

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

Регистрационный номер рецензии 390 от 20 ноября 2008 г. ФГУ «ФИРО»

2-е издание, исправленное



Москва
Издательский центр «Академия»
2012

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. — 2-е изд., испр. — М. : Издательский
центр «Академия», 2012. — 352 с. — (Сер. Бакалавриат).

ISBN 978-5-7695-9144-0 (т.1)

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным стандартом по на-
правлению подготовки «Химическая и биотехнология» (квалификация «бакалавр»).

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

Для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся
по химико-технологическим направлениям. Может быть полезен аспирантам, препода-
вателям 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 978-5-7695-9144-0 (т.1)
ISBN 978-5-7695-9145-7

© Коллектив авторов, 2010
© Коллектив авторов, 2012, с изменениями
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2012
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2012

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 хемометрика — 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. Полуэтов 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 высококлассные 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.

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

В случае обнаружения нового химического соединения имеет смысл использовать более или менее обычные методы химического анализа (спектроскопию ядерного магнитного резонанса, хромато-масс-спектрометрию, жидкостную хроматографию), а также иммунологические методы, например метод ELISA (Enzyme Linked Immuno Sorbent Analysis). Этот подход годится, если обнаруживаемое соединение не присутствовало в соответствующем натуральном продукте. При использовании хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса нужна длительная пробоподготовка.

Если стоит задача найти трансгенный протеин, то можно использовать хромато-масс-спектрометрию, капиллярный электрофорез или жидкостную хроматографию. Основным ограничением здесь является невысокое содержание трансгенных протеинов, однако известны примеры такого использования; например, скоростная жидкостная хроматография была применена для обнаружения пимозина, продуцируемого генетически модифицированными организмами. Более того, этот метод фактически был рекомендован Европейским союзом.

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

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

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

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

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

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

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

Аналитическая химия и криминалистика. По-видимому, первым примером использования аналитического метода в сфере, которую сейчас называют криминалистикой, было определение содержания золота в короне, проведенное Архимедом на основе свойства, теперь именуемого плотностью. Еще в 1844 г. К. Р. Фрезениус написал статью о роли аналитика в судебных решениях, о том, чего может ожидать от аналитика юрист. С тех пор значительно выросло и число криминалистических задач, которые необходимо решать, и число методов, обладающих многообразными возможностями для этого. Экспертно-криминалистические лаборатории выполняют огромное число исследований, и их заключения в значительной степени способствуют эффективному проведению следствия и судебного разбирательства. П. Де Бьевр ставил вопрос*: «Может быть, нам нужны юристы-химики или химики-юристы?» На этот вопрос есть ответ — не только нужны, они уже есть; во всяком случае *juridical chemists* — химики по образованию, ставшие юристами по роду службы. В российском сообществе химиков-аналитиков таким специалистом был, например, Н. М. Кузьмин, работавший во Всесоюзном научно-исследовательском институте Министерства внутренних дел СССР, Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР и МГУ им. М. В. Ломоносова. Анализы, выполняемые для целей криминалистической экспертизы, должны быть надежными. Конечно, надежность аналитического исследования важна и во многих других областях: в медицине, атомной энергетике, но результат химического анализа в криминалистике подчас определяет судьбу крупного предприятия или отдельного человека. Криминалистические лаборатории должны быть в известной мере универсальными, им приходится иметь дело с неорганическими и органическими веществами, с макро-

* *De Bievre P.* // *Accredit. Qual. Assur.* — 1997. — V. 2. — P. 167.

составом и микропримесями, с массивными объектами и микропробами. Поэтому такие лаборатории должны быть оснащены разнообразной и достаточно мощной аналитической техникой и иметь в штате опытных специалистов. Часто приходится выяснять происхождение объекта, устанавливать тождество или различие образцов, решать многие другие задачи.

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

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

Настольные устройства, реализующие спектрометрию ионных подвижностей, газовую хроматографию с электрозахватным детектором и хемилюминесценцию, обеспечивают очень высокую чувствительность — на уровне нескольких частей на триллион. Главной здесь становится проблема пробоотбора; основательно прорабатывается обдув человека в специальной камере, воздухоотбор над возможной миной и т.д.

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

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

Из новых и оригинальных подходов к решению проблемы экспрессного обнаружения взрывчатых веществ можно отметить следующий: синтезирован кремнийорганический полимер, реагирующий на присутствие очень малых количеств тринитротолуола и пикриновой кислоты. Из полимера изготавли-

вают очень тонкие нити и впрессовывают их в обычную бумагу. Волокна ярко светятся при ультрафиолетовом облучении. При контакте же с указанными взрывчатыми веществами свечение отсутствует. Бумагу с волокнами можно хранить на воздухе при комнатной температуре. Процедура обнаружения взрывчатых веществ очень похожа на проверку подлинности банкнот. Работу эту выполнили химики из Калифорнийского университета в г. Сан-Диего (США).

Анализ нефти и нефтепродуктов. Данное направление в последнее время приобрело актуальность, особенно в практике анализа. Необходим быстрый, простой и в то же время надежный метод определения серы, хлора, а также никеля, ванадия, железа и некоторых других элементов как в самой нефти, так и в продуктах ее переработки. Известно, что, например, сера существенно ухудшает качество моторных топлив, отравляет промышленные катализаторы и вызывает экологические проблемы, связанные с выделением диоксида серы в атмосферный воздух. В случае автомобильного транспорта сера, присутствующая в бензине и моторных маслах, служит причиной повышенной коррозии деталей двигателя и отравления каталитических конвертеров — дожигателей выхлопных газов. Очень опасно наличие заметных количеств серы в авиационном топливе. Поэтому содержание серы во всех этих объектах необходимо тщательно контролировать. Для этой цели весьма удобен рентгенофлуоресцентный анализ, идеальный для определения относительно тяжелых (с высокими атомными массами) элементов в матрице из легких элементов начала Периодической системы. В случае серы и хлора на фоне углеводородов, не говоря уже о тяжелых металлах, мы имеем как раз такой случай.

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

Исследование продуктов деления урана выдвинуло задачу определения большого числа радиоактивных элементов в их сложных смесях (радиохимиче-

ский анализ). Под радиохимическим анализом понимали идентификацию, оценку содержания, а иногда и определение каких-либо физических характеристик радионуклидов в их смеси. Этот вид анализа родился еще в начале XX в., задолго до уранового проекта. С подобными задачами позднее столкнулись физики при расшифровке состава продуктов, полученных при облучении каких-либо элементов или соединений на циклотронах и синхрофазотронах. Решением аналогичных задач занимались и занимаются в основном радиохимии, но и аналитики тоже. В рамках радиохимического анализа возникла совершенно новая проблема — создание аналитической химии трансурановых элементов, прежде всего плутония, затем нептуния, америция и других. Временами возникавшая идея создать ториевый реактор стимулировала интерес к протактинию. Следует учесть, что анализ облученных материалов, сред с высокой радиоактивностью — нелегкая задача не только с научной точки зрения, но и с точки зрения безопасности работы: радиоактивность есть радиоактивность. Это как раз та область, где нужна максимальная автоматизация, где нужен дистанционный анализ. В этом направлении было многое сделано в разных странах. В 1940—1950-е гг. возник интерес к ультрамикрoанализу. Этим термином обозначают совокупность методик, предполагающих операции с очень малыми количествами анализируемого вещества — с пробами массой порядка нескольких микрограммов, объемом около микролитра. Внимание к ультрамикрoанализу было стимулировано задачами радиохимического анализа. Ведь количества трансурановых элементов в первые годы были ничтожно малыми! Исследования по ультрамикрoанализу успешно развивались в США (П. Кирк, А. Бенедетти-Пихлер и др.), а в послевоенные годы получили продолжение и в СССР (И. П. Алимарин, М. Н. Петрикова). Тогда в ультрамикрoанализе применяли чисто химические методы. Но уже через несколько лет ультрамикрoанализ (в этом понимании) потерял свое значение в связи с появлением более мощных физических методов.

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

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

ствии — спектроскопию ядерного магнитного резонанса. Однако масс-спектрометрия и сейчас остается основным методом изотопного анализа.

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

В 1960-е гг. на первый план вышли атомные материалы гражданского назначения. Это было, в частности, ядерное топливо для атомных электростанций. Государственные организации, отвечающие за атомную энергетику, с того времени выступают в роли заказчика и спонсора исследований в области аналитической химии. В США это — Министерство энергетики, в России — Федеральное агентство по атомной энергии; соответствующие органы имеются в Японии, Великобритании, Китае, Франции и других странах. Для аналитической химии открылось новое поле исследований, возникли новые задачи, требующие нестандартных подходов, например контроль состава отработанного ядерного топлива. Интересные и сложные задачи возникали и в других направлениях (обнаружение сверхнизких количеств синтезируемых транскюриевых элементов, следов ядерных взрывов).

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

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

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

Наноматериалы могут быть использованы, например, в микросистемах полного аналитического контроля, сенсорных устройствах, преобразователях

* См.: Суздаев И. П. Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: URSS, 2005.

излучения, фотовольтаических устройствах, а также в косметологии и медицине, лакокрасочной и текстильной промышленности.

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

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

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

История у космической аналитики богатая. Что же делается сейчас? В апреле 2001 г. был запущен американский космический аппарат «Марс Одиссей», на борту которого находился российский аналитический прибор, основанный на ядерно-физическом методе. Он регистрирует нейтроны и гамма-кванты, образующиеся при бомбардировке марсианских пород космическими лучами. Цель эксперимента — установить, есть ли на Марсе вода (или точнее — лед). Спектры нейтронов и гамма-лучей зависят от того, присутствует ли в изучаемых породах водород как компонент льда. В течение 2002 г. было установлено, что лед на Марсе есть; более того, его много. Он залегает в грунте на небольшой глубине — 30—60 см от поверхности и занимает огромные площади. Затем возник вопрос: нет ли в толщах льда живых организмов. Ведь бактерии обнаружены в антарктических льдах, в воде, питающей гейзеры, на глубине 3 км при давлении 200 атм и температуре выше 90 °С. Бактерии найдены в базальтах на глубине около 1 000 м. Почему бы ни жить микроорганизмам во льдах Марса, хотя средняя температура там –60 °С? Может быть, решится, наконец, пресловутый вопрос: есть ли жизнь на Мар-

се? Ну, уж если ее нет, так, может быть, на планете присутствуют следы жизни прошлой? И вот очередная чисто аналитическая задача: попытаться найти на красной планете аминокислоты и нуклеиновые кислоты. В американских лабораториях занялись разработкой методов и устройств для такого анализа. В числе прочих был создан сенсор, основанный на рамановской спектроскопии, усиленной поверхностью, причем метод предполагал использование и старой доброй химии. Дело в том, что при разных значениях pH аминокислоты существуют, как известно, в разных формах, и эти формы дают различающиеся спектры.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

* Gore M. R., Szalai V. A., Ropp P. A. et. al // Analytical Chemistry. — 2003. — V. 75. — N 23. — P. 6586—6591.

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

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

Профессиональные аналитики-исследователи, многочисленные работники аналитических служб, регулярно выполняющие конкретные анализы, метрологи, сотрудники различных государственных учреждений всерьез занялись качеством химического анализа. Аббревиатура QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) получила широкое распространение и в сфере химического анализа. Этой тематике посвящено множество монографий и руководств; обширна и соответствующая нормативно-техническая документация.

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

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

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

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

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

Требования практики всегда стимулировали развитие аналитической химии. Так, в 1940—1970-е гг. в связи с необходимостью анализа ядерных, полупроводниковых и других материалов высокой чистоты были созданы такие чувствительные методы, как радиоактивационный анализ, искровая масс-спектрометрия, химико-спектральный анализ, вольтамперометрия, обеспечивающие определение до 10^{-8} — 10^{-7} % примесей в чистых веществах (1 часть примеси на 10—1 000 миллиардов частей основного вещества). Для развития черной металлургии, особенно в связи с переходом к скоростному конвертерному производству стали, решающее значение приобрела экспрессность анализа. Использование так называемых квантометров — фотоэлектрических приборов для многоэлементного оптического спектрального или рентгеновского анализа позволяет проводить анализ в ходе плавки за несколько минут. Необходимость анализа сложных смесей органических соединений обусловила интенсивное развитие газовой хроматографии, которая позволяет анализировать сложнейшие смеси, содержащие несколько десятков и даже сотен веществ. Аналитическая химия в значительной мере способствовала овладению энергией атомного ядра, изучению космоса и океана, развитию электроники, прогрессу биологических наук.

* Краткое введение в данную проблему см.: *Kuselman I. Application of Metrology, Chemometrics and Quality Assurance in Analytical Chemistry // Reviews in Analytical Chemistry. — 2000. — V. 19. — N. 3—4. — P. 217—234.*

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**1.1. Стадии химического анализа**

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

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

- 1) постановка аналитической задачи;
- 2) выбор метода анализа;
- 3) выполнение анализа;
- 4) оценка качества анализа;
- 5) принятие решения по результатам анализа.

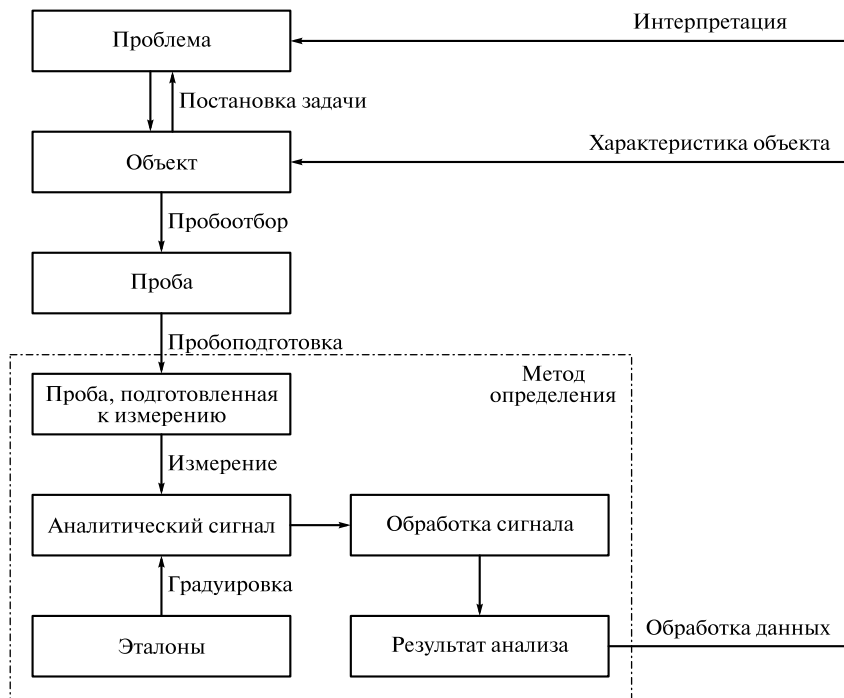


Рис. 1.1. Стадии химического анализа

Постановка аналитической задачи и выбор метода анализа

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

В качестве примера приведем аналитическую задачу, часто предлагаемую студентам при выполнении учебного лабораторного практикума:

- объект анализа — водный раствор карбоната натрия;
- определяемый компонент — карбонат натрия Na_2CO_3 ;
- интервал концентраций карбоната натрия Na_2CO_3 в анализируемом объекте — 0,4—0,6 моль/л;
- погрешность анализа — 1,0 %;
- продолжительность анализа — 3—4 лабораторных занятия.

Требуется найти массу карбоната натрия ($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мг) в анализируемом растворе и рассчитать массовую концентрацию (титр) карбоната натрия ($T_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мг/мл).

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

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

Среди методов анализа различают абсолютные и относительные. К *абсолютным методам* относят те, в которых концентрацию определяют при помощи фундаментальных физических постоянных и законов, таких как закон сохранения масс и закон химических эквивалентов в гравиметрии и титри-

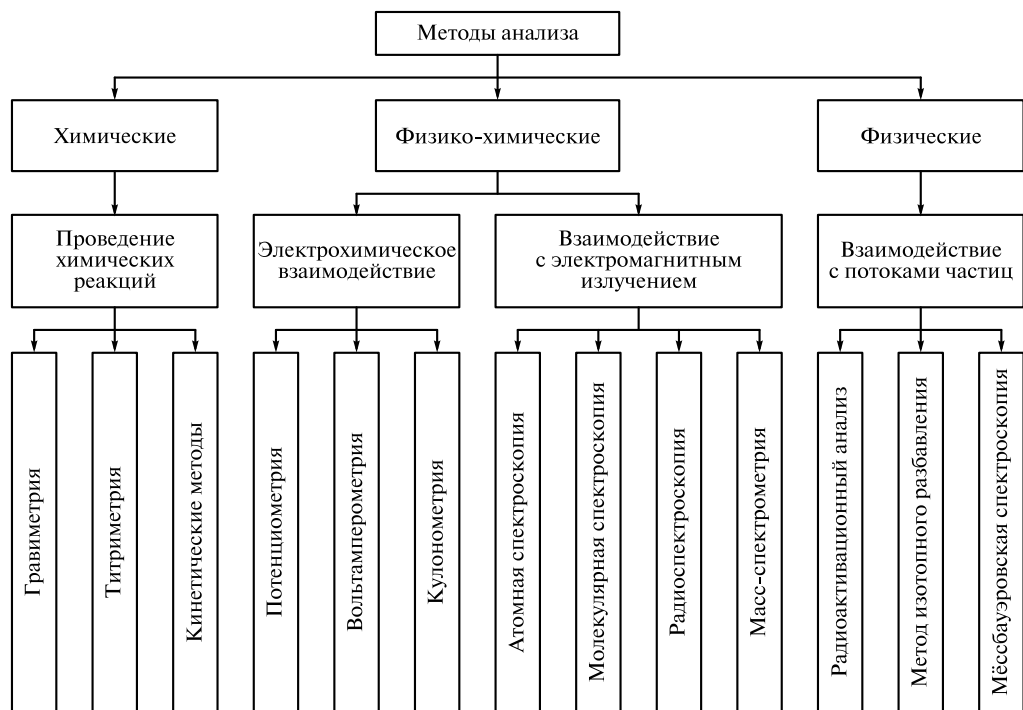


Рис. 1.2. Классификация методов анализа

метрии (см. гл. 3, 4), постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии (см. гл. 7). Абсолютные методы не нуждаются в градуировке, в крайнем случае, градуировку можно выполнить один раз. В *относительных методах* параметры градуировочной функции (коэффициент чувствительности и сигнал фона) следует каждый раз определять заново экспериментально. Методы, основанные на физических явлениях, считаются, как правило, относительными и требуют градуировки.

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

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

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

Выбор метода зависит также от того, какое число образцов необходимо проанализировать. Если анализируют единичную пробу или небольшое число проб, нет смысла применять физические методы, лучше воспользоваться, например, гравиметрическим или спектрофотометрическим методом. В физи-

ческих методах много времени занимает предварительная градуировка аппаратуры, построение градуировочных графиков, требуются стандартные образцы состава. Поэтому применение этих методов оправдано, если необходимо анализировать большую серию проб приблизительно одинакового состава. Единичные анализы лучше выполнять с помощью химических методов.

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

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

Информацию о методах и методиках анализа аналитики получают из справочников, реферативных журналов и периодических изданий*.

Выполнение анализа

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

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

Одним из этапов проведения химического анализа является отбор средней (представительной) пробы. *Средняя проба* — часть анализируемого объекта, состав и свойства которой соответствуют составу и свойствам объекта в целом. Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т. е. анализируемая проба должна быть *представительной* (см. т. 2, подразд. 20.7). Погрешность отбора пробы часто определяет общую погрешность химического анализа и, не оценив погрешность этой стадии, нельзя говорить о точности и правильности определения компонента в анализируемом объекте.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

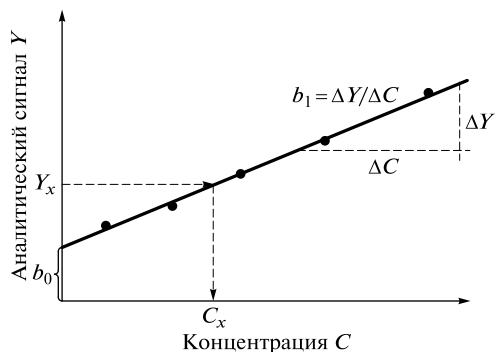


Рис. 1.3. Линейная градуировочная функция, построенная по пяти значениям концентрации C и соответствующим аналитическим сигналам Y

В координатах аналитический сигнал — содержание компонента ($Y = f(C)$) строят график с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив аналитический сигнал анализируемой пробы (Y_x), находят содержание определяемого компонента (C_x) по градуировочному графику (рис. 1.3).

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

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

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

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

где S — коэффициент пропорциональности.

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

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

Обычно же применяют соотношение

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

откуда

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

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

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

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

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

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

Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

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

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

При определении содержания компонента *графическим* методом добавок берут n образцов анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . В образцы 2, 3, ..., n вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Для всех образцов измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал — содержание определяемого компонента ($Y = f(C)$), приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в образце без добавки. Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный слева от начала координат; длина отрезка в выбранном масштабе и выбранных единицах измерения соответствует искомому содержанию (C_x) определяемого компонента (рис. 1.4).

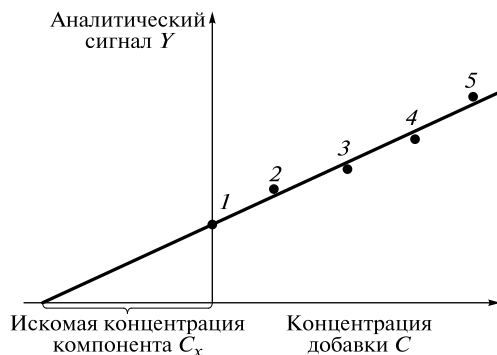


Рис. 1.4. Градуировка по методу добавок: к исходной пробе (1) добавлены четыре раствора (2—5) определяемого компонента известной концентрации

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

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

Оценка качества анализа и принятие решения

Методика анализа требует выполнения большого числа экспериментальных операций, каждая из которых вносит свой вклад в общую погрешность анализа. Для оценки погрешности анализа наряду с проведением нескольких параллельных определений используют методы математической статистики. Результат анализа всегда содержит среднее значение физической величины и погрешность ее определения (см. подразд. 2.3).

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

Правильность результатов должна быть достаточной для принятия верных решений. В этом и состоит причина необходимости проверки методик и оценки погрешности результатов: заказчик должен знать, на какую степень достоверности результатов он может полагаться. Поэтому погрешность следует рассчитывать общепринятыми единообразными способами и представлять в легко интерпретируемой форме.