl} + \text{HF}$; $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$; $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$; $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$; $\text{HNO}_3 + \text{концентрированная HCl (1 : 3)}$ (царская водка); концентрированная $\text{HNO}_3 + \text{концентрированная HCl (3 : 1)}$ (лефтортова кислота или обратная царская водка) и др. Реже в качестве реактивов используют растворы солей и оснований (щелочей).

Обработка минеральными кислотами. Минеральные кислоты, используемые для перевода анализируемой пробы в раствор, разделяют на две основные группы.

1. Кислоты, не оказывающие окислительного действия (HCl , разбавленные H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4). Этими кислотами, иногда в присутствии восстановителя, разлагают окислители. Концентрированная HCl — отличный растворитель для оксидов многих металлов, а также для металлов, окисляющихся легче водорода. С ее помощью растворяют щелочноземельные металлы, Zn , Be , Al , Sn , Ti , Ce , Th , U , Cr , Fe , Co . Аналогично ведут себя разбавленные H_2SO_4 и HClO_4 .

2. Кислоты — сильные окислители (HNO_3 , H_2SO_4 , горячая концентрированная HClO_4), растворяющие Ag , As , Bi , B , Cd , Cu , Ga , In , Ge , Mn , Hg , Mo , Ni , Pb , Se , Te , Tl , V . Минералы группы сульфидов, арсенидов, фосфатов разлагаются при действии концентрированной HNO_3 (одной или с добавлением Br_2). Горячая концентрированная HNO_3 растворяет все металлы за исключением Al и Cr . При действии концентрированной HNO_3 на Sn , W , Sb образуются малорастворимые кислоты, что позволяет отделить эти металлы фильтрованием или центрифугированием сразу после растворения сплавов.

Эффективность воздействия горячей концентрированной H_2SO_4 отчасти обусловлена ее высокой температурой кипения ($\sim 340^\circ\text{C}$). Многие вещества при этом быстро разлагаются и окисляются, поэтому она служит для удаления из анализируемого образца органических соединений. Под действием горячей H_2SO_4 разлагается большинство металлов и многие сплавы, в частности сплавы Sn , Sb , Pb .

Если к смеси добавить сульфат щелочного металла, то температура кипения H_2SO_4 повышается и растворение ускоряется. Этот прием используют для растворения нитридов Al , B , Cr , Mo , Ni , Nb , Ta , Ti , W , V , Zr в присутствии катализатора (CuSO_4 , Se).

Концентрированная HClO_4 при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ — очень энергичный окислитель, разрушающий ряд сплавов и нержавеющие стали, не разлагаемые другими минеральными кислотами (при работе с хлорной кислотой следует соблюдать осторожность, поскольку она и ее соли могут взрываться, особенно при контакте с органическими или легко окисляющимися неорганическими веществами).

Применяют также смеси кислот (HCl или H_2SO_4) с окислителями. Например, в HCl в присутствии H_2O_2 или Br_2 можно растворить почти все металлы, в том числе Rh , Ir , In , Sb . Серная кислота с добавкой

кристаллического KMnO_4 энергично растворяет киноварь и металлическую ртуть. Очень сильным окислителем является царская водка, разлагающая практически все сульфиды, селениды, теллуриды и арсениды металлов, полиметаллические, железные и марганцевые руды.

Разложению твердых веществ способствует образование комплексов. Выбор комплексанта определяется прочностью образующихся комплексов и растворимостью солей элементов, входящих в состав анализируемого материала. Комплексант вводят либо непосредственно при вскрытии пробы, либо после ее растворения для обеспечения устойчивости растворов. Наиболее часто в качестве комплексанта используют H_2O_2 и гидроксикислоты (винную, лимонную, щавелевую). Например, сплавы Sb-Sn легко растворяются в HNO_3 в присутствии винной кислоты (в ее отсутствие образуются осадки соответственно метасурьмяной и оловянной кислот).

Золото и платину растворяют в царской водке, которая действует как окислитель и как комплексант (образуются хлорокомплексы этих металлов); вольфрамовые сплавы, Mo , Nb , Ta , Si , Zr , ферросилиций, ферромolibден растворяют в смеси HNO_3 и HF (образуются фторокомплексы). Титановые сплавы разлагают в аналогичных условиях, но с добавлением H_2SO_4 : в присутствии последней образуется сульфатотитанатный комплекс и этим устраняются потери титана в виде летучего TiCl_4 . Сплавы титана с оловом растворяют в смеси кислот H_2SO_4 и HBF_4 .

Золото растворяется в цианидных средах в присутствии кислорода воздуха с образованием цианоаурата(III).

Кремниевая кислота, кремний, горные породы и другие силикаты разлагают в присутствии HF с образованием SiF_4 , улетучивающегося при нагревании и таким образом отделяющегося. Образующиеся прочные фторидные комплексы металлов можно разрушить, отгоняя HF выпариванием с нелетучей кислотой (например, H_2SO_4). При растворении проб можно также применять нелетучую щавелевую кислоту, легко разрушающуюся при нагревании. В отдельных случаях по окончании растворения образца в плавиковой кислоте в раствор добавляют H_3BO_3 , связывая HF в HBF_4 .

Обработка органическими кислотами. Органические кислоты применяют при разложении минерального сырья в редких случаях, главным образом в фазовом анализе. Наиболее часто для растворения минералов (кальцита CaCO_3 , гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, некоторых силикатов) используют уксусную кислоту. Разложение ведут при нагревании. Если флюорит содержит сульфиды (галенит PbS , сфалерит ZnS), то их окисляют 10 %-м раствором брома Br_2 в ледяной уксусной кислоте.

Обработка водными растворами солей и оснований. Для выщелачивания сульфатов при анализе цинкового концентрата применяют водные растворы карбоната натрия. Раствором карбоната аммония можно извлечь сульфаты из криолита, а также растворить окисленные минералы молибдена.

Известняк растворяется при кипячении с 15 %-м раствором хлорида аммония.

«Сухие» способы разложения

В тех случаях, когда растворение не приводит к достаточному для проведения анализа разложению материала (т. е. не обеспечивает полное вскрытие), применяют сплавление пробы (или образовавшегося при разложении кислотами нерастворимого остатка) с соответствующими плавнями.

Сплавление является глубоким и энергичным средством воздействия на структуру анализируемого материала. Оно может привести не только к получению растворимых в воде продуктов. В результате такой обработки образуются также плохо растворимые в воде соединения (однако обычно легко растворяющиеся в кислотах). Таким образом, при сплавлении одновременно с разложением пробы обычно происходит разделение некоторых элементов. При ультразвуковой обработке сплав легче отделяется от тигля, благодаря чему время растворения сплава в растворе кислот иногда сокращается в десятки раз.

Большая эффективность сплавления по сравнению с «мокрым» разложением объясняется использованием более высоких температур, при которых гетерогенные реакции протекают значительно быстрее. Скорость разложения увеличивается при измельчении сплавления материала. Сплавление можно проводить на горелках и в муфельных печах. Целесообразный выбор плавня для каждого отдельного случая зависит от основной аналитической цели. Иногда используют несколько плавней.

Обычно в качестве плавней применяют соединения щелочных металлов, например карбонаты, бораты, гидроксиды (щелочные плавни) или бисульфаты, пиросульфаты, бифториды (кислые плавни). При сплавлении могут происходить процессы окисления или восстановления.

Основным недостатком вскрытия сплавлением является применение значительного (по сравнению с массой пробы) избытка плавня. При последующем растворении плава получают растворы с высокой концентрацией солей, что нежелательно при проведении дальнейшего анализа некоторыми спектральными методами. Поэтому чаще образцы, содержащие труднорастворимый материал, растворяют сначала в жидком реагенте, а сплавляют (с относительно небольшим количеством подходящего плавня) только нерастворившийся остаток.

Сплавление с щелочными плавнями. Как правило, сплавление ведут с применением карбонатов, причем не имеет значения, карбонат какого щелочного металла (натрия или калия) взят для сплавления, но безводный Na_2CO_3 — наиболее часто используемый плавень (температура плавления 850°C). Его используют для разложения силикатов, амфотерных оксидов, нерастворимых сульфатов, фосфатов, минералов окисленных форм молибдена и вольфрама. При сплавлении металлические компоненты превращаются обычно в растворимые в кислотах карбонаты или оксиды, а неметаллические компоненты — в растворимые в воде соли натрия. Сплавление проводят в течение 15–20 мин при температуре 1100°C в платиновых, никелевых или железных тиглях с 5–8-кратным по отношению к навеске количеством плавня.

Сплавление с кислотными плавнями. В качестве кислотных плавней обычно используют KHSO_4 (температура плавления 214°C), NaHSO_4 (185°C), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (414°C), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (400°C). Наиболее часто используемыми плавнями являются пиросульфаты; плавление с их участием проходит более спокойно (при сплавлении с бисульфатами выделяются водяные пары, и реакционная смесь вспенивается и разбрызгивается).

Основное действующее вещество бисульфатных плавней — выделяющийся SO_3 , обладающий при температуре плавления значительной реакционной способностью. Сплавление с пиросульфатами происходит при очень высоких температурах.

Разложение спеканием. Разложение сплавлением — универсальный способ вскрытия минерального сырья. Трудности могут возникать вследствие коррозии в этих условиях материала применяемой посуды и загрязнения им плава. Поэтому достаточно часто сплавление заменяют более простым и экспрессным спеканием с щелочными плавнями.

При спекании пламень берут в минимальном количестве, поэтому реакционная смесь не плавится, а лишь спекается (образуется спёк), и коррозии стенок тигля не происходит. При выполнении массовых определений без ущерба для качества получаемых результатов спекание проводят в фарфоровых тиглях.

Вскрытие проб спеканием основано на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам, на процессах диффузии и реакциях двойного обмена. Реакционная способность системы зависит от количества взятых для спекания реактивов, степени их измельчения, длительности процесса. Реакции спекания относятся к твердофазным процессам и принципиально отличаются от реакций в газовой фазе или растворе. Наиболее распространенными реагентами для спекания являются Na_2O_2 и безводный Na_2CO_3 , к которому добавлены оксиды металлов (цинка, железа, магния), щавелевая кислота, нитрат калия и др.

Термическое разложение. Этот способ наиболее часто используют в анализе минерального сырья с целью выделения некоторых компонентов (CO_2 , H_2O), ускорения растворения и упрощения дальнейшего хода анализа. Его проводят нагреванием вещества на воздухе в инертной, окислительной или восстановительной атмосфере либо в присутствии других веществ, способствующих разрушению кристаллической решетки анализируемого материала.

Помимо определения и удаления CO_2 и H_2O термическая обработка проб целесообразна для удаления сульфидной серы. Метод термического разложения лежит в основе методики определения серы: пробы прокаливают в токе кислорода или воздуха при температуре $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ и образующийся SO_2 поглощают раствором I_2 .

Сжигание пробы в токе кислорода нашло применение и в случае определения и удаления органических примесей в минеральном сырье. Определение основано на количественном переведении углерода в CO_2

сжиганием в присутствии катализатора. Образующийся CO_2 поглощают натронной известью, аскаритом, хлоридом кальция или ангидроном.

К термическому разложению в окислительной атмосфере относится нагревание в присутствии галогенирующих реагентов, обладающих большой эффективностью и реакционной способностью. При использовании газообразных реагентов галогенирование ведут в открытых системах, пропускаемая поток газа над нагретой пробой, помещенной в лодочку. Разложение неорганических веществ в токе газа является весьма удобным методом химического анализа, поскольку реагирующий газ поступает в достаточно чистом виде, не внося в пробу загрязнения.

Ускорить вскрытие трудно разлагаемых в обычных условиях проб и сократить количество применяемых для их разложения реактивов (и тем самым снизить поправки контрольного опыта) можно, используя аналитические автоклавы — герметично замкнутые химические реакторы, в которых реакции разложения протекают при повышенных давлениях и температурах (150–200 °C). Автоклавы применяют при анализе тугоплавких металлов и их соединений, тяжелых и цветных металлов, керамических материалов, когда требуется перевести все компоненты аналитической пробы в раствор или осуществить твердо- и жидкофазное селективное разделение компонентов.

Автоклав представляет собой тефлоновую реакционную камеру, заключенную в небольшой металлический (обычно стальной) корпус с резьбой.

Пробу помещают в камеру, добавляют растворяющие агенты (обычно смеси кислот, часто в присутствии окислителей), закрывают камеру тефлоновой крышкой, герметизируют в металлическом корпусе, помещают в электронагреватель и выдерживают необходимое время при выбранном температурном режиме. По охлаждении до комнатной температуры автоклав разгерметизируют и полученный раствор анализируют.

Особенностью разложения кислотами в автоклавах является возможность использовать почти стехиометрические соотношения концентраций элемента и реактива, в то время как в открытых системах разложение ведется в большом избытке последнего. Это позволяет существенно снизить уровень загрязнения пробы вводимыми реактивами. Время разложения пробы сокращается в несколько раз по сравнению с разложением ее в открытой системе.

Новым эффективным способом разложения проб является использование микроволновых полей, осуществляемое в специальных устройствах (микроволновые печи или печи СВЧ). Для разложения используют HCl , HNO_3 , H_2F_2 , H_3PO_4 , жидкий бром Br_2 , воду. Для предотвращения коррозии внутренних деталей самой печи парами минеральных кислот внутрь ее помещают ящик из органического стекла или используют принудительную вентиляцию печи. В этих случаях наиболее приемлемы навески проб 5–300 мг, оптимальный объем реакционной смеси 10–15 мл. Эффективное разложение проб наблюдается при поэтапном нагревании печи (2–3 стадии по 3–5 мин каждая) и значениях мощности 600, 450, 300 Вт.

В микроволновых печах успешно разлагаются медь-, молибден- и золотосодержащие концентраты, продукты их переработки, шлаки металлургического производства. Эти печи хорошо зарекомендовали себя при разложении биологических материалов и некоторых объектов окружающей среды.

Вся процедура разложения труднорастворимых продуктов занимает 3–5 мин, дальнейшая обработка растворов — еще 5–15 мин. Таким образом, использование микроволновой печи позволяет сократить длительность пробоподготовки от нескольких часов до 30 мин и на практике реализовать экспрессность многих инструментальных методов анализа. В отличие от, например, сплавления солевой флюс в данном случае обусловлен только составом образцов и реакционной смеси, а не всеми компонентами, входящими в состав плавней.

10.3.3. Разрушение органических веществ (минерализация пробы). Определение различных элементов, входящих в состав органических соединений (или неорганических соединений, но смешанных в пробе с органическими), часто требует полного разрушения органических компонентов пробы. В этих целях могут быть предложены различные методы, ни один из которых, однако, не является универсальным, пригодным для всех случаев анализа. Большинство методов минерализации основано на окислении органического вещества тем или иным способом.

«Сухие» способы минерализации. Известно довольно много методов «сухого» разложения проб. Наиболее ранний метод разрушения органических веществ — прокаливание пробы на воздухе. Прокаливание проводят в фарфоровой, кварцевой или платиновой чашке, сначала осторожно до удаления основной массы воды, после чего температуру повышают до 500 °С. Золу, получаемую после прокаливания и содержащую образовавшиеся нелетучие неорганические вещества, переводят в раствор одним из описанных выше методов.

Метод сжигания в токе кислорода отличается от сжигания на воздухе лишь тем, что чашечку (лодочку) с веществом помещают в нагреваемую трубку, через которую пропускают кислород. Этот метод более эффективен, чем сжигание на воздухе. Иногда сжигание проводят в закрытых сосудах (бомбах), чтобы можно было проанализировать газовую фазу.

Иногда для облегчения последующего анализа используют сочетание прокаливания со спеканием. Для этого к пробе перед прокаливанием добавляют различные плавни: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, смесь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и KClO_3 , NaOH , MgO , смесь CaO с KMnO_4 .

Можно применять также сплавление, но обязательно с добавлением окислителя. При сплавлении добавляют различные вещества: смесь NaOH с KNO_3 (в серебряном тигле), Na_2O_2 (сплавление проводят в никелевом или железном тигле).

Высокоинтенсивным методом разрушения органических компонентов и проб является фотохимическое разложение (фотолиз). Благодаря

воздействию мощного УФ-облучения (ртутные и ксеноновые лампы) разрушаются даже комплексы металлов с гуминовыми и фульвокислотами в природных водах. Продолжительность фотолиза колеблется от нескольких секунд до нескольких минут.

«Сухую» минерализацию органических или металлоорганических соединений можно осуществить в условиях плазменной деструкции (низкотемпературная кислородная или аммиачная плазма).

Для разложения миллиграммовых навесок органических соединений в низкотемпературной (100 °С) кислородной плазме высокочастотного разряда требуется не более 3–10 мин.

Для быстрого озоления биологических материалов перспективно использование лазерного излучения.

«Мокрые» способы минерализации. «Мокрые» способы применяют главным образом в тех случаях, когда «сухие» оказываются неподходящими. Они не требуют высоких температур и поэтому не сопряжены с большими потерями летучих веществ. Недостатки связаны с большими временными затратами и необходимостью введения большого количества реагента-окислителя, который может быть источником загрязнений. Операцию разложения обычно проводят в платиновых, фарфоровых или кварцевых чашках.

Обработка HNO_3 (метод Кариуса). Это наиболее старый способ. Пробу обрабатывают при нагревании до 250 °С дымящей HNO_3 в запаянной трубке. В ряде случаев разложение проводят азотной кислотой, содержащей в качестве катализатора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Обработка серной кислотой (метод Кьельдаля), или «мокрое сжигание». Окисление пробы можно провести при кипячении ее с концентрированной H_2SO_4 с добавлением катализаторов или без них.

Обработка смесью H_2SO_4 и HNO_3 (метод Дениже). Разложение проводят при соотношении кислот 1 : 2,5 при нагревании в конической колбе. Во избежание потери азотной кислоты нагревание ведут сначала слабо, а затем при температуре кипения серной кислоты до обесцвечивания раствора. После охлаждения колбы и добавления воды раствор вновь нагревают до начала выделения паров серной кислоты. Повторное нагревание необходимо для разрушения образовавшейся в процессе реакции нитрозилсерной кислоты, являющейся сильным окислителем. Разложение часто заканчивают добавлением HClO_4 и повторным нагреванием до кипения H_2SO_4 .

Окисление пероксидом водорода или перманганатом калия. Для разрушения следов органических веществ, остающихся после обработки смесью кислот, а также одной из кислот-окислителей, часто после кислотного окисления добавляют H_2O_2 или KMnO_4 . В отдельных случаях применяют такие окислители, как смеси H_2SO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 и H_2O_2 (1 : 1), в солянокислой среде, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде (разложение соединений иода), KMnO_4 в кислой и щелочной средах, соли $\text{Ce}(\text{IV})$ в среде KClO_4 и т. д.

Восстановительная обработка. В некоторых случаях разложение может быть проведено путем обработки пробы металлическим натрием в жидком аммиаке, абсолютном этаноле и других растворителях (метод Степанова), а также металлическим калием или нагреванием в токе водорода. В результате такого разложения галогены переходят в соответствующие галогениды, сера — в сульфид.

10.4. Методы разделения и концентрирования в техническом анализе

10.4.1. Общие положения. Далеко не все применяемые в техническом контроле методы аналитической химии обладают достаточной для непосредственного определения того или иного компонента специфичностью и чувствительностью.

Сопутствующие элементы могут оказывать влияние на аналитический сигнал, увеличивая его вследствие недостаточной избирательности метода или приводя к изменению поведения определяемого элемента, потере им индивидуальных свойств.

Требования к чувствительности методики анализа могут быть весьма жесткими, особенно при определении следовых количеств, как это имеет место, например, в случае анализа чистых и особо чистых веществ и объектов экологического анализа.

Выше уже отмечались особенности промышленного химического анализа, связанные с желательностью получения результатов в режиме реального времени. Это подразумевает максимально широкое использование инструментальных методов анализа, что в свою очередь предъявляет особые требования к составу образца, приготовленного непосредственно для измерения. В методах спектрального анализа, например, не всегда допустим высокий солевой фон, в газохроматографических и других методах анализа органических фракций трудности может вызвать наличие в образце воды.

Прямые инструментальные методы часто не могут быть использованы при анализе многих сложных объектов либо из-за недостаточной чувствительности и избирательности, либо вследствие неомогенного распределения компонентов в образце, либо в связи с трудностями градуировки, когда отсутствуют стандартные образцы известного состава. В таких случаях прибегают к концентрированию микрокомпонентов, т. е. к отделению подходящим способом основной массы макрокомпонента, либо выделению элементов-примесей с последующим анализом полученного концентрата микрокомпонентов подходящими методами.

В основе операций разделения и концентрирования лежат одни и те же процессы, отличающиеся лишь концентрациями разделяемых компонентов.

Разделение — процесс, в результате которого компоненты, составляющие исходную смесь, отделяют один от другого, причем их концентрации могут не отличаться либо мало отличаться друг от друга.

Концентрирование — процесс, в результате которого повышается отношение концентрации или количества компонентов (примесей) к концентрации или количеству основного компонента (макрокомпонента).

Для разделения и концентрирования используют чаще всего одни и те же методы, основанные на различии химических и физических свойств разделяемых компонентов. Это могут быть растворимость, сорбционные и электрохимические характеристики, температура кипения, температура сублимации, агрегатное состояние, размеры ионов, заряды, массы и др. Как для концентрирования, так и для разделения компонентов пригодны жидкость-жидкостная экстракция, ионная хроматография, осаждение, но отдельные методы больше пригодны для разделения компонентов (например, бумажная и тонкослойная хроматография); другие же методы (например, пробирную плавку) применяют исключительно для концентрирования.

В качестве основного признака классификации методов концентрирования используют природу процесса и различают:

- 1) химические и физико-химические методы;
- 2) физические методы.

К первой группе методов относятся отгонка после химических превращений, осаждение и соосаждение, пробирная плавка, жидкостная экстракция, ионный обмен, сорбция, флотация, химические транспортные реакции, частичное растворение матрицы, электрохимические методы (электролиз, электродиализ, инверсионная вольтамперометрия).

Вторая группа включает зонную плавку, испарение и сублимацию в вакууме, магнитную сепарацию ионов, дистилляцию, кристаллизацию, фильтрацию, гель-фильтрацию, ультрацентрифугирование.

Химические методы концентрирования просты, но имеют ряд недостатков:

- всегда существует риск потери некоторого количества определяемого элемента;

- при проведении химических операций всегда имеется опасность внесения загрязнений; источники загрязнений весьма разнообразны: реагенты, посуда, аппаратура, воздух лабораторных помещений; избежать загрязнений редкими элементами довольно легко, но в случае широко распространенных (тривиальных) элементов (Fe, Al, Ca, Mg, Si, P, Cu) эта задача достаточно сложна; большая поправка на холостой опыт, зачастую превышающая количество определяемого элемента, ограничивает чувствительность методик определения. Тем не менее благодаря постоянно растущему числу химических реакций, используемых в процессах концентрирования, новым температурным режимам, новой аппаратуре с применением таких перспективных материалов, как стеклоуглерод, фторопласт, высокотемпературная керамика и других, химические методы концентрирования не утрачивают своего значения.

Для физических методов концентрирования микропримесей характерной особенностью является отсутствие или очень малая поправка на холостой опыт. Чаще методы разделения и концентрирования классифицируют

на основе числа и характера фаз, принимающих участие в этих процессах. Наибольшее значение имеют методы, основанные на распределении вещества между двумя фазами таким образом, что одна из фаз становится концентратом микрокомпонентов.

Вещество может существовать в трех состояниях: твердое, жидкое и газообразное. Поэтому различают три основные группы методов разделения и концентрирования: выделение одного или нескольких компонентов в твердую, жидкую и газообразную фазы.

Среди методов разделения, основанных на равновесии между твердой и жидкой фазами, наиболее известны и часто применяются осаждение и соосаждение, а также адсорбционная и ионообменная хроматография, электролиз на твердых электродах и метод зонной плавки. Из методов разделения, основанных на равновесии между двумя жидкими фазами, наиболее часто используют экстракцию органическими растворителями, распределительную хроматографию и электролиз на ртутном катоде. Методы разделения, основанные на удалении одного из компонентов в виде газа, имеют ограниченное, но важное значение. К ним относятся определение влаги в различных материалах, карбонатов отгонкой CO_2 , отделение кремния в виде фторида и др.

Каждая из названных групп методов может включать как химические, так и физические методы концентрирования.

Известны также методы, основанные на разделении компонентов в одной фазе: электродиализ, электрофорез, диффузионные и термодиффузионные методы. Эти методы не вполне подходят под данную классификацию. Но если представить себе, что компоненты системы под воздействием приложенной извне энергии разделяются на две части, которые могут быть изолированы, например с помощью полупроницаемой мембраны при диализе, то и здесь можно условно говорить о распределении компонентов между двумя фазами. Иногда встречаются и более сложные системы. Например, при экстракционном концентрировании микрокомпонентов может произойти расслаивание экстракта на две фазы с образованием трехфазной системы.

10.4.2. Индивидуальное и групповое концентрирование. Во многих случаях необходимо проводить многоэлементные определения (примеси тяжелых металлов в объектах окружающей среды, определение микрокомпонентов в почвах, растениях, определение вредных примесей и легирующих микрокомпонентов в электронных материалах). Перед таким определением необходимо сконцентрировать сразу группу определяемых элементов.

Кристаллизационные методы. Эти методы включают направленную кристаллизацию и зонную плавку и относятся к числу безреактивных методов концентрирования примесей и очистки веществ. Суть методов заключается в расплавлении с последующей кристаллизацией узкой зоны исследуемого твердого образца (*зонная плавка*) или постепенном замораживании анализируемой жидкой фазы, сопровождающемся ростом

кристаллов матрицы (лучше — монокристаллов) в определенном направлении (*направленная кристаллизация*).

В первом случае зону высокой температуры постепенно продвигают вдоль бруска образца, небольшое количество расплава постепенно проходит через весь брусок и в результате многократного распределения примесей между твердой и жидкой фазами растворимые в жидкой фазе примеси концентрируются в ней и перемещаются к одному из концов бруска; во втором — матрицу в твердом виде отделяют от жидкой фазы, в которой остаются примесные компоненты. При анализе растворов в этом случае примеси концентрируются в жидкой фазе, при анализе расплавленных металлов — в той части слитка, которая затвердевает в последнюю очередь.

Зонную плавку применяют для концентрирования примесей ряда металлов (Ag, Cd, Cu, Ni, Al, Ca и др.) перед, например, атомно-эмиссионным или вольтамперометрическим анализом высокочистых свинца и висмута. Пределы обнаружения примесей составляют 10^{-7} – 10^{-4} %, а их коэффициенты концентрирования достигают 20–30.

Вариант метода направленной кристаллизации под названием «направленное вымораживание» применяют при концентрировании примесей в анализе вод. Пробирку с исследуемым образцом постепенно погружают в охлаждающую смесь температурой -12 °C, и вода постепенно кристаллизуется, образуя монокристалл льда.

Однако с помощью этих методов трудно добиться коэффициентов концентрирования порядка 10^2 и выше.

Флотация. *Флотация* — метод концентрирования и разделения смесей твердых частиц веществ, основанный на различии в смачиваемости. Флотируемые вещества должны быть гидрофобными. В результате флотации над поверхностью суспензии образуется устойчивый слой пены, обогащенной извлекаемыми микрокомпонентами (хотя флотация может применяться и для выделения матрицы). Продукты флотации после их отделения анализируют.

Концентрирование флотацией широко используют при анализе вод (пресных, морских, сточных), содержащих микропримеси на уровне 10^{-9} – 10^{-6} г/л. Коэффициент концентрирования достигает при этом 10^1 – 10^2 . При анализе морской воды удается отделить микрокомпоненты от щелочных и щелочноземельных элементов.

Флотацию с использованием в качестве коллектора осадка гидроксида индия(III) применяют для группового концентрирования тяжелых металлов, адсорбированных или окклюдированных суспендированными в воде частицами, связанных в комплексные соединения с гуминовыми кислотами или присутствующих в пресных водах в виде неорганических коллоидных частиц и ионов.

Фильтрация. *Фильтрация* — процесс движения жидкости или газа через пористую среду, сопровождающийся отделением взвешенных частиц. Метод используют для концентрирования твердых частиц,

содержащихся в атмосферном воздухе и воздушной среде промышленных помещений. В качестве материала фильтрующих элементов применяют бумагу, графит, пористое стекло, стекловолокно, синтетические материалы. Методика определения микрокомпонентов в воздухе включает отбор пробы, совмещенный со стадией концентрирования (путем пропускания определенного объема воздуха через фильтрующий элемент), отбор частиц с фильтрующего элемента и собственно определение. Например, по этой схеме примеси As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn и Zr в атмосферной пыли определяют методом атомно-эмиссионной спектроскопии с пределом обнаружения 10^{-7} – 10^{-6} %.

Разделение высоко- и низкомолекулярных соединений в жидкой фазе проводят ультрафильтрацией, основанной на использовании селективных мембран с порами размером 10^{-2} – 10^{-1} мкм, пропускающих только низкомолекулярные соединения. Метод применяют преимущественно при проведении медико-биологических аналитических исследований.

В ряде случаев для концентрирования микрокомпонентов используют инертную полимерную мембрану. Ионы металлов, не образующих комплексов с водорастворимыми полимерами, проходят через мембрану, а те из них, которые связаны в комплексные соединения, концентрируются в растворе над матрицей. Фильтрацию осуществляют под давлением.

Диффузия и термодиффузия. Для разделения газообразных веществ может быть использовано различие в скоростях диффузии через пористые перегородки. По одну сторону перегородки концентрируются газы, обладающие большей скоростью диффузии, по другую — меньшей. Многократное повторение этого процесса в камере, снабженной большим числом пористых перегородок, позволяет достичь высокой степени разделения газов. Чем больше молекулярная масса газа, тем он медленнее диффундирует через пористую перегородку и тем меньше его концентрация за перегородкой.

Той же цели может служить и термическая диффузия, основанная на возникновении градиента концентрации в двухкомпонентной газовой или жидкой смеси при создании в ней температурного градиента. Если сосуд с газовой смесью подогревать с одного конца и охлаждать с другого, то через некоторое время состав смеси в горячей и холодной частях будет отличаться. Отличие тем значительнее, чем больше разность температур. В горячей части смеси содержится больше того компонента, который обладает меньшей молекулярной массой.

Разделение и очистка в гравитационном поле. К способам разделения, основанным на использовании гравитационных сил, можно отнести фильтрацию и центрифугирование.

10.4.3. Выбор методов разделения и концентрирования. При многообразии методов разделения и концентрирования трудно решить, какому из них следует отдать предпочтение. Универсального метода разделения или концентрирования не существует. Каждый метод имеет свою сферу применения в зависимости от поставленных перед химиком-аналитиком

задач, свои достоинства и ограничения. Успех применения каждого метода зависит от того, насколько правильно выбраны условия, обеспечивающие количественный переход нужного (или мешающего) компонента в одну из фаз либо, если это гомогенная система, накопление компонента в определенной части системы.

Выбор метода концентрирования определяется нормативными документами, учитывающими:

- конкретную практическую задачу, т. е. природу объекта анализа, перечень микрокомпонентов, которые следует определять, требуемые метрологические параметры рабочей методики (достигаемые коэффициенты концентрирования, а следовательно, пределы обнаружения), степень извлечения, воспроизводимость получаемых результатов;

- происхождение и предысторию объекта анализа (прежде всего это относится к веществам и материалам промышленного изготовления, когда простой доступный способ разделения уже был использован технологом или синтетиком и процесс не должен повторяться); например, отгонка — классический метод концентрирования при анализе высокочистых соединений As, Sb, Ti, Zr, V; однако дистилляционные методы применяют для очистки галогенидов этих элементов; вещество прошло n ступеней очистки в технологическом цикле, метод концентрирования будет всего лишь $(n + 1)$ -й ступенью «очистки», и едва ли концентрирование окажется в этом случае эффективным;

- сочетаемость выбранного метода концентрирования и метода последующего определения микрокомпонентов в концентрате;

- универсальность, простота, доступность, время на выполнение операции;

- оснащенность головной лаборатории (предприятия разработчика) и тех лабораторий, которые используют метод для рутинного анализа (возможность автоматизации);

- специализацию и квалификацию исследователя, разрабатывающего методику, его приверженность тому или иному методу, а также специализацию и квалификацию аналитиков производственных лабораторий, которые будут методику использовать;

- необходимость обеспечения безопасных условий работы;

- возможность четкого разделения макро- и микрокомпонентов;

- форму существования микрокомпонентов, присутствующих в пробе, их состояние окисления, равномерность распределения по объему, состояние их в растворах (ионное или коллоидное); это важно, хотя концентрирование и переводит компоненты в однородное состояние независимо от первоначальной формы.

В дистилляционных методах следует учитывать, например, возможность образования азеотропных смесей, при осаждении — соосаждение, при экстракции — соэкстракцию. Выбор метода предварительного концентрирования определяется и агрегатным состоянием анализируемого объекта. Для газообразных и парообразных форм удобны фильтрация,

сорбция, соосаждение; для анализа жидких проб — различные виды экстракции, соосаждение, сорбция. Техническое оформление концентрирования разнообразно. Применение находят периодические и непрерывные, одноступенчатые и многоступенчатые процессы. Выбор зависит от того, какая цель поставлена перед аналитиком и насколько различаются свойства макро- и микрокомпонентов. Для индивидуального концентрирования, как уже говорилось, удобны многоступенчатые методы, например хроматографические. Если коэффициент концентрирования равен 30–50 (и более), то можно остановиться на одноступенчатом варианте процесса.

Методы концентрирования различаются по степени использования. Наибольшее распространение получили экстракция и экстракционная хроматография, соосаждение, дистилляционные методы (отгонка, фракционное испарение, сублимация), адсорбционная, распределительная, осадочная хроматография и ионный обмен, электрохимические методы (электроосаждение, электродиализ, цементация, ионофорез), зонная плавка, озоление. Известны и другие методы — ультрацентрифугирование, диализ, диффузия и термодиффузия, электродиффузия, флотация.

Для каждой сферы приложения аналитической химии характерен свой набор методов: в нефтехимической промышленности отдают предпочтение хроматографическим методам, в токсикологической химии — экстракции и хроматографии, в электронной промышленности — дистилляции и экстракции и т. д.

Предварительное концентрирование микрокомпонентов расширяет круг объектов, которые можно анализировать выбранным методом. Так, применение эмиссионного спектрального анализа для определения микрокомпонентов в матрице, дающей многолинейчатый спектр (лантаноиды, актиноиды, железо, молибден), осложняется наложением линий макрокомпонента на линии определяемых микрокомпонентов. Искровая масс-спектрометрия позволяет анализировать электропроводящие вещества, но не диэлектрики и изоляторы. Нейтронно-активационный анализ материалов, содержащих сильно активирующуюся основу, затруднен из-за ее высокой радиоактивности.

Предварительное концентрирование микрокомпонентов, удаление основы снимают подобные затруднения. Концентрирование с полным отделением матрицы особенно полезно при анализе токсичных, радиоактивных и дорогостоящих веществ.

Концентрирование эффективно, когда необходимо применять стандартные образцы с известным содержанием компонентов, а анализировать приходится разнообразные по природе объекты. Предварительное концентрирование с удалением матрицы позволяет проводить анализ с привлечением унифицированных стандартных образцов на единой основе.

На стадии концентрирования удобно вводить внутренние стандарты, если они нужны, или дозированные количества микрокомпонентов, если количественный анализ осуществляется с использованием метода добавок.

Концентрированию присущи и недостатки: в большинстве случаев оно удлиняет анализ, а также часто усложняет его; для осуществления концентрирования нужны реактивы высокой чистоты.

Однако достоинства концентрирования перекрывают его недостатки.

10.5. Методы технического контроля

В производственном техническом контроле обычно применяют высокочувствительные и селективные методы анализа. Несмотря на развитие и широкое внедрение в практику методов, пригодных для прямого анализа, таких как нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный, различные варианты масс-спектрометрии и некоторых других, характеризующихся низкими пределами обнаружения, не только не снизилась значимость предварительного концентрирования, а наоборот, выявились его новые возможности, возросла его роль. В частности, в тесном сочетании разделения, концентрирования и последующего определения возникла новая группа перспективных методов, которые весьма интенсивно разрабатываются и реализуются нередко в виде устройств, пригодных к автоматизации.

Использование в практике аналитического контроля высокочувствительных инструментальных методов способствовало повышению роли предварительного концентрирования при анализе сложных объектов. Возникли комбинированные методы, в которых разделение смесей, концентрирование микрокомпонентов, идентификация компонентов и определение их содержания стало частями целого, а не разобщенными, изолированными стадиями процесса анализа, как было раньше. В комбинированных методах появляются специфические сочетания, поскольку свойства концентрата оказывают существенное влияние на последующее определение. Например, если при пламенном атомно-абсорбционном анализе водных растворов не очень существенно, каким методом проводилось выделение определяемых элементов, то при том же методе анализа органических экстрактов появляются важные особенности, связанные с иной вязкостью органических растворителей по сравнению с водой и их горючестью. Преимущество этого метода по сравнению с атомно-абсорбционным определением элементов в водном растворе заключается в снижении предела обнаружения (вследствие роста температуры пламени из-за горючести растворителя), ускорении и упрощении анализа. Исключаются операции упаривания экстрактов, рекстракции и другие, приводящие к увеличению поправки на холостой опыт при определении тривиальных элементов.

Примерно такая же картина наблюдается при сочетании экстракции с фотометрическим определением, если последнее проводится непосредственно в органической фазе.

Большое значение концентрирование имеет для спектрального анализа. Если матрица мешает определению микрокомпонентов, то ее целесообразно отделять полностью, переводя концентрат в форму, удобную для непосредственного возбуждения спектра микрокомпонентов. Хорошим

коллектором в этом случае является графитовый порошок, часто с добавкой хлорида натрия.

В рентгеноспектральном анализе используют групповое, реже индивидуальное концентрирование. Концентрат в этом случае должен получаться по возможности в виде твердого образца, который можно непосредственно анализировать. Если же используют экстракцию, то после нее органическую фазу разрушают и микрокомпоненты сорбируют на порошке целлюлозы или на силикагеле. Удобно проводить экстракцию легкоплавкими экстрагентами при повышенной температуре: в этом случае концентрат сразу можно запрессовать в таблетку и подвергнуть анализу.

В искровой масс-спектрометрии микрокомпоненты после отделения от матрицы путем экстракции наносят на коллектор, в качестве которого служит оксид алюминия высокой чистоты.

В электрохимических методах анализа предварительное концентрирование используют в двух основных направлениях: первое — инверсионная вольтамперометрия, когда микрокомпоненты предварительно электрохимически концентрируют на твердом или ртутном электроде, затем определяют при анодном растворении; второе — полярография экстрактов, содержащих микрокомпоненты. В экстракт перед полярографированием вводят фоновый электролит и растворитель-гомогенизатор, например метанол. Такая комбинация ускоряет анализ, так как устраняет необходимость разлагать экстракт или проводить реэкстракцию.

Концентрирование имеет применение и в активационном анализе. Оно может проводиться как до облучения, так и после.

Методы, сочетающие концентрирование микрокомпонентов с последующим их определением, нередко могут быть реализованы в виде автоматизированного приборного устройства. Разработка автоматизированных комплексов, охватывающих весь процесс анализа — от пробоотбора и пробоподготовки (включая концентрирование микрокомпонентов) до выдачи результатов — является тенденцией сегодняшнего дня и ближайшего будущего.

В дальнейшем следует ожидать еще более интенсивного развития комбинированных методов, создания новых комбинаций, включающих сочетание эффективного разделения и концентрирования как с селективными, так и неселективными методами конечного определения. Роль таких методов окажется особенно важной в анализе многокомпонентных веществ и материалов, новой нестандартной продукции, в аналитическом контроле высокочистых веществ и других важных областях современной науки и техники.

Контрольные задания

1. В чем заключается роль химика-аналитика?
2. Кто определяет стратегию анализа?
3. В чем заключается обеспечение качества и контроль качества?
4. Чем определяется способ отбора и размер пробы?

5. Приведите примеры способов отбора пробы в потоке жидкости и газа.
6. Каковы особенности отбора пробы твердых веществ?
7. Назовите способы гомогенизации и усреднения пробы.
8. Каким образом можно учесть содержание воды в анализируемой пробе?
9. Какие факторы определяют способ перевода анализируемой пробы в раствор?
10. Какими свойствами должен обладать растворитель, используемый для растворения пробы?
11. Приведите примеры щелочных, кислых и окислительных плавней.
12. Укажите различия между направленной кристаллизацией и зонной плавкой.
13. Зачем и когда необходимо поверять оборудование?
14. Каковы основные и вторичные характеристики качества аналитической методики?
15. Что включает в себя проверка методики анализа?
16. Как проверить стадию предварительной обработки пробы?
17. Что такое образцы сравнения? Для чего их применяют?
18. Каковы основные характеристики и свойства образцов сравнения? Как их готовят?
19. Дайте определение понятия «стандартный образец». Для каких целей используют стандартные образцы?
20. Обеспечение качества — это роскошь или экономическая необходимость?
21. Для того чтобы потребитель смог сделать осмысленные выводы из результатов анализа, достаточно ли, чтобы они были правильными? Достаточно ли в этом случае хорошей воспроизводимости?
22. Можете ли вы указать общественные и экономические ситуации, в которых для решения поставленных задач необходима высокая точность результатов анализа?
23. На какие основные классы (с точки зрения особенностей измерительной процедуры) подразделяют методы анализа?
24. Какими свойствами должен обладать растворитель, используемый для растворения пробы?

Список литературы

- Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-Ж. Мериме, М. Отто, Г. М. Видмера. — М.: Мир, 2004.
- Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003.
- Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. — М.: Наука, 1988.
- Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. — Л.: Химия, 1991.
- Основы аналитической химии: В 2 т. / Под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Издательский центр «Академия», 2010.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Преобразование выражений, содержащих переменную под знаком логарифма

1. Определение логарифма положительного числа по данному основанию

Логарифмом положительного числа по основанию a (> 0 , $\neq 1$) называется показатель степени, в которую нужно возвести число a , чтобы получить число x :

$$a^{\log_a x} = x.$$

Равенство $\log_a x = y$ означает, что $a^y = x$.

В записи $\log_a x$ число a называется *основанием* логарифма, а x — *логарифмируемое число*.

Пример. $\log_3 81 = 4$, так как $3^4 = 81$; $\log_{10} 0,001 \equiv \lg 0,001 = -3$, так как

$$10^{-3} = 0,001; \quad \log_{1/2} \sqrt{2} = -1/2, \quad \text{так как } (1/2)^{-1/2} = 2^{1/2} = \sqrt{2}.$$

Из определения логарифма вытекают следующие важные равенства:

$$\log_a 1 = 0,$$

так как $a^0 = 1$ (по определению),

$$\log_a a = 1,$$

так как очевидно: $a^1 = a$.

В общем случае

$$\log_a a^r = r.$$

2. Свойства логарифмов

Для $x_1, x_2, \dots, x_n > 0$

$$\log_a (x_1 x_2 \dots x_n) = \log_a x_1 + \log_a x_2 + \dots + \log_a x_n,$$

т. е. логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей.

Пример. $\log_3 (3 \cdot 81) = \log_3 3 + \log_3 81 = 1 + 4 = 5$.

Если $x_1 > 0$ и $x_2 > 0$, то

$$\log_a (x_1/x_2) = \log_a x_1 - \log_a x_2,$$

т. е. логарифм частного равен разности логарифмов делимого и делителя.

Пример. $\log_4(1024/256) = \log_4 1024 - \log_4 256 = 5 - 4 = 1$.
Если $x > 0$, то

$$\log_a x^r = r \log_a x.$$

Примеры.

$$1) \log_5 125 = \log_5 5^3 = 3 \log_5 5 = 3,$$

$$2) \log_3 \sqrt{2} = \log_3 2^{1/2} = \frac{1}{2} \log_3 2.$$

Вычислить $\log_2 \sqrt[3]{\frac{3}{4}}$, если $\log_2 3 = a$.

$$\log_2 \sqrt[3]{\frac{3}{4}} = \log_2 \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} = \frac{1}{3} (\log_2 3 - \log_2 4) = \frac{1}{3} (a - 2).$$

3. Переход к новому основанию логарифма

Если $x > 0$ и $b > 0$, то формула перехода к логарифму по новому основанию:

$$\log_a x = \frac{\log_b x}{\log_b a}.$$

Пример.

$$\log_2 3 = \frac{\log_5 3}{\log_5 2},$$

$$\log_a b = \frac{\log_b b}{\log_b a} = \frac{1}{\log_b a}.$$

Пример. Вычислить $\log_5 6$, если $\log_2 3 = a$, $\log_2 10 = b$. Перейдем в $\log_5 6$ к основанию 2:

$$\log_5 6 = \frac{\log_2 6}{\log_2 5} = \frac{\log_2 (2 \cdot 3)}{\log_2 (10/2)} = \frac{1 + \log_2 3}{\log_2 10 - 1} = \frac{1 + a}{b - 1}.$$

Логарифмирование и потенцирование. Если некоторое выражение A составлено из положительных чисел с помощью операций умножения, деления и возведения в степень, то, используя свойства логарифмов, можно выразить $\log_a A$ через логарифмы входящих в A чисел. Такое преобразование называется *логарифмированием*.

Пример. Прологарифмировать по основанию 5 выражение $125a^3b^2/\sqrt{c}$, где $a, b, c > 0$.

Используя свойства логарифмов, получим

$$\begin{aligned} \log_5 (125a^3b^2/\sqrt{c}) &= \log_5 (125a^3b^2) - \log_5 \sqrt{c} = \\ &= \log_5 5^3 + \log_5 a^3 + \log_5 b^2 - \log_5 c^{1/2} = 3 + 3 \cdot \log_5 a + 2 \log_5 b - (1/2) \log_5 c. \end{aligned}$$

Часто приходится решать обратную задачу: находить выражение по его логарифму. Такое преобразование называется *потенцированием*.

Пример. Найти x , если $\log_3 x = 2 \log_3 5 + 0,5 \log_3 8 - 3 \log_3 10$.

Используя свойства логарифмов, получим

$$\begin{aligned} 2 \log_3 5 + 0,5 \log_3 8 - 3 \log_3 10 &= \log_3 5^2 + \log_3 8^{0,5} - \log_3 10^3 = \\ &= \log_3 \left(\frac{25\sqrt{8}}{1000} \right) = \log_3 \left(\frac{2\sqrt{2}}{40} \right) = \log_3 \left(\frac{\sqrt{2}}{20} \right). \end{aligned}$$

Из равенства $\log_3 x = \log_3 (\sqrt{2}/20)$ находим, что $x = \sqrt{2}/20$.

Десятичный логарифм. Если основание логарифма равно 10, то логарифм называется десятичным.

Вместо записи $\log_{10} x$ принята запись $\lg x$.

В частности, для десятичных логарифмов справедливы равенства:

$$\begin{aligned} 10^{\lg a} &= a \\ \lg 1 &= 0 & \lg 0,1 &= -1 \\ \lg 10 &= 1 & \lg 0,01 &= -2 \\ \lg 100 &= 2 & \lg 0,001 &= -3 \\ \lg 1000 &= 3 & \lg 0,0001 &= -4 \\ \lg 10^n &= n. \end{aligned}$$

Любое число $a > 0$ можно представить в виде $a_1 \cdot 10^n$, где $1 \leq a_1 < 10$, n — целое число.

Примеры.

1) $a = 395$, тогда $a = 3,95 \cdot 10^2$; здесь $a_1 = 3,95$, $n = 2$.

2) $a = 4,13$, тогда $a = 4,13 \cdot 10^0$; здесь $a_1 = 4,13$, $n = 0$.

3) $a = 0,0023$, тогда $a = 2,3 \cdot 10^{-3}$; здесь $a_1 = 2,3$, $n = -3$.

Если число $a > 0$ представлено в виде $a_1 \cdot 10^n$, где $1 \leq a_1 < 10$, а n — целое число, то говорят, что a записано в *стандартном виде*; показатель n при этом называют *порядком числа*.

Чтобы число $a > 0$ представить в стандартном виде, нужно поставить запятую так, чтобы в целой части оказалась одна значащая цифра, и умножить полученное число на 10^n так, чтобы в результате умножения запятая «вернулась» на то место, которое она занимала в числе a (см. примеры 1–3).

Пусть число $a > 0$ представлено в *стандартном виде* $a = a_1 \cdot 10^n$, где $1 \leq a_1 < 10$, а n — порядок числа a . Прологарифмируем число a по основанию 10, воспользовавшись свойствами логарифмов:

$$\lg a = \lg(a_1 \cdot 10^n) = \lg a_1 + \lg 10^n = \lg a_1 + n.$$

Итак,

$$\lg a = \lg a_1 + n.$$

Поскольку $1 \leq a_1 < 10$, то $\lg 1 \leq \lg a_1 < \lg 10$, т. е. $0 \leq \lg a_1 < 1$. Из последнего равенства следует, что n — наибольшее целое число, $\leq \lg a$. Иначе, n — целая часть числа $\lg a$. Слагаемое $\lg a_1$ есть дробная часть числа $\lg a$. Целая часть числа $\lg a$, т. е. порядок числа a , называется *характеристикой* $\lg a$, а дробная часть числа $\lg a$ — его *мантиссой*.

Приложение 2

Число e . Функции $y = e^x$, $y = \ln x$

Среди показательных функций $y = a^x$, где $a > 1$, особый интерес представляет функция, обладающая следующим свойством: касательная к графику этой функции в точке $(0, 1)$ образует с осью x угол 45° . Основание a такой функции a^x принято обозначать буквой e , т. е.

$$y = e^x.$$

Подсчитано, что $e = 2,7182818284990\dots$, и установлено, что e — иррациональное число, определяемое как предел:

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n.$$

Логарифмическую функцию, обратную показательной функции $y = e^x$, т. е. функцию $y = \log_e x$, принято обозначать

$$y = \ln x.$$

Символ \ln читается как «натуральный логарифм».

Используя формулы перехода к новому основанию (см. прил. 1), можем записать соотношение натурального и десятичного логарифмов числа:

$$\ln x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} \approx \frac{\lg x}{0,4343} = 2,303 \lg x.$$

Функцию $y = e^x$ называют также экспоненциальной функцией и часто записывают так: $y = \exp(x)$.

Экспоненциальная функция обладает всеми свойствами показательной функции, являясь ее частным случаем, при $a = e$.

Например:

$$\begin{aligned} e^{x_1} e^{x_2} &= e^{x_1 + x_2}, \\ e^{x_1} / e^{x_2} &= e^{x_1 - x_2}, \\ (e^x)^a &= e^{ax}. \end{aligned}$$

Если $x \ll 1$, возможно приближенное представление экспоненциальной функции:

$$\begin{aligned} e^x &\approx 1 + x, \\ e^{-x} &\approx 1 - x. \end{aligned}$$

График $y = e^x$ симметричен графику $y = \ln x$ относительно прямой $y = x$ — биссектрисы первого координатного угла.

Приложение 3

Некоторые основные физико-химические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение*
Авогадро	N_A	$6,022014129 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,66053892 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Больцмана	k	$1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Универсальная газовая	R	$8,3144621 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) =$ $= 1,9872324 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) =$ $= 0,08205831 (\text{л} \cdot \text{атм})/(\text{моль} \cdot \text{К})$
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях ($T_0 = 273,15 \text{ К}$; $p_0 = 101\,325 \text{ Па}$)	$V_{mI'}$	$22,413996 \text{ л/моль}$
Планка	h $\hbar = h/(2\pi)$	$6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $1,054571726 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Фарадея	F	$9,648533 \cdot 10^4 \text{ л/моль}$
Скорость света в вакууме	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Ридберга	R_∞	$1,09737315685 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,10938291 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	m_p	$1,67262178 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,674927351 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

*Физическая энциклопедия под ред. А.М. Прохорова. Москва, «Большая Российская энциклопедия», 1998 г. Значения постоянных, принятых на 26 Генеральной конференции мер и весов в 2018 г., см.: <https://www.bipm.org/en/cgpm-2018>

Приложение 4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение полуреакции	E^0 , В
SO_4^{2-}	SO_3^{2-} , OH^-	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
S^0	S^{2-}	$\text{S}^0 + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,51
H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
Sn(IV)	Sn(II)	$\text{Sn(IV)} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn(II)}$	0,15
I_2	I^-	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,53
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,54
MnO_4^-	MnO_2 , OH^-	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
NO_3^- , H^+	HNO_2	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
Br_2	Br^-	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,09
Cl_2	Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
MnO_4^- , H^+	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
H_2O_2 , H^+	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77

Приложение 5

Произведение растворимости некоторых электролитов

Электролит	K_S	Электролит	K_S
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Hg ₂ Br ₂	$5,8 \cdot 10^{-23}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ CO ₃	$8,9 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ CrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
As ₂ S ₃	$4,1 \cdot 10^{-29}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ca(OH) ₂	$6,5 \cdot 10^{-6}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	Sb ₂ S ₃	$2,9 \cdot 10^{-59}$
Co(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-15}$	Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$
CoCO ₃	$1,05 \cdot 10^{-10}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-17}$
CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-9}$	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
Fe(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-16}$		

Приложение 6

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Кислота	K_a (при 25 °C)	pK_a
Азотистая	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	$6,2 \cdot 10^{-5}$	4,21
Борная	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Винная	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
	$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Дихлоруксусная	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Муравьиная	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
	$K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Сернистая	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$	12,89
Трихлоруксусная	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфорная	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$	12,38
Фтороводородная	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Щавелевая	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Основание	K_b (при 25 °C)	pK_b
Аммиака раствор	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38
Диметиламин	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Лития гидроксид	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$5,25 \cdot 10^{-3}$	3,28
Пиридин	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Этиламин	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,3

Приложение 7

Распределение Стьюдента: процентные точки нормированного распределения в зависимости от числа степеней свободы и доверительной вероятности

Число степеней свободы	Доверительная вероятность							
	0,20	0,60	0,80	0,90	0,95	0,98	0,99	0,999
1	0,325	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,65	636,6
2	0,289	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,60
3	0,277	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,94
4	0,271	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,267	0,920	1,476	2,016	2,571	3,365	4,032	6,859
6	0,265	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,969
7	0,263	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,405
8	0,262	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,261	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,260	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,260	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,259	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,259	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,258	0,863	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,258	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,258	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,257	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,257	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,257	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,257	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,257	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,256	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,256	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,256	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,256	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,256	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,256	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,256	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,256	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,256	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,255	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,254	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,254	0,845	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
∞	0,253	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291

Приложение 8

Распределение Фишера: процентные точки в зависимости от числа степеней свободы f_1 для большей дисперсии и числа степеней f_2 для меньшей дисперсии при доверительной вероятности $P = 0,95$

Число степеней свободы f_2	Число степеней свободы f_1																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	20	24	30	40	50	100	200	∞
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39	19,41	19,42	19,43	19,44	19,45	19,46	19,47	19,47	19,49	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78	8,74	8,71	8,69	8,66	8,64	8,62	8,60	8,58	8,56	8,54	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,84	5,80	5,77	5,74	5,71	5,70	5,66	5,65	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74	4,68	4,64	4,60	4,56	4,53	4,50	4,46	4,44	4,40	4,38	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,92	3,87	3,84	3,81	3,77	3,75	3,71	3,69	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63	3,57	3,52	3,49	3,44	3,41	3,38	3,34	3,32	3,28	3,25	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34	3,28	3,23	3,20	3,15	3,12	3,08	3,05	3,03	2,98	2,96	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,07	3,02	2,98	2,93	2,90	2,86	2,82	2,80	2,76	2,73	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97	2,91	2,86	2,82	2,77	2,74	2,70	2,67	2,64	2,59	2,56	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,86	2,79	2,74	2,70	2,65	2,61	2,57	2,53	2,50	2,45	2,42	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,92	2,85	2,80	2,76	2,69	2,64	2,60	2,54	2,50	2,46	2,42	2,40	2,35	2,32	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,84	2,77	2,72	2,67	2,60	2,55	2,51	2,46	2,42	2,38	2,34	2,32	2,26	2,24	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,77	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,44	2,39	2,35	2,31	2,27	2,24	2,19	2,16	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,70	2,64	2,59	2,55	2,48	2,43	2,39	2,33	2,29	2,25	2,21	2,18	2,12	2,10	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,33	2,28	2,24	2,20	2,16	2,13	2,07	2,04	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,62	2,55	2,50	2,45	2,38	2,33	2,29	2,23	2,19	2,15	2,11	2,08	2,02	1,99	1,96

Продолжение приложения 8

Число степеней свободы f_2	Число степеней свободы f_1																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	20	24	30	40	50	100	200	∞
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,25	2,19	2,15	2,11	2,07	2,04	1,98	1,95	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,55	2,48	2,43	2,38	2,31	2,26	2,21	2,15	2,11	2,07	2,02	2,00	1,94	1,91	1,83
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,52	2,45	2,40	2,35	2,28	2,23	2,18	2,12	2,08	2,04	1,99	1,96	1,90	1,87	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,15	2,09	2,05	2,00	1,96	1,93	1,87	1,84	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,47	2,40	2,35	2,30	2,23	2,18	2,13	2,07	2,03	1,98	1,93	1,91	1,84	1,81	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,45	2,38	2,32	2,28	2,20	2,14	2,10	2,04	2,00	1,96	1,91	1,88	1,82	1,79	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,43	2,36	2,30	2,26	2,18	2,13	2,09	2,02	1,98	1,94	1,89	1,86	1,80	1,76	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,41	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,06	2,00	1,96	1,92	1,87	1,84	1,77	1,74	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,10	2,05	1,99	1,95	1,90	1,85	1,82	1,76	1,72	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,30	2,25	2,20	2,13	2,08	2,03	1,97	1,93	1,88	1,84	1,80	1,74	1,71	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,02	1,96	1,91	1,87	1,81	1,78	1,72	1,69	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,00	1,94	1,90	1,85	1,80	1,77	1,71	1,68	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,34	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	1,99	1,93	1,89	1,84	1,79	1,76	1,69	1,66	1,62
32	4,15	3,30	2,90	2,67	2,51	2,40	2,32	2,25	2,19	2,14	2,07	2,02	1,97	1,91	1,86	1,82	1,76	1,74	1,67	1,64	1,59
34	4,13	3,28	2,88	2,65	2,49	2,38	2,30	2,23	2,17	2,12	2,05	2,00	1,95	1,89	1,84	1,80	1,74	1,71	1,64	1,61	1,57
36	4,11	3,26	2,86	2,63	2,48	2,36	2,28	2,21	2,15	2,10	2,03	1,98	1,93	1,87	1,82	1,78	1,72	1,69	1,62	1,59	1,55
38	4,10	3,25	2,85	2,62	2,46	2,35	2,26	2,19	2,14	2,09	2,02	1,96	1,92	1,85	1,80	1,76	1,71	1,67	1,60	1,57	1,53
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,07	2,00	1,95	1,90	1,84	1,79	1,74	1,69	1,66	1,59	1,55	1,51

Окончание приложения 8

Число степеней свободы f_2	Число степеней свободы f_1																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	20	24	30	40	50	100	200	∞
42	4,07	3,22	2,83	2,59	2,44	2,32	2,24	2,17	2,11	2,06	1,99	1,94	1,89	1,82	1,78	1,73	1,68	1,64	1,57	1,54	1,49
44	4,06	3,21	2,82	2,58	2,43	2,31	2,23	2,16	2,10	2,05	1,98	1,92	1,88	1,81	1,76	1,72	1,66	1,63	1,56	1,52	1,48
46	4,05	3,20	2,81	2,57	2,42	2,30	2,22	2,14	2,09	2,04	1,97	1,91	1,87	1,80	1,75	1,71	1,65	1,62	1,54	1,51	1,46
48	4,04	3,19	2,80	2,56	2,41	2,30	2,21	2,14	2,08	2,03	1,96	1,90	1,86	1,79	1,74	1,70	1,64	1,61	1,53	1,50	1,45
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,02	1,95	1,90	1,85	1,78	1,74	1,69	1,63	1,60	1,52	1,48	1,44
55	4,02	3,17	2,78	2,54	2,38	2,27	2,18	2,11	2,05	2,00	1,93	1,88	1,83	1,76	1,72	1,67	1,61	1,58	1,50	1,46	1,41
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,81	1,75	1,70	1,65	1,59	1,56	1,48	1,44	1,39
65	3,99	3,14	2,75	2,51	2,36	2,24	2,15	2,08	2,02	1,98	1,90	1,85	1,80	1,73	1,68	1,63	1,57	1,54	1,46	1,42	1,37
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,01	1,97	1,89	1,84	1,79	1,72	1,67	1,62	1,56	1,53	1,45	1,40	1,35
80	3,96	3,11	2,72	2,48	2,33	2,21	2,12	2,05	1,99	1,95	1,88	1,82	1,77	1,70	1,65	1,60	1,54	1,51	1,42	1,38	1,32
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,30	2,19	2,10	2,03	1,97	1,92	1,85	1,79	1,75	1,68	1,63	1,57	1,51	1,48	1,39	1,34	1,28
125	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,08	2,01	1,95	1,90	1,83	1,77	1,72	1,65	1,60	1,55	1,49	1,45	1,36	1,31	1,25
150	3,91	3,06	2,67	2,43	2,27	2,16	2,07	2,00	1,94	1,89	1,82	1,76	1,71	1,64	1,59	1,54	1,47	1,44	1,34	1,29	1,22
200	3,89	3,04	2,65	2,41	2,26	2,14	2,05	1,98	1,92	1,87	1,80	1,74	1,69	1,62	1,57	1,52	1,45	1,42	1,32	1,26	1,19
400	3,86	3,02	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85	1,78	1,72	1,67	1,60	1,54	1,49	1,42	1,38	1,28	1,22	1,13
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,64	1,57	1,52	1,46	1,40	1,35	1,24	1,17	1,00

Приложение 9

Распределение Фишера: процентные точки в зависимости от числа степеней свободы f_1 для большей дисперсии и числа степеней f_2 для меньшей дисперсии при доверительной вероятности $P = 0,99$

Число степеней свободы f_2	Число степеней свободы f_1																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	20	24	30	40	50	100	200	∞
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,34	99,36	99,38	99,40	99,42	99,43	99,44	99,45	99,46	99,47	99,48	99,48	99,49	99,49	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,05	26,92	26,83	26,69	26,60	26,50	26,41	26,35	26,23	26,18	26,12
4	21,20	18,00	16,69	15,93	15,52	15,21	14,93	14,80	14,66	14,54	14,37	14,24	14,15	14,02	13,93	13,83	13,74	13,69	13,57	13,52	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,45	10,27	10,15	10,05	9,89	9,77	9,68	9,55	9,47	9,38	9,29	9,24	9,13	9,07	9,02
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,60	7,52	7,39	7,31	7,23	7,14	7,09	6,99	6,94	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	7,00	6,84	6,71	6,62	6,47	6,35	6,27	6,15	6,07	5,99	5,91	5,85	5,75	5,70	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,19	6,03	5,91	5,82	5,67	5,56	5,48	5,36	5,28	5,20	5,11	5,06	4,96	4,91	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,62	5,47	5,35	5,26	5,11	5,00	4,92	4,80	4,73	4,64	4,56	4,51	4,41	4,36	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,21	5,06	4,95	4,85	4,71	4,60	4,52	4,41	4,33	4,25	4,17	4,12	4,01	3,96	3,91
11	9,65	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,88	4,74	4,63	4,54	4,40	4,29	4,21	4,10	4,02	3,94	3,86	3,80	3,70	3,66	3,60
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,65	4,50	4,39	4,30	4,16	4,05	3,98	3,86	3,78	3,70	3,61	3,56	3,46	3,41	3,36
13	9,07	6,70	5,74	5,20	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	3,96	3,85	3,78	3,67	3,59	3,51	3,42	3,37	3,27	3,21	3,16
14	8,86	6,51	5,56	5,03	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80	3,70	3,62	3,51	3,43	3,34	3,26	3,21	3,11	3,06	3,00
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,67	3,56	3,48	3,36	3,29	3,20	3,12	3,07	2,97	2,92	2,87
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,55	3,45	3,37	3,25	3,18	3,10	3,01	2,96	2,86	2,80	2,75
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,63	3,59	3,45	3,35	3,27	3,16	3,08	3,00	2,92	2,86	2,76	2,70	2,65

Число степеней свободы f_2	Число степеней свободы f_1																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	20	24	30	40	50	100	200	∞
18	8,28	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,85	3,71	3,60	3,51	3,37	3,27	3,19	3,07	3,00	2,91	2,83	2,78	2,68	2,62	2,57
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43	3,30	3,19	3,12	3,00	2,92	2,84	2,76	2,70	2,60	2,54	2,49
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,71	3,56	3,45	8,37	3,23	3,13	3,05	2,94	2,86	2,77	2,69	2,63	2,53	2,47	2,42
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,65	3,51	3,40	3,31	3,17	3,07	2,99	2,88	2,80	2,72	2,63	2,58	2,47	2,42	2,36
22	7,94	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26	3,12	3,02	2,94	2,83	2,75	2,67	2,58	2,53	2,42	2,37	2,31
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21	3,07	2,97	2,89	2,78	2,70	2,62	2,53	2,43	2,37	2,32	2,26
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,25	3,17	3,03	2,93	2,85	2,74	2,66	2,58	2,49	2,44	2,33	2,27	2,21
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,86	3,63	3,46	3,32	3,21	3,13	2,99	2,89	2,81	2,70	2,62	2,54	2,45	2,40	2,29	2,23	2,17
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,17	3,09	2,96	2,86	2,77	2,66	2,53	2,50	2,41	2,36	2,25	2,19	2,13
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,79	3,56	3,39	3,26	3,14	3,06	2,93	2,83	2,74	2,63	2,55	2,47	2,38	2,33	2,21	2,16	2,10
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,76	3,53	3,36	3,23	3,11	3,03	2,90	2,80	2,71	2,60	2,52	2,44	2,35	2,30	2,18	2,13	2,06
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,08	3,00	2,87	2,77	2,68	2,57	2,49	2,41	2,32	2,27	2,15	2,10	2,03
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,06	2,98	2,84	2,74	2,66	2,55	2,47	2,38	2,29	2,24	2,13	2,07	2,01
32	7,50	5,34	4,46	3,97	3,66	3,42	3,25	3,12	3,01	2,94	2,80	2,70	2,62	2,51	2,42	2,34	2,25	2,20	2,03	2,02	1,96
34	7,44	5,29	4,42	3,93	3,61	3,38	3,21	3,08	2,97	2,89	2,76	2,66	2,58	2,47	2,38	2,30	2,21	2,15	2,04	1,98	1,91
36	7,39	5,25	4,38	3,89	3,58	3,35	3,18	3,04	2,94	2,86	2,72	2,62	2,54	2,43	2,35	2,26	2,17	2,12	2,00	1,94	1,87
38	7,35	5,21	4,34	3,86	3,54	3,32	3,15	3,02	2,91	2,82	2,69	2,59	2,51	2,40	2,32	2,22	2,14	2,08	1,97	1,90	1,84
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,88	2,80	2,66	2,56	2,49	2,37	2,29	2,20	2,11	2,05	1,94	1,88	1,81

Окончание приложения 9

Число степеней свободы f_2	Число степеней свободы f_1																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	20	24	30	40	50	100	200	∞
42	7,27	5,15	4,29	3,80	3,49	3,26	3,10	2,96	2,86	2,77	2,64	2,54	2,46	2,35	2,26	2,17	2,08	2,02	1,91	1,85	1,78
44	7,24	5,12	4,26	3,78	3,46	3,24	3,07	2,94	2,84	2,75	2,62	2,52	2,44	2,32	2,24	2,15	2,06	2,00	1,88	1,82	1,75
46	7,21	5,10	4,24	3,76	3,44	3,22	3,05	2,92	2,82	2,73	2,60	2,50	2,42	2,30	2,22	2,13	2,04	1,98	1,86	1,80	1,72
48	7,19	5,08	4,22	3,74	3,42	3,20	3,04	2,90	2,80	2,71	2,58	2,48	2,40	2,28	2,20	2,11	2,02	1,96	1,84	1,78	1,70
50	7,17	5,06	4,20	3,72	3,41	3,18	3,02	2,88	2,78	2,70	2,56	2,46	2,39	2,26	2,13	2,10	2,00	1,94	1,82	1,76	1,63
55	7,12	5,01	4,16	3,68	3,37	3,15	2,98	2,85	2,75	2,66	2,53	2,43	2,35	2,23	2,15	2,06	1,96	1,90	1,78	1,71	1,64
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,50	2,40	2,32	2,20	2,12	2,03	1,93	1,87	1,74	1,68	1,60
65	7,04	4,95	4,10	3,62	3,31	3,09	2,93	2,79	2,70	2,61	2,47	2,37	2,30	2,18	2,09	2,00	1,90	1,84	1,71	1,64	1,56
70	7,01	4,92	4,08	3,60	3,29	3,07	2,91	2,77	2,67	2,59	2,45	2,35	2,28	2,15	2,07	1,93	1,88	1,82	1,69	1,62	1,53
80	6,96	4,88	4,04	3,56	3,25	3,04	2,87	2,74	2,64	2,55	2,41	2,32	2,24	2,11	2,03	1,94	1,84	1,78	1,65	1,57	1,49
100	6,90	4,82	3,98	3,51	3,20	2,99	2,82	2,69	2,59	2,51	2,36	2,26	2,19	2,06	1,98	1,89	1,79	1,73	1,59	1,51	1,43
125	6,84	4,78	3,94	3,47	3,17	2,95	2,79	2,65	2,56	2,47	2,33	2,23	2,15	2,03	1,94	1,85	1,75	1,68	1,54	1,46	1,37
150	6,81	4,75	3,91	3,44	3,14	2,92	2,76	2,62	2,53	2,44	2,30	2,20	2,12	2,00	1,91	1,83	1,72	1,66	1,51	1,43	1,33
200	6,76	4,71	3,88	3,41	3,11	2,90	2,73	2,60	2,50	2,41	2,23	2,17	2,09	1,97	1,88	1,79	1,69	1,62	1,48	1,39	1,28
400	6,70	4,66	3,83	3,36	3,06	2,85	2,69	2,55	2,46	2,37	2,23	2,12	2,04	1,92	1,84	1,74	1,64	1,57	1,42	1,32	1,19
∞	6,63	4,60	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32	2,18	2,07	1,99	1,87	1,79	1,69	1,59	1,52	1,36	1,25	1,00

Приложение 10

Распределение Пуассона: нижняя (μ_1) и верхняя (μ_2) границы доверительного интервала, в котором лежит значение параметра μ с доверительной вероятностью $\bar{P} = 0,950—0,999$, если экспериментально найденное среднее значение при округлении до целого числа равно x

x	Доверительная вероятность									
	0,999		0,995		0,990		0,975		0,950	
	μ_1	μ_2	μ_1	μ_2	μ_1	μ_2	μ_1	μ_2	μ_1	μ_2
0	0	6,91	0	5,30	0	4,61	0	3,69	0	3,00
1	0,00100	9,23	0,00501	7,43	0,0101	6,64	0,0253	5,57	0,0513	4,74
2	0,0454	11,23	0,103	9,27	0,149	8,41	0,242	7,22	0,355	6,30
3	0,191	13,06	0,338	10,98	0,436	10,05	0,619	8,77	0,818	7,75
4	0,429	14,79	0,672	12,59	0,823	11,60	1,09	10,24	1,37	9,15
5	0,739	16,45	1,08	14,15	1,28	13,11	1,62	11,67	1,97	10,51
6	1,11	18,06	1,54	15,66	1,79	14,57	2,20	13,06	2,61	11,84
7	1,52	19,63	2,04	17,13	2,33	16,00	2,81	14,42	3,29	13,15
8	1,97	21,16	2,57	18,58	2,91	17,40	3,45	15,76	3,98	14,43
9	2,45	22,66	3,13	20,00	3,51	18,78	4,12	17,08	4,70	15,71
10	2,96	24,13	3,72	21,40	4,13	21,04	4,80	18,39	5,43	16,96
11	3,49	25,59	4,32	22,78	4,77	21,49	5,49	19,68	6,17	18,21
12	4,04	27,03	4,94	24,14	5,43	22,82	6,20	20,96	6,92	19,44
13	4,61	28,45	5,58	25,50	6,10	24,14	6,92	22,23	7,69	20,67
14	5,20	29,85	6,23	26,84	6,78	25,45	7,65	23,49	8,46	21,89
15	5,79	31,24	6,89	28,16	7,48	26,74	8,40	24,74	9,25	23,10
16	6,41	32,62	7,57	29,48	8,18	28,03	9,15	25,98	10,04	24,30
17	7,03	33,99	8,25	30,79	8,89	29,31	9,90	27,22	10,83	25,50
18	7,66	35,35	8,94	32,09	9,62	30,58	10,67	28,45	11,63	26,69
19	8,31	36,70	9,64	33,38	10,35	31,85	11,44	29,67	12,44	27,88
20	8,96	38,04	10,35	34,67	11,08	33,10	12,22	30,89	13,25	2,096

Приложение 11

Тест Диксона: критические значения для выборки $N = 3-20$

Статистическая функция $Q_{i,k}$	Число измерений N	Степень риска (вероятность ошибки второго рода)			
		0,005	0,01	0,05	0,10
$Q_{1,0}$	3	0,994	0,988	0,941	0,886
	4	0,926	0,889	0,765	0,679
	5	0,821	0,780	0,642	0,557
	6	0,740	0,698	0,560	0,482
	7	0,680	0,637	0,507	0,434
$Q_{1,1}$	8	0,725	0,683	0,554	0,479
	9	0,677	0,635	0,512	0,441
	10	0,639	0,597	0,477	0,409
$Q_{2,1}$	11	0,713	0,679	0,576	0,517
	12	0,675	0,642	0,546	0,490
	13	0,649	0,615	0,521	0,467
$Q_{2,2}$	14	0,674	0,641	0,546	0,492
	15	0,647	0,616	0,525	0,472
	16	0,624	0,595	0,507	0,454
	17	0,605	0,577	0,490	0,438
	18	0,589	0,561	0,475	0,424
	19	0,575	0,547	0,462	0,412
	20	0,562	0,535	0,450	0,401

Приложение 12

Непараметрический критерий Вилкоксона–Манна–Уитни: максимальное число инверсий $U(\bar{P}, N_1, N_2)$, при котором различия между группами наблюдений можно считать значимыми с доверительной вероятностью $\bar{P} = 0,95$

Число результатов измерений во второй выборке N_2		Число результатов измерений в первой выборке N_1																								
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25			
2	—																									
3	—	0																								
4	—	0	1																							
5	0	1	2	4																						
6	0	2	3	5	7																					
7	0	2	4	6	8	11																				
8	1	3	5	8	10	13	15																			
9	1	4	6	9	12	15	18	21																		
10	1	4	7	11	14	17	20	24	27																	
11	1	5	8	12	16	19	23	27	31	34																
12	2	5	9	13	17	21	26	30	34	38	42															
13	2	6	10	15	19	24	28	33	37	42	47	51														
14	3	7	11	16	21	26	31	36	41	46	51	56	61													
15	3	7	12	18	23	28	33	39	44	50	55	61	66	72												
16	3	8	14	19	25	30	36	42	48	54	60	65	71	77	83											
17	3	9	15	20	26	33	39	45	51	57	64	70	77	83	89	96										
18	4	9	16	22	28	35	41	48	55	61	68	75	82	88	95	102	109									
19	4	10	17	23	30	37	44	51	58	65	72	80	87	94	101	109	116	123								
20	4	11	18	25	32	39	47	54	62	69	77	84	92	100	107	115	123	130	138							
21			19	26	34	41	49	57	65	73	81	89	97	105	113	121	130	138	146	154						
22			20	28	36	44	52	60	69	77	85	94	102	111	119	128	136	145	154	162	171					
23			21	29	37	46	55	63	72	81	90	99	107	116	125	134	143	152	161	170	180	189				
24			22	31	39	48	57	66	75	85	94	103	113	122	131	141	150	160	169	179	188	198	207			
25			23	33	41	50	60	69	79	89	98	108	118	128	137	147	157	167	177	187	197	207	217	227		

Предметный указатель

- Абсорбция** 237
Авогадро число 46, 87
Адсорбция 237
Аликвота 140
Алкалиметрия 133
Амфолит 150, 168
Анализ 337, 339, 341
— гравиметрический 117
— динамический фазовый 246
— дробный 339
— качественный 339
— количественный 12, 323
— систематический 384
Аналит 13, 395
Аналитический сигнал 12
— эффект 338
Аргентометрия 134, 217
Аттестация методики анализа 400
Ацидиметрия 133
- Барботаж** 246
- Ван Деемтера теория** 260
Величина безразмерная 48
Время удерживания 256
— — исправленное 258
Вытеснительный вариант хроматографического анализа 259
- Детектор дифференциальный рефрактометрический** 285
— флуориметрический 285
— электрохимический 285
Детекторы кондуктометрические 285
— масс-спектрометрические 286
Доля массовая 47
— мольная 47, 177
- Емкость буферная** 186
- Закон химических эквивалентов** 49
- Индекс удерживания** 274
Индикатор кислотно-основный 151, 161
— металлохромный 197
— окислительно-восстановительный 213, 216
— специфический 213
- Качественный анализ** 12, 323
Кислота в теории Бренстеда–Лоури 150
- Ковача индекс** 274
Комплексометрия 133
Комплексон 133, 189
Комплексонометрия 133, 189
Компоненты системы 223
Константа ионного обмена 239
— комплексообразования общая 181
— комплексообразования ступенчатая 181
— растворимости 120
Контроль производственный аналитический и технический 393
Концентрация массовая 47
— молярная 47
— общая 177
— равновесная 177
Концентрирование 426
— абсолютное 226
— групповое 226
— индивидуальное 226
— относительное 226
Концентрирования процесс 223, 226
Коэффициент емкости 257
— избирательности 239
— концентрирования 228
— разделения 228
— распределения 241
— селективности 239, 258
— чувствительности 42, 101
Кремнеземы химически модифицированные 289
Кривая титрования 141, 145
— титрования комплексонометрического 198
— титрования редоксиметрического 209
Кристаллизация 119, 428
— направленная 428
Критерий осуществимости титрования 148, 149, 194
— разделения 262
- Лигандмонодентатный** 188
Лигандполидентатный 189
- Маскирование** 224
Матрица 395
Меркуриметрия 133
Меркурометрия 134, 220
Мертвое время 256
Метод 11
— внешнего стандарта 43, 89, 267

Метод внутреннего стандарта 267
— градуировочного графика
— добавок 43, 89
— — графический 43
— — расчетный 43
— нормировки 267
— ограничивающих растворов 43
— осаждения 134
— относительной калибровки 267
— стандартов 42

Методика 11

— анализа 40, 400
— —, воспроизводимость 401
— —, прослеживаемость 401
— —, селективность 403
— —, чувствительность 403

Методология 11

Методы абсолютные 39, 135

— вскрытия проб 416
— разделения 424
— относительные 39
— разложения проб 417

Множитель аналитический 118

Моль 45, 87

Нернста закон распределения 254

— константа распределения 254

Обменная емкость 239

— — динамическая до проскока 239
— — — полная 239
— — полная 239
— — статическая 239

Образец сравнения 404

— стандартный 404

Объект анализа 13

Окислительно-восстановительная реакция 202

Оксидиметрия 133

Определение массовой доли 13

Опыт контрольный (холостого) 41

Основание в теории Бренстеда–Лоури 150

Основная цель аналитической химии 11

Отношение фазовое 257

Показатель размерности 48

Полуколичественное определение 323

Потенциал электродный стандартный 204

— — формальный 205

Правило произведения растворимости 121

Предел обнаружения 339

Предмет аналитической науки 11

Проба 405

— аналитическая 406

— генеральная 405

— контрольная 405

— лабораторная 405

— простая 414

— смешанная 414

— средняя 405

— точечная 405

— представительная 40, 394

— средняя 40

Пробоотбор 405

— бытовых и промышленных отходов 412

— воздуха 412

— газов 412

— жидкостей 413

— металлов, шлаков, технологических растворов 409

— пищевых продуктов и биологических материалов 411

— полужидких материалов 414

— почв 409

— природных и сточных вод 414

— пыли 411

— растений 410

— реактивов и особо чистых веществ 416

— твердого топлива 409

— твердых материалов 407

Пробоподготовка 393, 416

Произведение воды ионное 150

— растворимости 120, 339

— — концентрационное 121

Пропитки степень 268

Протолитометрия 133

Процесс перемещения 224

— распределения 224

Проявительный вариант хроматографического анализа 259

Разбавитель 241

Разделение 426

— химическое 224

Разделения процесс 223, 225

Размерность 47

Разрешение пиков 262

Раствор буферный 184

— концентрированный 120

— насыщенный 120

Растворение 119

Расчеты оценочные 52

— точные 52

Реактивы (реагенты) групповые 340

— — характерные 340

- Редокс-реакция 202
Редуциметрия 133
Ректификация
Реэкстрагент 241
Реэкстракция 241
- С**
Седиментация 229
Седиметрия 134
Селективность химической реакции 339
Сигнал аналитический 41, 89
— — в гравиметрии 118
— — полезный 41
— — фона 41, 42
Система гетерогенная 120
Скачок титрования 145, 147
Соосаждение 235
Сорбат 236
Сорбент 236
Сорбция динамическая 236
— ионообменная 237
— комплексообразующая 240
— молекулярная 237
— статическая 236
— физическая 237
Спектрофотометрия твердофазная 319
Способ отдельных навесок 140
— пипетирования 140
Стандарт внешний 43, 89
— внутренний 43
— вторичный 136, 216
— первичный 135, 216
Степень выделения 227
— извлечения 227
— — вещества 241
— оттитрованности 142
Сульфатометрия 220
- Т**
Технический контроль 394
Титр 47
Титранд 131
Титрант 131
Титриметрия 131
Титрование 131
— аргентометрическое 217
— меркуриметрическое 220
— сульфатометрическое 220
Титруемое вещество 131
Точка титрования конечная 145
— эквивалентности 145
Трутона правило 235
- Ф**
Фактор аналитический 118
— эквивалентности 50, 51
Фильтрация 229, 429
Фильтрование 229
Флотация 229, 428
- Флюид 245
Форма восстановленная 202
— гравиметрическая 117
— окисленная 202
— осаждаемая 117
Фронтальный вариант хроматографического анализа 259
- Х**
Характеристика (зависимость) градуировочная 41, 44, 82, 89
Хелат 189
Хемосорбция 237
Хендерсона–Хассельбаха уравнение 185
Хроматография аналитическая 265
— бумажная 383
— ионообменная 383
— жидкостная нормально-фазовая 287
— — обращенно-фазовая 287
— ионная двухколоночная 293
— — одноколоночная 293
— ион-парная 296
— линейная 255
— препаративная 265
— промышленная 266
— экстракционная 296
- Ц**
Центрифугирование 229
Цианидометрия 133
Цифры значащие 52
- Ч**
Часть аликвотная 50
Число наименее значимое 52
— эквивалентное 51
Чувствительность химической реакции 338
— методики 402
- Э**
Эквивалент химический 49
Экоаналитический контроль 20
Экстрагент 241
— азотсодержащий 244
— кислородсодержащий 243
— макроциклический 244
— серасодержащий 244
— хелатообразующий 244
Экстракт 241
Экстракция 241
— в качественном анализе 381
— сверхкритическая флюидная 245
Электрод стандартный водородный 203
- Chlorella vulgaris* 313
Daphnia magna 313
Vibrio fischeri 313

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Том 1
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Редактор *Е.С. Артоболевская*
Корректор *В.Р. Игнатова*
Оригинал-макет: *Е.В. Сабаяева*
Оформление переплета: *А.В. Андросов*

Подписано в печать 19.07.2019. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 37,05. Уч.-изд. л. 40,7. Тираж 500 экз.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117342, г. Москва, ул. Бутлерова, д. 17 Б
E-mail: porsova@fml.ru, sale@fml.ru
Сайт: <http://www.fml.ru>
Интернет-магазин: <http://www.fmlib.ru>

Отпечатано с электронных носителей издательства
в ООО «Типография «Перфектум»,
428000, г. Чебоксары, ул. Карла Маркса, 52

ISBN 978-5-9221-1863-7



9 785922 118637

УЧЕБНИК АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А.А.Ищенко

В трёх томах



**Том 1
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Том 2
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Часть 1**

**Том 3
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Часть 2**