

Ю.Я. Харитонов

Аналитическая ХИМИЯ Аналитика 2

Количественный анализ
Физико-химические (инструментальные)
методы анализа

Учебник

6-е издание, исправленное и дополненное

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный
медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебника
для студентов учреждений высшего профессионального образования,
обучающихся по специальности 060301.65 «Фармация»
по дисциплине «Аналитическая химия»

Регистрационный номер рецензии 455 от 21 ноября 2013 г.
ФГАУ «Федеральный институт развития образования»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2014

I. Количественный химический анализ

Лишь строгая количественная экспериментальная проверка позволяет оценить справедливость и общность теории.

*Г. П. Гладышев — президент
Международной академии творчества
(«Термодинамическая теория эволюции
живых существ», 1996 г.)*

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1.1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задача количественного анализа в общих чертах состоит в получении необходимых количественных данных об отдельных составных частях системы, т.е. в количественном определении в анализируемом образце содержания основного компонента, составных частей или примесей.

Рекомендуемая формулировка (предложена в «Журнале аналитической химии» еще в 1975 г.): *количественный анализ вещества — экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.*

Количественный анализ широко применяется в фармацевтическом анализе и является составной частью фармакопейного анализа *всякого* лекарственного препарата.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Обычно методы количественного анализа классифицируют следующим образом: *химические, физико-химические, физические, биологические.*

Химические методы анализа включают *гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы.*

Гравиметрические методы основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде (т.е. в устойчивой форме данного химического элемента) или в виде соединения с точно известным составом. Гравиметрические методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, однако довольно трудоемки и продолжительны.

Титриметрические методы основаны на измерении объема или массы реагента (титранта), затраченных на реакцию с определяемым веществом (анализ, основанный на титровании). Методы обладают простотой, высокой точностью и воспроизводимостью, однако в большинстве случаев требуют применения *индикаторов* для определения конца титрования.

Физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа включают *оптические, хроматографические, электрохимические* и некоторые другие (например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, пикнометрические, ультразвуковые и т.д.).

К достоинствам инструментальных методов анализа относятся: низкие предел обнаружения ($1-10^{-9}$ мкг) и предельная концентрация (до $\sim 10^{-15}$ г/мл) определяемого вещества; селективность (можно определять составные компоненты смеси без их разделения и выделения); быстрота проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации; объективность результатов.

К недостаткам следует отнести сравнительно большую ошибку определения (порядка $\sim 5\%$; в ряде случаев — до 20% , в то время как при химическом анализе ошибка определения обычно составляет $\sim 0,1-0,5\%$), а также сложность применяемой аппаратуры и ее высокую стоимость.

Биологические методы анализа обычно не рассматриваются в курсе аналитической химии (они изучаются в курсах фармакологии, биохимии, биологии).

1.3. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К РЕАКЦИЯМ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Химические аналитические реакции, применяемые в количественном химическом анализе, должны отвечать определенным требованиям, важнейшими из которых являются следующие.

а) Реакции должны протекать быстро, до конца, по возможности, — при комнатной температуре.

б) Исходные вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрически) и без побочных процессов.

в) Примеси не должны мешать проведению количественного анализа.

Эти общие требования конкретизируются, дополняются и уточняются при использовании различных методов и методик химического количественного анализа.

1.4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

При проведении количественного анализа обычно измеряют или определяют расчетным путем на основании проведенных измерений различные физические величины: массу вещества, концентрацию раствора, объем жидкости, интенсивность окраски вещества, оптическую плотность среды, окислительно-восстановительные потенциалы, показатели преломления света и другие аналитические сигналы.

Все без исключения физические величины измеряются с некоторой ошибкой (погрешностью). Невозможно измерить какую-либо физическую величину точно (да и сам термин «точно» неясен и должен быть конкретно определен). Поэтому при проведении количественного анализа и соответствующих расчетов необходимо в количественной форме (численно) учесть ошибки определения.

Источники ошибок могут быть самыми разнообразными.

Если при проведении количественного анализа допущены существенные отступления от методики или явные ее нарушения, то анализ необходимо повторить заново, отбросив явно неправильные результаты.

Повторить некорректно проведенный анализ — это неперемutable правило.

Один из основателей химического анализа немецкий ученый Карл Ремигиус Фрезениус (1818–1897), начавший свою деятельность *учеником фармацевта*, писал (в 1847 г.):

«Каждый аналитик всегда сомневается в точности полученных результатов, а иногда и заведомо знает, что они неверны. Он может пролить несколько капель раствора или сделать какую-либо другую ошибку. Единственное, что должен сделать аналитик в такой ситуации, — это повторить анализ; оценивать потерю на глаз или вносить поправку недопустимо. Тот, у кого на это не хватит силы воли, не годится в аналитики, даже если он хорошо владеет техникой анализа и обладает достаточными знаниями. Химик, который не может поклясться, что результаты его работ надежны и достоверны, не должен их публиковать, ибо если он все же сделает это, то причинит вред не только себе, но и всей науке».

Однако, даже если строго соблюдены все требования, предусмотренные методикой, результаты отдельных независимых анализов одного и того же объекта все равно, как правило, несколько различаются. Эти различия целесообразно оценить количественно, чтобы понять, насколько достоверны найденные результаты. Подобная оценка обычно подразумевает получение *метрологических характеристик* на основе положений теории вероятности (теории ошибок). При этом полезно помнить, что *любая статистическая обработка данных эксперимента является приближенной, имеет вероятностный смысл*.

Ниже мы рассмотрим такие важнейшие для количественного анализа метрологические понятия, как *правильность и воспроизводимость* результатов анализа (*метрология* — наука, изучающая методы измерения физических величин).

1.4.1. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа

Для выявления ошибок и их численной оценки (особенно при разработке новых аналитических методик) количественный анализ повторяют несколько раз, т.е. проводят *параллельные определения*. Под параллельными определениями понимают получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы практически в одинаковых условиях.

Пусть μ — *истинное значение определяемой величины*; $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ — измеренные (единичные) значения определяемой величини