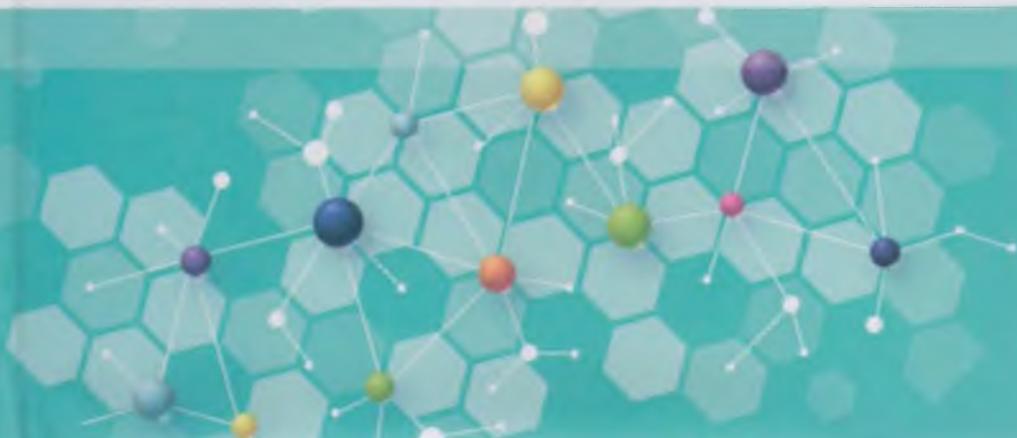


ЯХШИЕВА З.З., СМАНОВА З.А., СУЛТОНОВ М.М.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ДЖИЗАКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

ЯХШИЕВА З.З., СМАНОВА З.А., СУЛТОНОВ М.М.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

**предназначено для студентов, обучающихся по
направлению 5110300 - Методика преподавания химии**

**Ташкент
«Go To Print»
2020**

УДК: 543(075)

КБК: 24.4

Я 90

Яхшиева, З.З., Сманова, З.А., Султонов, М.М.

Аналитическая химия [Текст]: учебное пособие
/З.З. Яхшиева, З.А. Сманова, М.М. Султонов. –
Ташкент: «Go To Print», 2020. – 344 с.

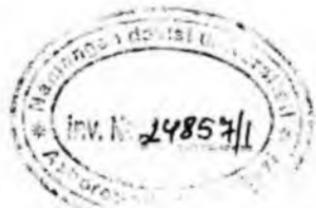
ISBN 978-9943-6882-7-8

Это учебное пособие составлен на основе программы подготовки бакалавров по направлению 5110300 - Методика преподавания химии. Приведенные в учебном пособии теоретические материалы и практические задания будут служить формированию знаний и способностей по предмету Аналитическая химия, рекомендованная в качестве учебного пособия для специалистов направления 5110300.

УДК: 543(075)

КБК: 24.4

ISBN 978-9943-6882-7-8



**©Яхшиева З.З.,
Сманова З.А., Султонов М.М., 2020
© Издательство «Go To Print», 2020**

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия, являясь одной из общеобразовательных дисциплин, закладывает теоретические основы изучения специальных дисциплин, важнейших в системе образования специалиста естественно-научного и экологического профиля.

Курс аналитической химии дает теоретическую и практическую подготовку студента, предполагает получение им знаний и навыков, необходимых для решения задач по установке качественного, количественного состава веществ. Аналитическая химия как наука в последнее время претерпела существенные изменения. Значительно расширился круг объектов исследования, среди которых особая роль принадлежит многочисленным органическим соединениям. Развитие биологии, биохимии, химии природных и синтетических биологически активных веществ потребовало совершенствования методов разделения и анализа сложных смесей. Все более актуальным становится исследование структуры и межмолекулярной взаимосвязи веществ. В связи с этим преподавание аналитической химии изменяется в сторону теоретизации, повышения удельного веса инструментальных методов анализа и анализа органических соединений.

Цель преподавания дисциплины заключается в обучении студентов теоретическим основам аналитической химии и приобретению ими навыков практического применения методов качественного и количественного анализа для определения соединений неорганической и органической природы, правильной оценке полученных результатов. Изучение курса «Аналитическая химия» основывается на базе курса «Общая и неорганическая химия». Предполагается, что студент умеет выполнять частные реакции открытия катионов и анионов, может рассчитать концентрации H^+ , OH^- -ионов имеет представление о гидролизе солей различного типа, о комплексных соединениях, о малорастворимых соединениях и может на основании произведения растворимости вычислить концентрации ионов в растворе (и наоборот); умеет уравнивать окислительно-восстановительные реакции и т. д.

В процессе изучения аналитической химии должны быть поставлены и успешно решены конкретные задачи по усвоению студентами дисциплины.

Студент должен знать:

1. Теоретические основы аналитической химии.
2. Принципы и методы химического качественного анализа (дробный и систематический)
3. Принципы и методы химического количественного анализа (гравиметрия и титриметрия).
4. Теоретические основы физико-химических (инструментальных) методов анализа, их применение для определения качественного и количественного состава анализируемых объектов.

Студент должен уметь:

1. Самостоятельно работать с учебной, справочной и методической литературой по аналитической химии.
2. Правильно выбирать метод анализа в соответствии с поставленной аналитической задачей и заданной точностью определения.
3. Владеть техникой и осуществлять различные гравиметрические и титриметрические определения.
4. Правильно выполнять расчеты результатов анализа и оценивать их с помощью методов математической обработки.
5. Работать с приборами - аналитическими весами, рН-метрами, иономерами, установками для электрохимических методов анализа, фотоэлектроколориметрами и спектрофотометрами.
6. Применять полученные знания для анализа соединений неорганической и органической природы.

В учебное пособие включены основные разделы - введение и теоретические основы аналитической химии, качественный химический анализ и количественный анализ, включая физико-химические (инструментальные) методы анализа.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ **АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

1.1. ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1.1. Предмет аналитической химии

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

По определению академика Золотова Ю.А. «Аналитическая химия – это наука о принципах, методах и средствах определения состава веществ и в известной мере – их химической структуры.

Аналитическая химия – наука о принципах и методах определения химического состава вещества и его структуры.

В.Д.Пономаревым дана более упрощенная формулировка: **Аналитическая химия** – это наука о качественном и количественном анализе.

Следует различать понятия «метод» и «методика».

Метод анализа вещества – это краткое определение принципов, положенных в основу анализа вещества. Методика анализа – подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают регламентированные характеристики, в том числе правильность и воспроизводимость результатов анализа.

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа, совершенствование существующих и разработка новых методов анализа, их практическое применение, а также исследование теоретических основ аналитических методов.

Задачи аналитической химии:

1. Установление химического состава неизвестных природных и синтетических веществ, т.е. установление истины о строении материального мира,

2. Экологический мониторинг окружающей среды,
3. Выявление причин возникновения болезней,
4. Разработка методов разделения веществ и методов концентрирования микропримесей,
5. Установление характера преступлений по остаткам материалов – криминология,
6. Контроль качества сырья и готовой продукции,
7. Разработка оптимальных параметров новых технологий, методик и методов химического анализа. Развитие теории химических и физико-химических методов анализа, научное обоснование, разработка методов и приёмов исследования, в том числе и автоматических

Аналитическая химия включает **качественный** и **количественный** анализы.

Задача качественного анализа – обнаружение отдельных компонентов (элементов, ионов, соединений) анализируемого образца и идентификация соединений.

Задача количественного анализа – определение количеств (концентрации или массы компонентов). Некоторые современные методы анализа (например, эмиссионная спектроскопия) позволяют сразу получать информацию и о качественном составе образца, и о количественном содержании отдельных компонентов.

Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы естествознания, такие, как периодический закон Д. И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и энергии, постоянства состава вещества, действующих масс и др. Аналитическая химия тесно связана с физикой, неорганической, органической, физической и коллоидной химией, электрохимией, химической термодинамикой, теорией растворов, метрологией, теорией информации и многими другими науками. Например, спектральные методы анализа успешно развиваются на основе физических теорий, в электроаналитических методах используются представления теоретической электрохимии и термодинамики растворов. Невозможно представить современную аналитическую химию без учения о координационных соединениях, о квантово-

химических методах и теории строения вещества, о кинетике реакций и т. д. Использование достижений этих наук обогащает аналитическую химию, расширяет ее возможности, позволяя решать новые задачи. Вместе с тем аналитическая химия оказывает существенное влияние на развитие этих наук и целых отраслей производства, давая им более совершенные методы анализа и открывая новые перспективы развития. Существенные успехи, достигнутые, например, в физике и химии твердого тела, металловедении, исследовании катализаторов и во многих других областях, связаны с прогрессом методов локального анализа, позволивших выявить распределение примесей в анализируемом образце по поверхности и по глубине. Получение чистых и сверхчистых веществ, составляющих основу многих отраслей новой техники, было бы невозможно без разработки соответствующих аналитических методов контроля.

Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, а также с отраслями промышленности является, таким образом, одной из существенных особенностей этой науки. Нельзя не отметить также, что в аналитической химии анализ и синтез тесно связаны между собой. Понятие собственно анализа ассоциируется обычно с разделением вещества на составные части, но химический анализ часто основывается на синтезе соединений, имеющих характерную окраску, малую растворимость, специфическую форму кристаллов и т. д. О единстве анализа и синтеза говорит также и то, что результаты синтеза обычно контролируются анализом.

Проблемы, решаемые аналитической химией:

1. Разработка новых методов обнаружения и количественного определения элементов, которые начали использовать сравнительно недавно (ниобий, тантал, Ti, Mo) → спец. Сплавы
2. Разработка методов обнаружения микроколичеств элементов (до 10^{-15} %).
3. Разработка методов анализа органических веществ (новые производства пластмасс, полимеров и т. Д).
4. Химический контроль воздуха, стоков, почвы, технологические выбросы

Значение аналитической химии

Аналитическая химия имеет важное научное и практическое значение. Почти все основные химические законы были открыты с помощью методов этой науки. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта, далеких планет и других небесных тел установлен методами аналитической химии, открытие целого ряда элементов периодической системы оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии.

Так, например, поиск нового элемента в минерале аргиродите предпринят в связи с «заниженным» результатом его анализа. Когда один из опытейших аналитиков своего времени Проф. Фрайбергской Горной академии К. Винклер (1885) провел ПОЛНЫЙ анализ аргиродита и нашел, что сумма масс его составных частей на 5–7% меньше 100%, он предпринял поиски этой Неизвестной части минерала. Поиск оказался успешным, и уже в 1886 г. новый элемент был открыт и назван по предложению Винклера германием. (Существование его было предсказано Д. И. Менделеевым еще в 1871 г. как экасилиция.)

Ни одно современное химическое исследование, будь это синтез новых веществ, разработка новой технологической схемы, Интенсификация производства, повышение качества продукции и т. д., не может обойтись без применения методов аналитической химии.

Существенное значение для многих технологических процессов имеет контроль производства, осуществляемый методами аналитической химии. Так, например, правильно составить шихту в металлургическом, стекольном или ином производстве можно, только зная состав исходных материалов.

Большое значение имеет анализ материалов в ходе технологического процесса, например контроль за плавкой в металлургической промышленности или полнотой извлечения в гидрометаллургических производствах, позволяющий на ходу устранять понижающие неполадки. Не менее важную роль играет аналитическая химия в геологии, геохимии, сельском

хозяйстве, фармацевтической, лакокрасочной, нефтехимической и многих других отраслях промышленности.

Без анализа почв, удобрений и т. д. невозможна интенсификация сельского хозяйства. Особое значение приобретает анализ ПОВ на содержание микроэлементов и обоснованное внесение недостающих компонентов для повышения урожайности.

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контролю за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами и т. д. Во всех государствах организованы специальные общегосударственные службы наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды. Эта служба контролирует загрязнения воздуха, почв, речных и морских вод. Объектами наблюдения являются также атмосферные осадки. Критериями качества воздуха, почв и вод являются предельно допустимые концентрации (ПДК).

Большое научное и практическое значение имеет анализ космических объектов и небесных тел, вод Мирового океана и т. д.

Существенное значение имеют достижения аналитической химии в развитии таких отраслей промышленности, как атомная энергетика, ракетостроение, электроника и др. Аналитическая химия не только обеспечила эти области эффективными методами анализа, но и послужила основой разработки многих новых технологических процессов.

1.1.2. Основные этапы развития аналитической химии

Многие практические приемы аналитической химии и аналитические методики были известны в глубокой древности. В начальной стадии своего развития аналитическая химия являлась скорее искусством, чем наукой, т.к. при анализе пользовались частными рецептами и приемами, не имеющими теоретического обоснования. Это, прежде всего пробирное искусство, или пробирный анализ, который выполнялся

«сухим» путем, т. е. без растворения пробы и использования растворов.

Во времена алхимии выполнен огромный объем экспериментальных работ, что обеспечило развитие техники химических операций и накопление обширной конкретной информации о свойствах веществ. Было найдено много способов различать вещества. Методами пробирного анализа контролировали чистоту благородных металлов и устанавливали их содержание в рудах, сплавах и т. д. Техника выполнения пробирного анализа воспроизводила в лабораторных условиях производственный процесс получения драгоценных металлов. Был отработан метод определения золота и серебра, основанный на «пробирной плавке» - плавлении в присутствии восстановителя и металла-носителя (обычно свинца), в расплаве которого хорошо растворяются драгоценные металлы. Во Франции в XIV веке этот способ был детально описан в королевском декрете Филиппа VI (1343г.) – всем было предписано пользоваться именно этим методом. Эти методы анализа применялись в Древнем Египте и Греции, были они известны и в Киевской Руси. Практическое значение реакций в растворе было в то время невелико.

Известно, что знание истории науки вооружает ученого методологически, а знание своей дисциплины укрепляет любовь к науке и приобщает к ней. Многие ученые, к мнению которых следует прислушаться, полагали, что изучение истории служит даже инструментом развития сегодняшней науки. В.И. Вернадский писал, что «история науки является ... орудием достижения нового».

Изучение прошлого аналитической химии жизненно необходимо для понимания ее особенностей, механизмов развития, истоков ее методов, для оценки того, что нас ожидает. Знакомство с историей аналитической химии – это занятие, к тому же весьма интересное. В деятельности ученых прошлого часто можно увидеть пример, а иногда и идеал.

Д.К.Максвелл указал, что «Наука захватывает нас только тогда, когда заинтересовавшись жизнью великих исследователей, мы начинаем следить за историей их открытий».

Аналитическая химия – в известной степени первооснова всей химии, эту мысль мы встречаем у многих историков химической науки. Открытие новых элементов – ведь это аналитическая задача. Во всяком случае, так было до последнего времени, когда новые элементы стали «делать» физики-ядерщики, да и то без химико-аналитической методологии обойтись они не могли и не могут.

Развитие промышленности и различных производств к середине XVII в. потребовало новых методов анализа и исследования, поскольку пробирный анализ уже не мог удовлетворить потребностей химического и многих других производств. К этому времени к середине XVII в. относят обычно зарождение аналитической химии и формирование самой химии как науки. Для анализа начали использовать растворы: были открыты цинк, сурьма и висмут. Появились новые способы обнаружения веществ, основанные на переводе их в раствор. Была открыта реакция серебра с хлорид-ионами. Как пишут Ф.Сабадвари и А.Робинсон, авторы книги «История аналитической химии» в этот период было открыто большинство химических реакций, использованных впоследствии при разработке классической схемы качественного анализа. Монах Василий Валентин ввел понятия «Осаждение», «Осадок» и др.

Существенное место в истории аналитической химии занимает английский ученый Роберт Бойль (XVII в.), который ввел термин «Химический анализ». Со времен Р.Бойля и до первой половины XIX в. аналитическая химия была основной частью химии.

Определение состава руд, минералов и других веществ вызывало очень большой интерес, и химический анализ становится в это время основным методом исследования в химической науке. Р. Бойль (1627–1691) разработал общие понятия о химическом анализе. Он заложил основы современного качественного анализа «мокрым» путем, т. е. проведением реакций в растворе, привел и систему известные в то время качественные реакции и предложил несколько новых (на аммиак, хлор и др.), применил лакмус для обнаружения

кислот и щелочей и сделал другие важные открытия. Термин «Химический анализ» впервые упомянут Р.Бойлем в письме к Ф.Клодию, написанном в 1654 г.

Р.Бойль систематически использовал экстракты растений (лакмус, фиалка и др.) и животных тканей для определения кислотности и щелочности растворов; он установил, что в щелочном растворе экстракт фиалки становится зеленым. Известное с древних времен свойство экстракта дубильных орешков окрашиваться в присутствии железа и меди было дополнено наблюдением, что интенсивность возникающей при этом окраски связана с содержанием металла в растворе. Известно, что Бойль судил о составе осадков по форме образующихся кристаллов; он проводил фракционную кристаллизацию. Бойль фактически отделил химию от медицины.

М. В. Ломоносов (1711 –1765) впервые стал систематически применять весы при изучении химических реакций. В 1756 г. он экспериментально установил один из основных законов природы – закон сохранения массы вещества, составивший основу количественного анализа и имеющий огромное значение для всей науки. М. В. Ломоносов разработал многие приемы химического анализа и исследования, не потерявшие значения до наших дней (фильтрование под вакуумом, операции гравиметрического анализа и т. д.). К заслугам М. В. Ломоносова в области аналитической химии относится создание основ газового анализа, применение микроскопа для проведения качественного анализа по форме кристаллов, что в дальнейшем привело к развитию микрокристаллоскопического анализа, конструирование рефрактометра и других приборов. Результаты собственных исследований и опыт химика-исследователя, аналитика и технолога М. В. Ломоносов обобщил в книге «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763), оказавшей огромное влияние на развитие аналитической химии и смежных областей, а также металлургии и рудного дела.

Применение точных методов химического анализа позволило определить состав многих природных веществ и

продуктов технологической переработки, установить ряд основных законов химии. А. Л. Лавуазье (1743–1794) определил состав воздуха, воды и других веществ и разработал кислородную теорию горения. Опираясь на аналитические данные, Д. Дальтон (1766–1844) развил атомистическую теорию вещества и установил законы постоянства состава и кратных отношений. Ж. Л. Гей-Люссак (1778–1850) и А. Авогадро (1776–1856) сформулировали газовые законы. Аналитическая химия, обогащаясь новыми методами, продолжала развиваться и совершенствоваться. В конце XVIII в. Т. Е. Ловиц (1757–1804), развивая идеи М. В. Ломоносова, создал микрокристаллоскопический анализ – метод качественного анализа солей по форме их кристаллов, М. В. Севергин (1765–1826) предложил колориметрический анализ, основанными на зависимости интенсивности окраски раствора от концентрации вещества, Ж. Л. Гей-Люссак разработал титриметрический метод анализа. Эти методы вместе с гравиметрическим составили основу классической аналитической химии и сохранили свое значение до настоящего времени.

Крупным вкладом В. М. Севергина в развитие аналитической химии явился выпуск им нескольких руководств по химическому анализу, в особенности фундаментального труда «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801).

Одним из ведущих аналитиков XVIII столетия был А. Маргграф, который начал использовать микроскоп в химическом анализе, ввел новые методы, в том числе способ определения серебра с помощью хлорида.

В аналитической химии до самого последнего времени большое значение имел систематический качественный анализ. Если еще раз взглянуть на историю качественного химического анализа, то можно отметить некоторые ее вехи. Р.Бойль первым использовал сероводород как специфичный химический реагент для обнаружения олова и свинца. Т. У. Бергмана (1735–1784) сделал сероводород одним из главных реактивов, использовав его для получения осадков со многими металлами. В этом

направлении много работали также Ж.Л.Гей-Люссак и другие химики. Отдельные качественные реакции накапливались еще со средних веков, в числе сравнительно новых можно назвать реакцию иода с крахмалом (Ф.Штрамайер, 1815), фосфора с молибдатом (Л.Ф.Сванберг, 1848). Для получения сероводорода стали использовать аппарат Киппа (1864). «Современная» сероводородная схема качественного анализа оформилась в трудах Г.Розе, К.Р.Фрезениуса и др.

В конце XVIII и в XIX вв. трудами многих ученых – Т. У. Бергмана (1735–1784), Л. Ж. Тенара (1777–1857), К. К. Клауса (1796–1864) и др. был создан систематический качественный анализ. В соответствии с разработанной схемой из анализируемого раствора действием групповых реактивов осаждали определенные группы элементов, а затем внутри этих групп проводили открытие отдельных элементов. Эту работу завершил К. Р. Фрезениус (1818–1897), который написал учебники по качественному и количественному анализу и основал первый журнал по аналитической химии (*Zeitschrift für analytische Chemie*, в настоящее время *Fresenius Z. anal. Chem.*).

В это же время И. Я. Берцелиусом (1779–1848) и Ю. Либихом (1803–1873) были усовершенствованы и развиты методы анализа органических соединений на содержание основных элементов – С, Н, N и др. Заметно прогрессирует титриметрический анализ – появляются методы иодометрии, перманганатометрии и др. Важное открытие делают в 1859–1860 гг. Р. В. Бунзен (1811 – 1899) и Г. Р. Кирхгоф (1824–1887). Они предлагают спектральный анализ, который становится одним из основных методов аналитической химии, непрерывно развивающимся до настоящего времени.

Огромное влияние на развитие химии и других наук оказало открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым (1834–1907) периодического закона, а «Основы химии» Д. И. Менделеева стали основой и при изучении аналитической химии. Большое значение имело также создание А. М. Бутлеровым теории строения органических соединений. Значительное влияние на формирование аналитической химии и ее преподавание оказала вышедшая в 1871 г. «Аналитическая химия» А. А. Меншуткина

(1842–1907), выдержавшая 16 изданий в нашей стране и переведенная на немецкий и английский языки.

В 1868 г. по инициативе Д. И. Менделеева и Н. А. Меншуткина при Петербургском университете было учреждено Русское химическое общество, которое с 1869 г. стало издавать свой журнал. Создание научного химического общества и выпуск журнала благотворно сказались на развитии отечественной химии и аналитической химии в частности.

Специальным разделом химии стал разработанный Н. С. Курнаковым (1860–1941) физико-химический анализ, основанный на изучении диаграмм «состав–свойство». Метод физико-химического анализа позволяет устанавливать состав и свойства соединений, образующихся в сложных системах, по зависимости свойства системы от ее состава без выделения индивидуальных соединений в кристаллическом или ином виде.

Большое принципиальное значение для аналитической химии имело исследование комплексных соединений металлов с органическими веществами. В результате такого исследования Л. А. Чугаев (1873–1922) предложил в 1905 г. диметилглиоксим как реактив на никель. По своим аналитическим характеристикам диметилглиоксим остается одним из важнейших реактивов в современной аналитической химии, известным во всем мире как реактив Чугаева. Хотя с применением органических реактивов неорганическом анализе аналитики были знакомы и ранее – М. А. Ильинский (1856–1941) предложил а-нитрозо-Р-нафтол как реактив на кобальт еще в 1885 г., – систематические исследования в этой области начались с работы Л. А. Чугаева. Применение органических реактивов значительно расширило возможности аналитической химии.

В 1903 г. М. С. Цвет (1872–1919) предложил хроматографический анализ – эффективный способ разделения близких по свойствам соединений, основанный на использовании адсорбционных и некоторых других свойств вещества. В полной мере достоинства этого метода были оценены лишь несколько десятилетий спустя после его открытия. За развитие распределительной хроматографии А.

Мартину и Р. Сингу была присуждена Нобелевская премия в 1954 г.

Дальнейшее развитие теории аналитической химии связано с открытием Н. Н. Бекетовым (1827–1911) равновесного характера химических реакций и К. М. Гульдбергом (1836–1902) и П. Вааге (1833–1900) закона действующих масс. С появлением в 1887 г. теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1859–1927) химики-аналитики получили метод эффективного количественного управления химическими реакциями, а успехи химической термодинамики еще больше расширили эти возможности. Существенную роль в развитии научных основ аналитической химии сыграла монография В. Оствальда (1853–1932) «Научные основы аналитической химии в элементарном изложении», вышедшая в 1894 г. Большое значение для развития окислительно-восстано-вительных методов аналитической химии имели работы Л. В. Писаржевского (1874–1938) и Н. А. Шилова (1872–1930) по электронной теории окислительно-восстановительных процессов.

С 20-х годов XX в. начинают интенсивно развиваться количественный эмиссионный спектральный анализ, абсорбционная спектроскопия. Конструируются приборы с фотоэлектрической регистрацией интенсивности света.

В 1925 г. Я. Гейровский (1890–1967) разработал полярографический анализ, за который в 1959 г. ему была присуждена Нобелевская премия. В эти же годы развиваются и совершенствуются хроматографические, радиохимические и многие другие методы анализа. С 1950 г. бурно развивается предложенный Э. Уолшем метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Развитие промышленности и науки потребовало от аналитической химии новых совершенных методов анализа. Возникла необходимость количественных определений примесей на уровне 10^6 – 10^7 и ниже. Оказалось, например, что содержание так называемых запрещенных примесей (Cd, Pb и др.) в материалах ракетной техники должно быть не выше $10^{-5}\%$, содержание гафния в цирконии, используемом в качестве конструкционного материала в атомной технике,

должно быть меньше 0,01%, а в материалах полупроводниковой техники примеси должны составлять не более 10%. Известно, что полупроводниковые свойства германия обнаружались только после того, как были получены образцы этого элемента высокой степени чистоты. Цирконий был вначале забракован в качестве конструкционного материала в атомной промышленности на том основании, что сам быстро становился радиоактивным, хотя по теоретическим расчетам этого не должно было быть. Позднее выяснилось, что радиоактивным становился не цирконий, а обычный спутник циркония — гафний, находящийся в виде примеси в циркониевых материалах.

Определение примесей порядка 10⁻⁶% и менее стало повседневной потребностью многих отраслей промышленности, поскольку от содержания примесей на этом уровне стало зависеть качество продукции. Эти сложные задачи были решены путем использования новых методов разделения, концентрирования и определения. Наибольшее практическое значение приобрели экстракционные, хроматографические, оптические и электрохимические методы. Интенсивно развиваются в последнее время атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгено-флуоресцентные и резонансные методы, кинетические методы анализа и некоторые другие. Современная аналитическая химия приобретает новые черты: она становится более экспрессной, точной, автоматизированной, способной проводить анализ без разрушения и на расстоянии.

На основе приведенных выше фактов и базируясь на истории развития аналитической химии задачей качественного химического анализа является разработка методов исследования состава вещества. Поскольку, в основном, анализ проводят в растворах, то практическая задача качественного анализа сводится к обнаружению катионов и анионов. Анализ их смесей в качественном анализе осуществляется систематическим и дробным методами.

Систематический метод анализа заключается в разделении смеси ионов с помощью специфичных реагентов на группы, подгруппы катионов и анионов с последующим обнаружением

24857/

в рамках этих групп отдельных ионов характерными реакциями. Групповыми реагентами последовательно и в строго определенном порядке действуют на смесь ионов.

В практике качественного химического анализа в настоящее время существуют различные методы анализа: сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфатный, тиаоацетамидный, бифтолатный и другие, но наиболее часто используется кислотно-основной метод. Каждый из этих методов имеет свою классификацию и деление катионов на специфичные аналитические группы.

Дробный метод анализа заключается в обнаружении отдельных ионов характерными реакциями без предварительного их разделения или отделения дробными реакциями определяемого иона от других ионов, находящихся с ним в растворе, а затем обнаруживают его характерной для него реакцией. В отличие от систематического метода анализа в дробном методе обнаружение необходимых ионов проводят в отдельных порциях раствора в разных последовательностях.

Реакции могут проводиться «мокрым» и «сухим» путями. Выполняемые мокрым путем реакции протекают между веществами в растворах: они происходят между ионами и при использовании этих реакций открываются фактически не элементы, а образованные ими ионы. Реакции сухим путем применяются при качественных определениях как вспомогательные. Вещества испытывают на способность окрашивать пламя горелки, на летучесть, выделение специфичного запаха и плавкость.

При проведении аналитической реакции необходимо придерживаться определенных условий, к которым относятся: концентрация реагирующих веществ, среда раствора, т.е. рН и температура. Для использования той или иной аналитической реакции необходимо, чтобы она была достаточно специфична и чувствительна. И чем она специфичнее, тем меньшее число ионов будет ее проявлять. Реакция на ион аммония действием щелочи при нагревании сопровождается выделением аммиака. Из числа известных неорганических соединений в данных условиях аммиак может образовываться только из солей

аммония, и, следовательно, эта реакция является специфичной для открытия катионов аммония.

Реакция тем чувствительнее, чем меньшее количество вещества может быть открыто в данных условиях. Количественно чувствительность реакции оценивается открываемым минимумом вещества и его минимальной концентрацией. Открываемый минимум – это абсолютное количество вещества, которое ещё может быть обнаружено данной реакцией. Количество вещества выражают обычно в микрограммах (*мкг*) и миллионных долях. Минимальная концентрация открываемого вещества показывает при каком разбавлении раствора данная реакция может давать положительный результат. Чаще всего её выражают отношением единицы массы определяемого вещества к массе или объему растворителя.

В практикуме качественного анализа студенты изучают методы разделения и идентификации элементов. Большинство реакции обнаружения катионов и анионов студенты прорабатывают по учебникам, рекомендуемым программой курса аналитической химии для университетов. В этих учебниках описывается классический сероводородный метод анализа и дается соответствующая классификация катионов и анионов. Использование сероводорода в качестве группового реагента связано с определенными трудностями, поэтому в практикум качественного анализа внедряется кислотно-основной метод, который более интересен в отношении качества разделения элементов и экономии времени на проведение анализа, не требует дорогостоящих реактивов. В отличие от сероводородного метода он не требует применения вредного и токсичного газа сероводорода; основными реагентами, используемыми в этом методе, являются: хлористоводородная и серная кислоты, щелочи и водный раствор аммиака.

Первый научный журнал по аналитической химии – «Журнал аналитической химии» основан в 1862 году в Германии К.Р.Фрезениусом и издается по настоящее время. Позже научные журналы по аналитической химии стали издаваться и в других странах. Периодические издания по

аналитической химии публикуются на русском языке – «Журнал аналитической химии» (с 1946 г.), «Заводская лаборатория» (с 1932 г.). Многие вопросы химического фармацевтического анализа рассматриваются в «Химико-фармацевтическом журнале», издаваемом с 1967 г., в журнале «Фармация», основанном в 1952 г., а также в журнале «Кимё ва фармация» Узбекистана.

1.1.3. Эколого-аналитический мониторинг загрязнений окружающей среды

Первым шагом в предотвращении загрязнения окружающей среды, обеспечении безопасности жизнедеятельности человека является контроль содержания загрязняющих веществ (загрязнителей) в объектах окружающей среды - в воздухе, почве, воде, продуктах питания. Одна из особенностей ситуации на сегодняшний день заключается в том, что изменения в окружающей среде, возникающие при химическом загрязнении, опережают темпы развития методов контроля и прогнозирования ее состояния. Необходим качественно новый подход к описанию состояния окружающей среды как динамической химико-биологической системы. Необходимы данные о том, как ведут себя, какие испытывают превращения, к каким последствиям приводят те или иные химические вещества, попадающие в биосферу. При этом традиционные методы химического и биологического анализов служат основой для количественной оценки состояния и динамических характеристик природных экосистем.

Кроме того, необходимо иметь в виду, что в основе процессов жизнедеятельности, как и в основе изменения химического состава окружающей среды, лежат химические взаимодействия (реакции), представляющий собой превращение исходных веществ в продукты трансформации. Любой химико-биологический процесс представляет собой совокупность химических актов, определяющих механизмы процессов. Соответственно для описания и управления динамически равновесным состоянием экосистем в условиях возрастающих масштабов человеческой деятельности необходимо знание

химических механизмов взаимодействия между человеком, средой обитания и отдельными экологическими подсистемами.

Химическая экология – наука о химических взаимодействиях между живыми организмами или между живой и неживой природой (Барбье).

Экологическая химия – наука о качественном и количественном составе химических загрязнений и их превращениях в окружающей среде.

Состояние биосферы, меняющееся под влиянием естественных причин, как правило, вскоре возвращается к исходному. Перепады температуры и давления, сезонное изменение биомассы растений и животных – это естественные вариации в состоянии биосферы, тогда как средние ее характеристики (климат, круговорот воды и других веществ, глобальная продуктивность живой природы и т.д.) могут заметно измениться лишь за тысячи и миллионы лет. В противоположность этому перемены в биосфере, вызываемые деятельностью человека (антропогенные изменения), идут чрезвычайно быстро.

Изменения в природе контролируют и изучают многочисленные службы: гидрометеорологическая, сейсмическая, ионосферная, магнитометрическая и др. Но они не ставят своей основной целью выделение антропогенных сдвигов в природе на фоне естественных изменений. Поэтому и появилась потребность в специальных наблюдениях за изменениями в окружающей среде, вызванных деятельностью человека.

Мониторинг – наблюдение, оценка и прогноз состояния окружающей среды в связи с хозяйственной деятельностью человека. В системе мониторинга различают три уровня: санитарно-токсикологический, экологический и биосферный мониторинг. В настоящее время более или менее развита система санитарно-токсикологического мониторинга.

Санитарно-токсикологический (химический) мониторинг – наблюдение за состоянием окружающей среды, степенью загрязнения природных объектов вредными веществами, за влиянием этих загрязнений на человека, животных и растительный мир, за наличием в окружающей среде

аллергенов, патогенных микроорганизмов, пыли т.д., за содержанием в атмосфере оксидов азота и серы, СО, тяжелых металлов, за качеством водных объектов, степенью их загрязнения органическими веществами, нефтепродуктами и минеральными солями.

Экологический мониторинг – наблюдение за изменениями в экологических системах (биогеоценозы), природных комплексах, за их продуктивностью, а также динамикой запасов полезных ископаемых, водных, земельных и растительных ресурсов. Задача экологического мониторинга - обнаружение в экосистемах изменений антропогенного характера (на фоне естественных флуктуаций).

Биосферный мониторинг – наблюдения за глобально-фоновыми изменениями в природе: степенью радиации; наличием в атмосфере СО₂, О₃; ее запыленностью; циркулирующей теплом; газовым обменом между океаном и воздушной оболочкой земли; мировой миграцией птиц, животных, растений и насекомых; погоднo-климатическими изменениями на планете.

В основе мониторинга лежит система определения концентраций загрязняющих веществ в объектах окружающей среды - система эколого-аналитического контроля (ЭАК).

Индустриализация и урбанизация, особенно технологический прогресс и развитие агрохимического комплекса, и, как следствие, объективный процесс «химизации» среды обитания человека инициировали повышение значимости эколого-аналитического контроля. Расширились не только номенклатуры объектов и круг определяемых в них компонентов. Резко увеличилось число микро- и макрокомпонентов, одновременно присутствующих в анализируемых пробах. В такой ситуации узкопрофильные методы и приборы, предназначенные для качественного и количественного анализа только отдельных конкретных веществ, часто не обеспечивают требуемое качество результатов химического анализа вследствие их неселективности. Поэтому на передний план стали выходить многоцелевые методы и аналитические комплексы,

позволяющие достоверно определять контролируемые вещества в многокомпонентных пробах.

Эколого-аналитический мониторинг – мониторинг за содержанием загрязняющих веществ в воде, воздухе и почве с применением физических, химических и физико-химических методов анализа позволяет обнаружить поступление загрязняющих веществ в окружающую среду, установить влияние антропогенных факторов на фоне естественных и оптимизировать взаимодействие человека с природой.

Глобальное загрязнение окружающей среды и неблагоприятная экологическая ситуация в промышленно – развитых странах и регионах обуславливают необходимость постоянного аналитического контроля (мониторинга) за загрязнением воздуха, качеством питьевой воды и накоплением токсичных химических веществ в почве и растительности.

Из арсенала аналитической химии, насчитывающего 150 и более методов, экологическая аналитическая химия использует наиболее эффективные и надежные методики, основанные на хроматографии, спектроскопии, электрохимии и охватывающие весь спектр загрязнений воздуха, воды, почвы, донных отложений и растительности от газов и паров до твердых частиц и аэрозолей.

Современным аналитическим задачам присуща ярко выраженная тенденция к снижению требуемых пределов обнаружения. Такая тенденция проявляется в эколого-аналитическом контроле содержания супертоксикантов, таких как 2,3-7,8-диоксин, 3,4-бензпирен, нитрозоамин, некоторых видов пестицидов и др. В качестве обязательного элемента эколого-аналитического комплекса, помимо пробоотборных устройств и развитой системы пробоподготовки, выступает система предварительного концентрирования определяемых компонентов, позволяющая выделять микрокомпоненты из образцов разнообразного состава.

1.1.4. Химические основы экологических взаимодействий

Организм окружающей среды - это природные тела и явления, с которыми она находится в прямых или косвенных

отношениях. Условия среды, способные оказывать прямое или косвенное влияние на живые организмы, называются экологическими факторами. Существует несколько классификаций экологических факторов среды. Наиболее простой и ставшей классической является классификация, по которой экологические факторы среды делятся на две категории: абиотические факторы (неживой природы) и биотические факторы (живой природы).

К абиотическим факторам относятся климатические - свет, температура, влага, движение воздуха, давление; эдафогенные (почвенные) - механический состав, влагоемкость, воздухопроницаемость, плотность; орографические - рельеф, высота над уровнем моря, экспозиция склона; химические - газовый состав воздуха, солевой состав среды, концентрация, кислотность и состав почвенных растворов.

К биотическим факторам относятся фитогенные (растительные организмы), зоогенные (животные), микробиогенные (вирусы, простейшие, бактерии, риккетсии) и антропогенные (деятельность человека).

Оригинальную классификацию экологических факторов в 1962 году предложил А.С. Мончадский исходя из того, что приспособительные реакции организмов к тем или иным факторам среды определяются степенью постоянства этих факторов:

– первичные периодические факторы (температура, свет), зависящие от периодичности вращения Земли и смены времен года;

– вторичные периодические (влажность, осадки, динамика растительной пищи, содержание растворенных газов в воде, внутривидовые взаимодействия) как следствие первичных периодических;

– непериодические (эдафические, взаимодействие между разными видами, антропогенные воздействия, почвенно-грунтовые факторы), не имеющие правильной периодичности.

Воздействие химического компонента абиотического фактора на живые организмы выражается в существовании некоторых верхних и нижних границ амплитуды допустимых

колебаний отдельных факторов (температура, соленость, рН, газовый состав и др.), то есть определенный режим существования. Чем шире пределы какого-либо фактора, тем выше устойчивость, толерантность и данного организма.

Лимитирующим фактором развития растений является элемент, концентрация которого лежит в минимуме, это определяется законом, минимума Ю.Либиха (1840). Либих, химик-органик, один из основоположников агрохимии, выдвинул теорию минерального питания растений. Урожай культур часто лимитируется элементами питания, присутствующими не в избытке, такими как CO_2 и H_2O , а теми, которые требуются в ничтожных количествах. Бор - необходимый элемент питания растений, но его мало содержится в почве. Когда его запасы исчерпываются в результате возделывания одной культуры, то рост растений прекращается, если даже другие элементы находятся в избытке. Закон Либиха строго применим только в условиях стационарного состояния. Необходимо учитывать и взаимодействие факторов. Высокая концентрация или доступность одного вещества или действие другого (не минимального) фактора может изменять скорость потребления элемента питания, содержащегося в минимальном количестве. Иногда организм способен заменять (частично) дефицитный элемент другим, более доступным и химически близким ему. Некоторым растениям нужно меньше цинка, если они растут на свету, а моллюски, обитающие в местах, где есть много стронция, заменяют им частично кальций при построении раковины.

Экологические факторы среды могут оказывать на живые организмы воздействия разного рода:

— раздражители, вызывающие приспособительные изменения физиологических и биохимических функций (повышение температуры воздуха ведет к увеличению потоотделения у млекопитающих и к охлаждению тела);

— ограничители, обуславливающие невозможность существования в данных условиях (недостаток влаги в

засушливых районах препятствует проникновению туда многих организмов);

– модификаторы, вызывающие анатомические и морфологические изменения организмов (запыленность окружающей среды в промышленных районах некоторых стран привела к образованию черных бабочек березовых пядениц, сохранивших свою светлую окраску в сельских местностях);

– сигналы, свидетельствующие об изменении других факторов среды.

В характере воздействия экологических факторов на организм выявлен ряд общих закономерностей.

Закон оптимума – положительное или отрицательное влияние фактора на организмы – зависит от силы его воздействия. Недостаточное или избыточное действие фактора одинаково отрицательно сказывается на жизнедеятельности особей. Благоприятная сила воздействия экологического фактора называется зоной оптимума. Одни виды выносят колебания в широких пределах, другие – в узких. Широкая пластичность к какому-либо фактору обозначается прибавлением частицы «эври», узкая – «стено» (эвритермные, стенотермные – по отношению к температуре, эвриотопные и стеноотопные – по отношению к местам обитания).

Неоднозначность действия фактора на разные функции. Каждый фактор неоднозначно влияет на разные функции организма. Оптимум для одних процессов может быть неблагоприятным для других. Температура воздуха более 40 °С у холоднокровных животных увеличивает интенсивность обменных процессов в организме, но тормозит двигательную активность, что приводит к тепловому оцепенению.

Взаимодействие факторов. Оптимальная зона и пределы выносливости организмов по отношению к какому-либо из факторов среды могут смещаться в зависимости от того, с какой силой и в каком сочетании действуют одновременно другие факторы. Жару легче переносить в сухом, а не во влажном воздухе. Угроза замерзания выше при морозе с сильным ветром, нежели в безветренную погоду. Вместе с тем взаимная компенсация действия факторов среды имеет определенные

пределы и полностью заменить один из них другим нельзя. Дефицит тепла в полярных областях нельзя восполнить ни обилием влаги, ни круглосуточной освещенностью в летнее время. Для каждого вида животных необходим свой набор экологических факторов.

1.1.5. Аналитическая химия при решении экологических проблем

В настоящее время можно анализировать сложнейшие многокомпонентные смеси. Одновременное определение 30-40 и более элементов в образце, причем при низких концентрациях, до 10^{-5} - 10^{-8} %, достигается, многими методами.

Есть возможность определять очень низкие концентрации веществ. Впрочем, в ряде случаев можно определять чрезвычайно низкие концентрации и ничтожно малые количества компонентов.

Даже в случае устоявшихся методов осуществляются скачки, имеющие своим результатом существенное, иногда резкое снижение минимальных и надежно определяемых концентраций.

На протяжении веков провести химический анализ означало определить валовое, общее содержание данного компонента в образце. В настоящее же время проведение таких анализов весьма и весьма незначительно.

Аналитическая химия создала, создает методы и средства такого распределительного или локального анализа. В результате, в полупроводниках определяют примеси слой за слоем с разрешением до 0,1 мкм.

В настоящее время во многих случаях есть возможность не просто определить концентрацию компонента, но и получать сведения о том, в каких формах он присутствует и каково содержание этих отдельных форм. Многие лекарства представляют собой рацемические смеси, а лечебным действием обладает только один изомер, значит, надо уметь определить один изомер на фоне другого.

Пример - формы мышьяка или хрома; их разные состояния окисления имеют совсем не одинаковую токсичность.

Определение общего содержания хрома в воде мало что дает, ибо хром(VI) более токсичен по сравнению с хромом(III). Ртуть в водах может быть в очень разных формах, из них наиболее токсичны метил- и диметилртуть. Задача такого анализа - его теперь называют вещественным - решается часто сочетанием разделения, «отдельных форм» хроматографией и электрохимии с последующим определением отдельных форм. Это паллиативное решение, в идеале необходимо прямое обнаружение и определение отдельных форм.

Студентов всегда учили разлагать пробы - растворением в кислотах, щелочных, сплавлением и другими способами. Однако во многих случаях можно провести анализ без разрушения образца. Это очень нужно и важно. Никто ведь не позволит забрать какую-либо вещицу, скажем, скифского золота, чтобы определить примеси в этом металле и тем самым точнее оценить место его получения.

Современная аналитическая химия дает возможность проводить химический анализ без прямого контакта оператора с анализируемым образцом. Проще говоря, на расстоянии (дистанционный анализ).

Эти и многие другие возможности сегодняшней аналитической химии обеспечены в значительной степени созданием новых и совершенствованием известных методов химического анализа, разработкой средств для этого, чему и посвящена деятельность профессиональных аналитиков всего мира.

Классические или ставшие такими химические и некоторые другие массовые методы (титриметрия, фотометрия, электрохимические и др.) автоматизируются для широкомасштабного применения, сочетаются с современными приемами (гибридные методы) регистрации и обработки аналитических сигналов.

Есть несколько общих для всех методов и направлений развития. Это, автоматизация и компьютеризация. Это гибридизация, объединение, тесное сочетание различных методов: разделение с последующим определением, как в случае современной хроматографии и электрохимии

пробоподготовки с определением, как это сделано в проточно-инжекционном анализе или нескольких методов определения; примером могут служить приборы-комбайны для анализа поверхности, включающие, электронный зонд и рентгено-электронную спектроскопию. Это миниатюризация, за которой большое будущее.

Степень загрязненности воды окисляющимися веществами оценивают с помощью показателя, так называемого химическим потреблением кислорода; его определяют по расходу окислителя - обычно дихромата; этот расход, пропорционален степени загрязненности воды органическими веществами. Определяют также сумму тяжелых (особенно токсичных) металлов, суммарное содержание полиароматических углеводородов. Если эти определения дают положительный результат, а в случае необходимости и при желании, заняться определением индивидуальных соединений.

Мы приблизились к идее скрининга, двухступенчатого анализа, на первом этапе которого отбраковываются пробы, не содержащие искомого компонента. При реализации такого подхода на первой стадии могут быть использованы упрощенные и относительно дешевые методы. Скрининг экономит много труда, времени и реактивов. Ведь число анализируемых проб сокращается до минимально возможного, а иногда и очень резко.

Обеспечению массовости анализа способствует унификация применяемых методик. Тщательно отобранные, многократно проверенные, «отлаженные» методики, используемые повсеместно, облегчают снабжение приборами или реактивами, облегчается обучение операторов и сопоставление результатов анализа.

И снова мы подошли к новой возможности, к еще одному способу «выхода из создавшегося положения». Это уход анализа из лаборатории, переход к внелабораторному анализу. В самом деле, ведь использование - со времени алхимиков и до наших дней - специально оборудованной лаборатории, в принципе, отнюдь не обязательно; в значительной степени использование лаборатории - мера вынужденная; ведь