**АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА**

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Аналитическая служба – это сложная система, позволяющая получить данные о химическом составе (реже – химическом строении веществ), которые необходимы для материального производства, рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды, научных исследований. Аналитический контроль производства включает в себя практическое применение теории и методов аналитической химии к определению состава конкретных объектов какого-либо производства. До недавнего времени его называли техническим анализом. При этом выделяют следующие частные цели: изучение и оценка состава, управление составом.

Изучение состава – это установление качественного и (или) количественного состава сырья, промежуточных продуктов и готовой продукции. Оценка заключается в установлении соответствия содержания компонента в основной массе вещества определенным требованиям (критериям). Синоним оценки – контроль химического состава веществ. Управление составом состоит в использовании полученных данных для целей производства, например введение добавок реагентов или изменение условий проведения процесса в зависимости от состава сырья или полупродуктов или принятие той или иной схемы переработки сырья.

Рассмотрим подробнее задачи аналитического контроля. Контроль производства служит для проверки качества продукции и хода технологического процесса, для предотвращения брака и обеспечения установленного нормами и техническими условиями качества выпускаемых изделий. Нормы на различную продукцию устанавливаются государственными стандартами. Стандарты подразделяются на следующие категории: государственные общесоюзные стандарты (ГОСТ), отраслевые стандарты (ОСТ), республиканские (РСТ), стандарты предприятий (СТП). Каждый стандарт имеет свой номер и год утверждения и содержит следующие основные разделы: определение и назначение продукта (изделия); технические требования (классификация, свойства и т.д.); правила приемки (отбор пробы для анализа); методы испытаний; упаковка и маркировка. В случае отсутствия стандартов качество определяется временными техническими условиями (ТУ), которые утверждаются министерствами и ведомствами.

В зависимости от объекта аналитического контроля и его цели различают следующие виды анализов, с помощью которых производят оценку химического состава: маркировочные, скоростные, арбитражные. Маркировочные анализы проводят для контроля химического состава и свойств сырья и материалов, поступающих на предприятие. Они предназначены также для объективной оценки работы предприятия. По результатам маркировочных анализов определяют качество полупродуктов и готовой продукции, ее соответствие установленным нормам. Маркировочные анализы должны отличаться большой достоверностью и правильностью, так как на их основе делают технологические и экономические расчеты.

Скоростные (экспрессные) методы применяют при текущем контроле промежуточных и готовых продуктов, с их помощью устанавливают правильность технологического режима. Основное требование, предъявляемое к анализам этого вида, – повышенная скорость, чтобы результаты могли быть своевременно использованы в процессе производства.

Арбитражные анализы производят в случае необходимости получения особенно точных сведений о химическом составе, при разногласиях между заводом-поставщиком и предприятием-потребителем, например по поводу химического состава сырья.

Заключения о качестве вещества основаны на сопоставлении данных анализа, выполненного на предприятии аналитической службой (в лаборатории), с определенными показателями. Ниже перечислены некоторые типы таких показателей.

|  |  |
| --- | --- |
| Оцениваемыйобъект | Тип норматива |
| Сырье  | Допускаемые пределы изменения содержания компонентов (допуск на состав) |
| Полупродукты | Допустимые технологическим регламентом колебания состава среды в реакторе |
| Готовая продукция | Содержание компонентов в продуктах, аттестуемых на Знак качества или предназначенных на экспорт |
| Окружающая среда | Фоновые содержания элементов или их соединений в природе |

При осуществлении контроля химического состава особенно важно получение правильных и достоверных результатов, для достижения которых используют теорию ошибок и математическую обработку результатов анализа (см. гл. 7). При этом можно исходить из двух общих задач: 1) согласование норм на содержание тех или иных ком'нонентов или стабильности значений содержаний во множестве партий оцениваемых объектов и выявление доли неверно аттестованных партий и 2) индивидуальный контроль отдельной партии. Для решения первой задачи необходим сплошной контроль, а для решения второй – выборочный. Сплошной контроль, т.е. анализ каждой партии, необходим в следующих случаях: а) ответственное назначение продукта; б) высокая стои-мо. сть партии; в) недостаточная стабильность контролируемых объектов, например полупродуктов технологического процесса, и др. Точность анализа во всех указанных случаях также лимитирована нормативами. Желательно, чтобы доверительная вероятность составляла 0,99 или 0,95.

При проведении химического анализа используют химические, физико-химические и физические методы в сочетании с химическими, физико-химическими методами разделения и концентрирования элементов. Выбор метода обнаружения или количественного определения компонентов зависит от фазового состояния объекта анализа, его химико-аналитических свойств и способа проведения анализа (мокрым или сухим путем, с разрушением или без разрушения пробы и т.п.). При выборе метода учитывают также требуемую точность определения, чувствительность метода, необходимую скорость проведения анализа, оснащение лаборатории и другие факторы.

Аналитическая служба предприятия (заводская лаборатория) связана с другими службами предприятия и другими организациями, в частности с отраслевыми научно-исследовательскими институтами. Она включает аппаратуру, вещества, производственные площади, обслуживающий персонал, энергетические ресурсы и т.д. Эта сложная система постоянно развивается и совершенствуется, что связано с непрерывным развитием всего народного хозяйства. Постоянно повышаются требования к получению аналитической информации с технической и экономической точек зрения. Аналитический контроль должен характеризоваться небольшой продолжительностью анализа, небольшими затратами рабочей силы и экономией мощности, высокими избирательностью, точностью и чувствительностью определения. Это достигается путем внедрения технических средств аналитического контроля: механизации, инструментальных методов анализа, автоматизации и использования ЭВМ.

ЗАВОДСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ

Аналитический контроль осуществляется в специальных лабораториях: центральных заводских лабораториях (ЦЗЛ) и химико-аналитических лабораториях (ХАЛ). На некоторых крупных предприятиях есть центральные научно-исследовательские лаборатории (ЦНИЛ), представляющие собой научно-исследовательские центры, и аналитические отделы, осуществляющие все виды контроля и анализ проб, привезенных из цехов всего производства, а также занимающихся стандартизацией растворов и выполнением арбитражных анализов. Специальные методические группы ЦНИЛ занимаются научными исследованиями, цель которых – поиск, усовершенствование и приспособление к требованиям данного производства методов и методик анализа, а также разработка и аттестация новых методик.

Служба аналитического контроля осуществляет оперативное руководство технологическим процессом, контроль качества готовой продукции, технологических выбросов и состояния окружающей среды, а также контроль содержания в исходном сырье и промежуточных продуктах вредных примесей РЬ, Аз и др.).

Оборудование ЦЗЛ и ХАЛ зависит не только от средств, выделяемых на развитие аналитической службы, но и от типа технологического процесса, вида полупродуктов и готовой продукции. Основное оборудование – спектрографы, квантометры, хроматографы. В ряде производств используют также экстракционные, фотометрические, ионометрические, титриметрические методы и др. Так, на металлургических комбинатах, где полупродуктами и продуктами являются металлы и сплавы, до 75% анализов проводят спектральными методами на вакуумных и рентгеновских кванто-метрах и экспресс-анализаторах.

На долю химических методов анализа остается перевод пробы в аналитическую форму, а также стандартизация растворов, разработка стандартных образцов, используемых затем при аттестации методик анализа. Напомним, что во всех титриметрических методах анализа, в том числе и тех, где используют инструментальную фиксацию конца титрования (потенциометрическое, кондуктометрическое, амперометрическое, высокочастотное, спектрофотометрическое титрование), необходимы стандартные растворы. Стандартные образцы широко применяют при анализе полупродуктов и готовой продукции. Таким образом, химические методы анализа играют важную роль в обеспечении правильности и надежности аналитического контроля на производстве.

Рассмотрим такую сторону деятельности заводской лаборатории, как разработка и аттестация методик и разработка стандартных образцов предприятия.

Обычно методы аналитического контроля разрабатываются отраслевыми научно-исследовательскими институтами для каждого типа анализируемого объекта и утверждаются стандартами на методы анализа. Изложение каждого метода анализа в ГОСТе состоит из разделов: а) аппаратура, реактивы и растворы; б) подготовка аппаратуры; в) проведение испытания. В СССР разработана система государственных стандартов для контроля сырья, готовой продукции, загрязнений окружающей среды. Кроме того, существуют ОСТ, обязательные для предприятий данной отрасли. Однако состав сырья, поступающего на предприятия даже одной отрасли, разнообразен, нормативы на ведение технологического процесса также неодинаковы. Состав полупродуктов и готовой продукции столь различен, что отдельные предприятия вынуждены разрабатывать стандарты предприятия, технические условия или аттестовать методики, разработанные в данной или другой лаборатории. Иногда возникает задача разработать методику, пригодную для анализа продуктов на данном предприятии. Эти задачи и решает ЦЗЛ и ХАЛ>

Разработку или выбор методики или аналитического прибора проводят в следующем порядке. Сначала составляют перечень параметров и их значений, которым должна удовлетворять методика в данных конкретных условиях, т.е. разрабатывают техническое задание (ТЗ). Затем проводят литературный обзор и выявляют методы, которые могут быть положены в основу аналитической методики с учетом требований ТЗ. Далее выявляют методики, в основу которых положен данный метод, а из них отбирают наиболее соответствующие требованиям ТЗ. Результат этого этапа научного поиска – сводка вариантов методик. Для выбора окончательного варианта методики путем расчетов или экспериментальной проверки необходимо выяснить, соответствует ли предполагаемый вариант всем требованиям ТЗ. Если соответствует, его принимают и составляют описание методики. В том случае, если разрабатывался аналитический прибор, создается его проект, макет или серийный экземпляр. Доработку варианта методики, не полностью отвечающего требованиям ТЗ, проводят в такой последовательности: а) выясняют, по каким параметрам есть несоответствие; б) устанавливают значения параметров, при которых будет соответствие; в) оценивают, можно ли изменить требования ТЗ и в каком направлении; г) если изменения возможны, их вносят и повторяют работу с учетом нового ТЗ. Если внесение изменений в ТЗ невозможно, выбирают другой метод анализа.

Разработанная в лаборатории новая методика анализа должна быть тщательно проверена. Имеется много способов проверки правильности аналитической методики.

1. Повторение анализов тем же методом в той же лаборатории.
2. Повторение анализов тем же методом в других лабораториях.
3. Выполнение анализов другим методом.
4. Сравнение результатов анализа с данными, полученными в арбитражной (авторитетной) лаборатории, применяющей более прецизионные методики, имеющей более квалифицированный персонал, а также оборудование и реактивы лучшего качества.
5. Определение суммы содержаний всех компонентов анализируемого объекта (т.е.проведение полного анализа). Получение суммы больше или меньше 100% будет свидетельствовать о неправильности некоторых данных.
6. Использование материального баланса технологического процесса (содержание определяемого компонента в исходном сырье должно быть равным его содержанию в готовом продукте и в отходах).
7. Использование балансовой пробы. Исходную пробу делят на несколько частей, каждую часть анализируют отдельно. Содержание определяемого компонента в исходной пробе должно быть равно его суммарному содержанию в анализируемых частях.
8. Введение добавок.
9. Анализ разных навесок одной и той же пробы.
10. Проверка с использованием искусственных смесей и растворов.
11. Применение стандартных образцов.

Во всех случаях необходимо учитывать все возможные погрешности анализа.

Лучшие варианты методик закрепляют нормативно. (О стандартах высоких категорий. Аттестат методики – норматив более низкой категории. Его утверждают органы государственной или ведомственной метрологической службы, которые определяют срок его действия. Аттестат методики включает, как правило, следующие разделы.

Существенную помощь заводским лабораториям в аттестации методик и проведении текущих анализов может оказать применение государственных стандартных образцов (ГСО) для контроля химических методов анализа. ГСО представляют собой вещества (чаще всего металлы или сплавы) с точно известным содержанием компонентов. Их снабжают свидетельствами, инструкциями, оптимальными методиками, градуировочными графиками. При отсутствии ГСО или СО отрасли служба аналитического контроля предприятия разрабатывает и создает собственные стандартные образцы. Проведение анализов с применением стандартных образцов дает большой экономический эффект по следующим причинам: а) сокращается брак полуфабрикатов в связи с ускоренным Контролем процесса получения материала; б) приготовление титрантов из стандартных образцов позволяет экономить дорогостоящие материалы; в) ликвидируются или сводятся на нет затраты; На проведение арбитража по химическому составу продукции и полуфабрикатов; г) уменьшается лабораторная и межлабораторная погрешность и повышается точность анализа; д) улучшается качество продукции в связи с введением контроля по всему циклу производства.

Стандартные образцы предприятия – это обычно образцы готовой продукции, тщательно проанализированные на содержание всех компонентов.

В нашей стране на предприятиях различных отраслей имеется большое число химико-аналитических лабораторий – порядка двадцати тысяч. На них работает огромное число сотрудников. Служба аналитического контроля играет важную роль в становлении и налаживании многих промышленных производств. Совершенствование методов аналитического контроля способствует повышению качества продукции и достижению большей стабильно – сти технологических процессов. Это совершенствование идет в направлении автоматизации серийных анализов, более широкого использования экспрессных инструментальных методов, включения ЭВМ в цикл управления технологическим процессом на основе данных аналитического контроля.

**ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Анализ веществ проводят с помощью химических, физических или физико-химических методов. *Химические методы* основаны на химических реакциях. Для анализа используют только такие реакции, которые сопровождаются наглядным внешним эффектом, например изменением окраски раствора, выделением газов, выпадением или растворением осадков и т.п. Эти внешние эффекты и будут в данном случае аналитическими сигналами. Происходящие химические изменения называют *аналитическими реакциями,* а вещества, вызывающие эти реакции, – *химическими реагентами.* Если реакцию проводят в растворе, то такой способ выполнения называют «мокрым путем». Способ выполнения анализа с твердыми веществами без использования растворителей называют «сухим путем». Это пирохимический анализ и анализ методом растирания. При пирохимическом анализе исследуемое вещество нагревают в пламени газовой горелки. При этом летучие соли (Хлориды, нитраты, карбонаты) ряда металлов придают пламени Определенную окраску. Например, соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия – в фиолетовый, бария – в желто-зеленый, стронция – в карминово-красный. Другой прием пиротехнического анализа – получение окрашенных перлов (стекол). Для получения перлов соли и оксиды металлов сплавляют с тетраборатом натрия (N32 В4Р7 • 10Н2О) или гидрофосфатом натрия-аммония (№МН4НРО4 -4Н2О) и наблюдают окраску образующихся стекол (перлов). Хром дает изумрудно-зеленые перлы, кобальт–интенсивно-синие, железо – желто-бурые.

Метод растирания предложил в 1898 г. Ф.М. Флавицкий. Твердое исследуемое вещество растирают с твердым реагентом и наблюдают внешний4 эффект. Например, соли кобальта с тиоцианатом аммония дают синее окрашивание.

При анализе *физическими методами* не прибегают к химическим реакциям, а изучают физические свойства вещества с помощью приборов. К физическим методам относят спектральный анализ, люминесцентный, рентгеноструктурный и другие способы анализов.

С помощью физико-химических методов изучают физические явления, которые происходят при химических реакциях. Например, в колориметрическом методе измеряют интенсивность окраски в зависимости от концентрации вещества, в кондуктометрическом анализе измеряют изменение электрической проводимости растворов и т.д.

**ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Аналитический контроль должен обеспечить нужды химической, атомной, электронной промышленности, металлургии, геологической службы, сельского хозяйства, медицины, научно-исследовательской деятельности. В значительной степени он «опирается на физико-химические методы.

К физико-химическим методам анализа относится большое число методов количественного анализа, основанных на измерении различных физических свойств простых веществ или химических соединений при проведении химических реакций.

Физико-химические методы анализа близко подходят к физическим методам, основанным на измерении только физических свойств вещества. И в физических, и в физико-химических методах используют разнообразную аппаратуру, поэтому их объединяют под общим названием инструментальных методов. Измеряют такие свойства, как теплоты реакций, плотность, поверхностное натяжение, вязкость, показатели преломления, полуэлектродные потенциалы, электрическую проводимость, флуоресценцию, вращение плоскости поляризации, помутнение, излучение радиации, поглощение лучистой энергии и др.

Физико-химические методы анализа можно разделить на электрохимические, оптические, хроматографические, радиометрические и масс-спектрометрические.

1. Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических свойств анализируемых веществ. К ним относятся следующие методы.

Электрогравиметрический метод, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, которые выделяются на электродах при прохождении постоянного электрического тока через анализируемый раствор.

Кондуктометрический метод, основанный на измерении электрической проводимости растворов, которая изменяется в результате протекающих химических реакций и зависит от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества.

Потенциометрический метод, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор исследуемого вещества. Потенциал электрода зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе при постоянных условиях измерений, которые проводят с помощью приборов потенциометров.

Полярографический метод, основанный на использований явления концентрационной поляризации, возникающей на электроде с малой поверхностью при пропускании электрического тока через анализируемый раствор электролита.

Кулонометрический метод, основанный на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. В основе метода лежит закон Фарадея.

2. Оптические методы анализа основаны на использовании оптических свойств исследуемых соединений. К ним относятся следующие методы.

Эмиссионный спектральный анализ, основанный на наблюдении линейчатых спектров, излучаемых парами веществ при их нагревании в пламени газовой горелки, искры или электрической дуге. Метод дает возможность определять элементный состав веществ.

Абсорбционный спектральный анализ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Различают спектро-фотометрический и фотоколориметрический методы. Спектрофотометрический метод анализа основан на измерении поглощения света (монохроматического излучения) определенной длины волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения вещества. Фотоколориметрический метод анализа основан на измерении светопоглощения или определения спектра поглощения в приборах–фотоколориметрах в видимом участке спектра.

Рефрактометрия, основанная на измерении коэффициента преломления.

Поляриметрия, основанная на измерении вращения плоскости поляризации.

Нефелометрия, основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света неокрашенными частицами, взвешенными в растворе. Метод дает возможность определять очень малые количества вещества, находящиеся в растворе в виде взвеси.

Турбидиметрия, основанная на использовании явлений отражения или рассеивания света окрашенными частицами, которые находятся во взвешенном состоянии. Свет, поглощенный раствором иди прошедший через него, измеряют так же, как и при фотоколориметри окрашенных растворов.

Люминесцентный или флуоресцентный анализ, основанный на флуоресценции веществ, которые. подвергаются облучению ультрафиолетовым светом. При этом измеряется интенсивность излучаемого или видимого света.

Конструкция приборов предусматривает уравнивание интенсивности двух световых потоков при помощи регулировочной диафрагмы. При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов токи от них в цепи гальванометра взаимно компенсированы и стрелка гальванометра устанавливается на Нуле. При затемнении одного фотоэлемента кюветой с окрашенным раствором стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации раствора. Нулевое положение стрелки гальванометра восстанавливается путем затемнения второго фотоэлемента градуировочной диафрагмой. Форма и конструкция диафрагм может быть разнообразной. Так, в фотоэлектроколо-риметрах ФЭК‑56 используют раздвижную диафрагму «кошачий глаз». Диафрагма «кошачий глаз» состоит из серповидных сегментов, сдвигающихся и раздвигающихся, и тем самым изменяющих диаметр отверстий, через которые проходит свет.

Диафрагма, расположенная в правом пучке света колориметра при вращении связанного с ней барабана, меняет свою площадь и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Раздвижная диафрагма, расположенная в левом пучке, служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. Правый световой пучок является измерительным, левый–компенсационным.

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ**

Разделение и анализ веществ хроматографическими методами основаны на распределении веществ между двумя фазами, из которых одна неподвижная (стационарная), а другая – подвижная, продвигающаяся вдоль первой. Разделение происходит в том случае, если стационарная фаза проявляет различную сорбционную способность в отношении ионов или молекул разделяемой смеси. Обычно неподвижная фаза – это сорбент с развитой поверхностью, а подвижная фаза – поток жидкости или газа.

Хроматографические методы классифицируют по нескольким параметрам: а) по механизму разделения компонентов анализируемой смеси (адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная и др.); б) по агрегатному состоянию подвижной фазы (газовая, жидкостная); в) по типу стационарной фазы и ее геометрическому расположению (колоночная, тонкослойная, хроматография на бумаге); г) по способу перемещения разделяемой смеси в колонке (элюентная, фронтальная, вытеснительная).

В простейшем варианте хроматографирование осуществляют на колонках, в которые помещают сорбент, служащий стационарной фазой. Раствор, содержащий смесь веществ, которые надо разделить, пропускают через колонку. Компоненты анализируемой смеси перемещаются через стационарную фазу вместе с подвижной фазой под действием силы тяжести или под давлением. Разделение осуществляется благодаря перемещению компонентов смеси с различной скоростью вследствие их взаимодействия с сорбентом. В результате вещества распределяются на сорбенте, образуя адсорбционные слои, называемые зонами. В зависимости от целей разделения или анализа могут быть разные варианты последующей обработки. Наиболее распространенный способ – элюирован Через колонку с адсорбированными на ней веществами пропускают подходящий растворитель – элюент, который вымывает из колонки один или несколько сорбированных компонентов; их затем можно определить в полученном растворе – элюате. Можно пропустить через колонку реагент-проявитель, благодаря которому сорбированные вещества становятся видимыми, т.е. слой сорбента с удерживаемым веществом приобретает определенную окраску. Получается проявленная хроматограмма, позволяющая делать заключения о составе смеси без дополнительных качественных реакций.

Основные параметры в хроматографических методах: характеристики удерживания, эффективность и степень разделения.

Удерживаемый объем и время удерживания – это объем элюента, и время, требующиеся для удаления из колонки данного вещества. Эти величины зависят от свойств сорбента, скорости передвижения подвижной фазы и ее объема, а также от коэффициента распределения Кр:

Кр=Ств/Сж,

где Ств – общая концентрация растворенного вещества в стационарной фазе; Сж – концентрация вещества в подвижной фазе. Измерив относительные величины удерживания, можно провести идентификацию разделяемых компонентов.

Для оценки эффективности разделения на колонке введено понятие теоретических тарелок. Слой сорбента в колонке условно делится на ряд соприкасающихся узких горизонтальных слоев, каждый из которых и называют теоретической тарелкой. В каждом слое устанавливается равновесие между стационарной и подвижной фазами. Чем больше число теоретических тарелок, тем выше эффективность разделения. Другой величиной, характеризующей эффективность разделения, служит высота, эквивалентная теоретической тарелке, представляющая собой отношение Н= L/N, где L – длина колонки; N – число теоретических тарелок.

Степень разделения двух компонентов 1 и 2 определяется критерием разделения R, зависящим от времени удерживания (ti) и ширины зон, занимаемых компонентами на сорбенте (∆ti):

R1,2=2 (t2‑t1)/(∆t2+∆t1)

Компоненты разделяются, если R2,1≥1, и не разделяются, если R2,1=0.

В курсе химических методов анализа изучают ионообменную хроматографию и хроматографию на бумаге, остальные хромато-графические методы – в курсе физико-химических методов анализа.

*ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ*

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов анализируемого раствора на подвижные ионы – противоионы сорбентов, называемые ионообменниками (или ионитами). В качестве ионитов используют природные или синтетические смолы – твердые, нерастворимые в воде высокомолекулярные кислоты и их соли, содержащие в своем составе активные группы. Ионообменники подразделяются на катиониты RSО3-Н+ (где R – сложный органический радикал), способные к обмену иона водорода на катионы, и аниониты RNНз+ОН-, способные к обмену группы ОН – на анионы. Схема катионного обмена:

RSО3‑Н+ +М+ ↔ RSО3-М+ + Н+

Схема анионного обмена:

RNHз+ОН – +А- ↔ RNН3+А-+ОН-

Техника выполнения ионного обмена чаще всего колоночная. В динамическом варианте колонку заполняют ионообменником и пропускают через нее с определенной скоростью анализируемый раствор.

Для целей качественного анализа разработаны методы выделения и обнаружения всех наиболее важных неорганических ионов и многих органических соединений, разработан частичный и полный анализ смеси катионов и анионов.

Сорбция ионов зависит от природы и структуры ионита, при-, роды анализируемых веществ, условий проведения эксперимента (температуры, рН среды и др.). Для большинства практических расчетов можно принять, что равновесие между ионитом и раствором подчиняется закону действующих масс.

*ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ*

Хроматография на бумаге не требует дорогостоящего оборудования, чрезвычайно проста в исполнении. В этом методе сочетается разделение с одновременным обнаружением или идентификацией веществ. Бумага удерживает в порах воду – неподвижный растворитель. Нанесенные на хроматографирующую бумагу вещества переходят в подвижную фазу и, перемещаясь с различными скоростями по капиллярам бумаги, разделяются. Способность веществ к разделению оценивается коэффициентом Rf‑представляющим собой отношение величины смещения зоны вещества h к смещению фронта растворителя H: Rf = h/H

Численные значения Rf зависят от природы подвижной и стационарной фаз, коэффициента распределения и сорта хроматографирующей бумаги. Существенное значение для эффективного разделения имеют условия эксперимента.

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРОМЕТРИИ. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ**

Титриметрические методы анализа основаны на регистрации массы реагента, расходуемого на реакцию с определяемым веществом. Реагент (титрант) добавляют к анализируемому раствору либо в твердом виде (порошок, таблетки, бумага, пропитанная реагентом), либо чаще всего в виде раствора с точно известной концентрацией реагента. Можно измерять массу израсходованного титранта, взвешивая сосуд с исследуемым раствором и добавляемым реагентом (гравиметрическое титрование), или объем титранта, пошедший на титрование. В последнем случае массу титранта выражают через его объем по формулам

m=TV и m=CнVЭ/1000,

где Т – титр раствора титранта; г/см3; V – объем раствора титранта, см3; Cн – нормальная концентрация раствора титранта, моль/дм3; Э – эквивалент титранта.

Титрант добавляют к точно отмеренному объему анализируемого раствора небольшими порциями. После добавления каждой новой порции титранта в системе, описываемой уравнением химической реакции, устанавливается равновесие, например

nA+mB↔AnBm

где А – анализируемое вещество; В-титрант; га, т – стехиомет\* рические коэффициенты. По мере протекания реакции равновесные концентрации определяемого вещества и титранта уменьшаются, а равновесные концентрации продуктов реакции увеличиваются. Когда будет израсходовано количество титранта, эквивалентное количеству титруемого вещества, реакция закончится. Этот момент называется точкой эквивалентности. На практике фиксируют точку конца реакции, которая с какой-то степенью приближения соответствует точке эквивалентности. В химических методах анализа ее фиксируют визуально по заметному аналитическому эффекту (изменению окраски раствора, выпадению осадка), вызываемому каким-либо из исходных соединений, продуктов реакции или специально введенных в систему веществ – индикаторов. В физико-химических методах анализа конечную точку определяют по резкому изменению измеряемого физического параметра – рН, потенциала, электрической проводимости и т.д.

В титриметрии различают прямое, обратное и косвенное титрование.

В прямом способе титрования определяемый компонент А непосредственно реагирует со стандартным раствором В. Если такая реакция по каким-либо причинам невозможна, то применяют обратное или косвенное титрование. Для этого к анализируемому веществу добавляют вспомогательный реагент – вторичный стандарт, вступающий в реакцию с определяемым компонентом. В способе обратного титрования В берут в избытке, а непрореагировавший остаток оттитровывают вторичным стандартом. В методах косвенного титрования со стандартным раствором реагирует продукт реакции (титрование заместителя).

Способы титрования

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Способ титрования | Уравнения рекакций | Измеряемые величины | Известные концентрации |
| ПрямоеОбратное | А+В→С+DА+В→D+EИзбытокC+B→F+Gостаток | Va, V вVa, Vc, V в | CвСс, Св |
| Косвенное (титрование заместителя) | А+D→C+EC+B→F+G | Va, V в | Св |

В некоторых случаях проводят так называемое реверсивное титрование, при котором стандартный раствор реагента титруют анализируемым раствором. Его применяют обычно тогда, когда анализируемое вещество нестойко на воздухе. При анализе смесей веществ возможно комбинирование различных способов титрования.

Процесс любого измерения заключается в сравнении выбранного параметра объекта с аналогичным параметром эталона. В титриметрических анализах эталонами служат растворы с точно известной концентрацией (титром, нормальностью) определяемого компонента. Такие растворы называют стандартными (титрованными). Их можно приготовить несколькими способами: 1) по точной навеске исходного вещества; 2) по приблизительной навеске с последующим определением концентрации по первичному стандарту; 3) разбавлением заранее приготовленного раствора с известной концентрацией; 4) по фиксаналу; 5) ионным обменом.

В первом способе в качестве исходных веществ можно применять только химически чистые устойчивые соединения, состав которых строго соответствует химической формуле, а также легко дочищаемые вещества. Во втором способе необходимо иметь первичный стандарт – химически чистое соединение точно известного состава, отвечающее следующим требованиям.

1. Содержание основного вещества в стандарте должно быть известно с точностью до 0,1% и составлять 99,8–99,9%. Предпочтительна его 100%-ная чистота.
2. Устойчивость на воздухе, растворы стандарта не должны изменять титра при хранении.
3. Большая молекулярная масса, чтобы ошибки взвешивания были сведены к минимуму.
4. Хорошая растворимость, быстрая реакция с раствором вещества, концентрацию которого определяют.

5. Эквивалентная точка должна определяться точно и четко.
Установление титров растворов – *стандартизация* – может

быть осуществлено гравиметрическим и объемным методами. В последнем титр устанавливается быстрее, поэтому он в основном и используется. Точную навеску первичного стандарта (метод отдельных навесок) или раствор первичного стандарта (метод пи-петирования) титруют стандартизируемым раствором. Правильность установки титра проверяют вычислением систематической ошибки установки титра.

Для каждого титриметрического метода разработаны методики стандартизации применяемых титрантов, даются рекомендации по выбору первичных стандартов. Необходимо помнить, что характеристики стандартных растворов должны быть определены с необходимой точностью. Титр, молярность и нормальность определяют до четвертой значащей цифры, не считая нулей после запятой (например, ТNаон = 0,004014 г./см3; Скмnо4 = 0,04995 н).

**КЛАССИФИКАЦИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

Титриметрические методы подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода, на четыре большие группы. В каждой из этих групп выделяют частные методы, связанные с применением того или иного титранта. Как следует из таблицы, наибольшую группу составляют методы окислительно-восстановительного титрования. Сюда относятся (помимо указанных в таблице) также хроматометрия (стандартный раствор – К2Сг2О7), цериметрия (стандартные растворы, содержащие Се4+), броматометрия (КВгО3), ванадатометрия (NН4VОз), аскорбинометрия (стандартный раствор – аскорбиновая кислота) и др, В группе комплексометрических методов наибольшее применение пока имеет комплексонометрия (титрант – ЭДТА, или трилон Б, или комплексен III), но число комплексонов, применяемых в аналитической практике, постоянно увеличивается. Методы же осадительного титрования, напротив, имеют тенденцию к постепенному устранению из практики. Причина кроется, очевидно, в том, что хотя реакции осаждения весьма многочисленны, во многих случаях трудно фиксировать конечную точку титрования. Хорошо разработаны методы аргентометрии, роданометрии и меркуриметрии, но они пригодны для определения небольшого числа ионов, к тому же серебро – ценный металл, а соли ртути ядовиты. Предложен метод определения, основанный на осаждении малорастворимых сульфатов.

Все большее распространение находят методы кислотно-основного титрования. Это связано с постоянно расширяющимся применением в практике неводных растворителей, меняющих кислотно-основные свойства веществ.

Преимущества титриметрических методов анализа: быстрота определения и простота используемого оборудования, что особенно удобно при проведении серийных анализов. Порог чувствительности этих методов порядка 10~3 моль/дм3, или 0,10%; правильность ~0,5% (отн.). Эти цифры зависят от чувствительности применяемых индикаторов и концентрации реагирующих растворов.

**ТОЧНОСТЬ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

Колориметрические методы часто применяют для анализа малых количеств. Определение проводят быстро, и с большей точностью определяются такие количества вещества, которые методами гравиметрического и титриметрического анализа практически обнаружить невозможно, так как для получения необходимой концентрации в растворе приходилось бы брать слишком много исследуемого вещества.

Колориметрические методы применяют для решения проблем технологического контроля, чтобы на основе их данных можно было регулировать технологический химический процесс; в санитарно-гигиеническом анализе для определения аммиака, фтора, нитритов и нитратов, солей железа в воде, витаминов в продуктах питания, в клинических лабораториях для количественного определения иода, азота, билирубина и холестерина в крови и желчи, гемоглобина в крови и т.д.

**АНАЛИЗ ВОЗДУХА**

Основным источником загрязнения воздушного бассейна городов являются вредные компоненты, содержащиеся в продуктах! сгорания. К ним относятся: зола, твердые частицы топлива, механические примеси; оксиды серы, азота, свинца; оксид углерода; продукты неполного сгорания топлива. В большинстве современна производственных процессов технологические циклы не обеспечивают очистку выбросов. По данным М.А. Стыриковича, в мире год выбросы твердых веществ составляют 100, 5О2–150, СО‑300, оксидов азота – 50 млн. т. При сжигании твердого и жидкого топлива образуются ароматические канцерогенные углеводороды! один из которых – 3,4 – бензпирен С2оН12, присутствующий в почве воздухе и воде (предельно допустимая концентрация 0,00015 мг/дм3).

Основные выбросы в атмосферу производств химической промышленности:

азотной кислоты – N0, N02, N43

соляной кислоты – НС1, С12 серной кислоты, получаемой

нитрозным способом – N0, N02, ЗО2, 8Оз, Н25О, Ре2Оз (пыль)

контактным способом – 5О2, 5Оз, Н25О4, Ре2Оз (пыль) фосфора и

фосфорной кислоты – Р2Об, НзРО4, НР, Са5F(РО4) з (пыль)

уксусной кислоты – СНзСНО, СНзСООН

сложных удобрений – N0, N02, NНз, НР, Н25О4, Р2Оа, НNОз, пыль удобрений

хлорида кальция – НС1, Н25О4, СаС12 (пыль) жидкого хлора – НС1, С12, Нg

метанола – СН3ОН, СО капролактама – N0, N02, 5О2, Н25, СО ацетилена – С2Н2 сажа искусственных волокон – Н25, С52 и т.д.

Для уменьшения загрязнения воздушного бассейна требуете создать условия для полного сгорания топлива, что достигаете сжиганием при высокой температуре. В этом случае увеличивает содержание оксидов азота, которые более токсичны, чем СО. По этому изыскивают новые пути сжигания. В одном из них, предложенном А.К. Внуковым, используют для подавления образования оксидов азота топку беспламенного горения с горелками полного предварительного смешения. Газовоздушную смесь сжигают в слое дробленого огнеупора, в котором находятся тепловоспринимающие поверхности, снижающие температуру в топке. Снизить загрязнение воздушного бассейна можно и путем направления загрязненной го воздуха или продуктов неполного сгорания в топки котлов печей. Замена воздуха, подаваемого в топки, загрязненным воздухом позволяет помимо всего снизить расход топлива на –10%.

Анализ газовых смесей проводят различными методами.

Органолептический метод основан на определении примесей по цвету и запаху человеком и дает лишь приблизительное представление о составе смеси. Запах имеют сероводород, хлор, аммиак, диоксид серы, оксиды фосфора, углеводороды и многие органические вещества. Окрашенные газы – фтор, хлор, диоксид азота.

Качественный анализ можно проводить с помощью фильтровальных бумажек, пропитанных соответствующим реактивом. Они изменяют свой цвет в присутствии некоторых газов.

Индикация с помощью жидких или пористых поглотителей. Воздух пропускают через сосуды со специальной жидкостью или, через пористые поглотители (пемза, алюмогель, силикагель), обработанные реактивами. Изменение окраски или помутнение растворов указывает на примеси в воздухе. При общем анализе газовых смесей определяют качественный и количественный состав.

Гравиметрический анализ основан на выделении составной части газа в виде осадка проведением химических реакций. Осадок промывают, фильтруют, высушивают (или прокаливают), взвешивают. Увеличение массы раствора после пропускания через него анализируемого газа позволяет тоже судить о содержании примесей.

Определить составную часть смеси газов можно титрованием специальными реактивами с использованием реакции нейтрализации, окисления – восстановления, осаждения, комплексообразования.

Для точного определения концентрации какого-либо компонента в газовой смеси важно правильно взять пробу для анализа. Если определяемая составная часть воздуха – газ или пар, то его пропускают через поглотительную жидкость, где вещество растворяется. Если определяемое вещество – жидкость, то используют твердые поглотители, в результате чего частицы укрупняются и адсорбируются. Твердые примеси и пыль задерживаются твердыми поглотительными средами (фильтры АФА и др.). Большие объемы газов отбирают калиброванными газометрами. В настоящее время выпускают приборы для автоматического отбора проб. Ниже приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) для различных веществ в воздухе рабочей зоны (ГОСТ 12.1.005–76).

|  |  |
| --- | --- |
| Вещества | ПДК. мг/мМ |
| Ацетон | 200 |
| Бензин-растворитель (в пересчете на С) | 300 |
| Бензин топливный (в пересчете на С) | 100 |
| Ртуть металлическая | 0,01 |
| Свинец и его неорганические соединения | 0,01 |
| Кислота серная | 1 |
| Оксид углерода | 20 |
| Едкие щелочи-растворы (в пересчете на МаОН) | 0,5 |
| Пыли с содержанием диоксида кремния, более 70% | 1 |
| Формальдегид (аэрозоли) | 0,5 |
| Фенол (в парах) | 0,3 |

При исследовании атмосферного воздуха наиболее достоверные данные получают, если отбор проб непродолжителен. Длительность отбора проб для большинства вредных веществ установлена в 20–30 мин. Известно, что концентрация вредного вещества в этом случае получается усредненной и в 3 раза ни» действительной, чем при отборе проб в течение 2–5 мин. Существуют конкретные рекомендации взятия пробы воздуха с учетом расстояния до источника загрязнения воздуха. Например, при исследовании атмосферного воздуха на рас»; стоянии 3 км от источника загрязнения пробу отбирают 4–5 мин жидкостные» поглотителем Рихтера модели 7 Р со скоростью аспирации 20 дм3/мин, а на расстоянии до 10 км – 2–3 мин поглотительным прибором Рихтера 10 Р со скоростью 50 дм3/мин.

Проба должна содержать такое количество исследуемого вещества в воздухе, чтобы оно было достаточным для определения выбранным методом. Слишком большая порция воздуха приводит к усреднению результатов анализа, а при недостаточном объеме снижается точность анализа.

**АНАЛИЗ ПОЧВ**

Задача химического анализа почв – получение их химической характеристики для решения теоретических и практических вопросов сельского хозяйства, определения генезиса и свойств почв и агротехнических мероприятий по повышению их плодородия.

Извлечение исследуемых соединений из почвы для их химического анализа проводят с помощью различных вытяжек (водных, солевых, кислотных или щелочных). В ряде случаев почву разлагают сплавлением небольших навесок с карбонатами, обработкой фтороводородной (плавиковой) кислотой или мокрым сожжением Другими кислотами (НС1 + НЫО3, НЫО3+Н25О4). Большинство анализов проводят с образцами почвы в воздушно-сухом состоянии, измельченными в ступке и просеянными через сито с отверстиями 1 мм в диаметре.

Для этого образец почвы 500–1000 г. распределяют тонким слоем на листе бумаги и высушивают на воздухе в чистом и сухом помещении. Крупные кусочки почвы раздавливают руками и удаляют корни, камни и т.д. Органические остатки удобно извлекать наэлектризованной стеклянной палочкой, к которой они прилипают. Часть образца взвешивают на технических весах для последующего отбора средней пробы. Для некоторых видов анализа нужны образцы почвы, только что взятые в поле без предварительного подсушивания, например при определении нитратов. Среднюю пробу лучше брать квартованием. Просеянную почву хранят в банках с притертой пробкой, картонных коробках или бумажных пакетах.

Для приготовления водной вытяжки 100 г. почвы переносят в широкогорлую склянку на 750–1000 см3, приливают пятикратный объем дистиллированной воды, свободной от СО\* Склянку закрывают пробкой и взбалтывают 5 мин. При исследовании засоленных почв проводят взбалтывание в течение 2 ч с последующим отстаиванием в течение суток или только взбалтывание в течение 6 ч. Вытяжку фильтруют через воронку диаметром 15 см и помещенный в нее большой складчатый фильтр. Фильтрат должен быть прозрачным.

Водная вытяжка дает представление о содержании в почве водорастворимых органических и минеральных веществ, состоящих преимущественно из простых солей. Соли, растворимые в воде, могут быть вредны. По степени вредности их располагают в следующем порядке: Nа2СО3>МаНСО3>NаС1>СаС12>Ма25О4>МдС12>Ме5О4. Содержание Ма2СО3 (даже 0,005 об. долей, %) вызывает гибель растений в засоленной почве. В кислых заболоченных и торфяно-болотных почвах вредным для растений является избыточное содержание водорастворимых соединений железа (II), марганца, алюминия. Анализ водных вытяжек при выявлении причины засоления почв дополняют анализом грунтовых вод. В таблице дана классификация почв по содержанию токсичных солей.

**АНАЛИЗ ВОДЫ**

Охрана воды от загрязнения – важнейшая задача, поскольку это связано с обеспечением населения чистой питьевой водой. Для разработки эффективных мероприятий по очистке сточных вод необходимо точно знать, какие именно загрязнения находятся веточных водах, попадающих в тот или иной водоем, и в каких количествах. Эти задачи решают путем анализа воды.

Техническую воду используют в различных химических производствах. Вода не должна вызывать коррозию котлов, аппаратуры, труб, содержать избыток взвешенных веществ, забивающих трубы охлаждающей системы; в ней регламентируется содержание солей, образующих накипь.

Определение так называемого химического потребления кислорода (ХПК), т.е. окисляемости воды, служит мерой оценки содержания органических веществ в воде.

Теоретически ХПК – это масса кислорода (или окислителя в расчете на кислород) в мг/дм3, необходимая для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, причем углерод, водород, сера, фосфор окисляются до оксидов, а азот превращается в аммонийную соль. Кислород, входящий в состав окисляемых веществ, участвует в процессе окисления, а водород – в образовании аммонийной соли. Применяемые методы определения ХПК дают результаты, близкие к ХПК теор.

Одним из часто встречающихся видов загрязнителей воды являются фенолы. Они содержатся в сточных водах коксового производства, входят в состав продуктов расщепления целлюлозы, применяются в качестве сырья при получении многих искусственных материалов, красителей и т.д. Фенолы ядовиты для большинства микроорганизмов, рыб и млекопитающих.

Недостаток кислорода, связанный с загрязнением воды, вызывает гибель аэробных микроорганизмов, что влечет за собой гибель рыбы. Органические примеси влияют на цвет и прозрачность воды, ее запах и вкус. Вода, используемая в пищевой промышленности, должна быть свободна от любых органических примесей.

Анализируют природные и сточные воды, определяя их щелочность, кислотность, общее содержание азота и азотсодержащих веществ, металлов, неметаллических элементов и др. Отбор проб воды из водохранилищ и водоемов с проточной водой осуществляют по специальным инструкциям.