



## Содержание

<b>Сокращения</b> .....	11
<b>Символы</b> .....	14
<b>Глава 1. Основы аналитической химии</b> .....	18
1.1. Предмет аналитической химии и ее общественная роль.....	18
1.1.1. История.....	18
1.1.2. Аналитик как «ученый-детектив».....	19
1.1.3. Сферы задач аналитической химии.....	20
1.2. Процесс анализа: пробоотбор, пробоподготовка, измерение, обработка результатов.....	25
1.2.1. Отбор пробы.....	26
1.2.2. Пробоподготовка.....	30
1.2.3. Измерение.....	33
1.2.4. Обработка и представление данных.....	33
1.3. Аналитические характеристики и статистические оценки: от точности до стоимости.....	34
1.3.1. Градуировка и ее роль в процессе анализа.....	34
1.3.2. Статистическая обработка результатов.....	36
1.3.3. Селективность: насколько хорошо методика может различать отдельные компоненты.....	41
1.3.4. Экономические характеристики: затраты, время, стоимость.....	41
1.3.5. Обеспечение качества анализов.....	42
<b>Глава 2. Классические методы анализа</b> .....	49
2.1. Химические реакции как основа процесса анализа.....	49
2.1.1. Химическое равновесие.....	49
2.1.2. Основные типы химических реакций и равновесий.....	51
2.1.3. Электролиты.....	52
2.1.4. Качественный и количественный анализ.....	54
2.2. Использование кислотно-основных реакций в анализе.....	55
2.2.1. Кислотно-основная теория Бренстеда.....	55
2.2.2. Описание протолитических равновесий.....	56
2.2.3. Кислотно-основное титрование.....	71
2.2.4. Титрование в неводных растворителях.....	80
2.3. Применение реакций осаждения в гравиметрии, титриметрии и для маскирования.....	81
2.3.1. Описание равновесий осаждения.....	82
2.3.2. Практическое применение.....	89
2.4. Реакции комплексообразования – не только для определения жесткости воды.....	93
2.4.1. Типы комплексных соединений.....	93
2.4.2. Устойчивость комплексов.....	95
2.4.3. Сочетание реакций комплексообразования и осаждения.....	96

2.4.4. Сочетание с кислотно-основными реакциями .....	98
2.4.5. Комплексонометрическое титрование .....	101
2.5. Реакции окисления-восстановления в химических системах .....	105
2.5.1. Описание окислительно-восстановительных реакций .....	105
2.5.2. Влияние условий на протекание окислительно-восстановительных реакций .....	108
2.5.3. Практическое применение .....	110
2.6. Экстракция и ионный обмен: у колыбели хроматографии .....	115
2.6.1. Экстракция .....	116
2.6.2. Ионный обмен .....	127
2.7. Кинетические методы .....	130
2.7.1. Временные законы .....	131
2.7.2. Факторы, влияющие на скорость реакции .....	134
2.7.3. Практическое применение .....	135
2.8. Термические методы .....	137
2.8.1. Термогравиметрия .....	137
2.8.2. Дифференциальный термический анализ .....	138
2.8.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия .....	139
<b>Глава 3. Спектроскопические методы .....</b>	<b>146</b>
3.1. Основы спектроскопии .....	146
3.1.1. Электромагнитный спектр и спектроскопические методы .....	147
3.1.2. Аппаратура для оптической спектроскопии .....	152
3.2. Методы атомной спектроскопии .....	164
3.2.1. Теоретические основы .....	164
3.2.2. Типы спектров .....	165
3.2.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия: поглощение света свободными атомами .....	171
3.2.4. Атомно-эмиссионная спектроскопия .....	185
3.2.5. Рентгеновская и электронная спектроскопия: возбуждение внутренних электронов .....	195
3.3. Методы оптической молекулярной спектроскопии .....	209
3.3.1. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния .....	209
3.3.2. УФ-видимая спектроскопия: возбуждение валентных электронов молекулы .....	240
3.3.3. Флуоресцентная и фосфоресцентная спектроскопия .....	256
3.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) .....	263
3.4.1. ЯМР .....	263
3.4.2. ЭПР .....	283
3.5. Масс-спектрометрия .....	286
3.5.1. Устройство масс-спектрометра .....	286
3.5.2. Масс-спектры для различных источников ионизации .....	296
3.5.3. Применение масс-спектрометрии .....	303

3.6. Методы анализа, основанные на радиоактивности.....	309
3.6.1. Теоретические основы.....	309
3.6.2. Измерение интенсивности радиоактивного излучения .....	312
3.6.3. Практическое применение .....	313
<b>Глава 4. Электрохимические методы.....</b>	<b>322</b>
4.1. Основы электрохимических процессов.....	323
4.1.1. Электроды и электрохимическая ячейка .....	323
4.1.2. Механизмы переноса зарядов в растворах .....	328
4.1.3. Электропроводность электролитов .....	328
4.2. Кондуктометрия .....	333
4.3. Потенциометрия .....	336
4.3.1. Прямая потенциометрия.....	337
4.3.2. Потенциометрическое титрование.....	347
4.4. Вольтамперометрия.....	348
4.4.1. Электрохимические процессы.....	348
4.4.2. Построение вольтамперных кривых.....	351
4.4.3. Полярография .....	353
4.4.4. Применение вращающихся твердых электродов.....	358
4.4.5. Разновидности вольтамперметрических методов.....	359
4.4.6. Амперометрия и вольтаметрия .....	364
4.5. Кулонометрия: применение закона Фарадея в анализе.....	370
4.5.1. Потенциостатическая кулонометрия .....	370
4.5.2. Гальваностатическая кулонометрия: кулонометрическое титрование.....	372
<b>Глава 5. Хроматографические и родственные методы.....</b>	<b>375</b>
5.1. Основы процесса хроматографического разделения.....	375
5.1.1. Общий обзор.....	376
5.1.2. Получение хроматограмм .....	377
5.1.3. Хроматографические параметры.....	379
5.1.4. Теория хроматографии: описание эффективности колонки.....	382
5.1.5. Фактор разрешения $R_s$ – мера степени разделения хроматографических пиков.....	387
5.1.6. Качественный хроматографический анализ .....	389
5.1.7. Количественный хроматографический анализ.....	390
5.2. Газовая хроматография.....	390
5.2.1. Характеристики удерживания и коэффициенты распределения.....	391
5.2.2. Процессы разделения в газовой фазе .....	392
5.2.3. Устройство газового хроматографа .....	393
5.2.4. Неподвижные фазы для газожидкостной хроматографии .....	400
5.2.5. Применение газожидкостной хроматографии.....	405
5.2.6. Понятие о газоадсорбционной хроматографии .....	409
5.3. Жидкостная хроматография .....	411
5.3.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).....	411
5.3.2. Жидкостная адсорбционная хроматография .....	429

5.3.3. Ионная хроматография.....	431
5.3.4. Гель-хроматография.....	436
5.3.5. Тонкослойная хроматография.....	442
5.4. Сверхкритическая флюидная хроматография и электрофорез.....	448
5.4.1. Аппаратура.....	450
5.4.2. Неподвижные и подвижные фазы.....	450
5.4.3. Детекторы.....	451
5.4.4. Показатели эффективности СФХ.....	451
5.4.5. Применение сверхкритической флюидной хроматографии.....	452
5.5. Электрофорез.....	453
5.5.1. Классический электрофорез.....	453
5.5.2. Дальнейшее развитие метода.....	455
5.5.3. Капиллярный электрофорез.....	456
5.6. Сочетание хроматографии и спектроскопии.....	461
5.6.1. Сочетание газовой хроматографии и масс-спектрометрии.....	462
5.6.2. Сочетание жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.....	464
5.6.3. Сочетание газовой хроматографии и ИК-спектроскопии.....	467
5.6.4. Другие способы сочетания.....	468
5.6.5. Многомерные методы разделения.....	469
<b>Глава 6. Хемометрика.....</b>	<b>478</b>
6.1. Компьютерно-ориентированные методы обеспечения качества результатов анализа.....	478
6.1.1. Распределение случайных величин.....	478
6.1.2. Статистические тесты и критерии проверки гипотез.....	482
6.2. Обработка сигналов: цифровая фильтрация, преобразование данных.....	490
6.2.1. Отношение сигнал–шум.....	490
6.2.2. Аналоговые и цифровые фильтры.....	491
6.2.3. Фильтрация данных с предварительным преобразованием сигнала.....	494
6.3. Многомерные методы: обработка массивов данных.....	496
6.3.1. Математическое моделирование аналитических данных.....	497
6.3.2. Методы распознавания образов и классификации.....	502
<b>Глава 7. Автоматизация анализа и производственный анализ.....</b>	<b>513</b>
7.1. Механизация и автоматизация лабораторий.....	513
7.1.1. Дискретные анализаторы.....	515
7.1.2. Непрерывные анализаторы.....	518
7.1.3. Элементные анализаторы.....	525
7.1.4. Лабораторные роботы.....	526
7.2. Химические сенсоры.....	527
7.2.1. Требования к химическим сенсорам и основные принципы их действия.....	528
7.2.2. Электрохимические и микроэлектронные сенсоры.....	529
7.2.3. Оптические сенсоры.....	538

7.2.4. Термические (калориметрические) сенсоры.....	546
7.2.5. Гравиметрические сенсоры.....	547
7.2.6. Многоканальные сенсоры.....	548
7.3. Автоматизированный контроль производственных процессов.....	549
7.3.1. Способы осуществления производственного анализа.....	550
7.3.2. Анализ на основе неселективных характеристик.....	553
7.3.3. Инфракрасные анализаторы.....	557
7.3.4. Кислородные анализаторы.....	559
7.3.5. Производственная хроматография.....	559
<b>Глава 8. Биоаналитика.....</b>	<b>562</b>
8.1. Аналитика протеинов.....	562
8.1.1. Очистка белков.....	563
8.1.2. Разделение белков.....	567
8.1.3. Энзиматические методы.....	575
8.1.4. Иммуноанализ.....	582
8.1.5. Анализ последовательности белков.....	586
8.1.6. Масс-спектрометрия.....	589
8.1.7. MALDI-MS (МСЛД/И-МС).....	592
8.1.8. ESI-MS (ЭСИ-МС).....	595
8.2. Аналитика нуклеиновых кислот.....	597
8.2.1. Очистка нуклеиновых кислот.....	598
8.2.2. Гель-электрофорез нуклеиновых кислот.....	599
8.2.3. Установление последовательности ДНК.....	600
8.2.4. ЖХ/МС ДНК.....	602
8.2.5. ДНК-чип.....	603
<b>Глава 9. Аналитика окружающей среды и материалов.....</b>	<b>608</b>
9.1. Аналитика окружающей среды.....	608
9.1.1. Введение.....	608
9.1.2. Определение индивидуальных веществ.....	609
9.1.3. Экспресс-тесты и измерение долговременных экспозиций.....	611
9.1.4. Определение суммарных и групповых параметров.....	612
9.1.5. Изучение пространственного и химического распределения веществ.....	614
9.2. Анализ материалов.....	617
9.2.1. Основные положения.....	617
9.2.2. Методы распределительного анализа материалов.....	619
<b>Приложение.....</b>	<b>631</b>
<b>Решения для избранных задач.....</b>	<b>643</b>
<b>Предметный указатель.....</b>	<b>648</b>

## Сокращения

ААС	Атомно-абсорбционная спектроскопия
АВА	Анодная вольтамперометрия
АОГ	Адсорбируемые органические галогены
АООС	Агентство по охране окружающей среды
АХ	Аффинная хроматография
АЭД	Атомно-эмиссионный детектор
АЭС	Атомно-эмиссионная спектроскопия
ББА	Бомбардировка быстрыми атомами
БИК	Ближняя инфракрасная область (спектра)
БПК	Биологическая потребность в кислороде
ВИД	Видимы (диапазон спектра)
ВОГ	Вымываемые органические галогены
ВУФ	Вакуумный УФ
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
ГАХ	Газоадсорбционная хроматография
ГЖХ	Газожидкостная хроматография
ГОУ	Гранулированный органический углерод
ГХ	Газовая хроматография
ГЧПТ	Газочувствительные полевые транзисторы
ДДС	Додecilсульфат натрия
ДТ	Детектор по теплопроводности
ДЭЗ	Детектор электронного захвата
ДЭЯР	Двойной электронно-ядерный резонанс
ЕСМП	Емкостно-связанная микроволновая плазма
ЖЖХ	Жидкость-жидкостная хроматография
ЖТХ	Жидко-твердофазная хроматография
ЖХ	Жидкостная хроматография
ЗФА	Рентгенофлуоресцентный анализ
ИГРН	Иммобилизированный градиент рН
ИК	Инфракрасный
ИМС	Искровая масс-спектрометрия
ИОХ	Ионо-обменная хроматография
ИПТ	Иммунополевой транзистор
ИСП	Индуктивно-связанная плазма
ИСПТ	Ионселективный полевой транзистор
ИСЭ	Ионселективные электроды
ИФА	Иммуноферментный анализ
ИФП ЯМР	ЯМР с импульсным Фурье-преобразованием
ИХ	Ионная хроматография
ИЦРФП	Ионциклотронный резонанс с Фурье-преобразованием масс-спектрометрии
КЗЭ	Капиллярный зонный электрофорез
ККПС	Капиллярные колонки с нанесенной на стенки фазой

КОСП	Корреляционная спектроскопия
КХ	Ковалентная хроматография
КЭ	Капиллярный электрофорез
ЛИФ	Лазерно-индуцированная флуоресценция
ЛНФ	Лазерно-усиленная флуоресценция
МАЛДИ	Активированная матрицей лазерная десорбция/ионизация
МИП	Микроволновая индуцированная плазма
МК	Мочевина в крови
МОПТ	Металлоксидный полупроводниковый полевой транзистор
МС	Масс-спектрометрия
МСНЧ	Масс-спектрометрия распыленных нейтральных частиц
МСТР	Масс-спектрометрия тлеющего разряда
МЭХХ	Мицеллярная электрокинетическая капиллярная хроматография
НПА	Непрерывный проточный анализ
НТА	Нитрилотриацетат
ОВО	Ослабленное полное отражение
ПАВ	Поверхностная акустическая волна
ПАГЭ	Электрофорез в полиакриламидном геле
ПАУ	Полициклические ароматические углеводороды
ПД	Полевая десорбция
ПДК	Предельно-обнаруживаемая концентрация
ПЗИ	Прибор с зарядовой инъекцией
ПЗС	Прибор с зарядовой связью
ПИ	Полевая ионизация
ПИА	Проточный инъекционный анализ
ПИД	Пламенно-ионизационный детектор
ПИЛС	Пламенно-ионизационная лазерная спектрометрия
ПЛОТ	Пористослойные капиллярные (колонки)
ПНУ, ПИТ	Полный неорганический углерод, полный ионный ток
ПОУ	Полный органический углерод
ППКК	Капиллярная колонка со стенками, покрытыми твердым носителем
ППТ	Плазма постоянного тока
ПТ	Полевой транзистор
ПФ	Преобразование Фурье
ПФД	Пламенно-фотометрический детектор
РАИ	Радиоиммунный анализ
РИ	Индекс рефракции
РОУ	Растворенный органический углерод
РПИ	Распад за пределами источника
РФС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СИМ	Наблюдение выбранного иона
СИМС	Масс-спектрометрия вторичных ионов
СИО	Средняя инфракрасная область (спектра)
СО	Степень обнаружения
СФХ	Суперкритическая флюидная хроматография

ТИД	Термоионный детектор
ТМС	Тандемная масс-спектрометрия
ТМС	Тетраметилсилан
ТСХ	Тонкослойная хроматография
ТФЭ	Твердофазная экстракция
УФ	Ультрафиолетовый
УФС	УФ фотоэлектронная спектроскопия
ФП	Фотоионизация
ФПТ	Ферментный полевой транзистор
ФХУ	Фторхлорсодержащие углеводороды
ХГВ	Гидрофобная хроматография
ХИ	Химическая ионизация
ХИАД	Химическая ионизация при атмосферном давлении
ХЛП	Хорошая лабораторная практика
ХПК	Химическая потребность в кислороде
ЭДТА	Этилендиаминтетраацетат
ЭДТУ	Этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭИ	Ионизация электронным ударом
ЭЛМА	Электролучевой микроанализ
ЭОГ	Экстрагируемые органические галогены
ЭОП	Электро(эндо)осмотический поток
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
ЭРИ	Электрораспылительная ионизация
ЭСР	Электронспиновый резонанс
ЭСХА	Электронная спектроскопия для химического анализа
ЭУ	Электронный множитель
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ЯЭО	Ядерный эффект Оверхаузера
ppb	Частей на миллиард
ppm	Частей на миллион

## Символы

$a$	активность
$A$	площадь пика, радиоактивность, площадь поперечного сечения, площадь поверхности электродов
$A_L$	линейная разрешающая способность
$A_F$	плоскостная разрешающая способность
$A_V$	объемная разрешающая способность
$b$	базисная ширина призмы, константа детектора
$B$	постоянная вращения
$B_0$	статическое магнитное поле
$b_0$	слепое значение
$b_1$	чувствительность
$c$	концентрация, скорость света
$c_0$	общая концентрация, поверхностная концентрация
$c_{ev}$	концентрация эквивалентной электропроводности
$c_s$	концентрация в стационарной фазе
$c_S$	концентрация кислоты
$c_{sa}$	концентрация насыщения
$c_B$	концентрация основания
$c_M$	концентрация в подвижной фазе
$c'$	концентрация добавленного титранта
$d$	постоянная решетки, межплоскостное расстояние, толщина слоя
$D$	отношение распределения, линейная дисперсия, коэффициент диффузии, дисперсия
$d_{ij}$	эвклидово расстояние
$d_k$	критическая плотность
$e$	элементарный заряд
$E$	сила электрического поля
$E$	электродный потенциал, экстинкция, экстракционное число, энергия
$E^0$	стандартный электродный потенциал
$E_A$	энергия активации
$E_B$	энергия связывания
$E_{kin}$	кинетическая энергия
$E_p$	пиковое значение потенциала
$E_{1/2}$	потенциал полуволны
$f$	число степеней свободы, коэффициент активности
$F$	константа Фарадея, сила, F-распределение Фишера
$F(J)$	вращательный терм
$F(R)$	значение функции Кубелки – Мунка
$F(x)$	интеграл ошибки Гаусса
$f_{\pm}$	средний коэффициент активности
$f(x)$	функция плотности вероятностей
$G$	область содержания, проводимость
$G(v)$	колебательный терм

$g$	$g$ -фактор
$g^*$	статистический вес возбужденного состояния
$g_0$	статистический вес основного состояния
$h$	квант взаимодействия Планка
$H$	высота разделительной тарелки
$\Delta H$	энтальпия
$\Delta_v H$	дифференциальная молярная энтальпия испарения
$I$	ионная сила, диффузионный поток, интенсивность, момент инерции, квантовое число ядерного спина, индекс удерживания Ковача
$I_0$	интенсивность падающего света
$I_d$	пограничный диффузионный ток
$I_p$	пиковое значение тока
$j$	квантовое число суммарного импульса для одноэлектронных систем, плотность токового обмена, фактор Мартина
$j_D$	плотность пограничного диффузионного тока
$J$	квантовое число суммарного импульса для многоэлектронных систем, вращательное квантовое число
$k$	константа скорости, фактор удерживания, константа Больцмана, силовая константа, коэффициент Рандел – Севчик
$k'$	фактор емкости
$K$	константа равновесия, коэффициент распределения, коэффициент абсорбции
$K^+$	термодинамическая константа равновесия
$K_B$	основная константа
$K_i$	константа индикатора
$K_{ij}^{pot}$	константа селективности для ИСЭ
$K_L$	коэффициент растворимости
$K_L^+$	константа растворимости
$K_M$	константа Михаэля – Ментена
$K_S$	кислотная константа
$K_w$	ионное произведение воды
$l$	побочное квантовое число (орбитальный момент), длина пути света (ААС), длина электрического проводника
$L$	побочное квантовое число для многоэлектронных систем, длина
$m$	масса, порядок дифракции, магнитное квантовое число, скорость втекания капель ртути
$M_r$	относительная молярная масса, множественность
$m_A$	диапазон масс аналитов
$m_M$	диапазон масс матрицы
$m_s$	магнитное квантовое число
$n$	показатель преломления, порядок дифракции, главное квантовое число
$n_c$	пиковая емкость
$N$	аналитическая разрешающая способность, число штрихов решетки, число частиц, скорость счета, число разделяющих тарелок
$N_0$	число частиц в основном состоянии
$N^*$	число частиц в возбужденном состоянии

$N_A$	численная апертура
$\nu$	стехиометрический коэффициент
$P$	диапазон масс пробы, вероятность, поляризация электродов
$p$	парциальное давление, ядерный спин
$P'$	индекс полярности
$p_i$	предэкспонентный индикатор
$Q$	флуоресцентный выход, заряд
$r$	радиус частицы
$R$	газовая постоянная, способность спектрального разрешения, константа Ридберга, отражение (ослабление), скорость счета, электрическое сопротивление, шум
$R_r$	фактор удерживания
$R_s$	хроматографическое разрешение
$s$	оценка стандартного отклонения, спиновое квантовое число
$S$	спиновое квантовое число для многоэлектронных систем, коэффициент рассеяния, коэффициент насыщения, сигнал
$S(\nu, J)$	вращательно-колебательный терм
$s_r$	относительное стандартное отклонение
$t$	время, фактор Стьюдента
$t_{1/2}$	время полупревращения
$t_o$	мертвое время
$t_R$	время удерживания
$t_M$	время движения
$T$	абсолютная температура, трансмиссия
$T_{A,B}$	фактор разделения для соединений А и В
$T_1$	постоянная времени спин решеточной релаксации
$T_2$	постоянная времени спин-спиновой релаксации
$u$	подвижность ионов, скорость движения подвижной фазы
$\bar{u}$	линейная скорость
$U$	напряжение
$\nu$	скорость реакции, объем частицы, скорость движения в электрическом поле, скорость изменения потенциала
$\nu_0$	начальная скорость реакции
$\nu_{\max}$	максимальная скорость реакции
$\bar{\nu}$	скорость движения (подвижной фазы) в хроматографии
$V$	объем
$V_E$	объем элюирования
$V_M$	мертвый объем
$V_N$	чистый удерживаемый объем
$V_P$	объем пор
$V_R$	объем удерживания
$V_R^0$	исправленный удерживаемый объем
$w_b$	ширина пика в основании
$w_h$	ширина пика на полувысоте
$W_S$	масса стационарной фазы (ГХ)

$x$	переменная, концентрация
$\Delta x$	доверительный интервал для концентраций
$x_w$	истинная величина концентрации
$\bar{x}$	средняя величина
$y$	переменная, сигнальное значение
$\bar{y}$	среднее значение сигнальной величины
$z$	число обмененных электронов, заряд иона
$z_e$	электрохимическая величина электролита
$z_M$	путь, пройденный подвижной фазой
$z_T$	реакционное число заряда электродной реакции или реакционной ячейки $r$
$z_R$	путь, пройденный аналитом
$Z$	порядок интерференции
$\alpha$	степень диссоциации, степень протолиза, вероятность ошибки, угол падения, поляризуемость, фактор разделения
$\alpha(l)$	величина возмущающего воздействия для эксцентриситета орбиты
$\alpha_M$	коэффициент побочных реакций для металла
$\alpha_A$	коэффициент побочных реакций для аниона
$\alpha_Y$	коэффициент побочных реакций для ЭДТУ
$\beta$	емкость буфера, угол блеска, соотношение фаз, брутто константа комплексообразования
$\beta^+$	позитрон
$\beta^-$	электрон
$\gamma$	гиромангнитное соотношение, коэффициент активности (ГХ)
$\delta$	химический сдвиг, толщина диффузионного слоя
$\varepsilon$	коэффициент экстинкции, диэлектрическая константа
$\eta$	вязкость, перенапряжение
$\Phi$	поток нейтронов, фазовая доля
$\kappa$	удельная проводимость
$\lambda$	длина волны, константа распада, эквивалентная проводимость
$\lambda_m$	молярная проводимость
$\mu$	массовый коэффициент ослабления, приведенная масса, дипольный момент, магнитное поле, средняя величина
$\mu_B$	магнетон Бора
$\nu$	частота
$\bar{\nu}$	волновое число
$\theta$	угол брэговского отражения, угол поворота
$\rho$	угол отражения, удельный
$\sigma$	стандартное отклонение, константа экранирования, сечение захвата
$\tau$	степень титрования

# ГЛАВА I

## ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### 1.1. Предмет аналитической химии и ее общественная роль

#### 1.1.1. История

Современная химия включает в себя химическую *теорию*, химический *синтез*, химическую *технологию* и *аналитическую химию*. Уже в самых ранних химических исследованиях виден аналитический аспект. В ходе переработки полезных ископаемых, получения лекарств, поисков «эликсира жизни» или попыток превратить неблагородные металлы в золото вещества необходимо было разделять, разлагать и, наконец, определять. В ходе общего развития химии развивалась и техника химико-аналитического эксперимента. Уже к XIX веку аналитическая химия сформировалась как вполне самостоятельная отрасль химии. Один из ее представителей, Я. Берцелиус (1779–1848), писал: «В ходе качественного анализа необходимо установить, какие из веществ, которые, как можно предполагать, содержатся в образце, действительно в нем находятся, и одновременно доказать, что никаких других веществ в нем нет».

*Лауреаты Нобелевской премии по аналитической химии:*

*Вильгельм Оствальд (1909),*

*Фриц Прегель (1923), Арне Тизелиус (1948),*

*Арчер Дж. П. Мартин, Ричард Л. Синге (1952),*

*Ярослав Гейровский (1959),*

*Ричард Эрнст (1991),*

*Джон Б. Фенн, Коити Танака, Курт Вютрих (2002).*

Уже в 1821 г. К. Пфафт издал «Пособие по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, экономистов и рудознатцев». В 1894 г. В. Оствальд публикует книгу «Теоретические основы аналитической химии». В ней он впервые описывает многие явления аналитической химии с точки зрения физической химии – дисциплины, бурно развивавшейся в то время. Сейчас физико-химические основы составляют лишь один из разделов аналитической химии. Помимо них, для аналитической химии важное значение имеют основы неорганической химии, например, в связи с проблемами элементного анализа. Хроматографическое определение органических веществ было бы невозможно без использования теоретических представлений органической химии. В связи с развитием в середине XX века высокоэффективных спектроскопических и хроматографических методов потребовалось использовать в аналитической химии многие

идеи из области физики, измерительной техники, информатики, материаловедения, а в последнее время — также биологии и генной инженерии.

*Достижения аналитической химии используются для определения степени загрязнения воды, мониторинга парниковых газов, обеспечения безопасности пищевых продуктов, проведения допинг-тестов, расследования преступлений или сбора доказательств.*

Таким образом, аналитическая химия в настоящее время представляет собой междисциплинарную отрасль знаний. Она в значительной степени определяет общий прогресс в науке, технике, медицине. Она необходима для производства как сверхбольших интегральных схем, так и продуктов питания, лекарств и другой промышленной продукции. Методы химического анализа применяют в клинических испытаниях, для контроля качества питьевых, природных, сточных вод, для определения следов пестицидов или тяжелых металлов в почвах. В них нуждаются археологи и музейные работники, например, для установления подлинности произведений искусства или древних кладов.

### 1.1.2. Аналитик как «ученый-детектив»

Первоначально задачи аналитической химии ограничивались установлением *состава веществ* или главных компонентов в их смесях. Затем появились методы, позволяющие определять *следовые*, т.е. весьма незначительные, количества элементов или химических соединений. Круг задач аналитиков стал включать в себя и установление *структуры* молекул или твердых тел. Сейчас перед аналитической химией стоят также задачи *контроля производственных процессов* и состояния *окружающей среды*, разработка соответствующих систем анализа и химических датчиков.

Задачи аналитической химии можно сформулировать следующим образом:

*Аналитическая химия занимается разработкой методов, аппаратуры и общей стратегии исследования качественного и количественного состава веществ и отдельных химических компонентов, а также их пространственной структуры и изменения во времени.*

Предмет исследования аналитика называется *образцом (пробой)*. Это может быть, к примеру, сточная вода, сталь или объект неизвестной химической природы.

Прежде чем приступить непосредственно к анализу образца, необходимо четко сформулировать *цель анализа*. Необходимо, в частности, ответить на следующие вопросы.

- **Что** следует проанализировать? Иными словами, что представляет собой *объект анализа*? В простейшем случае это может быть индивидуальное химическое соединение, строение которого необходимо установить. Однако если речь идет о более сложном образце — промышленном материале, почве, воздухе, — необходимо прежде всего решить, как произвести *отбор пробы* и как обеспечить ее *представительность*.

- **Какую** информацию следует получить в результате анализа? Требуется ли установить состав образца в целом или строение его поверхности? Следует ли проводить полный анализ раствора или можно ограничиться измерением его значения рН?
- **Зачем** производится анализ? Предполагается ли на основе его результатов наложение штрафа на промышленное предприятие или необходимо установить, превышена ли предельно допустимая концентрация диоксинов в окружающей среде? Или заказчик вообще не знает, для чего ему нужны будут результаты анализа?

Таким образом, аналитик не только разрабатывает методику и выполняет собственно анализ. Его участие необходимо в процессе *постановки конкретной задачи*, при *пробоотборе* и *интерпретации* результатов. При выполнении анализа приходится идти на своего рода компромиссы, поскольку ни одна лаборатория не располагает полным набором всевозможного оборудования. Методические возможности аналитика неизбежно ограничены имеющимся оборудованием, опытом работы лаборатории и квалификацией персонала.

### 1.1.3. Сферы задач аналитической химии

Согласно определению, данному выше, рассмотрим основные классы задач, решаемых аналитиками. Если требуется установить состав образца, это означает, что необходимо определить содержащиеся в нем элементы либо химические соединения. В соответствии с этим различают *элементный анализ* и *вещественный анализ*. Для установления структуры молекул или твердых тел используют термин «*структурный анализ*». Динамическое поведение веществ в ходе производственного процесса – предмет исследования *производственного анализа*.

#### 1.1.3.1. Элементный и вещественный анализ

Состав образца можно исследовать как с точки зрения *природы*, так и *количеств* содержащихся в нем химических компонентов.

#### Качественный анализ

Процесс установления состава образца с точки зрения **природы** содержащихся в нем компонентов называется *качественным анализом*. Результат качественного анализа – ответ «да-нет»: содержится рассматриваемое вещество либо элемент в пробе или не содержится. В классическом курсе неорганического качественного анализа для ответа на этот вопрос используют схему разделения, завершающуюся обнаружением отдельных элементов с помощью соответствующих химических реакций. В настоящее время вопросы качественного анализа возникают прежде всего в связи с обнаружением следовых количеств веществ: примесей в полупроводниковых материалах, загрязнений в воздухе, запрещенных медицинских препаратов в биологических объектах или побочных продуктов в образцах химической продукции.

*Аналогичными понятиями для качественного анализа являются идентификация, обнаружение, обзорный анализ или определение состава вещества.*

Основание для принятия решения о наличии компонента в образце — величина *аналитического сигнала*. В простейшем случае эффекты, связанные с наличием компонента, можно наблюдать визуально, например, появление черной окраски осадка сульфида при обнаружении меди действием сероводорода. Если окраска достаточно интенсивна, можно сделать вывод о том, что данный элемент в пробе присутствует. Мы как бы сравниваем окраску образца с некоей подразумеваемой цветовой шкалой. Подобные шкалы действительно существуют и могут быть использованы в методах полуколичественного и количественного анализа, в том числе инструментальных.

Таким образом, различие между качественным и количественным анализом достаточно условное. Можно трактовать качественный анализ как разновидность количественного, когда оценка величины сигнала производится *достаточно грубо*, приближенно.

Для надежного доказательства наличия или отсутствия компонента в пробе необходим *объективный критерий*. Таковым может служить предел обнаружения компонента данным методом (разд. 1.3). *Предел обнаружения* — это наименьшее количество или концентрация компонента, которое еще может быть обнаружено с помощью данной методики. А поскольку соответствующая концентрация может быть установлена только с помощью градуировки, то выходит, что для объективного решения вопроса о наличии или отсутствии компонента в пробе необходим количественный анализ.

Подчеркнем, что результат качественного анализа зависит от *возможностей выбранной методики*. Если, к примеру, в ходе систематического качественного анализа при действии сероводорода не наблюдается черного осадка, это не свидетельствует о том, что меди в образце нет вообще. Это означает лишь, что ее содержание ниже, чем предел обнаружения для данной методики. Для обнаружения (и определения) более низких содержаний можно использовать, например, методы атомной спектроскопии, описанные в разд. 3.2. Но и при использовании этих методов отрицательный результат по-прежнему свидетельствует не об абсолютном отсутствии меди, а лишь о невозможности ее обнаружить выбранным методом.

На практике применение той или иной методики качественного анализа зависит от конкретной задачи. При этом никогда не ставится вопрос о доказательстве *полного* отсутствия некоторого элемента или соединения, а лишь о том, превышает ли его содержание ту или иную границу. В соответствии с этим и выбирают конкретную методику.

### Количественный анализ

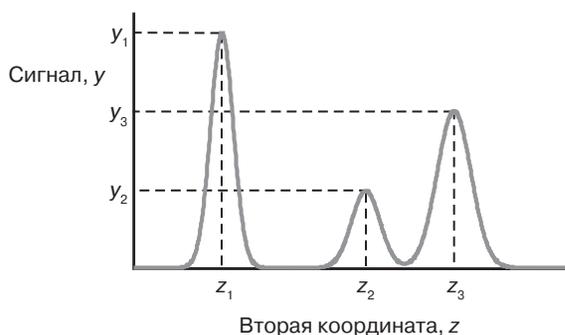
Задача количественного анализа — определить **количество** элемента или соединения. Вместо абсолютного количества нас может интересовать *концентрация* (при анализе растворов) или *массовая доля* (при анализе твердых проб).

*Количество определяемого вещества может быть указано как количество вещества (в моль), концентрация (г/л или кг/л) или содержание (например, ppm).*

В основе количественного анализа лежит *точное измерение величины аналитического сигнала*. В простейшем случае аналитическим сигналом может служить масса (в гравиметрическом методе) или интенсивность окраски. Но бывает, что из-

мерению сигнала предшествует некая сложная процедура, например, возбуждение атомов элемента с помощью лазера.

Следует различать методы, основанные на измерении интенсивности сигнала в единственной измерительной позиции (например, измерение светопоглощения при одной длине волны), и методы, в которых используют несколько измерительных позиций (регистрация полного спектра поглощения в оптических методах анализа). Методы первой группы называют *одномерными*. Они пригодны лишь для однокомпонентного анализа. Методы, использующие несколько измерительных позиций, называются *двумерными*. Их можно использовать и для многокомпонентного анализа (рис. 1.1).



**Рис. 1.1.** Качественная и количественная информация, извлекаемая из результатов двумерного метода анализа

Как правило, *классические методы* такие, как гравиметрия и титриметрия (гл. 2), являются одномерными. К двумерным методам относятся многие *инструментальные*: спектроскопические, хроматографические, электрохимические (гл. 3–5). Данные, полученные с помощью двумерных методов, можно представить в виде кривой на плоскости. При этом одна (вертикальная) ось координат этой плоскости соответствует величине (*интенсивности*) аналитического сигнала. Вторая (горизонтальная) ось в спектроскопии соответствует *длине волны* (или *энергии фотонов*), в хроматографии — *времени*, в электрохимических методах — *потенциалу* или *силе тока*.

Путем сочетания двумерных методов анализа можно получить *трех-* и *многомерные* методы (см. разд. 5.6).

Обычно кривые, полученные с помощью двумерных методов, содержат отдельные *пики* (хроматография, электрохимические методы) или *полосы* (спектроскопия) (рис. 1.1). *Положение* максимума пика или полосы дает качественную информацию о природе соответствующего элемента или соединения. Высота или площадь пика (полосы) несет количественную информацию и используется для определения содержания соответствующего компонента.

### 1.1.3.2. Структурный анализ

Задача структурного анализа — определение *пространственного расположения* и *порядка связи* элементарных фрагментов атомного уровня, составляющих вещество. При синтезе нового химического соединения представляет интерес установление

структуры его отдельных молекул. При разработке новых материалов необходимо исследовать структуру *твёрдого тела*.

*Структурная аналитика включает в себя исследования от самой маленькой органической молекулы – метана, до синтетических и природных полимеров.*

При исследовании молекул необходимо прежде всего установить их *состав*, выяснить, из каких атомов или структурных фрагментов состоит молекула (получить качественную информацию). Далее необходимо установить конфигурацию и конформацию молекулы (количественный аспект структурного анализа). Под *конфигурацией* молекулы здесь понимается порядок, в котором в пространстве связаны между собой ее структурные фрагменты. Этот порядок позволяет, в частности, отличить один изомер от другого (рис. 1.2). Изомеры можно различить, например, с помощью метода ЯМР (разд. 3.4).

Найденную конфигурацию следует уточнить, поскольку одни и те же структурные фрагменты, связываясь друг с другом в одном и том же порядке, могут образовать несколько разных молекул, которые невозможно превратить друг в друга без разрыва и нового замыкания химических связей. Такие молекулы мы называем *конформерами*, а структуру конкретного конформера – *конформацией* (рис. 1.3).

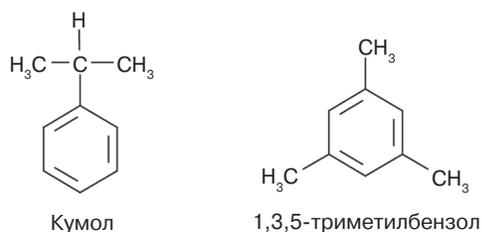


Рис. 1.2. Изомерные углеводороды общей формулы  $C_9H_{12}$

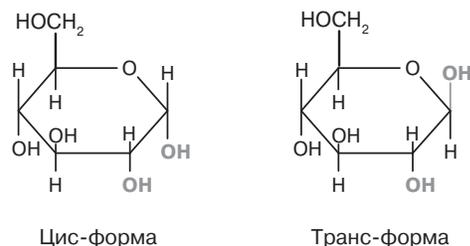


Рис. 1.3. Конформеры циклической формы глюкозы с различным расположением  $OH$ -групп

Для точного установления пространственных координат отдельных структурных фрагментов молекулы служат методы *дифракции рентгеновских лучей* и *элементарных частиц*. В данной книге эти методы не рассматриваются.

### 1.1.3.3. Распределительный анализ

До сих пор при обсуждении методов количественного анализа мы предполагали, что их задача – определение *среднего* содержания элемента или соединения в пробе.

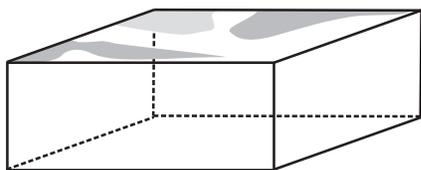


Рис. 1.4. Неравномерное распределение атомов элемента на поверхности материала

Иными словами, объектом анализа служила *вся* проба. Если же, например, необходимо выяснить, каким образом элемент добавки распределен в образце полупроводникового материала, то такие методы не годятся. В подобных случаях при анализе твердых тел необходимо использовать методы *распределительного анализа*. С их помощью можно исследовать распределение элемента по *поверхности* образца (рис. 1.4), по его *глубине* или, в целом, во всем *объеме* твердой пробы (разд. 9.2).

#### 1.1.3.4. Производственный анализ

В ходе производственного анализа необходимо постоянно контролировать макроскопические *потоки веществ* или *производственные процессы* в целом. Таким образом, в качестве независимой переменной выступает время; здесь проявляется *динамический аспект* аналитической химии. В зависимости от характера процесса для одного анализа может требоваться время от менее чем минуты до нескольких часов. Если это время достаточно велико, пробу можно отправлять в лабораторию и анализировать обычным образом. Специальные решения необходимы, если промежуток между двумя последовательными анализами (*временное разрешение*) не должен превышать десяти минут. В этих случаях можно использовать, например, *пневматическую почту* (на металлургических предприятиях). Измерения непосредственно в ходе процесса можно осуществлять с помощью *химических датчиков* (рис. 1.5), подробнее рассматриваемых в разд. 7.2.

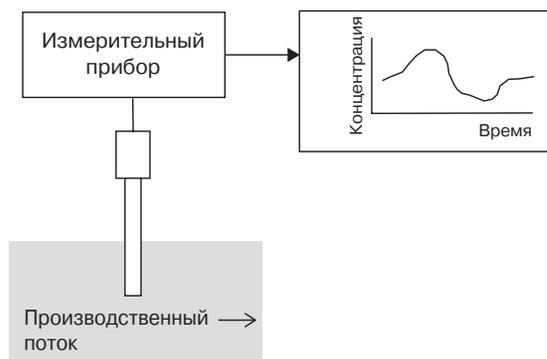


Рис. 1.5. Анализ производственного потока при помощи химического датчика

Существуют разные классификации методов анализа, позволяющие полнее понять суть аналитической химии. В данной книге мы будем основываться на характере *аналитического процесса* и познакомимся со связанным с ним *методическим арсеналом* современных аналитических методов и вытекающими отсюда их *возможными областями применения*.

## 1.2. Процесс анализа: пробоотбор, пробоподготовка, измерение, обработка результатов

Как практически выглядит процесс решения аналитической задачи? Например, предприятие собирается инвестировать новое строительство и нуждается в заключении о качестве почвы. Задача аналитика – исследовать качество почвы в месте предполагаемого строительства. Совместно с заказчиком он должен решить, какие компоненты требуется определить в почве, какие общепризнанные, надежные методики анализа для этого следует применить, какие, возможно, в них следует внести изменения и в какой форме представить результаты.

*Точная постановка аналитической задачи – необходимое условие того, что результаты анализа будут применены с пользой для дела.*

Затем начинается собственно аналитическая работа. Необходимо отобрать пробу почвы и подготовить ее для анализа. Подготовленную пробу следует проанализировать с помощью выбранной методики. В заключение следует обработать полученные результаты и представить их в отчете.

Стандартная схема *процесса анализа* начинается с превращения задачи в форме, поставленной *потребителем*, в собственно *аналитическую задачу*. Затем следует из *объекта исследования*, в данном случае почвы, *отобрать пробу*. После этого следует стадия *пробоподготовки* и затем *измерения*. Завершает процесс анализа *обработка результатов*, их сведение воедино, представление в *отчете* и передача потребителю (рис. 1.6).

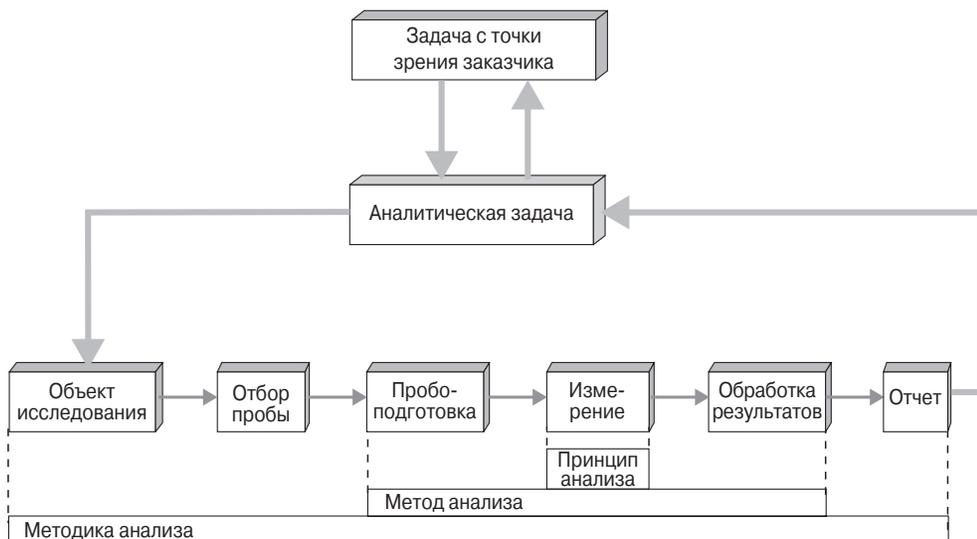


Рис. 1.6. Общая схема процесса анализа

Следует различать принцип анализа, метод анализа и методику анализа.

**Принцип анализа** – это некоторое явление природы, которое может предоставить аналитику интересующую его информацию. Типичные примеры – взаимодействие *электромагнитного излучения* с веществом применительно к спектроскопии или

явление *разделения веществ* в хроматографии. При этом следует понимать, какой именно конкретный тип взаимодействия может дать требуемую информацию о данной пробе. Применительно к процессу анализа принцип анализа можно охарактеризовать согласно способу измерения.

**Метод анализа** характеризует ход анализа с точки зрения его важнейших стадий в соответствии с тем или иным принципом анализа. В частности, метод анализа определяет характер и способ пробоподготовки и обработки результатов при анализе определенного типа пробы и определении в ней того или иного компонента.

**Методика анализа** — это полное описание всего хода анализа. В ней в форме подробных прописей оговариваются все детали анализа, включая отбор пробы и представление результатов. Особенно строгие требования предъявляются к описаниям *стандартных методик* (разд. 1.3).

Рассмотрим подробнее важнейшие стадии процесса анализа — отбор пробы, пробоподготовку, измерение и обработку результатов.

### 1.2.1. Отбор пробы

Успех химического анализа в решающей мере зависит от качества отбора пробы. Мы рассмотрим главным образом отбор пробы для определения среднего состава компонента в образце, например, свинца в листьях или глюкозы в крови. Проба должна удовлетворять ряду требований.

- Во-первых, она должна быть **представительной** по отношению к объекту анализа. Это предполагает, что проба должна быть *гомогенной*, а если она гетерогенна, то ее следует гомогенизировать. В качестве примера можно сказать, что для анализа руды с размером зерен порядка 1 мм следует отобрать не менее 8 кг пробы, чтобы ее можно было сделать действительно гомогенной и представительной. Кроме того, пробу следует отбирать в нужное время и в нужном месте. *Время отбора пробы* может определяться временем года или суток, а при отборе биологических проб существенно зависит от биоритмов исследуемого пациента. *Место отбора пробы* может играть большую роль, например, при исследовании геологических материалов или растений (здесь важно, какие части растений анализировать — листья, корни, цветы и т.д.).
- Во-вторых, проба не должна содержать **никаких загрязнений** — ни из устройства пробоотбора, ни из материала контейнера, ни из воздуха, ни из консервирующего реактива.
- В-третьих, вплоть до выполнения анализа проба должна быть **устойчивой**. Для этого ее иногда приходится специально **консервировать**. Из нее не должны выделяться никакие вещества, и никакие вещества не должны проникать внутрь пробы. Следует также предотвращать протекание возможных химических (окисление, восстановление) или биохимических (с участием бактерий) реакций. Ход транспортировки и хранения пробы следует точно документировать.
- В-четвертых, проба должна быть представлена в **количестве, достаточном для анализа**. При исследовании вод и минерального сырья отбор достаточного количества пробы не представляет проблем. Однако совершенно иначе обстоит дело, например, при анализе крови у младенца или изделия микроэлектроники.

Проба может быть отобрана однократно как отдельная проба, или отобрана как сборная, или как смешанная проба.

Количество пробы, отбираемой для анализа, определяется погрешностями пробоотбора и требуемой точностью результатов (разд. 1.3). Чем выше погрешность пробоотбора и чем выше требования к точности, тем больше должна быть проба.

Разумеется, каждая проба должна быть *промаркирована*, а все действия с ней — *запротоколированы*. Путаница в этих вопросах может привести к крайне неприятным последствиям.

### 1.2.1.1. Отбор проб газов, жидкостей и твердых тел

Газы и жидкости изначально представляют собой гомогенные объекты. Поэтому отбор таких проб осуществлять намного проще, чем твердых тел, которые, как правило, гетерогенны.

#### Отбор проб жидкостей

Отбор жидкой пробы фактически сводится к помещению ее в закрытый сосуд из стекла, кварца или полиэтилена. Чтобы избежать нежелательных фотохимических превращений, часто используют сосуды из темного стекла.

Жидкие пробы можно консервировать физическим способом, охлаждая их до 2–5 °С или замораживая до –15...–20 °С. Для химической стабилизации проб воды их часто подкисляют до значения рН ниже 2 или добавляют специальные консервирующие реактивы, например, хлорид ртути для предотвращения биохимических процессов.

#### Отбор проб газов

При отборе проб воздуха и других газов следует исходить из того, требуется ли анализ самой *газовой фазы* или содержащихся в ней *аэрозольных частиц*, например, частиц пыли.

Для непосредственного отбора пробы газа служит устройство, изображенное на рис. 1.7. Газ, подлежащий анализу, прокачивают насосом в течение определенного времени через сосуд, который после этого закрывают. Отбор проб из этого сосуда можно осуществить через вентили или с помощью шприца через прокладку (из силиконовой резины).

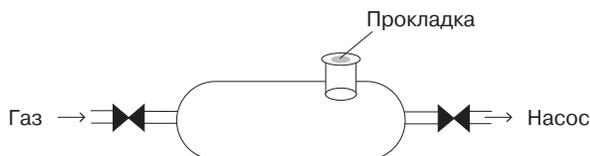


Рис. 1.7. Устройство для отбора проб газов

Газы, *поглощаемые жидкостями*, можно улавливать, пропуская их через *капилляр* или *пористый стеклянный фильтр* (рис. 1.8). При использовании стеклянного фильтра достигается более полное поглощение газа вследствие меньшего размера пузырьков, образующихся в этом случае.

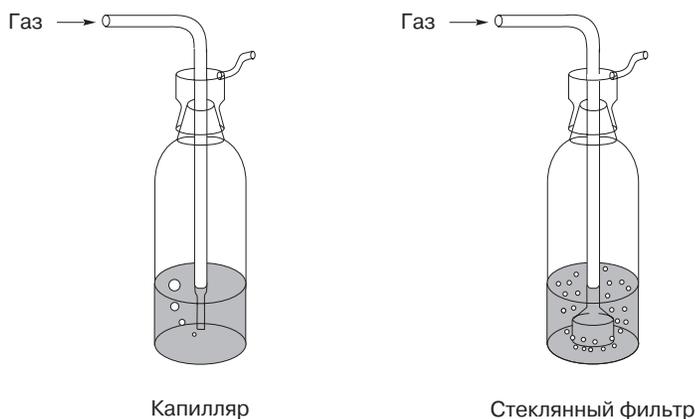


Рис. 1.8. Поглощение газов жидкостями

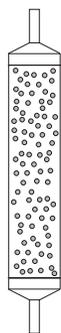


Рис. 1.9. Адсорбирующий патрончик

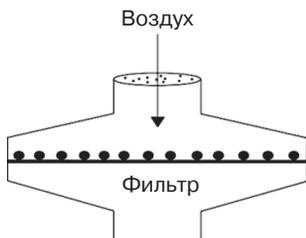


Рис. 1.10. Фильтр для отбора взвешенных частиц из воздуха

Для отбора проб воздуха в полевых условиях используют *адсорбирующие патрончики* разнообразных конструкций (рис. 1.9). Газы или пары, содержащиеся в воздухе, адсорбируются на активной поверхности адсорбента. Для анализа их смывают подходящим растворителем. В частности, пары бензола можно эффективно адсорбировать на активированном угле.

Для сбора взвешенных частиц и аэрозолей можно использовать *фильтры* (рис. 1.10). В качестве материалов фильтров обычно используют тефлон или стекло. При этом собираются все частицы, независимо от их размера. Для *фракционированного пробоотбора* используют *каскадные фильтры* (ипмакторы). Ток воздуха проходит через каскадный фильтр, содержащий систему насадок с разным диаметром отверстий. Таким образом, частицы сортируются по их размеру. Для снятия частиц с фильтра используют кислотное разложение, вымывание или экстракцию, например, в аппарате Сокслета.

#### Отбор твердых проб

Твердые тела лишь в редких случаях (например, стекло) являются гомогенными. Руды, горные породы, суспензии, почвы, таблетки или промышленные материалы всегда в большей или меньшей степени неоднородны. В общем случае, чем более *неоднороден* объект, тем *больше* должна быть отбираемая проба. Для гомогенизации пробы ее *размалывают*, *растворяют* или *разлагают*, а также *сплавляют* в стеклообразную массу (см. далее, «Пробоподготовка»).

*Погрешность выборки не должна быть более 3/4 от оценки общей погрешности анализа.*

Очень часто погрешность пробоотбора превосходит погрешности всех последующих стадий анализа. Ее обязательно нужно учитывать при оценке общей погрешности результатов анализа (см. «Распространение погрешностей», разд. 1.3).

### 1.2.1.2. Диапазоны количеств пробы и определяемого компонента

*Динамический диапазон* – это диапазон, в котором наблюдается функциональная зависимость между концентрацией (массой) и аналитическим сигналом.

В количественном анализе необходимый размер пробы зависит от диапазона определяемых содержаний компонента. Так, титриметрическим методом можно определять миллиграммовые количества. Диапазон от наименьшего до наибольшего содержания, определяемого данным методом, называется *рабочим диапазоном*. Диапазон количеств определяемого компонента,  $m_A$ , называемый *абсолютным*, и диапазон количеств матрицы,  $m_M$ , в сумме составляют *диапазон количеств пробы*  $P$ :

$$P = m_A + m_M. \quad (1.1)$$

Масса пробы может изменяться от макроскопических величин до наногаммов и менее (рис. 1.11). Проба может представлять собой как глыбу руды, так и микровключение в образце сплава.

Диапазон масс пробы  $P$ :

грамм	деци-	санти-	милли-	микрограмм	нанограмм	пикограмм	феттограмм	аттограмм
-------	-------	--------	--------	------------	-----------	-----------	------------	-----------

Диапазон содержаний  $G$ :



**Рис. 1.11.** Диапазоны значений масс пробы и содержаний компонента

*Диапазон содержаний компонента* представляет собой отношение количества компонента к количеству пробы:

$$G = \frac{m_A}{m_A + m_M}. \quad (1.2)$$

Как правило, *содержание макрокомпонентов* в твердом образце выражают в виде отношения г/г (кг/кг) или массовых процентов. Диапазон их содержаний составляет от 0,01 до 1 г/г, т.е. от 1 до 100%. Содержание *сопутствующих компонентов* составляет порядка 0,0001–0,01 г/г (0,01–1%). Если содержание компонента ниже 0,01%, он называется *следовым*; в предельном случае это может быть единичный атом. Содержание следовых компонентов удобно выражать в следующих единицах:

1 ppm (англ. part per million, часть на миллион) =  $1/10^6$ , т.е.  $10^{-4}\%$ ,

1 ppb (англ. part per billion, часть на миллиард) =  $1/10^9$  т.е.  $10^{-7}\%$ ,

1 ppt (англ. part per trillion, часть на триллион) =  $1/10^{12}$ , т.е.  $10^{-10}\%$ .

Концентрацию определяемого компонента выражают, согласно системе СИ, как массовую (г/л, кг/л) или через количество вещества (моль/л, сокращенно М).

### 1.2.2. Пробоподготовка

Следующий этап процесса анализа состоит в подготовке пробы к измерению. Для этого используют *физические* приемы, а также перевод пробы в раствор путем ее *растворения, разложения, плавления* или *элюирования*. Часто определяемый компонент (*аналит*) приходится отделять от сопутствующих компонентов, *матрицы*. При определении следовых количеств столь же часто приходится применять *концентрирование*.

#### 1.2.2.1. Физические методы пробоподготовки

При пробоподготовке наиболее распространены следующие физические приемы: *удаление влаги, измельчение* и *обработка поверхности*.

Для **удаления влаги** из образца можно использовать простое *высушивание на воздухе*, например, высушивание слоя почвы толщиной 1–2 см. Высушивание на воздухе может, однако, занять несколько суток. Очень используют *высушивание при 105 °С* (германский стандарт DIN 38414, часть 2). При этом может также происходить потеря массы вследствие удаления газов и испарения части пробы. Этого можно избежать, если проводить *лиофильное высушивание* в замороженном состоянии, при температурах до  $-85\text{ °С}$ . При этом проба распыляется и ее поверхность значительно увеличивается. Вследствие этого пробы, высушенные методом лиофильной сушки, часто весьма гигроскопичны.

Для **измельчения** твердых проб служат *мельницы*, в которых проба превращается в порошок с определенным размером частиц (обычно менее 0,1 мм).

Чтобы предотвратить загрязнения, детали мельниц изготавливают из твердого инертного материала – например, агата или корунда. Для отбора фракций порошкообразных материалов с определенным размером частиц используют *сита*.

Для непосредственного анализа твердых проб их *разделение на фракции* часто бывает столь же необходимо, как и обработка поверхности. Например, при анализе металлов их поверхность *шлифуют* или *полируют*.

#### Растворение, разложение, плавление и элюирование

Эти способы пробоподготовки применяют для перевода твердой пробы в раствор, который часто бывает необходим для последующих аналитических операций, а также вымывания из образца определенных компонентов.

Для **растворения** твердых проб используют воду, кислоты (например, для растворения металлов и сплавов), щелочные растворы или органические растворители (см. практические руководства).

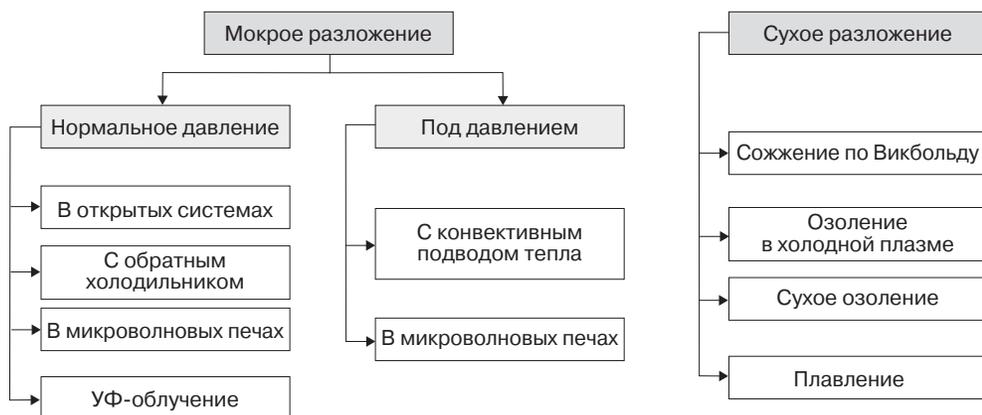


Рис. 1.12. Обзор методов разложения пробы

*Элюирование (выщелачивание)* – характерный прием при анализе почв. Например, твердый образец массой 100 г смешивают с 1 л воды, встряхивают в течение 24 ч, отделяют нерастворившуюся часть, а раствор анализируют.

**Разложение** (вскрытие) проб проводят при нормальном и повышенном давлении, а также используют «сухое» разложение (рис. 1.12). В *открытых системах* для разложения используют жидкие реагенты, обычно окислители или восстановители (см. практические руководства). Например, разложение проб почв и донных отложений для определения в них металлов можно проводить путем кипячения с царской водкой с обратным холодильником. Поскольку *разлагающий реагент* берется в большом избытке, к его чистоте предъявляются повышенные требования.

Для разложения можно использовать *микроволновые печи*, излучающие обычно при 2,45 ГГц, или *УФ-излучение* ртутной лампы высокого давления. В последнем случае к пробе обычно добавляют небольшие количества пероксида водорода и кислот.

Биологические материалы, продукты питания, пластмассы, угли, смазочные масла требуется разлагать в особо жестких условиях. Для этого служат *методы разложения при повышенном давлении*. В устройстве Кнаппа (рис. 1.13) твердая проба пребывает в течение нескольких часов в автоклаве в атмосфере азота под давлением 13 МПа при температуре до 320 °С в контакте с концентрированной азотной кислотой. По окончании процесса и охлаждении пробы в кварцевом сосуде для разложения остается давление порядка 2 МПа. При стравливании избыточного давления из сосуда удаляется азот, диоксид углерода, оксиды азота и остается прозрачный раствор, окрашенный в темно-зеленый цвет за счет остаточных количеств растворенных оксидов азота.

Разложение под давлением можно ускорить, если использовать микроволновые печи. Однако полнота разложения при этом может оказаться ниже.

Помимо применения жидких реагентов, для разложения используют и «сухие» способы, например, *сжигание* пробы или ее *плавление*. Для элементного анализа органических веществ пробу можно сжигать в токе кислорода при 950 °С (разд. 7.1.3).

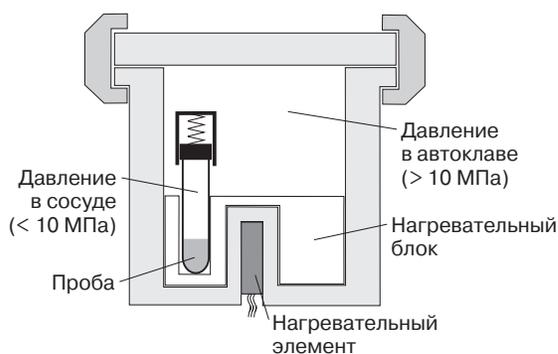


Рис. 1.13. Устройство Кнаппа для разложения пробы под давлением

Органические вещества, экстрагируемые пентаном или гексаном, можно полностью сжечь в кислородно-водородном пламени методом Викбольда. При *озолении в холодной плазме* пробу обрабатывают атомарным кислородом, образующимся в высокочастотном электромагнитном поле. В таком состоянии кислород является особенно сильным окислителем. При определении мышьяка, сурьмы, теллура и селена в органических и биологических пробах можно использовать их способность образовывать легколетучие соединения.

#### Разделение и концентрирование

Как для отделения **определяемого компонента** от матрицы, так и для его концентрирования можно применять одни и те же способы. *Концентрированием* называется процесс, в результате которого возрастает концентрация компонента в растворе либо его доля по отношению к матрице по сравнению с исходной пробой.

Основы методов разделения и концентрирования будут рассмотрены позже. Важнейшими методами разделения и концентрирования являются:

- отгонка летучих компонентов;
- осаждение или соосаждение компонента на коллекторе, например, гидроксиде железа при определении следов металлов (разд. 2.3);
- жидкостно-жидкостная экстракция, экстрагирование в системе двух перемешивающихся жидкостей и ионный обмен (разд. 2.6);
- электролитическое выделение (разд. 4.5);
- колоночная хроматография и сорбция (разд. 5.3).

Разделение и концентрирование газовых проб можно осуществить непосредственно в ходе пробоотбора, используя *абсорбцию* жидкостью (рис. 1.8) или *адсорбцию* твердой фазой (рис. 1.9). Так, на тенаксе – разновидности активированного угля – хорошо адсорбируются пары спиртов, сложных эфиров, кетонов и ароматических соединений.

Выделение легколетучих органических веществ из водных растворов можно осуществить с помощью следующего приема. Раствор пробы кипятят на водяной бане и продувают потоком газа-носителя (гелий), поступающим на адсорбционную колонку. После термической десорбции адсорбированные компоненты определяют методом газовой хроматографии (разд. 5.2). Для твердофазной обычно используется аббревиатура ТФЭ (твердофазная экстракция).

Возможно определять легколетучие вещества и непосредственно в паровой фазе. Сосуд с анализируемым раствором плотно закрывают. Через некоторое время между определяемым компонентом, находящимся в растворе, и его парами устанавливается равновесие. С помощью соответствующей градуировки можно установить зависимость между содержанием паров в газовой фазе и концентрацией вещества в растворе. В этом методе определяемый компонент и матрица разделяются сами собой. Такой способ пробоподготовки используют, например, при определении летучих углеводородов в водах или содержания алкоголя в крови.

#### Удаление матрицы

Рассмотренные методы разделения и концентрирования принципиально возможно применить и для удаления **матрицы** образца. На практике наиболее распространен *сорбционный* метод. Жидкую (или переведенную в раствор) пробу пропускают через стеклянную или пластмассовую колонку, заполненную соответствующим сорбентом; при этом компоненты пробы сорбируются. Мешающие компоненты матрицы затем удаляют путем *промывания* колонки подходящим элюентом. Затем другим элюентом вымывают из колонки определяемый компонент (см. разд. 5.3).

*Для твердофазного извлечения распространена аббревиатура SPE (англ. solid phase extraction).*

#### 1.2.3. Измерение

Для получения аналитической информации соответствующим образом подготовленную пробу необходимо подвергнуть измерительному процессу в соответствии с принципом, положенным в основу выбранного метода. Все принципы анализа базируются либо на протекании химических реакций, либо на физических взаимодействиях.

В методах, основанных на **химических реакциях**, сам факт протекания реакции (и наблюдаемый при этом эффект, например, возникновение окраски) используют для целей *качественного анализа*. Если измерить количество вещества, вступившего в реакцию (в титриметрии, гравиметрии), либо скорость реакции (в кинетических методах), то можно извлечь и *количественную информацию*. Химические реакции лежат в основе классических и электрохимических методов анализа, обсуждаемых, соответственно, в гл. 2 и разд. 4.4–4.5. Сейчас идеи этих методов получили новое развитие в биохимических и иммунных методах анализа (разд. 8.1).

Принципы анализа, основанные на **физических взаимодействиях**, реализуются в спектроскопических (гл. 3), некоторых электрохимических (разд. 4.2 и 4.3) и хроматографических (гл. 5) методах. Подобные методы анализа часто называют *инструментальными*. Отметим, что без применения необходимой аппаратуры невозможна *автоматизация анализа* (разд. 7.1) – даже с использованием методов, основанных на протекании химических реакций.

#### 1.2.4. Обработка и представление данных

Важной частью процесса анализа является обработка измеренных величин сигналов и преобразование их в *аналитическую информацию* – касающуюся природы и количества вещества, его химической структуры или пространственного распределения

в образце. Благодаря непосредственному сопряжению аналитической и вычислительной техники значительную часть этой работы теперь выполняет компьютер. Тем более необходимой становится *проверка правильности* результатов анализа и их *оценка* статистическими методами, выполняемая химиком-аналитиком. Основы наиболее важных из таких методов рассмотрены в разд. 1.3 и более углубленно – в разд. 6.1, посвященном хемометрике.

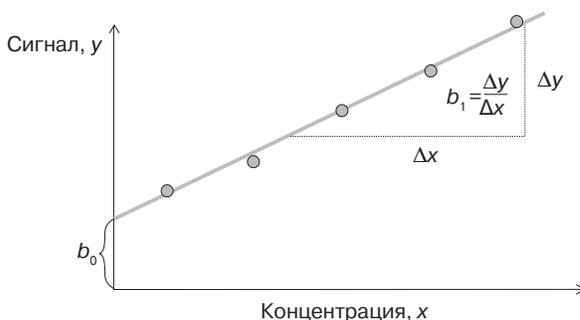
Наконец, результаты анализа, включая их оценку, следует представить в виде отчета и обсудить в соответствии с сутью поставленной задачи. Все возрастающее значение правильности результатов анализа (хотя бы по причине высокой ответственности принимаемых на их основе решений) делает чрезвычайно актуальной проблему *обеспечения качества* результатов анализа на максимально высоком уровне. В начале книги имеется разд. 1.3, рассматривающий требования к процедурам проверки и стандартизации методик анализа.

### 1.3. Аналитические характеристики и статистические оценки: от точности до стоимости

При обсуждении качества анализа (особенно *количественного*) аналитик оперирует целым рядом величин и понятий. К ним относятся те, которые можно оценить в результате градуировки и статистической обработки данных: *чувствительность*, *точность*, *воспроизводимость*, *правильность*, а также *предел обнаружения* и *граница определяемых содержаний*. Характеристикой, определяющей возможности определения компонента в присутствии посторонних веществ, служит *селективность* (*избирательность*), а экономическими показателями – *затраты ресурсов*, *стоимость* и *время* анализа.

#### 1.3.1. Градуировка и ее роль в процессе анализа

Для определения содержания компонента на основе результатов измерений необходимо в процессе анализа хотя бы один раз выполнить градуировку. Цель *градуировки* – описание связи между величиной (интенсивностью) аналитического сигнала и массой, относительным содержанием либо концентрацией определяемого компонента с помощью *градуировочной функции* – как правило, прямолинейной (рис. 1.14).



**Рис. 1.14.** Линейная градуировочная функция, построенная по пяти значениям концентраций  $x$  и соответствующим величинам сигнала  $y$

Мы будем выражать градуировочную функцию в виде следующего уравнения:

$$y = b_0 + b_1x. \quad (1.3)$$

Свободный член  $b_0$  (отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси ординат) представляет собой сигнал фона. *Сигнал фона* – это величина аналитического сигнала, соответствующая 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 можно экспериментально измерить, то его можно вычитать из всех сигналов и представить уравнение градуировки в виде  $y = b_1x$ . Для оценки значимости сигнала фона, рассчитанного математическими методами, следует применить соответствующие статистические тесты (разд. 6.1).

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

Отметим, что термин «чувствительность обнаружения» *не следует* использовать, поскольку он не имеет однозначного толкования.

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 молярные массы и соотношения стехиометрии в гравиметрии и титриметрии (разд. 2.2–2.5), постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии (разд. 4.5). Абсолютные методы не нуждаются в градуировке (в самом крайнем случае градуировку можно выполнить один раз). В **относительных методах** параметры градуировочной функции (коэффициент чувствительности и сигнал фона) следует каждый раз заново определять экспериментально. Методы, основанные на физических явлениях, как правило, являются относительными и требуют градуировки.

*Абсолютные методы обозначают так же как первичные методы.*

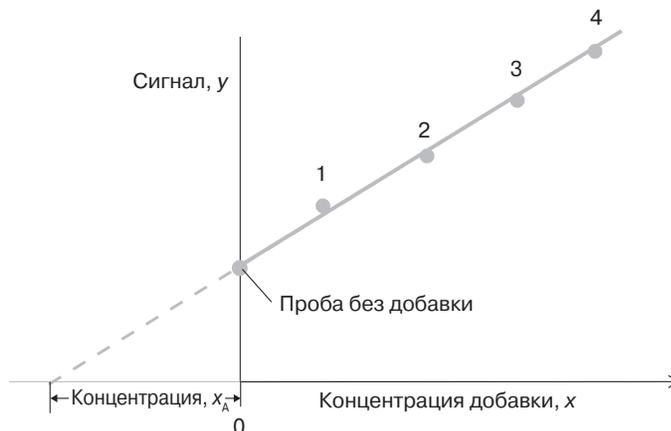
Для нахождения неизвестной концентрации по измеренному значению аналитического сигнала  $y_A$  необходимо решить уравнение (1.3) относительно концентрации  $x_A$ . В результате получим **аналитическую функцию**:

$$x_A = \frac{y_A - b_0}{b_1}. \quad (1.4)$$

### 1.3.1.1. Применение метода добавок для учета матричных эффектов

Особым способом градуировки является метод добавок. Применение этого метода призвано исключить *влияние матрицы* на результаты анализа, например, при анализе плазмы крови. В этом случае градуировочную функцию строят не отдельно от образца, используя серию специально приготовленных растворов различной концентрации, а непосредственно *добавляют* известные количества определяемого

компонента к отдельным порциям раствора образца. Из результатов измерения растворов образца без добавок и с различными добавками находят неизвестную концентрацию компонента в образце, как показано на рис. 1.15.



**Рис. 1.15.** Градуировка по методу добавок: к пробе добавлены четыре раствора определяемого компонента известной концентрации

Из рис. 1.15 можно убедиться, что метод добавок позволяет проводить определение и в случае изменения *коэффициента чувствительности*, обусловленного влиянием матрицы. Однако величина *сигнала фона* с помощью метода добавок не может быть найдена. При использовании метода добавок она должна быть точно известна.

### 1.3.1.2. Внутренний и внешний стандарт

Для учета влияния различных внешних условий на результаты анализа следует измерять аналитический сигнал по отношению к сигналу некоторого стандарта. Если сигнал компонента, служащего стандартом, измерен отдельно от образца, такой стандарт называют *внешним*. Если же он вносится непосредственно в пробу либо в качестве стандарта используют один из компонентов самой пробы, он называется *внутренним стандартом*.

Метод внутреннего стандарта можно использовать и для проверки методик, если, к примеру, необходимо проконтролировать весь ход анализа от пробоподготовки до обработки результатов. В этом случае внутренний стандарт вносится в исходную пробу до начала выполнения анализа.

Специальные требования, предъявляемые к внутренним и внешним стандартам, будут рассмотрены при обсуждении отдельных методов анализа.

### 1.3.2. Статистическая обработка результатов

Результат анализа, не обработанный статистически, имеет малую ценность. Почему? Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующую, вполне жизненную ситуацию.

В образце сточной воды трижды определено содержание фенола с помощью стандартной методики (германский стандарт DIN 38 409 Н 16). Найденное сред-

нее значение составляет 0,51 г/л. *Предельно допустимая концентрация* фенолов в сточных водах в странах ЕС составляет 0,5 г/л. Можно ли утверждать, что эта концентрация превышена? Без применения статистических тестов на этот вопрос ответить невозможно, поскольку величина 0,51 г/л есть *среднее* значение; в то же время необходимо учесть и степень разброса данных относительно этого среднего.

В этом разделе будут рассмотрены лишь основы статистических методов обработки и оценки данных. Конкретные статистические тесты, т.е. алгоритмы проверки (необходимые, в частности, для ответа на вопрос, поставленный выше), обсуждаются в разд. 6.1.

### 1.3.2.1. Точность результатов анализа: воспроизводимость и правильность

При выполнении любого аналитического измерения – как, например, при определении фенола в сточной воде – могут возникнуть погрешности двух видов. В одном случае результаты измерений при их повторении случайным образом разбросаны друг относительно друга. Такая погрешность называется *случайной*. Величину случайной погрешности результатов анализа характеризует понятие *воспроизводимость* (рис. 1.16). В другом случае результаты анализа отклоняются от истинного значения на постоянную величину. Такая погрешность называется *систематической*, ее характеризует понятие *правильность*.



**Рис. 1.16.** Случайные погрешности измерения сигнала  $y$  и систематическое отклонение среднего значения  $\bar{y}$  от истинного значения  $y_w$

**Воспроизводимость** результатов анализа можно оценить, выполнив независимую серию повторных измерений (параллельных определений) одной и той же пробы и рассчитав величину стандартного отклонения результатов относительно среднего.

*Среднее значение* обобщенно характеризует результат измерения, т.е. положение точки на некоторой числовой оси (применительно к измерению сигнала это будет ось ординат,  $y$ ). Среднее из  $n$  параллельных определений равно

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i. \quad (1.5)$$

*Стандартное отклонение*  $s$  есть мера разброса значений измеряемой величины относительно среднего:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}. \quad (1.6)$$

Стандартное отклонение можно выразить и в относительной форме, разделив его на среднее значение. *Относительное стандартное отклонение*  $s_r$  вычисляется как

$$s_r = \frac{s_y}{\bar{y}}. \quad (1.7)$$

Его можно выразить и в процентах:  $s_r (\%) = s_r \times 100$ .

Все величины (среднее, стандартные отклонения), рассчитанные по формулам (1.5)–(1.7), относятся к величине *сигнала*  $y$ . Для точности в уравнении (1.6) следовало бы написать  $s_y$ .

Чтобы охарактеризовать воспроизводимость применительно к *концентрации*  $x$ , надо использовать соответствующую величину  $s_x$ . Ее можно рассчитать, используя градуировочную зависимость:

$$s_x = \frac{s_y}{b_1}. \quad (1.8)$$

Величину  $s_x$  называют *стандартным отклонением методики*.

Общая погрешность процесса анализа определяется не только погрешностью измерения соответствующим образом подготовленной пробы, но и погрешностями пробоотбора, пробоподготовки и обработки данных. Некоторую погрешность может внести даже процесс считывания результатов со шкалы измерительного прибора или оцифровка измеряемой величины. Для оценки общей погрешности служит *закон распространения погрешностей*. При наличии нескольких суммирующихся независимых друг от друга источников погрешностей для оценки общей погрешности следует сложить квадраты стандартных отклонений – *дисперсии* – отдельных составляющих. Для оценки погрешности произведения или частного следует сложить квадраты относительных случайных погрешностей.

Пусть общая погрешность результатов анализа  $s^2$ , состоит из погрешности пробоотбора  $s_p^2$  и погрешности измерения  $s_M^2$ . При этом было отобрано  $m$  проб и каждая была проанализирована  $n$  раз. В этом случае

$$s^2 = \frac{s_p^2}{m} + \frac{s_M^2}{n \cdot m}. \quad (1.9)$$

Множество отдельных источников погрешностей надо особенно тщательно учитывать для *многостадийных* методик анализа, т.е. таких, где проба от отбора до измерения сигнала проходит через множество операций: разложение, концентрирование, разделение компонентов (см. разд. 1.2).

*Под истинным значением следует понимать значение, известное с высокой точностью и потому принимаемое в качестве истинного.*

Воспроизводимость — это лишь одна из составляющих точности результатов анализа. Может так случиться, что достаточно хорошо воспроизводящиеся результаты тем не менее не соответствуют действительности: найденная концентрация компонента значительно отличается от его истинного содержания в образце. Подобное *систематическое отличие* измеренной величины от истинной характеризуется понятием **правильность**. Общая *погрешность* одного единичного результата анализа,  $e_i$ , складывается из случайной и систематической составляющей:

$$e_i = \underbrace{(x_i - \bar{x})}_{\text{случайная погрешность}} + \underbrace{(\bar{x} - x_{\text{ист}})}_{\text{систематическая погрешность}}. \quad (1.10)$$

Для характеристики правильности используют *процентную меру правильности* (англ. recovery). Она представляет собой выраженное в процентах отношение найденной концентрации (среднего значения) к истинному значению концентрации компонента в пробе и для одного анализа рассчитывается как

$$\text{recovery (\%)} = \frac{\bar{x}}{x_{\text{ист}}} \cdot 100. \quad (1.11)$$

Для характеристики правильности методики в целом служит *функция правильности* (разд. 1.3.5.1).

Откуда нам может быть известно об истинном содержании компонента в анализируемой пробе? *Истинное значение* можно получить путем анализа образца множеством различных, независимых друг от друга, методов либо при помощи стандартных образцов, для которых значение содержания официально удостоверено. Анализ образца независимыми методами обычно проводят в форме *межлабораторного* («кругового») *эксперимента*. Для этого образец рассылают в разные лаборатории и там анализируют. Истинное значение находят в результате анализа и оценки массива полученных данных. Содержание компонентов в *стандартном образце* находят подобным же образом; кроме того, состав стандартных образцов тщательно контролируют уже на стадии их приготовления.

### 1.3.2.2. Доверительный интервал результата анализа

При представлении результатов анализа требуется указать и оценку их неопределенности. Неопределенность результатов выражают в форме *доверительного интервала*. Для *абсолютных методов* — таких, как титриметрия, — доверительный интервал рассчитывают из стандартного отклонения  $s$  и числа параллельных определений  $n$  при помощи специального статистического коэффициента — коэффициента Стьюдента  $t$  для выбранной доверительной вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $f$ :

$$\Delta x = \frac{t(P, f)s}{\sqrt{n}}. \quad (1.12)$$

*Понятия доверительного интервала, доверительной области и доверительных пределов являются синонимами.*

Для результатов анализа *одной* пробы  $f = n - 1$ . Оценку величины стандартного отклонения  $s$ , как правило, находят из той же самой серии параллельных результатов либо определяют отдельно. Значения коэффициентов Стьюдента  $t$  берут из таблиц (см. разд. 6.1).

Для *относительных методов* при расчете доверительного интервала необходимо учитывать и погрешность, вносимую градуировочной функцией:

$$\Delta x = s \cdot t(P, f) \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y} - \bar{\bar{y}})^2}{b_1^2 \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}}. \quad (1.13)$$

Здесь  $\bar{y}$  – среднее значение сигнала для  $n$  параллельных анализов пробы, а  $\bar{\bar{y}}$  – среднее значение сигналов для всех  $m$  точек градуировочного графика.

Результат анализа представляют в форме среднего значения из серии параллельных определений с рассчитанным доверительным интервалом:

$$\bar{x} \pm \Delta x. \quad (1.14)$$

### 1.3.2.3. Предел обнаружения – минимальная концентрация, которая может быть обнаружена

В разд. 1.1 мы уже видели, что возможности обнаружения вещества с помощью любой аналитической методики ограничены. Знание величины *предела обнаружения* особенно важно при анализе *следовых количеств*.

*Фактор 3 при расчете пределов обнаружения по уравнению (1.15), строго говоря, справедлив только для 3 $\sigma$ -концепции, предложенной профессором Кайзером. Аналогично определяют пределы чувствительности, используя фактор 6 и используя фактор 10 для определения пределов идентификации.*

Аналитический сигнал  $y_{\min}$ , соответствующий пределу обнаружения, складывается из величины сигнала фона  $y_B$  и стандартного отклонения сигнала фона  $s_B$  как

$$y_{\min} = y_B + 3s_B. \quad (1.15)$$

С помощью градуировочной функции можно выразить предел обнаружения непосредственно в единицах концентрации:

$$x_{\min} = \frac{y_{\min} - b_0}{b_1}. \quad (1.16)$$

Таким образом, предел обнаружения тем ниже, чем выше коэффициент чувствительности  $b_1$  и чем меньше случайная погрешность методики.

### 1.3.3. Селективность: насколько хорошо методика может различать отдельные компоненты

Понятие *селективность* характеризует, насколько посторонние компоненты пробы мешают определению данного компонента. При помощи *полностью селективной методики* компонент можно определить в пробе любого состава. Подобные методики называют *специфичными* по отношению к данному компоненту.

В случае *не полностью селективных методик* имеет место наложение аналитических сигналов отдельных компонентов. Для получения правильных результатов требуется отделять мешающие компоненты или вводить необходимые поправки расчетным путем (см. разд. 6.3.1.2). Полностью селективные (специфичные по отношению к определенному компоненту) методики встречаются крайне редко. На практике оказывается достаточным, чтобы концентрация мешающего компонента была достаточно мала и не вызывала (в пределах погрешности измерений) искажений аналитического сигнала.

В качестве количественной характеристики селективности в разных методах применяют разные величины. К ним относятся *коэффициент селективности* в потенциометрии (разд. 4.3) или *разрешение* в хроматографии (разд. 5.1). Для наиболее общего описания степени разрешения двух аналитических сигналов используют величину, называемую *разрешающей способностью*. Два пика считаются различимыми, если они отстоят друг от друга на величину, равную их полуширине (т.е. ширине на половине высоты)  $\Delta z$ . Разрешающая способность определяется как отношение положения пика  $z$  к его полуширине  $\Delta z$ :

$$N = \frac{z}{\Delta z}. \quad (1.17)$$

Эта величина может изменяться в зависимости от положения пика  $z$ .

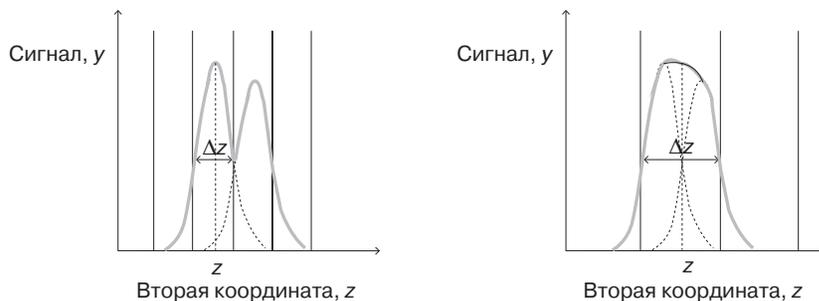


Рис. 1.17. Двумерные методы анализа с различными значениями разрешающей способности  $N$

### 1.3.4. Экономические характеристики: затраты, время, стоимость

Процесс анализа необходимо оценивать и с экономической точки зрения. Всемерное сокращение *затрат* и *времени* анализа является неременной задачей при разработке методик. В этом большую помощь может оказать механизация и *автоматизация* анализа (см. разд. 7.1).

*Стоимость* анализа включает в себя, например, производственные расходы по приобретению, установке и эксплуатации необходимого оборудования, затраты на покупку стандартных образцов и специальной литературы, оплату труда сотрудников соответствующей квалификации.

### **1.3.5. Обеспечение качества анализов**

Сегодня аналитические данные, полученные различными лабораториями, должны быть сопоставимы даже если сравнение проводится в международном масштабе. Это предполагает, что обеспечено качество проверяемых данных. Сверх того, перед проверкой должны быть урегулированы вопросы планирования и проведения эксперимента, сбора данных и их архивирования. Центральный пункт при сравнении аналитических данных – это правильная система обеспечения качества данных. Согласно стандарту DIN 55350 качество данных определяется как: совокупность свойств и особенностей продукта или действий, позволяющих выполнять установленные требования.

Для количественной оценки качества в рамках обеспечения качества анализов необходимы экзамены. При этом система контроля качества охватывает все мероприятия, которые ведут к достижению установленных требований. Сюда относится совокупность действий по качеству управления, качеству планирования, качеству регулирования и качеству проверки.

*Цели и политика обеспечения качества были разработаны в системе управления качеством (QMS) согласно ISO 9000.*

Невыполнение какого-либо требования из определений, представленных в DIN, является ошибкой. Если ошибка затрагивает применимость анализа, то говорят о дефекте качества. Типичными для анализов являются случайные и систематические ошибки, ложноположительные или ложноотрицательные результаты детектирования, так же как и полный провал аналитического определения.

Чтобы иметь возможность контролировать ошибки в процессе анализа, должны быть точно установлены отдельные этапы процесса. Кроме того, сам метод анализа должен быть проверен на его действенность. Для использования метода в рутинном анализе необходим дополнительный контроль, детали которого рассмотрены ниже.

#### **1.3.5.1. Валидация метода анализа**

Под валидацией, в самом широком смысле этого слова, понимается то, что аналитический метод дает надежные и воспроизводимые результаты, которые для предполагаемой области применения являются достаточно точными.

Первый шаг при разработке аналитического метода – это калибровка. Она основана на использовании стандартных растворов или твердых стандартов. Калибровочная зависимость определяется построением линейной регрессии, как это обсуждалось в разд. 1.3 и 6.3. Точность метода можно охарактеризовать, используя метод стандартного отклонения (уравнение 1.8). Далее определяют такие характеристики метода, как пределы обнаружения по уравнению (1.15) или (1.16) и рабочий диапазон (см. разд. 1.3).

Для проверки метода на систематические отклонения, которые возникают под влиянием различных стадий метода или под влиянием матрицы, нужно определить степень обнаружения пробы (сравни уравнение (1.11)). Чтобы метод анализа исследовать на отклонения, используется функция обнаружения пробы.

Функция обнаружения пробы описывает взаимосвязь между найденной  $x_{\text{найденно}}$  и истинной  $x_{\text{и}}$  концентрациями в смысле приемлемых референтных значений с помощью прямолинейной зависимости:

$$x_{\text{найденно}} = a_0 + a_1 x_{\text{и}}, \quad (1.18)$$

где  $a_0$  и  $a_1$  – параметры регрессии. В идеальном случае, функция обнаружения пробы должна проходить через начало координат и иметь наклон, равный 1, что означает

$$a_0 = 0 \quad \text{соотв.} \quad a_1 = 1. \quad (1.19)$$

На практике эти условия выполняются лишь приближенно. Проверку отклонений на значимость можно выполнить, используя доверительный интервал для параметров  $a_0$  и  $a_1$ . Доверительная область для параметров дается следующими выражениями:

$$a_0 = a_0 \pm t(P, f) s_{a_0} \quad 1.20$$

$$a_1 = a_1 \pm t(P, f) s_{a_1}, \quad (1.20)$$

где  $t$  – параметр Стьюдента (см. табл. 6.4),  $P$  – вероятность,  $f$  – число степеней свободы.

Стандартные отклонения для параметров  $s_{a_0}$  и  $s_{a_1}$  рассчитываются по уравнениям (6.26) и (6.27) раздела 6.3. Систематическое отклонение констант представлено с  $P$ -процентной статистической надежностью, если доверительная область для  $a_0$  не включает значение  $a_0 = 0$ . В случае, когда доверительная область  $a_1$  не включает значение  $a_1 = 1$ , справедливо пропорционально-систематическое отклонение.

В заключение должна быть исследована безотказность аналитического метода. Для этого должно быть установлено, что качество данных независимо от небольших отклонений при выполнении метода анализа. Безотказность метода может быть определена проведением кольцевых опытов, проведение которых обсуждается в разделе, посвященном внешнему контролю качества данных. В отдельно взятой лаборатории безотказность метода может быть проверена путем вариации параметров эксперимента в допустимых границах.

Разработанная методика анализа служит основой для обеспечения качества анализа при его рутинном использовании. Она представлена в форме стандартной прописи анализа. Тем самым будут определены область применения и достижимое качество анализа.

### 1.3.5.2. Внутреннее обеспечение качества

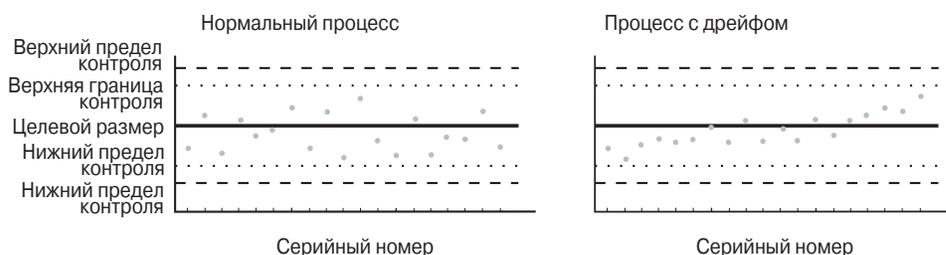
Контроль качества метода анализа при рутинном использовании основывается в первую очередь на точности и надежности таких данных, как средние величины, стандартные отклонения, ширина области применимости (границы динамической

области применения), степени обнаружения пробы и области надежности (области рассеяния и доверительные интервалы).

В случае внутреннего обеспечения качества анализа обычно используют контрольные пробы в форме:

- стандартных растворов;
- слепых проб;
- реальных проб;
- синтетических проб;
- сертифицированных стандартных референтных материалов.

Контрольные пробы в каждой серии анализов, по меньшей мере один или два раза, должны быть проанализированы вместе с пробой, чтобы контролировать правильность качества анализа. Для наблюдения за методом проверки или также для обеспечения качества продуктов или процессов, в которых используются аналитические методы, хорошо себя зарекомендовали карты контроля качества. При этом целевые величины качества заносятся в карту с определенным интервалом (рис. 1.18).



**Рис. 1.18.** Изменение целевой величины на контрольной карте с обозначенными предупредительной и контрольной границами

По характеру изменения целевой величины легко могут быть обнаружены типичные ситуации. В качестве целевых величин служат заданные и референтные значения и их предельные значения. По типу целевых величин различают карты отдельного измерения, карты среднего значения, такие как  $\bar{x}$ -карты, медианные карты или карты слепого значения, карты рассеяния, такие как карты стандартного отклонения или карты области измерения, а также карты степени обнаружения. Расчет целевых величин, которые заносятся в карту как основной параметр, и их пределов даны для важнейших карт в табл. 1.1. Границы у  $\bar{x}$ -карт были рассчитаны на основе  $t$ -распределения. Для карт стандартного отклонения границы устанавливают на основе  $\chi^2$ -распределения. Карты области измерения основываются на самом большом и самом маленьком значениях измеряемой величины внутри подгруппы  $i$  ( $x_{i, \max}$  соотв.  $x_{i, \min}$ ). Верхняя и нижняя границы находятся умножением на D-фактор, который приведен в табл. 1.2 для статистической вероятности 95 и 99%.

Значение уровня при  $P = 95\%$  служит как предупреждение. Однократное пересечение этой границы предполагает только повышенное внимание при контроле за процессом. Контрольную границу или границу действия устанавливают на значимый уровень при вероятности 99%. Если измеряемая величина выходит за

контрольные границы, то это требует немедленного вмешательства. В этом случае говорят, что «ситуация выходит из-под контроля».

**Таблица 1.1.** Регулируемые величины на картах контроля качества.  $N$  – число подгрупп;  $n$  – число повторяющихся измерений на одну подгруппу ( $n$ );  $x_i$  – измеренное значение;  $s_i$  – стандартное отклонение из  $n_i$  параллельных измерений;  $t$  – параметр Стьюдента;  $P$  – вероятность;  $f$  – число степеней свободы

Целевая величина	Расчет целевой величины	Нижняя граница	Верхняя граница
Средняя величина $\bar{x}$	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$	$\bar{x} - t(P, f) \frac{s}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} + t(P, f) \frac{s}{\sqrt{n}}$
Среднее стандартное отклонение $s_m$	$s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^N (n_i - 1)}}$	$s_m \sqrt{\frac{1}{n-1} \chi^2 \left( n-1, \frac{\alpha}{2} \right)}$	$s_m \sqrt{\frac{1}{n-1} \chi^2 \left( n-1, 1 - \frac{\alpha}{2} \right)}$
Диапазон измерения $\bar{R}$	$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{i, \max} - x_{i, \min})}{N}$	$D_n \bar{R}$	$D_b \bar{R}$

**Таблица 1.2.** Параметр  $D$  для расчета граничных значений для карт диапазона измерений для вероятностей  $P = 95\%$  и  $99\%$

$n$	$P = 95\% (\alpha = 5\%)$		$P = 99\% (\alpha = 1\%)$	
	$D_n$	$D_b$	$D_n$	$D_b$
2	0,039	2,809	0,008	3,518
3	0,179	2,176	0,080	3,518
4	0,289	1,935	0,166	2,614
5	0,365	1,804	0,239	2,280
6	0,421	1,721	0,296	2,100
7	0,462	1,662	0,341	1,986
8	0,495	1,617	0,378	1,906
9	0,522	1,583	0,408	1,846
10	0,544	1,555	0,434	1,798

Введение системы контроля качества производится в соответствии с соответствующим руководством. В нем собраны все структуры, обязанности, стандартные руководства и вспомогательные средства, необходимые для реализации контроля качества.

### 1.3.5.3. Внешний контроль качества

#### Кольцевые эксперименты

Чтобы обеспечить сравнимость результатов анализов, проводят кольцевые эксперименты. Целью которых может быть:

- стандартизация метода анализа;
- контроль за анализами в лаборатории;
- создание сертифицированного референтного материала.

Согласно DIN 38402, в кольцевом эксперименте должно участвовать по меньшей мере 8 лабораторий, но еще лучше больше 15. Обычно эти лаборатории для каждой пробы должны провести 4 параллельных определения. Точность работы каждой лаборатории может быть определена их этих параллельных определений

с помощью стандартного отклонения (уравнение (1.11)). Для этого средние величины, полученные лабораториями, пересчитываются на единую заданную величину или на единую среднюю величину.

DIN 38402 регулирует все детали проведения кольцевых экспериментов при анализе воды.

Общие требования на проведение кольцевых экспериментов описаны в стандарте DIN 17403.

### **Повторяемость**

Химические анализы, собственно говоря, должны быть между собой сопоставимы в той же степени, как имеет место у физических величин. Длина предмета в метрах или его вес в килограммах могут быть указаны точно.

*Величина повторяемости задается непрерываемой цепью нормированных (в данной работе на моль) сравнительных измерений с известной степенью ненадежности.*

Основой для сравнения химических анализов является нормировка на стандартные референтные материалы, содержание соотв. концентрация которых известны. Содержащиеся в пробе элементы соотв. соединения предпочтительно нормируются на моль пробы. Проблемы при нормализации химических анализов возникают часто из-за ограниченной селективности химических методов. В то время как при определении массы вещества не вносится никакой принципиальной ошибки, вряд ли то же самое можно ожидать при определении индивидуального вещества в сложной матрице, такой как кровь. Поэтому валидация аналитических результатов часто более трудная задача, чем определение физических величин.

### **Аккредитация лабораторий**

Аналитическая лаборатория подтверждает гарантии качества через ее аккредитацию. Тем самым перед независимыми третьими лицами подтверждается компетенция лаборатории при проведении определенных методов анализа. В разных странах возникли различные системы аккредитации. В Германии отсутствует централизованная система аккредитации, а имеется система, которая централизованно разделена на определенные сектора. Совет Европейского Союза следит за гармонизацией национальных систем аккредитации. В результате были выработаны одинаковые критерии для работы тест-лабораторий, для их аккредитации и сертификации. Результатом усилий по гармонизации является серия нормативных актов европейского стандарта EN 45000 (табл. 1.3). Все аккредитации в настоящее время производятся на основе DIN045000.

**Таблица 1.3.** Установленные общие критерии в серии нормативных актов EN 45000

<b>Евро норма</b>	<b>Значение</b>
EN 45001	Эксплуатация тест-лабораторий
EN 45002	Оценка тест-лабораторий
EN 45003	Организация мест аккредитации
EN 45011	Сертификация продукции
EN 45012	Сертификация персонала

## Литература

1. Camman, K. (Hrsg.) (2010). Instrumentelle Analytische Chemie-Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung. Heidelberg: Spektrum Akad. Verlag.
2. Otto, M. (1997). Chemometrie – Statistik und Computereinsatz in der Analytik. Weinheim: VCH, bzw. Otto, M. (2017). Chemometrics – Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, 3. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
3. Funk, W., Dammann, V. und Donnevert, G. (2005). Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
4. Schwedt, G. (2016). Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis, 3. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
5. Kellner, R., Mermet, J.-M., Otto, M., Valcarcel, M. und Widmer, H.M. (Hrsg.) (2004). Analytical Chemistry, 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.

## Задания

- 1.1. Объясните термины: анализ, определение, обнаружение и детектирование.
- 1.2. Что означают следующие термины в химическом анализе: проба, селективность, разрешение, калибровка и чувствительность?
- 1.3. Дайте примеры применения химической аналитики в нашем обществе.
- 1.4. Объясните различие между основной, побочной и следовыми составными частями пробы.
- 1.5. Чем отличается информация, получаемая в следующих видах анализа: качественный соотв. количественный анализ, структурный анализ соответственно?
- 1.6. Какой вид химического анализа (например, качественный анализ, установление структуры и т.д.) необходим, чтобы
  - а) исследовать пробу мочи на все более тяжелые наркотики,
  - б) химически описать новое синтезированное соединение,
  - в) охарактеризовать минеральную фазу производственного материала и
  - г) определить концентрацию витамина С в апельсиновом соке?
- 1.7. Конкретно опишите аналитический процесс
  - а) при количественном анализе легирующих элементов в стали и
  - б) при обнаружении вредного вещества диоксина в масле.
- 1.8. Почему представительный забор пробы является очень важной частью всего аналитического метода?
- 1.9. Какая пробоподготовка необходима, чтобы проанализировать
  - а) нитрат в сточных водах,
  - б) молибден в стали,
  - в) диоксид серы в атмосфере и
  - г) глюкозу в крови?
- 1.10. Опишите аналитические параметры точности, правильности и надежности и укажите, как эти величины могут быть охарактеризованы количественно.
- 1.11. При анализе меди спектрофотометрическим методом в холостом опыте было найдено значение 0,032 при стандартном отклонении 0,0016.

- а) рассчитайте предельное значение для обнаружения  
 б) какая концентрация меди в мкг/л еще может быть обнаружена, если чувствительность определения составляет  $10^4$  л/моль·см?

**1.12.** В таблице приведены результаты определения концентрации алюминия  $c_{Al}$  методом атомной эмиссионной спектроскопии. Рассчитайте относительную точность и правильности метода.

$c_{Al}$ (мкг·мл <sup>-1</sup> )	Интенсивность
0	700
1	2500
2	4400
3	6800
3	8500
4	11 900
<i>Стандарт:</i>	
2	5000

**1.13.** При спектрофотометрическом определении фенола в сточной воде был использован стандартный метод добавки. Для трех добавок фенола были получены приведенные ниже величины экстинкции. Найдите концентрацию фенола в сточной воде. Укажите доверительный интервал.

$c_{Phenol}$ (мкг·мл <sup>-1</sup> )	Экстинкция
Ohne	0,18
Ohne	0,20
Ohne	0,21
0,5	0,30
1,0	0,39
1,5	0,52

**1.14.** Как может быть перепроверено качество аналитических методов внутри одной лаборатории и в сравнении с другими лабораториями?

**1.15.** Что содержится в стандартном руководстве по работе?

## ГЛАВА 2

# КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

После того, как мы в первой главе познакомились с общими основами аналитической химии, рассмотрим классические методы анализа. Определение «классические» не следует понимать как «устаревшие». В связи с тенденцией к инструментализации аналитической химии для ряда методов, рассматриваемых ниже, область применения в будущем, возможно, действительно будет сокращаться. Но, несмотря на это, большинство основополагающих принципов классических методов сохраняют свое значение и в сфере «высоких аналитических технологий». Тот, кто понимает суть процессов диссоциации и восстановления химических веществ в водных растворах, легко адаптирует эти знания, например, к подобным же процессам диссоциации и восстановления, протекающим в пламени в условиях атомно-абсорбционного анализа.

Более того. В некоторых весьма актуальных областях, например, при анализе объектов окружающей среды, сейчас наблюдается возврат к классическим методам. Например, для определения суммы экстрагируемых органических галогенов в почвах требуется малоселективный метод. Самым простым способом решения этой задачи оказалось титрование галогенид-ионов раствором нитрата серебра.

### 2.1. Химические реакции как основа процесса анализа

Основа классических методов анализа – применение химических реакций для определения вещества. В аналитических целях можно использовать *состояние химического равновесия* и величины, его характеризующие. Можно также использовать и *процесс протекания реакции* во времени. Для понимания обоих этих аспектов следует вспомнить основные закономерности, связанные с химическим равновесием и химической кинетикой и подробно изучаемые в курсе физической химии.

#### 2.1.1. Химическое равновесие

Ни одна химическая реакция не протекает до конца. В ходе реакции устанавливается состояние равновесия, при котором в системе в тех или иных количествах присутствуют все участвующие в реакции вещества. Это справедливо и для *гомогенных* систем, состоящих из единственной фазы, и для *гетерогенных* систем, включающих несколько фаз. Напомним, что *фаза* – это часть системы, обладающая во всех точках одинаковыми физическими свойствами – показателем преломления, вязкостью и др. В гетерогенных системах в результате реакции некоторые фазы могут совсем исчезнуть, например, при растворении металла в кислоте.

## 2.1.1.1. Закон действующих масс

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию



Здесь А, В, С – реагирующие вещества;  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты;  $v_1$ ,  $v_{-1}$  – скорости прямой и обратной реакции.

Скорость химической реакции есть мера изменения концентрации частиц во времени. Упрощенно связь между концентрациями и скоростью можно представить следующим образом (см. также разд. 2.7):

$$v_1 = k_1 [A][B], \quad (2.2)$$

$$v_{-1} = k_{-1} [C], \quad (2.3)$$

где  $k_1$ ,  $k_{-1}$  – константы скорости прямой и обратной реакции, [А], [В], [С] – концентрации соответствующих частиц.

При достижении равновесия скорости прямой и обратной реакции становятся равными. Хотя при этом внешне может показаться, что система находится в покое, однако в действительности она находится в состоянии динамического равновесия. Приравнивая скорости прямой и обратной реакции

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C], \quad (2.4)$$

получаем выражение **закона действующих масс**, открытого Гультбергом и Вааге:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]}.$$

Для произвольных стехиометрических коэффициентов следует записать

$$K_c = \frac{[C]^{v_C}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}. \quad (2.5)$$

Здесь вместо активностей реагирующих частиц использованы их концентрации. Соответствующая константа равновесия  $K_c$  называется *концентрационной*. Константа равновесия – величина размерная. В данном примере при  $v_A = v_B = v_C = 1$  ее размерность – л/моль.

*Термодинамическая константа равновесия*,  $K^+$ , определяется сходным образом через активности реагирующих частиц. Для реакции, описываемой уравнением (2.1), при  $v_A = v_B = v_C = 1$  ее выражение имеет вид

$$K^+ = \frac{a_C}{a_A a_B}. \quad (2.6)$$

Активности следует использовать, например, при рассмотрении равновесий в потенциометрии (разд. 4.3). Активность частицы и ее концентрация  $c$  связаны посредством коэффициента активности  $f$ :

$$A = FC. \quad (2.7)$$

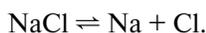
Если коэффициент активности равен единице, активность равна концентрации.

### 2.1.2. Основные типы химических реакций и равновесий

Химические равновесия играют большую роль не только в классических, но и в спектроскопических, электрохимических и хроматографических методах анализа. Принципиально различают *гомогенные* и *гетерогенные* реакции.

#### 2.1.2.1. Гомогенные реакции в газовой фазе

Для аналитика реакции в газовой фазе представляют интерес тем, что они протекают при определении веществ в парообразном (в газовой хроматографии) и газообразном (в пламени или плазме в методах атомной спектроскопии) состояниях. Например, термическую диссоциацию хлорида натрия на атомы Na и Cl, которая имеет место в случае пламенного атомно-абсорбционного определения натрия, можно охарактеризовать следующим равновесием:



Константа этого равновесия записывается в соответствии с выражением закона действующих масс с использованием парциальных давлений компонентов  $p_i$ ,

$$K_D = \frac{p_{\text{Na}} p_{\text{Cl}}}{p_{\text{NaCl}}}.$$

#### 2.1.2.2. Гомогенные реакции в растворах

В растворах (кроме водных, о которых ниже) аналитик может столкнуться с гомогенными реакциями, например, при проведении дериватизации органических соединений с целью их последующего газохроматографического или масс-спектрометрического определения. Так, альдегиды перед их определением методом газовой хроматографии превращают в О-алкилоксимы действием О-алкилгидроксил амина:



где R – остаток молекулы.

Для этой реакции выражение закона действующих масс имеет вид:

$$K = \frac{[\text{RHC} = \text{N} - \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RHC} = \text{O}][\text{H}_2\text{N} - \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]}.$$

Обратите внимание, что в этой реакции вода играет роль реагента, а не растворителя.

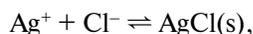
### 2.1.2.3. Гомогенные реакции в водных растворах

Для аналитической химии наиболее важны гомогенные реакции, протекающие в водных растворах. В некоторых особых случаях, реакции, характерные для водных растворов, могут протекать и в неводных, например, при определении общего содержания аминных групп в лекарственных препаратах.

В последующих разделах, посвященных отдельным классическим методам, мы подробно рассмотрим важнейшие типы реакций в водных растворах, а именно: кислотно-основные (разд. 2.2), комплексообразования (разд. 2.4) и гомогенные окислительно-восстановительные реакции (разд. 2.5).

### 2.1.2.4. Гетерогенные реакции

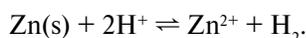
К гетерогенным реакциям относятся в первую очередь реакции растворения и образования осадков. Итог таких реакций – состояние равновесия между *веществом в растворе* (например, ионами серебра и хлорид-ионами) и *твердой фазой* (осадком AgCl):



(символ (s) – англ. solid – обозначает твердую фазу). Поскольку активность и концентрацию вещества в твердой фазе можно принять равными единице, выражение закона действующих масс в этом случае принимает особую форму, называемую произведением растворимости:

$$K_L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Равновесие между жидкой и твердой фазами наблюдается и в электрохимических процессах. При этом в равновесии могут участвовать и газы. Рассмотрим процесс растворения цинка в кислоте:



Выражение закона действующих масс в этом случае имеет вид

$$K_{c,p} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}.$$

Равновесие между *двумя жидкими фазами* описывает процессы распределения вещества между двумя взаимно ограниченно растворимыми фазами. Закон действующих масс здесь принимает вид закона распределения Нернста, описанного в разд. 2.6.

### 2.1.3. Электролиты

Большинство реакций в водных растворах, применяемых в анализе, являются реакциями между *ионами*. Вещества, существующие в растворе в виде ионов и потому способные проводить электрический ток, называются *электролитами*.

*Истинные* электролиты состоят из ионов и в твердом (а также расплавленном) состоянии, как, например, большинство солей. *Потенциальные* электролиты – это соединения, образующие ионы только в растворах, например, кислоты или органические основания.

Диссоциацию электролита, состоящего из катиона  $K^+$  и аниона  $A^-$ , в соответствии с законом действующих масс можно описать следующим образом:



$$K_c = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}. \quad (2.9)$$

Характерное свойство растворов электролитов – их электропроводность. Теоретические основы и экспериментальные методы измерения электропроводности рассматриваются в разд. 4.2.

Процессы электролитической диссоциации не ограничиваются водными растворами. Мы рассмотрим и методы анализа в неводных средах, в частности, для титриметрического определения лекарственных веществ.

### 2.1.3.1. Слабые электролиты

Слабыми называются электролиты, диссоциирующие в растворах *не полностью*. Их степень диссоциации зависит от концентрации: чем выше концентрация слабого электролита в растворе, тем ниже его степень диссоциации. Типичными примерами слабых электролитов могут служить органические кислоты, например, уксусная или лимонная, органические основания, как анилин, а также некоторые соли –  $FeF_3$ ,  $HgCl_2$ .

*Степень диссоциации*  $\alpha$  равна отношению концентрации ионов определенного сорта, образовавшихся в результате диссоциации электролита, к его общей концентрации  $c_0$ . Для 1-1-зарядного электролита  $KA$

$$\text{степень диссоциации } \alpha = \frac{[K^+]}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0}, \quad (2.10)$$

где  $c_0 = [KA] + [A^-]$  или  $c_0 = [KA] + [K^+]$ .

Для слабых электролитов  $\alpha < 1$  и при прочих равных условиях тем меньше, чем электролит слабее.

Объединив закон действующих масс с теорией электролитической диссоциации Аррениуса, Оствальд получил соотношение, известное ныне как *закон разбавления Оствальда*:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0. \quad (2.11)$$

Степень диссоциации электролита можно определить экспериментально путем измерения электропроводности (см. разд. 4.2).

### 2.1.3.2. Сильные электролиты

Отличительный признак сильных электролитов – *полная диссоциация* в растворах, даже при высоких концентрациях. Их степень диссоциации достигает предельной величины:  $\alpha \approx 1$ .

Для электролита произвольного состава, диссоциирующего на  $\nu_+$  катионов заряда  $z_+ > 0$  и  $\nu_-$  анионов заряда  $z_- < 0$ , можно записать:



Концентрации катиона  $c_+$  и аниона  $c_-$  связаны между собой следующим образом

$$c_+ = \nu_+ c_0, c_- = \nu_- c_0.$$

Пользуясь условием электронейтральности раствора, можно определить понятие *электрохимической валентности* электролита  $z_e$ , равной

$$z_+ \nu_+ = |z_-| \nu_- = z_e. \quad (2.13)$$

Примеры электролитов различной электрохимической валентности приведены в табл. 2.1.

**Таблица 2.1.** Примеры электролитов различного состава

Электролит	$z_e$	Обозначение
NaCl	1	1-1-зарядный
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1-2-зарядный
NiSO <sub>4</sub>	2	2-2-зарядный
FeCl <sub>3</sub>	3	3-1-зарядный
La[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	3	3-3-зарядный

### 2.1.4. Качественный и количественный анализ

Химические реакции можно использовать и для качественного, и для количественного анализа. Классическая (*сероводородная*) схема качественного анализа представляет собой *процесс разделения* с целью идентификации неорганических ионов. Эту схему сейчас изучают в курсе неорганической химии – для получения фундаментальных знаний о свойствах веществ, практического ознакомления с неорганическими реакциями и понятием о групповой селективности реагентов, и для отработки простейших навыков техники химического эксперимента. Описание классической схемы разделения ионов можно найти в практических руководствах.

В современной аналитической практике элементы сероводородной схемы можно встретить, например, в методиках определения H<sub>2</sub>S в воздухе с использованием индикаторных трубок, содержащих соединения меди или свинца. В этом разделе использование химических реакций в анализе будет рассмотрено исключительно на примере методов *количественного анализа*. При этом мы не ограничимся методами определения лишь неорганических веществ, но и познакомимся с возможностями определения органических соединений.

## 2.2. Использование кислотно-основных реакций в анализе

### 2.2.1. Кислотно-основная теория Бренстеда

Первая теория, описывающая реакции между кислотами и основаниями, была создана Аррениусом и Оствальдом. В соответствии с ней кислотами назывались водородсодержащие соединения, образующие в водных растворах ионы  $H^+$ , а основаниями – гидроксилсодержащие соединения, образующие ионы  $OH^-$ . Для кислот наподобие  $CO_2$  или оснований вроде  $NH_3$ , не содержащих в своем составе соответствующих ионов, приходилось объяснять их кислотные и основные свойства с привлечением дополнительных представлений. Кроме того, эта теория была неприменима к неводным растворам.

В результате дальнейшего развития представлений о кислотах и основаниях появились теории Бренстеда, Усановича, Пирсона и Льюиса (см. учебники по неорганической химии). Среди них наиболее пригодной для количественного описания кислотно-основных процессов в условиях химического анализа оказалась теория Бренстеда (1923).

Согласно теории Бренстеда, кислоты и основания определяются следующим образом.

Кислоты – это молекулы или ионы, способные отдавать ионы  $H^+$  (протоны). Таким образом, кислоты – это *доноры протонов*.

Основания – это молекулы или ионы, способные принимать протоны. Основания – это *акцепторы протонов*.

Типичные примеры кислот и оснований Бренстеда приведены в табл. 2.2. В растворах свободный протон не существует, присоединяясь к молекуле растворителя (в воде при этом образуется ион гидроксония  $H_3O^+$ ).

*Синонимами для оксония являются устаревшие обозначения гидроний и гидрооксоний и рекомендуемый IUPAC термин оксиданий.*

Особая группа веществ может выступать как донорами, так и акцепторами протонов. Они проявляют *амфотерные* свойства и называются *амфолитами*. Амфолитом является вода, претерпевающая диссоциации в соответствии с уравнением



**Таблица 2.2.** Примеры кислот и оснований согласно теории Бренстеда

Тип	Пример
Незаряженные кислоты	$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$
Кислоты-катионы	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
Кислоты-анионы	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$
Незаряженные основания	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
Основания-катионы	$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+} + OH^-$
Основания-анионы	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$
Кислоты в неводных растворах	$HCl + CH_3OH \rightleftharpoons Cl^- + CH_3OH_2^+$
Кислоты в газовой фазе	$HCl(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$

Другими примерами амфолитов могут служить частично депротонированные кислоты –  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , аквагидроксокомплексы металлов наподобие  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ , а также аминокислоты, имеющие большое значение в клиническом анализе; впоследствии их кислотно-основные свойства будут рассмотрены более подробно. Выступает ли амфолит в роли кислоты или основания – это зависит от его партнера по химической реакции.

### 2.2.2. Описание протолитических равновесий

Как видно, теория Бренстеда сильно облегчает описание кислотно-основных свойств веществ в любых растворителях. Понятие о силе кислоты или основания имеет смысл только применительно к определенному растворителю. Поскольку большинство аналитически важных реакций протекает в воде, рассмотрим сначала кислотно-основные реакции в водных растворах.

#### 2.2.2.1. Автопротолиз воды

Согласно уравнению (2.14), вода сама по себе образует ионы – гидроксоний и гидроксид. Можно доказать экспериментально, путем измерения электропроводности (см. разд. 4.2, табл. 4.3), что вода является электролитом.

Если к уравнению автопротолиза воды применить закон действующих масс, то получим выражение, называемое **ионным произведением воды**. Ионное произведение воды, записанное через *активности* ионов, представляет собой термодинамическую константу равновесия:

$$K_w^+ = a_{\text{H}_3\text{O}^+} + a_{\text{OH}^-}. \quad (2.15)$$

Если вспомнить определения величин рН и рОН, то легко получить выражение для ионного произведения воды в логарифмической форме:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w^+, \quad (2.16)$$

где

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (2.17)$$

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}. \quad (2.18)$$

Это означает, что сумма  $\text{p}K_w^+$  равна сумме  $\text{pH}^-$  и  $\text{pOH}^-$  значений воды.

Для очень разбавленных растворов можно использовать ионное произведение воды в форме концентрационной константы:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (2.19)$$

Как и любая константа равновесия, величина  $K_w$  зависит от температуры. В табл. 2.3 приведены значения  $K_w$  для различных температур. При температурах 18, 22 и 100 °С значение рН чистой воды составляет, соответственно, 7,07, 7,00 и 6,07.

Таблица 2.3. Зависимость термодинамического ионного произведения воды от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$K_w^+, \text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$	$K_w^+$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	14,45
18	$0,74 \cdot 10^{-14}$	14,13
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,00
50	$5,60 \cdot 10^{-14}$	13,25
100	$74 \cdot 10^{-14}$	12,13

В водных растворах диапазон значений рН составляет от 0 до 14, а соответствующий диапазон значений рОН – от 14 до 0. Среда в водных растворах определяется следующими соотношениями:

кислая среда:  $\text{pH} < 7$ ,  
 нейтральная среда:  $\text{pH} = 7$ ,  
 щелочная среда:  $\text{pH} > 7$ .

### 2.2.2.2. Сила кислот и оснований

Для количественного описания силы кислот и оснований используют закон действующих масс (см. уравнение (2.5)). В общем случае, когда кислота НА находится в равновесии с соответствующим основанием  $\text{A}^-$ , можно записать:



Константа этого равновесия называется *константой кислотности*:

$$K_S = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}. \quad (2.21)$$

Для основания  $\text{A}^-$



Аналогично, константа этого равновесия называется *константой основности*:

$$K_B = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}. \quad (2.23)$$

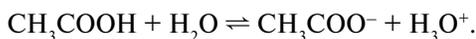
Произведение этих констант равно ионному произведению воды:

$$K_S K_B = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w. \quad (2.24)$$

В логарифмической форме:

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_w. \quad (2.25)$$

Рассмотрим эти соотношения на конкретном примере *уксусной кислоты*. Равновесие ее протолитической диссоциации описывается уравнением



Значение  $pK_s$  уксусной кислоты составляет 4,75. Из уравнения (2.25) можно рассчитать константу основности ацетат-иона:

$$pK_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - 4,75 = 9,25.$$

Константы кислотности и основности приводятся в таблицах. В приложении в табл. П.1 содержатся константы для наиболее важных кислот и оснований. Для многоосновных кислот и оснований приведены константы для каждой ступени диссоциации. Конкретные примеры будут рассмотрены при вычислении значений pH.

Очень сильные кислоты, такие как хлорная ( $pK_s \approx -10$ ) или хлористоводородная ( $pK_s \approx -6$ ), в водных растворах практически полностью превращаются в более слабую кислоту  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $pK_s = -1,74$ ). Растворы очень сильных кислот одинаковой концентрации проявляют одинаковые кислотные свойства независимо от величины  $pK_s$ . Чтобы различить очень сильные кислоты по их силе, необходимо использовать растворитель с более слабо, чем у воды, выраженными основными свойствами, например, ледяную уксусную кислоту (см. ниже «Реакции в неводных растворителях»).

Подобный нивелирующий эффект вода проявляет и по отношению к очень сильным основаниям. Такие ионы, как  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^-$  или  $\text{NH}_2^-$ , в воде полностью превращаются в ион  $\text{OH}^-$ .

### 2.2.2.3. Степень диссоциации кислот и оснований

Доля кислоты (основания), находящейся в растворе в виде ионов, представляет собой степень ее кислотной (соответственно, основной) диссоциации. Для ее расчета применим к кислотам и основаниям уравнение для степени диссоциации электролита (2.20). В соответствии с ним степень диссоциации кислоты HA составит

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_0} = \frac{c_0 - [\text{HA}]}{c_0}, \quad (2.26)$$

где  $c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ .

Используя закон разбавления Оствальда (2.11), можно для достаточно слабых кислот, для которых  $\alpha \ll 1$ , получить следующее приближенное выражение:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}}. \quad (2.27)$$

Например, для 0,01 М водного раствора уксусной кислоты степень диссоциации составит

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 0,042.$$

Лишь 4,21% уксусной кислоты в этих условиях находится в диссоциированном состоянии (в форме ацетат-ионов), тогда как основная ее доля – 95,79% – в виде недиссоциированных молекул. Для оснований степень диссоциации рассчитывается аналогично. В аналитической практике никогда не следует забывать, что многие соли – хлорид железа (III), хлорид аммония, ацетат натрия, карбонат натрия и др. – в водных растворах претерпевают кислотно-основную диссоциацию.

#### 2.2.2.4. Расчеты величин рН

Рассмотрим по отдельности способы расчета рН для одно- и многоосновных кислот и оснований и амфолитов.

##### Диссоциация кислот

Пусть произвольная кислота НА диссоциирует в соответствии с уравнением (2.20). Для расчета рН ее раствора в общем случае следует применить такие соотношения:

$$\text{Закон действующих масс: } K_s = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}. \quad (2.21)$$

Ионное произведение воды:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]. \quad (2.19)$$

Закон сохранения массы (уравнение материального баланса):

$$c_0 = [HA] + [A^-]. \quad (2.28)$$

Закон сохранения заряда (уравнение электронейтральности):

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (2.29)$$

Ионы  $OH^-$  появляются в растворе в результате автопротолиза воды. Поскольку раствор кислый, этим явлением можно пренебречь (положив  $[OH^-] \approx 0$ ), и уравнение электронейтральности (2.29) упростится:

$$[H_3O^+] = [A^-].$$

Подставив это соотношение в выражение закона действующих масс (2.21), получим:

$$K_s = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0 - [H_3O^+]}. \quad (2.30)$$

Преобразовав это выражение в квадратное уравнение относительно  $[H_3O^+]$  и решив его, получим:

$$[H_3O^+] = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\frac{K_s^2}{4} + K_s c_0}. \quad (2.31)$$

По этому уравнению следует вычислять рН в растворах **умеренно сильных кислот**. Для очень сильных, а также слабых и умеренно слабых кислот его можно дополнительно упростить:

*очень сильные кислоты* ( $pK_s < -1$ ):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_0; \text{pH} = -\lg c_0. \quad (2.32)$$

Концентрация протонов в растворе очень сильной кислоты равна общей концентрации кислоты, а значение рН – ее отрицательному десятичному логарифму. *слабые кислоты* ( $[\text{H}^+] \ll c_0$ ):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s c_0}; \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_s - \lg c_0). \quad (2.33)$$

Для слабых кислот величина рН, кроме концентрации, зависит также от величины константы кислотной диссоциации.

Для примера рассчитаем рН в  $1 \times 10^{-3}$  М растворе уксусной кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,75 - \lg 1 \cdot 10^{-3}) = 3,875.$$

Величина рН оказалась выше на 3,875, чем была бы для сильной кислоты такой же концентрации (3,00), поскольку уксусная кислота диссоциирует не полностью.

### Диссоциация оснований

Расчеты рН в растворах оснований выполняются аналогично. Диссоциация основания в общем случае описывается уравнением



Для оснований, как и для кислот, можно записать выражения законов действующих масс, сохранения массы и сохранения заряда. В этом случае они имеют следующий вид:

$$\text{Закон действующих масс: } K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}. \quad (2.35)$$

Закон сохранения массы (уравнение материального баланса):

$$c_0 = [\text{B}] + [\text{BH}^+]. \quad (2.36)$$

Закон сохранения заряда (уравнение электронейтральности):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]. \quad (2.37)$$

Здесь также можно пренебречь автопротолизом воды – в данном случае концентрацией  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  – и упростить уравнение электронейтральности (2.37):

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]. \quad (2.38)$$

Кроме того, для слабых и умеренно слабых оснований концентрация  $[\text{OH}^-]$  значительно ниже, чем  $c_0$ . Отсюда можно получить выражение, аналогичное (2.35): *слабые основания*:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{B}} c_0}; \quad \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{B}} - \lg c_0). \quad (2.39)$$

Для очень сильных, полностью диссоциирующих оснований  $[\text{B}] \approx 0$ . С учетом этого из уравнений (2.36) и (2.38) находим:

*очень сильные основания* ( $\text{p}K_{\text{B}} < -1$ ):

$$[\text{OH}^-] = c_0; \quad \text{pH} = 14 + \lg c_0. \quad (2.40)$$

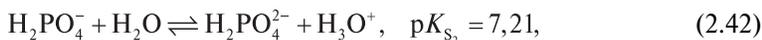
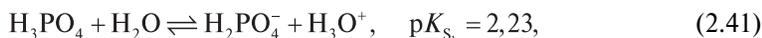
Вычислим величину  $\text{pH}$  0,01М водного раствора аммиака по уравнению (2.39):

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4,75 - \lg 1 \cdot 10^{-2}) = 10,625.$$

В отличие от сильного основания той же концентрации, значение  $\text{pH}$  оказалось не 12, а значительно ниже:  $\text{pH} = 10,875$ .

#### Диссоциация многоосновных кислот

В случае многоосновных кислот следует рассматривать отдельные ступени их диссоциации и величины соответствующих констант. Возьмем для примера диссоциацию фосфорной кислоты:



и ее константы кислотности:

$$\text{p}K_{\text{S}_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}, \quad \text{p}K_{\text{S}_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad \text{p}K_{\text{S}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}.$$

Если для многоосновных кислот (оснований) последовательные константы кислотности (основности) различаются не менее чем на 2 единицы  $\text{p}K$ , то их можно рассматривать как одноосновные и учитывать диссоциацию только по соответствующей ступени.

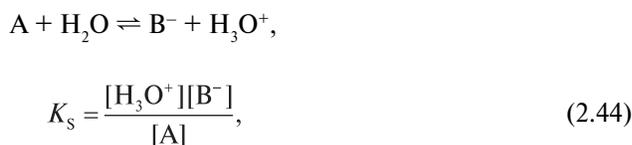
Если же константы диссоциации достаточно близки между собой, необходимо учитывать несколько кислотно-основных равновесий одновременно. Для двухосновных кислот в этом случае в расчеты можно внести некоторые упрощения.

В случае многоосновных кислот для совместного расчета множества кислотно-основных равновесий существуют специальные компьютерные программы, основанные на итерационных алгоритмах.

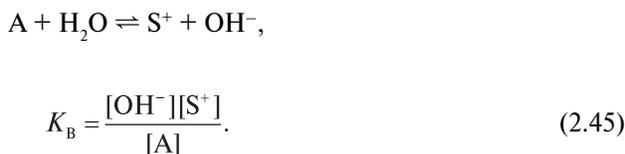
### Диссоциация амфолитов

Кислотно-основные свойства амфолитов играют большую роль в процессах *электрофоретического разделения* (разд. 5.5). В общем случае в растворах амфолита А существуют два равновесия – с участием основания В<sup>-</sup> и кислоты S<sup>+</sup>:

*амфолит реагирует как кислота:*



*амфолит реагирует как основание:*



Выражения для законов сохранения массы и заряда выглядят в этом случае следующим образом:

*уравнение материального баланса:*

$$c_0 = [A] + [B^-] + [S^+], \quad (2.46)$$

*уравнение электронейтральности:*

$$[H_3O^+] + [S^+] = [OH^-] + [B^-]. \quad (2.47)$$

Если значения констант  $K_S$  и  $K_B$  не очень велики, можно приближенно принять равновесную концентрацию формы А равной общей концентрации амфолита:  $c_0 \approx [A]$ . Подстановка этой величины в уравнения (2.44)–(2.47) и решение полученной системы совместно с уравнением ионного произведения воды (2.24) приводит к выражению

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W(K_S c_0 + K_W)}{K_B c_0 + K_W}}. \quad (2.48)$$

В зависимости от величин констант кислотности и основности амфолита его раствор будет иметь различную реакцию среды:

- $K_S = K_B \rightarrow$  среда нейтральная,  $pH = 7$ ,
- $K_S > K_B \rightarrow$  среда кислая,  $pH < 7$ ,
- $K_S < K_B \rightarrow$  среда щелочная,  $pH > 7$ .

Очень важной характеристикой амфолита является значение рН, при котором концентрации его кислотной и основной форм равны:

$$[S^+] = [B^-].$$

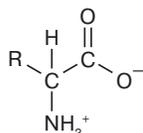
Это значение рН называется *газоэлектрической точкой*. Оно может быть рассчитано как

$$pH_{\text{iso}} = \frac{1}{2}(pK_{\text{W}} + pK_{\text{S}} - pK_{\text{B}}). \quad (2.49)$$

Если вместо значения  $pK_{\text{B}}$  использовать значение  $pK_{\text{S}'}$  формы  $S^+$ , равную  $pK_{\text{W}} - pK_{\text{B}}$ , то изоэлектрическую точку можно найти как среднее арифметическое двух последовательных констант кислотности:

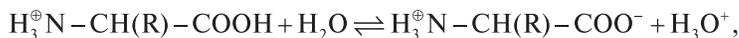
$$pH_{\text{iso}} = \frac{1}{2}(pK_{\text{S}} + pK_{\text{S}'}). \quad (2.50)$$

Важность расчетов рН в растворах амфолитов проиллюстрируем на примере кислотно-основных свойств  $\alpha$ -аминокислот – структурных единиц, из которых построены белки.  $\alpha$ -Аминокислоты существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов – частиц, несущих одновременно и положительный, и отрицательный заряд.

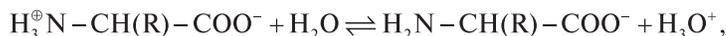


R – остаток молекулы

Амфолитная природа  $\alpha$ -аминокислот проявляется в наличии как кислотной функции аммонийной группы ( $-\text{NH}_3^+$ ), так и основной функции карбоксилатной группы ( $-\text{COO}^-$ ). Их можно описать с помощью следующих равновесий:



$$K_{\text{S}_1} = \frac{[\text{H}_3^{\oplus}\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3^{\oplus}\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}]},$$



$$K_{\text{S}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3^{\oplus}\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COO}^-]}.$$

Значения *изоэлектрических точек* некоторых аминокислот приведены в табл. 2.4. При значении рН, равном  $pH_{\text{iso}}$ , наблюдается минимальная величина подвижности молекулы амфолита в электрическом поле. Различие в величинах  $pH_{\text{iso}}$ , как бы мало оно ни было, можно использовать для электрофоретического разделения аминокислот (разд. 5.5).

Таблица 2.4. Значения изоэлектрических точек некоторых  $\alpha$ -аминокислот

$\alpha$ -Аминокислота	R	$pK_{s_1}$	$pK_{s_2}$	$pH_{iso}$
Глицин	H	2,34	9,60	5,97
Аланин	CH <sub>3</sub>	2,34	9,69	6,02
Валин	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	2,32	9,62	5,96

### 2.2.2.5. Зависимость равновесных концентраций от pH

Многие аналитические реакции протекают в водных растворах с участием только одной определенной равновесной формы кислоты или основания. Так, осадок сульфида выпадает только тогда, когда в растворе имеется достаточная концентрация лишь одной, полностью депротонированной формы сероводорода –  $S^{2-}$ . Комплексообразование ионов металлов также протекает с участием лишь одной определенной формы лиганда.

Существуют различные средства, как графические, так и вычислительные (компьютерные алгоритмы), позволяющие находить равновесные концентрации всех форм кислоты или основания при заданном значении pH. Для графического решения этой задачи используют *логарифмические диаграммы*, предложенные Хэггом. Они представляют собой зависимости логарифма концентрации той или иной формы кислоты или основания от pH (рис. 2.1 и рис. 2.2). Построение таких диаграмм рассмотрим на примере слабой одноосновной кислоты S, находящейся в равновесии со своей основной формой В:



Из выражений для константы кислотности  $K_s$  и уравнения материального баланса можно получить следующие зависимости равновесных концентраций обеих форм от pH:

$$[B] = c_0 \frac{K_s}{K_s + [H_3O^+]} = \frac{c_0}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_s}} = \frac{c_0}{1 + 10^{pK_s - pH}}, \quad (2.52)$$

$$[S] = c_0 \frac{[H_3O^+]}{K_s + [H_3O^+]} = \frac{c_0}{1 + \frac{K_s}{[H_3O^+]}} = \frac{c_0}{1 + 10^{pH - pK_s}}. \quad (2.53)$$

Прологарифмируем эти зависимости.  
pH-зависимость для *основной формы*:

$$\lg[B] = \lg c_0 - \lg(1 + 10^{pK_s - pH}); \quad (2.54)$$

pH-зависимость для *кислотной формы*:

$$\lg[S] = \lg c_0 - \lg(1 + 10^{pH - pK_s}). \quad (2.55)$$

Диаграмму кислота-основание называют также диаграммой протолиза, причем в двойных логарифмических координатах она была предложена шведским химиком Хаггом (Хагг-диаграмма).

Для системы уксусная кислота – ацетат-ион графики этих зависимостей приведены на рис. 2.1. На кривых, изображенных на этом рисунке, можно выделить следующие участки.

- При  $\text{pH} < \text{p}K_s$  в уравнении (2.54)  $10^{\text{p}K_s - \text{pH}} \gg 1$ , поэтому

$$\lg[B] = \lg c_0 - (\text{p}K_s - \text{pH}) \quad \frac{d \lg[B]}{d \text{pH}} = +1.$$

При этом же условии в уравнении (2.55)  $10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \ll 1$ , следовательно,

$$\lg[S] = \lg c_0 \quad \frac{d \lg[S]}{d \text{pH}} = 0.$$

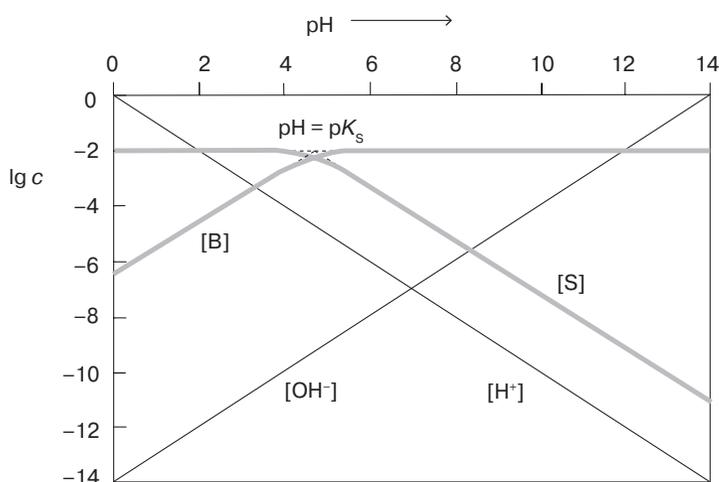
В этой области pH на кривой для основной формы наблюдается прямолинейный участок, идущий параллельно зависимости  $\lg[\text{OH}^-]$  от pH, а кривая для кислотной формы идет параллельно оси pH (рис. 2.1).

- При  $\text{pH} > \text{p}K_s$  в уравнении (2.54)  $10^{\text{p}K_s - \text{pH}} \ll 1$ , поэтому

$$\lg[B] = \lg c_0 \quad \frac{d \lg[B]}{d \text{pH}} = 0.$$

В уравнении (2.55)  $10^{\text{pH} - \text{p}K_s} \gg 1$ , следовательно,

$$\lg[S] = \lg c_0 - (\text{pH} - \text{p}K_s) \quad \frac{d \lg[S]}{d \text{pH}} = -1.$$



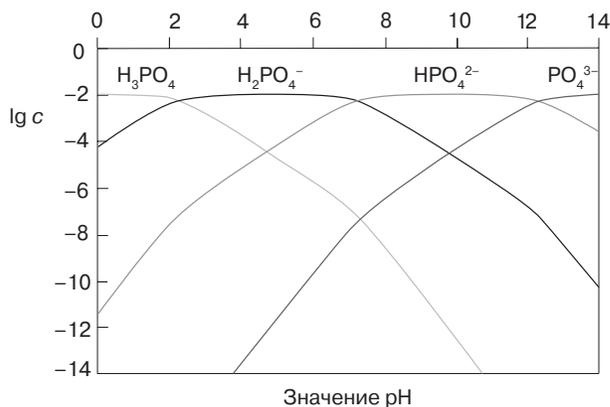
**Рис. 2.1.** Логарифмическая диаграмма для кислотно-основной пары уксусная кислота – ацетат-ион ( $\text{p}K_s = 4,75$ ) при общей концентрации  $c_0 = 0,01$  М

При рН более высоких, чем  $pK_s$ , кривая для основной формы асимптотически приближается к горизонтальной прямой, а кривая для кислотной формы идет параллельно зависимости для концентрации  $[H^+]$ -ионов (рис. 2.1).

В точке пересечения кривых для кислотной и основной форм  $pH = pK_s$ , а концентрации обеих форм можно найти из уравнений (2.52) и (2.53):

$$[B] = [S] = \frac{c_0}{2} \quad \text{или} \quad \lg[B] = \lg[S] = \lg c_0 - 0,30.$$

На рис. 2.2 приведен пример логарифмической диаграммы для *многоосновной* (ортофосфорной) кислоты. Ее построение основано на использовании уравнений (2.41)–(2.43) и не отличается от описанного выше. Для кислот, у которых последовательные значения  $pK_s$  различаются менее чем на 2 единицы, необходимо учитывать одновременное протекание нескольких кислотно-основных процессов. Для этого разработаны специальные компьютерные вычислительные алгоритмы.



**Рис. 2.2.** Логарифмическая диаграмма для многоосновной кислоты ( $H_3PO_4$ , общая концентрация  $c_0 = 0,1$  М)

