

Анализ химических соединений: основные понятия и методы

1. Основные понятия аналитической химии

К настоящему времени накоплен обширный и экспериментальный и теоретический материал в области химических знаний. Есть химия неорганическая, органическая, элементарорганическая, физическая, коллоидная, электро-, гео- и биохимия, химия координационных соединений, химия полимеров, супрамолекулярная химия. В целом, современная химия включает в себя химическую теорию, химический синтез, химическую технологию и аналитическую химию. Задача аналитической химии – охарактеризовать образец с химической точки зрения и ответить на два важных вопроса: «что?» (качественный анализ) «сколько?» (количественный анализ). **Аналитическая химия** (аналитикум, хемометрика, химическая диагностика, аналитика) – наука о методах и средствах определения химического состава веществ и материалов. В конце жизни Чарльз Н. Рейли сказал: «Аналитическая химия – это то, чем занимаются химики – аналитики».

Аналитическая химия играет важную роль практически во всех областях химии, в химическом производстве и металлургии (содержание углерода в стали определяет ее качество), в сельскохозяйственной, клинической, судебной, фармацевтической химии (чистота лекарственных препаратов определяет их эффективность), химии окружающей среды (экологический мониторинг). Она необходима для производства интегральных схем, продуктов питания, лекарств и другой промышленной продукции. Методы химического анализа применяют в клинических испытаниях, помогающих врачам диагностировать заболевания. Аналитические методы широко используются в криминологии при установлении характера преступления по остаткам веществ. В них нуждаются археологи и музейные работники, например, для установления подлинности произведений искусства или древних кладов.

Все, что мы используем и потребляем, состоит из химических веществ, и знание химического состава многих веществ важно для повседневной жизни. Перед тем, как поступить в продажу, анализируют с помощью методик,

разработанных химиками-аналитиками. Пищевые продукты необходимо анализировать на содержание как токсичных (пестициды, нитраты), так и полезных веществ (белки, углеводы, витамины, минеральные вещества). Больным диабетом необходимо постоянно контролировать содержание глюкозы в крови. Большинство заболеваний диагностируется на основании результатов химических анализов.

Уже в самых ранних химических исследованиях виден аналитический аспект. В ходе переработки полезных ископаемых, получения лекарств, поисков «эликсира жизни» или попыток превратить металлы в золото, вещества необходимо было разделять, разлагать и, наконец, определять. Алхимики собрали воедино химические познания, которые легли в основу качественного анализа в его современном понимании. Аналитическая химия как научная дисциплина начинает развиваться с середины XVII в.

Английский ученый **Р. Бойль** (1627-1691) – основатель качественного анализа. Ввел термин «химический анализ», определил понятие «элемент». Для проведения качественного анализа применял различные реактивы: известковые соли для определения серной кислоты, нитрат серебра для определения хлороводородной кислоты и т.д.

М.В. Ломоносов (1711-1765) – основатель химической науки в России; один из основателей физической химии (является теоретической базой аналитической химии). Экспериментально подтвердил закон сохранения массы вещества. Проводил химический анализ руд и других материалов. Применял основные принципы и приемы качественного и количественного анализа (осаждение, прокаливание, взвешивание осадков).

В.В. Севергин (1765-1826) опубликовал руководства по химическому анализу минералов, руд, минеральных вод, лекарственных препаратов; предложил колориметрический метод анализа.

Шведский химик **Т.У. Бергман** (1735-1784) разработал основы систематического анализа катионов металлов, создал классический гравиметрический анализ.

А.Л. Лавуазье (1743-1794) при выполнении химических анализов сделал упор на количественные соотношения; установил состав диоксида углерода, оксида фосфора, создал основы элементного анализа органических веществ.

Русский ученый **В.В. Петров** и английский ученый **Г. Деви** (начало XIX в.) выполнили первые работы по электролизу химических соединений, что позволило Деви открыть калий, натрий, барий, кальций, стронций и магний.

Французский ученый **Ж.Л. Гей-Люссак** установил формулу для воды H_2O (1805); открыл бор вместе с **Л.Ж. Тенаром**.

К.К. Клаус (1796-1864) разработал метод анализа платиновых руд и открыл новый элемент – рутений (1844).

Немецкие ученые **Р.В. Бунзен** и **Г. Кирхгоф** разработали спектральный анализ (1859), при помощи которого они открыли цезий (1860) и рубидий (1861).

Д.И. Менделеев (1834-1907) открыл Периодический закон химических элементов и создал периодическую систему.

М.А. Ильинский и **Л.А. Чугаев** заложили основы применения органических реагентов в анализе.

Мария и **Пьер Кюри** разработали особый способ анализа радиоактивных веществ и, пользуясь им, открыли радий и полоний (1898).

В ходе общего развития химии развивалась и техника аналитического эксперимента. Так, с середины XX века в аналитическую практику прочно вошли высокоэффективные спектроскопические и хроматографические методы. Аналитическая химия в настоящее время представляет собой *междисциплинарную науку*, которая с успехом использует последние достижения в области физики, измерительной техники, информатики, материаловедения, а также биологии и генной инженерии.

2. Основные типы и методы химического анализа

Типы химического анализа. Любое аналитическое определение преследует конкретные практические цели, заключающиеся в выяснении качественного состава данного образца, т.е. природы составляющих его

компонентов (**идентификация**) и количественного содержания интересующих компонентов (определение, **анализ**). Вследствие этого аналитическая химия подразделяется на **качественный и количественный** анализы.

Классификация методов анализа

По способу регистрации сигнала: химические (визуальные), физические (инструментальные) и биологические.

К химическим методам традиционно относят *грави- и титриметрию*.

Физико-химические и физические методы подразумевают использование приборов (спектральных, электроизмерительных, хроматографов и т.д.), поэтому такие методы часто называют *инструментальными*.

Биологические методы анализа основаны на том, что для жизнедеятельности (роста, размножения и т.д.) живых существ необходима среда строго определенного химического состава. При изменении этого состава, например, при исключении из среды какого-либо компонента или введении дополнительного (определяемого) соединения, организм через какое-то время подает соответствующий ответный сигнал. *Биохимические методы анализа* основаны на использовании процессов, происходящих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и т.д.).

По видам определяемых частиц: элементный анализ, фазовый анализ, молекулярный анализ, изотопный анализ, структурно-групповой анализ.

По способу выполнения анализа: сухим путем (например, нагревание, пирохимические реакции) или мокрым путем (пробирочные, капельные).

По количеству анализируемого вещества:

Термин	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макрометод	> 0.1	1000 – 10
Полумикрометод	0.1 – 0.01	10 – 0.1
Микрометод	< 0.01	1 – 0.01
Ультрамикрометод	0.001 – 0.0001	< 0.01
Субмикрометод	< 0.0001	< 0.001

Несмотря на разнообразие методов, конечная стадия анализа заключается в получении аналитического сигнала и его обработке.

Аналитический сигнал - регистрируемое изменение состояния системы, связанное с ее составом. Аналитическим сигналом может служить появление осадка, изменение окраски раствора, появление определенной линии в спектре, изменение ЭДС системы и т.д. Для аналитика не имеет значение природа явлений, приводящих к появлению аналитического сигнала, будь то действие химических реагентов, температуры, квантов энергии или электрического поля. Важно, чтобы результат действия был *воспроизводим* и вызванный этим действием аналитический сигнал можно было *зарегистрировать и измерить*.

Определение содержания (концентрации, массы и т. п.) компонентов в анализируемом веществе называется *количественным анализом*. С помощью количественного анализа выявляют массовые соотношения компонентов в анализируемом образце, концентрацию вещества в растворе или в газе. Результаты анализа обычно выражают в массовых долях или в процентах.

Количественный анализ проводят в определенной последовательности, в которую входит отбор и подготовка проб, проведения анализа, обработка и расчет результатов анализа. Все методы количественного анализа можно разделить на две большие группы: химические и инструментальные. К химическим методам относятся *гравиметрия* (весовой анализ) и *титриметрия* (объемный анализ).

Гравиметрический метод. Сущность метода заключается в получении труднорастворимого соединения, в которое входит определяемый компонент. Для этого навеску вещества растворяют в том или ином растворителе, обычно в воде, осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым соединением малорастворимое соединение. Затем после фильтрования осадок высушивают, прокаливают и взвешивают. По массе вещества находят массу определяемого компонента и проводят расчет его массовой доли в анализируемой навеске. Таким образом, в гравиметрии *аналитическим сигналом* является выпадение в ходе химической реакции осадка с заданными свойствами, масса осадка – это интенсивность аналитического сигнала.

Например, содержание карбонатов в породе можно определить путем воздействия на анализируемый образец кислотой, в результате которого выделяется CO_2 . Количество выделившегося CO_2 можно определить по изменению массы вещества, например, CaO , с которым реагирует CO_2 .

Титриметрический анализ. Сущность метода заключается в измерении объема раствора того или иного реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым компонентом. Для этих целей используют так называемые титрованные растворы, концентрация которых (обычно титр раствора) известны. *Титром* называется масса вещества, содержащегося в 1 мл (1 см^3) титрованного раствора (в г/мл и г/см³). Определение проводят способом титрования, т.е. постепенного прикапывания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества, объем которого точно измерен. Титрование прекращается при достижении точки эквивалентности. При этом точку эквивалентности фиксируют с помощью индикаторов химического или инструментального типа. В титриметрии *аналитический сигнал* – изменение в ходе химической реакции концентрации ионов гидроксония или металла, или о- в потенциала анализируемой системы.

Существует несколько разновидностей *титриметрического анализа*: кислотно-основное титрование, осадительное титрование, комплексометрическое титрование и окислительно-восстановительное титрование и др. В свою очередь по применяемым реагентам их подразделяют на аргентометрическое, перманганатометрическое, йодометрическое титрование и т.д.

3. Химические реакции как основа процесса анализа

Становление и развитие анализа исторически базировалось на химических реакциях как источниках аналитического сигнала. Специфика аналитики ограничивает число химических реакций, пригодных как для идентификации, так и для количественного определения. В анализе применяются достаточно чувствительные и избирательные реакции.

Чувствительность или **достоверность** аналитической реакции определяется интервалом содержания определяемого компонента, за пределами которого применение реакции не дает достоверного результата. Верхняя граница интервала – наибольшее значение содержания компонента, определяемое по данной методике. Нижняя граница интервала называется **пределом обнаружения**. Это - минимальное количество надежно идентифицируемого вещества. Обычно предел обнаружения выражается в г/мл, иногда используют отрицательный логарифм этой величины. Применяемые на практике аналитические реакции охватывают диапазон пределов обнаружения $10^{-3} - 10^{-8}$ г/мл.

Избирательность химической реакции определяется числом компонентов, дающих аналитический сигнал в данной реакции. В основе химических методов анализа лежат химические реакции и поэтому, говоря об избирательности метода, подразумевают химическую избирательность реагента.

По избирательности реагенты подразделяют на три группы:

1. Групповые (реагируют с целой группой ионов). Например, групповым осадителем для ионов Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} служит NaCl .
2. Избирательные или селективные (реагируют с узким кругом ионов, как правило, это органические реагенты).
3. Специфичные реагенты (реагируют только с одним определенным ионом). Примером таких реакций могут быть обнаружение ионов NH_4^+ действием щелочи или нагреванием: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, а также реакция иода с крахмалом с темно-синим окрашиванием.

Способы повышения избирательности. Обычно аналитики используют реакции с минимальным пределом обнаружения и максимальной избирательностью. Многие проблемы анализа были бы сняты при наличии необходимого арсенала абсолютно специфичных реакций с бесконечно низким пределом обнаружения. Такое состояние является идеальным и вряд ли достижимо практически. Рассматриваемые параметры аналитической реакции

можно улучшить двумя путями: *целенаправленным поиском реагентов или изменением условий проведения реакции*. Первый путь связан с введением в аналитическую практику органических реагентов, отличающихся от неорганических разнообразием реакционноспособных группировок и типов химического взаимодействия с определяемыми компонентами. Потенциальные возможности органических реагентов усиливаются теми тонкими эффектами, которые обеспечивает введение заместителей в органическую молекулу. Их применение значительно увеличило число селективных реакций с низким пределом обнаружения.

Повысить избирательность реагента можно путем создания специфических условий реакций. Например, изменить рН, при котором мешающие ионы не реагируют с определенным реагентом.

Наряду с этим направлением избирательность аналитических реакций может быть повышена путем устранения мешающего влияния компонентов. Эти приемы сводятся к операциям *разделения и маскирования*.

Методы маскирования заключаются в том, что реакцию проводят в условиях, когда мешающие компоненты определенным образом «нейтрализованы» и не дают аналитического сигнала. *Процесс маскирования* в общем случае можно определить как способ понижения равновесной концентрации мешающего компонента ниже предела его обнаружения. Операции маскирования проводят без отделения мешающих веществ. Таким образом, лежащие в основе маскирования процессы гомофазны.

Чаще всего маскирующими реагентами бывают комплексообразователи. В случае с выпадением осадка, анализ продолжают без отделения осадка (отделение осадка это разделение). Например, определение ионов кальция в присутствии магния основано на разнице в рН осаждения – у $Mg(OH)_2$ от 11 до 12,5, а у кальция > 13 . При этом используют аммонийную буферную смесь с рН от 12 до 12,5. Универсальным маскирующим реагентом является ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Этот реагент образует

комплексные соединения состава 1:1 практически со всеми ионами металлов, за исключением щелочных.

Методы маскирования резко увеличивают специфичность аналитических реакций и лежат в основе **дробного анализа**, при котором идентификацию компонентов проводят без их отделения, подбирая необходимые маскирующие реагенты. Обратный маскированию процесс носит название демаскирование.

Если состав анализируемого образца таков, что не удастся осуществить маскирование, то мешающие компоненты устраняют операцией разделения.

Методы разделения - методы, с помощью которых можно осуществить физическое отделение мешающего вещества от определяемого. Это гетерофазные методы. Мешающие или определяемые компоненты можно перевести в твердую фазу осаждением, в газовую фазу – дистилляцией, в жидкую - экстракцией. *Экстракция* – метод разделения веществ, при котором вещество извлекают из водного раствора с помощью органического растворителя, не смешивающегося с водой, т.е. в основе метода лежит различная растворимость веществ в воде и в органических растворителях. Очень широко распространены методы хроматографии, в которых разделение осуществляется за счет многократного распределения компонента между двумя фазами, перемещающимися друг относительно друга. Разделение смесей на отдельные компоненты происходит с помощью адсорбции.