**Визуальный эффект качественной реакции как аналитический признак для компьютерной идентификации ионов**

В.И. Вершинин, О.В. Соколова, Омский государственный университет, кафедра аналитической химии и химии нефти

**Постановка проблемы.**

Применение баз данных (БД) и компьютерных информационно-поисковых систем (ИПС) позволяет с заданной надежностью идентифицировать компоненты пробы в неразделенных смесях [1]. Известны эффективные ИПС для спектральной, масс-спектральной, рентгенодифракционной и хроматографической идентификации веществ [2]. Очевидно, тот же "компьютерный" подход можно применить для дробного качественного анализа растворов, содержащих смесь ионов. Стадиями анализа будут: а) испытание аликвот раствора по стандартным методикам (по несколько качественных реакций на каждый отыскиваемый ион); б) регистрация визуальных эффектов и ввод информации в компьютер; в) сопоставление совокупности зарегистрированных эффектов с информацией из БД, поиск совпадений и оценка их значимости; г) формирование рейтинга ионов по достоверности идентификации; д) выдача перечня обнаруженных ионов с учетом заранее заданных вероятностных критериев.

Применение подобных ИПС целесообразно в учебном процессе: самостоятельная работа с простой и понятной моделью подготовит студентов к освоению гораздо более сложных ИПС для масс-спектрального или хроматографического анализа. Возможно и самостоятельное практическое применение, например, в гидрохимическом анализе, при отборе перспективных тест-методов и т.п.

Поскольку качественные реакции ионов известны, а алгоритмы поиска и вероятностные критерии мало зависят от природы поисковых признаков [3], то проблема заключается лишь в организации подходящей БД, особенно в отборе признаков. Единичным элементом БД может быть сообщение о визуальном эффекте при добавлении к раствору пробы j-ого реагента на i-ый ион (Rij) в строго определенных условиях (рН, температура, наличие маскирующих веществ, соотношение концентраций, порядок смешивания реагентов).

Эффекты: образование или растворение осадка, изменение видимой окраски или свечения раствора, выделение пузырьков газа и даже его запах. Совокупность таких эффектов при последовательном проведении li качественных реакций, характерных для i-ого иона (Xi), составит его "химический спектр" как часть БД.

Таблица 1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Группа  ионов | Проверено  ионов | Проверено  методик | | Отбраковано методик  (по разным критериям): | | | Оставлено  методик | |
| всего | с ОР | чувстви-  тельность | селектив-  ность | устой-  чивость | всего | с ОР |
| 1 (катионы d-типа) | 6 | 30 | 20 | 5 | 4 | 5 | 16 | 12 |
| 2 (катионы s и p-типа) | 6 | 30 | 14 | 18 | 2 | 0 | 10 | 8 |
| 3 (анионы) | 6 | 25 | 7 | 11 | 0 | 0 | 14 | 2 |
| Итого | 18 | 85 | 41 | 34 | 6 | 5 | 40 | 22 |

Не все описанные в литературе реакции можно включать в предполагаемую БД, принципы их отбора могут быть заимствованы из опыта организации БД в других методах анализа. Так, в спектральные БД вносят информацию о положении li линий Xi в его эталонном спектре и линии предварительно отбирают с учетом относительной интенсивности и характеристичности. Если ИПС ориентирована на анализ смесей, то появляется еще одно требование - независимость признаков разных Xi, устойчивость их к присутствию посторонних веществ, т.е. аддитивность свойств смеси [1]. Очевидно, чувствительность, селективность и устойчивость признаков важны и при формировании БД для качественного анализа смеси ионов. Анализ литературы показывает, что в информационно-поисковом аспекте качественные реакции исследованы недостаточно. В учебной, справочной и монографической литературе пределы обнаружения часто не указываются, селективность оценивается лишь в пределах узкой группы ионов, выделенных с помощью реагента-осадителя, а устойчивость эффектов в присутствии посторонних ионов вообще не рассматривается [4]. По литературным данным можно формировать массив возможных признаков каждого Хi , но невозможно проверить их соответствие комплексу конкретных требований, такая проверка требует специального эксперимента. Так как число возможных компонентов раствора (ионов) измеряется сотнями, а число качественных реакций каждого компонента - десятками, то общее число элементов несокращенной БД должно измеряться тысячами 1. Проверка устойчивости признаков требует реализации всех их парных сочетаний, т.е. число опытов должно измеряться миллионами ( даже если пренебречь тройными и более сложными взаимодействиями, а также варьированием концентраций), что нереально. Поэтому необходимо ограничение объема БД, т.е. требуется предварительный отбор наиболее ценных признаков каждого Хi на основе заранее сформулированных критериев.

Проведение эксперимента. Целью работы была экспериментальная проверка селективности и чувствительности некоторых качественных реакций, а также устойчивости соответствующих поисковых признаков. Были выделены модельные группы ионов: катионы d-элементов (переходных металлов); катионы s- и p-элементов; наиболее распространенные анионы. В каждую группу включили по 6 однотипных ионов: 1-я группа - Ni2+, Со2+, Сd2+, Cu2+, Fe3+, Zn2+ ; 2-я группа - K+, Mg2+, Ca2+, Sr2+, Ba2+, Al3+; 3-я группа - Cl-, Br-, J-, NO-3, PO3-4, CH3COO-.

Для каждого из этих ионов, особенно для 1-й группы, в литературе рекомендуется множество качественных реакций, их перечень и рекомендуемые методики проведения в разных источниках существенно различны. Сопоставление литературных данных позволило нам отобрать для проверки по 5 - 7 наиболее перспективных качественных реакций на каждый из ионов, примерно половина их была связана с применением органических реагентов (ОР). Существенным ограничением была доступность и общеизвестность реактивов. Для каждой реакции была отобрана методика выполнения. Ее модифицировали так, чтобы в каждом случае объем исследуемого раствора составлял 0,5 мл, а при внесении реагентов раствор разбавлялся до 5 мл. В отдельных случаях методика была нами изменена (внесение маскирующих веществ и т.п.) или разработана заново.

В ходе проверки использовались следующие критерии: а) по чувствительности - заданный эффект должен наблюдаться при Сх = 10-3 моль/л; б) по селективности- эффект не должен наблюдаться в отсутствие Хi при наличии в растворе других ионов той же группы, взятых порознь или совместно, даже при их концентрации 1 моль/л; в) по устойчивости - при одновременном присутствии Хi и постороннего иона той же группы в молярном отношении 1:1 наблюдаемый эффект не должен отличаться от эффекта "чистого" Хi . Естественно, качественный состав реальных проб может быть гораздо сложнее; величина Сх значительно меньше, чем 10-3 моль/л; возможен большой избыток посторонних ионов. Но даже вышеперечисленные сравнительно мягкие требования привели к отбраковке значительной части проверявшихся реакций.

Результаты проверки. Из 85 реакций лишь 40 выдержали проверку по всем трем критериям (таблица). Так как исследуемые ионы типичны, а результаты по разным группам ионов довольно близки, можно считать полученные результаты репрезентативными для всего массива качественных реакций. Следовательно, не менее 50% реакций, описываемых в учебной литературе, имеют лишь историческое и методическое значение, они непригодны для применения на практике в ходе дробного обнаружения ионов в разбавленных растворах неизвестного состава. Соответствующие визуальные эффекты не могут быть включены в БД в качестве поисковых признаков. Хотя значимость трех вышеуказанных критериев варьирует для разных групп ионов, наиболее важным представляется ограничение по чувствительности. Как видно из таблицы, относительная значимость критериев чувствительности, селективности и устойчивости приблизительно соответствует соотношению 6:1:1. Среди рекомендованных к включению в БД доля реакций с участием ОР несколько выше, чем среди нерекомендованных, но вопреки распространенной точке зрения [4,5] предварительная проверка и отбор необходимы и для этой категории реакций.

Результаты проверки показывают, что предварительный отбор поисковых признаков должен быть ориентирован прежде всего на критерий чувствительности. Без такого отбора при работе ИПС основной опасностью станут ошибки 2-го рода (неопознание присутствующих ионов за счет низкой чувствительности признаков, а также их неустойчивости). Для сравнения отметим, что в спектроскопии основной опасностью являются ложные идентификации за счет случайных межэталонных наложений (ошибки 1-го рода), а важнейшим направлением исследований - повышение селективности признаков и разработка алгоритмов для устранения этих ошибок [1]. В химических же методах опасность случайных ложных идентификаций существенно меньше (селективность реакций, маскирование), и это следует учесть при разработке поисковых алгоритмов.

Очевидно, на следующем этапе работы нужно провести предварительный отбор признаков по Сmin ( это отчасти возможно по литературным данным) для всех ионов, включаемых в БД. Затем отобранные (чувствительные) признаки надо будет проверять на устойчивость с применением выборок большего объема (не менее 20-30 посторонних ионов, присутствующих в большом избытке). Лишь после такой проверки и формирования небольшой БД наступит очередь разработки поисковых алгоритмов и вероятностных критериев.

**Список литературы**

Вершинин В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3. 3. С.245-252.

Вершинин В.И. // Журнал аналитической химии. 1999. Т.54. 12. C. (в печати).

Хоц М.С. // Математические методы и ЭВМ в аналитической химии. М.: Наука, 1989. C. 87- 103.

Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А. Теоретические основы современного качественного анализа. М.: Химия, 1978. 312 с.

Мурашова В.И., Тананаева А.Н., Ховякова Р.Ф. Качественный химический дробный анализ . М.: Химия, 1976. С.12.