

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В двух томах

Под редакцией профессора А. А. ИЩЕНКО

Том 1

Рекомендовано

Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям и специальностям
Регистрационный номер рецензии 390 от 20 ноября 2008 г. ФГУ «ФИРО»



Москва
Издательский центр «Академия»
2010

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
А64

Авторы:

Ю. М. Глубоков (гл. 5, 6), *В. А. Головачёва* (гл. 3), *В. И. Дворкин* (гл. 2),
Ю. А. Ефимова (гл. 4), *А. А. Ищенко* (предисловие, введение), *А. И. Каменев* (гл. 7),
И. Ю. Ловчиновский (гл. 7), *А. П. Рысев* (гл. 7), *В. А. Соломонов* (гл. 1, 4),
Г. Н. Туркельтауб (гл. 6), *Л. И. Федорина* (гл. 3)

Рецензенты:

заслуженный деятель науки Российской Федерации, зав. сектором химического анализа
Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
профессор, д-р хим. наук *Н. Н. Басаргин*;
зав. кафедрой общей и неорганической химии Российского государственного
университета нефти и газа им. И. М. Губкина, чл.-корр. РАН *А. Г. Дедов*

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1 :
А64 учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Ю. М. Глубоков
и др.] ; под ред. А. А. Ищенко. — М. : Издательский центр «Академия»,
2010. — 352 с.

ISBN 978-5-7695-5816-0 (т.1)

В двух томах учебника представлены важнейшие разделы современной аналитической химии. В первом томе изложены теоретические основы аналитической химии, рассмотрены химические методы анализа, включая гравиметрические и титриметрические, методы разделения и концентрирования, а также хроматографические и электрохимические методы анализа. Особое внимание уделено вопросам статистической обработки результатов анализа, метрологическим характеристикам методов.

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

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 978-5-7695-5816-0 (т.1)
ISBN 978-5-7695-5817-7

© Коллектив авторов, 2010
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2010
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

ции личности, фармакокинетики, для решения фундаментальных задач молекулярной биологии.

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

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

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

Предлагаемый учебник создан коллективом авторов — сотрудников Московской государственной академии тонкой химической технологии (МИТХТ) им. М. В. Ломоносова, имеющих многолетний опыт преподавания и научной работы в области аналитической химии.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам учебника — профессору Н. Н. Басаргину и члену-корреспонденту РАН А. Г. Дедову.

Авторы искренне признательны академику РАН, заведующему кафедрой аналитической химии химического факультета Московского государственного университета (МГУ) им. М. В. Ломоносова Ю. А. Золотову, члену-корреспонденту РАН, заведующему кафедрой стандартизации и сертификации Московского государственного института стали и сплавов Ю. А. Карпову, профессору О. Г. Ларионову (Институт физической химии и электрохимии РАН), доктору физико-математических наук Б. К. Новосадову (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН), профессору И. А. Ревельскому (МГУ им. М. В. Ломоносова), профессору Ю. А. Устыньюку (МГУ им. М. В. Ломоносова) и профессору М. Н. Филиппову (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН) за материалы, предоставленные для написания некоторых разделов учебника, ценные замечания и пожелания, ректору МИТХТ им. М. В. Ломоносова А. К. Фролковой, президенту МИТХТ им. М. В. Ломоносова В. С. Тимофееву, декану естественно-научного факультета МИТХТ им. М. В. Ломоносова В. Р. Флиду за внимание и поддержку.

Особая признательность авторов Г. В. Булховой, М. А. Гольдштрах и А. Ю. Феоктистовой за помощь в оформлении рукописи и поддержку при создании учебника.

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

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

ВВЕДЕНИЕ *

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

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

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

Предложенные определения аналитической химии используют понятия «метод», «методология», «методика», которые здесь употребляются не в общепhilosophическом, а в более узком смысле, в рамках аналитической науки:

- *метод* — прием, способ или принцип анализа;
- *методология* — совокупность методов, применяемых для достижения поставленной аналитической задачи;
- *методика* — документированный алгоритм (перечень операций и порядков их выполнения), реализация которого обеспечивает получение результата

* Использованы материалы: *Золотов Ю.А.* Аналитическая химия и развитие химической науки // Успехи аналитической химии. — М.: Наука, 2007. — С. 54—127; *Золотов Ю.А., Вершинин В.И.* История и методология аналитической химии. — М.: Издательский центр «Академия», 2007.

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

анализа с установленными значениями характеристик: сходимости, воспроизводимости, точности и правильности, неопределенности; методика анализа является разновидностью методики выполнения измерений с сохранением традиционной для аналитических работ терминологии; например: определение кислорода в стали, анализ латуни на содержание цинка, определение оксидов азота в атмосферном воздухе и т. п.

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

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

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

Структура аналитической химии

Можно выделить три крупных направления аналитической химии:

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

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

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

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

В аналитической химии различают методы разделения, методы определения (обнаружения) и гибридные методы, сочетающие первые две группы. Методы определения подразделяют на химические методы анализа (гравиметрический анализ, титриметрия), физико-химические (например, электрохимические, фотометрические, кинетические), физические (спектральные, ядерно-физические и др.) и биологические. Иногда методы определения делят на химические, основанные на химических реакциях, физические, базирующиеся на физических явлениях, и биологические, использующие отклик организмов на изменения в окружающей среде. Практически все методы определения основаны на зависимости каких-либо доступных измерению свойств веществ от их состава. Поэтому важное направление аналитической химии — отыскание и изучение таких зависимостей с целью использования их для решения аналитических задач. При этом почти всегда необходимо найти уравнение связи между свойством и составом, разработать способы регистрации свойства (аналитического сигнала), устранить помехи со стороны других компонентов, исключить мешающее влияние различных факторов (например, флуктуации температуры, в некоторых случаях — воздействия внешней атмосферы, освещения).

Понятие «аналитический сигнал» — одно из основных в аналитической науке. *Аналитический сигнал* — физико-химическая характеристика объекта, функционально связанная с содержанием аналита и измеряемая или регистрируемая в ходе выполнения методики анализа. *Аналит* — это компонент (вещество), искомый или определяемый в анализируемой пробе. Аналитом может быть, например, химический элемент, химическое соединение, изотоп.

Величину аналитического сигнала переводят в единицы, характеризующие количество или концентрацию компонентов. Измеряемыми свойствами могут быть, например, масса, объем, светопоглощение. Регистрируют, например, изменение цвета, выпадение осадка. Таким образом, аналитический сигнал измеряют или регистрируют, концентрацию или массовую долю — определяют, объект анализа (металл, породу, воду и т.д.) анализируют.

Большое внимание уделяется теории методов анализа. Теория химических и частично физико-химических методов базируется на представлениях о нескольких основных типах химических реакций, широко используемых в анализе (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, реакциях комп-

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

Термин «физико-химические методы анализа» существует, вероятно, только в русском языке. В англоязычной литературе используют понятие «инструментальные методы анализа». Название «инструментальные», конечно, не идеальное; аналитические весы или титриметры, используемые в классических химических методах, — также инструменты. Попытаемся проанализировать смысл столь часто употребляемого нами понятия «физико-химические методы анализа». Каково происхождение термина? Происходит ли этот термин от простого объединения слов «физика» и «химия» или от названия «физическая химия»? Если это — объединение слов «физика» и «химия», то рассматриваемое понятие получается очень расплывчатым. Скорее всего, имеется в виду «физическая химия». Но тогда почему в эту группу наряду, скажем, с «законными» электрохимическими или кинетическими методами включают и чисто физические методы, такие как, например, рентгеновские? Возражения против термина «физико-химические методы анализа» высказывались неоднократно на протяжении длительного времени. В научной литературе получает распространение классификация методов анализа, включающая химические (в том числе электрохимические, кинетические, ферментные), физические и биологические методы. В этом случае к химическим методам относят все методы, основанные на взаимодействии вещества с веществом, методы, базирующиеся на химических, в том числе электрохимических, реакциях. Физические методы имеют своей основой главным образом взаимодействие вещества с излучениями, с полями. Биологические методы используют ответные реакции тканей, органов, организмов и даже популяций.

Длительное время во многих высших учебных заведениях курс делили на две части: аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Это деление трудно обосновать, поскольку физико-химические методы анализа — неотъемлемая часть аналитической химии. По предложению Научного совета Российской академии наук (РАН) по аналитической химии это деление несколько лет назад было устранено в классических университетах, и теперь там существует единый курс аналитической химии. В настоящем учебнике построение курса аналитической химии также не предполагает его разделение на эти две связанные части. Такое деление может быть сделано с учетом времени обучения студентов и особенностей их специализации.

Краткая история развития аналитической химии

Испытания материалов проводились еще в глубокой древности, например руды исследовали с целью установления их пригодности для плавки, различные изделия — для определения содержания в них золота или серебра. Алхимики XIV—XVI вв. впервые применили взвешивание и выполнили огромный

объем экспериментальных работ по изучению свойств веществ, положив начало химическим методам анализа. В XVI—XVII вв. появились новые химические способы обнаружения веществ, основанные на реакциях в растворе; например, открытие ионов серебра Ag^+ по образованию осадка с ионами хлора Cl^- . Родоначальником научной аналитической химии считают Р. Бойля, который ввел понятие «химический анализ». До первой половины XIX в. аналитическая химия была основным разделом химии. В этот период были открыты многие химические элементы, выделены составные части некоторых природных веществ, установлены закон постоянства состава вещества и закон кратных отношений, закон сохранения массы. Т. Бергман разработал схему систематического анализа, ввел сероводород H_2S как аналитический реагент, предложил методы анализа в пламени с получением перлов. В XIX в. систематический качественный анализ усовершенствовали Г. Розе и К. Фрезениус. Этот же век ознаменовался огромными успехами в развитии количественного анализа. Был создан титриметрический метод (Ф. Декрузиль, Ж. Гей-Люссак), значительно усовершенствован гравиметрический анализ, разработаны методы анализа газов. Большое значение имело развитие методов элементного анализа органических соединений (Ю. Либих). В конце XIX в. сложилась теория аналитической химии, в основу которой было положено учение о химическом равновесии в растворах с участием ионов (В. Оствальд). К этому времени преобладающее место в аналитической химии заняли методы анализа ионов в водных растворах. В XX в. разработаны методы микроанализа органических соединений (Ф. Прегль), был предложен полярографический метод (Я. Гейровский, 1922). Появилось много физико-химических и физических методов, например масс-спектрометрический, рентгеновский, ядерно-физические. Большое значение имело открытие хроматографии (М. С. Цвет, 1903) и создание разных его вариантов, в частности распределительной хроматографии (А. Мартин и Р. Синг, 1941).

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

Развитие аналитической химии в России и СССР

В XIX в. в России фактически не было химиков, которых без колебаний можно было бы назвать аналитиками. Условно к достижениям в рассматрива-

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

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

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

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

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

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

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

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

Огромными достижениями в развитии методов разделения и концентрирования являются работы выдающегося ученого России Ю.А.Золотова и его научной школы. Методы разделения, используемые в аналитической химии и лабораторной радиохимии, как правило, одни и те же; технические приемы — в основном тоже. Очевидный пример — экстракция; в сообществе специалистов по этому методу много аналитиков и много радиохимиков. Почти то же можно сказать о соосаждении или ионном обмене. Подтверждением сходства является и то, что многие химики работали и работают одновременно в областях аналитического и радиохимического разделения; особенно это относится к разработке методов разделения элементов (из отечественных химиков, например, Б. Ф. Мясоедов, Б. Я. Спиваков, Л. Н. Москвин, В. В. Якшин). В. Г. Хлопин, классик-радиохимик, многое сделал и как химик-аналитик. Среди специалистов признаны также достижения отечественных химиков в области жидкость-жидкостной экстракции.

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

Предмет исследования аналитической химии

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

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

использования образцов сравнения (в том числе стандартных образцов) и других средств обеспечения правильности анализа.

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

Аналитическая химия определяет общий подход к выбору путей и методов анализа, разрабатывает способы сопоставления методов, изучает условия их взаимозаменяемости и сочетания, принципы и пути автоматизации анализа. Для практического использования анализа необходима разработка представлений о результате анализа как показателе качества продукции, необходимо учение об экспрессном контроле технологических процессов, создание экономичных методов. Большое значение для аналитиков, работающих в различных отраслях народного хозяйства, имеет унификация и стандартизация методов.

Методы анализа

В зависимости от массы или объема анализируемого образца методы разделения и определения подразделяют на макро-, микро- и ультрамикрометоды.

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

Методы определения — основная группа методов аналитической химии. В основе методов количественного анализа лежит зависимость какого-либо измеряемого свойства, чаще всего физического, от состава образца. Эта зависимость должна описываться определенным и известным образом. Быстро развиваются гибридные методы анализа, объединяющие разделение и определение. Например, газовая хроматография с различными детекторами — важнейший метод анализа сложных смесей органических соединений. Для анализа труднолетучих и термически нестойких соединений более удобна высокоэффективная жидкостная хроматография. Для анализа необходимы разнообразные методы, поскольку каждый из них имеет свои достоинства и ограничения. Так, чрезвычайно чувствительные радиоактивационные и масс-спектроскопические методы требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры. Простые, доступные и очень чувствительные кинетические методы не всегда обеспечивают нужную воспроизводимость результатов. При оценке и сопоставлении

методов, при выборе их для решения конкретных задач принимают во внимание многие факторы: метрологические параметры, сферу возможного использования, наличие аппаратуры, квалификацию аналитика, традиции и др. Важнейшие среди этих факторов такие метрологические параметры, как предел обнаружения или диапазон концентраций (количеств), в котором метод дает надежные результаты, и точность метода, т.е. правильность и воспроизводимость результатов. В ряде случаев большое значение имеют «многокомпонентные» методы, позволяющие определять сразу большое число компонентов, например атомно-эмиссионный и рентгеновский спектральный анализ, хроматография. Роль таких методов возрастает. При прочих равных условиях предпочитают методы прямого анализа, т.е. не связанного с химической подготовкой пробы, однако иногда такая подготовка необходима. Например, предварительное концентрирование исследуемого компонента позволяет определять меньшие его концентрации, устранять трудности, связанные с неомогенным распределением компонента в пробе и отсутствием образцов сравнения.

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

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

Практическое значение аналитической химии

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

С помощью химического анализа контролируют чистоту окружающей среды (воды и воздуха). Достижения аналитической химии используют в различных отраслях науки и техники: атомной энергетике, электронике, океанологии, биологии, медицине, криминалистике, археологии, космических исследованиях. Велико народно-хозяйственное значение химического анализа. Так,

точное определение легирующих добавок в металлургии позволяет экономить ценные металлы. Переход на непрерывный автоматический анализ в медицинских и агрохимических лабораториях дает возможность резко увеличить скорость анализов (крови, мочи, вытяжек из почв и т.д.) и уменьшить численность сотрудников лабораторий.

В современной аналитической химии можно выделить несколько прикладных направлений, которые могут оказать определяющее влияние на здоровье и качество жизни человека. Это прежде всего экоаналитический контроль, проблема химической безопасности, химический анализ пищевых продуктов, медицинская диагностика с использованием новейших аналитических методов, экспрессное обнаружение взрывчатых веществ, криминалистика, анализ атомных материалов, анализ нефти и нефтепродуктов, анализ наноматериалов. Конечно, это далеко не полный список проблем, которые ставит современное общество перед аналитической наукой.

Экоаналитический контроль. Обычно аналитический контроль объектов окружающей среды (*экоаналитический контроль*) базируется на сопоставлении результатов химического анализа с нормируемыми концентрациями контролируемых веществ. В нашей стране это прежде всего предельно допустимые концентрации (ПДК), устанавливаемые гигиенистами для вод различного типа, воздуха и других объектов. Считается, что если на нормируемое вещество установлена ПДК, то должна быть методика определения этого вещества на уровне концентраций хотя бы в 2—5 раз ниже ПДК. В настоящее время в России для вод разного типа нормируется концентрация приблизительно полутора тысяч веществ; это, как уже сказано, означает, что в распоряжении контрольных служб имеется как минимум такое же число надежных методик, и все они в нужный момент и в нужном месте могут быть задействованы. Реальное положение, однако, несколько иное. В основном контролируют ограниченное число показателей, во всяком случае не более нескольких десятков; даже на эти компоненты методики не всегда идеальны, подчас они устарели. Разработка хороших методик на все нормируемые вещества — дело действительно трудное и дорогостоящее. Регулярная проверка, например, пресной поверхностной воды на несколько сотен определяемых компонентов даже при наличии полноценных методик — задача и вовсе нереальная. В контролируемом объекте присутствуют и ненормируемые компоненты, причем обычно неизвестно, что это за компоненты; среди них могут быть столь же нежелательные, как и нормируемые, однако они при существующей системе не будут обнаружены. Следует еще принять во внимание вероятные неточности в установлении ПДК и возможность неаддитивного поведения компонентов в смеси (синергетический эффект). Есть и другие обстоятельства, в целом приводящие к заключению, что путь покомпонентного контроля объектов окружающей среды на нормируемые компоненты не является перспективным. Рациональнее систематический ход анализа, включающий на первых стадиях использование обобщенных суммарных показателей, тестов, служащих для выбора проб, которые нуждаются в более детальном исследовании. Наиболее общими являются биотесты; их во многих случаях и применяют, а некоторые введены в нормативные документы. Однако биотесты часто длительны, не позволяют вести контроль оперативно. Поэтому разработка экспрессных биотестов — важная задача исследователей. Широко известны другие обобщен-

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

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

Дистанционный контроль атмосферного воздуха. В течение длительного времени ведутся разработки дистанционных методов и соответствующих устройств

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

Химический анализ пищевых продуктов. Еще лет 30—40 тому назад анализом и контролем пищевых продуктов занимался узкий круг специалистов по проблемам питания, работники санитарно-эпидемиологической службы и лишь немногие профессиональные аналитики. Теперь же продукты вошли в число объектов, наиболее важных для аналитической химии. Связано это, в частности, с изменением самих продуктов питания. Во многих из них нужно определять консерванты, ароматизаторы, красители и другие специально вводимые вещества. В продукты питания могут попасть остатки пестицидов, использовавшихся в сельскохозяйственном производстве, а иногда и тяжелые металлы из аппаратуры, тары и почвы, на которой произрастали растения, послужившие сырьем для пищевых продуктов или кормом для животных. Постоянно появляются все новые и новые продукты, достаточно вспомнить названия повсеместно продаваемых напитков. Не будем также забывать, что к пищевым продуктам относится питьевая вода, которая потребляется ежедневно и в немалом количестве, поэтому ее контроль особенно важен. Существует и проблема фальсификации продуктов питания. Есть необходимость совершенствовать, в том числе ускорять и автоматизировать, анализ пищи на основные компоненты — белки, жиры, клетчатку, витамины. Иногда и в привычных продуктах нужно проверять возможность появления микотоксинов и подобных им веществ. Да и вообще — улучшение качества жизни приводит к росту требований к качеству и безопасности пищи. Все это ставит перед аналити-

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

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