

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

О. В. Поддубная, Т. В. Булак, К. В. Седнев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

*Курс лекций
для студентов, обучающихся по специальностям
1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение,
1-33 01 06 Экология сельского хозяйства*

Горки
БГСХА
2017

УДК 577.34:631.1(042.4)

ББК 28.070я7

П44

*Одобрено методической комиссией
агроэкологического факультета 23.06.2016 (протокол № 10)
и Научно-методическим советом БГСХА 26.10.2016 (протокол № 2)*

Авторы:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*;
кандидат химических наук, доцент *Т. В. Булак*;
кандидат химических наук, доцент *К. В. Седнев*

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент
заведующий кафедрой химии УО «Брестский государственный
университет им. А. С. Пушкина» *Н. С. Ступень*;
кандидат сельскохозяйственных наук,
доцент, заместитель директора по научной работе
РУП «Институт почвоведения и агрохимии»
А. Ф. Черныш

Поддубная, О. В.

П44

Физико-химические методы анализа сельскохозяйственных объектов : курс лекций / О. В. Поддубная, Т. В. Булак, К. В. Седнев. – Горки : БГСХА, 2017. – 164 с.
ISBN 978-985-467-685-2.

Кратко и доступно рассмотрены теоретические вопросы дисциплины «Физико-химические методы анализа сельскохозяйственных объектов». С учетом инновационных технологий обучения курс лекций включает основные химические понятия и законы, наиболее важные термодинамические и кинетические закономерности химических процессов, в нем изложены свойства коллоидных растворов и ионных процессов, представляющих наибольший интерес для специалистов биологического профиля в сельском хозяйстве.

Для студентов, обучающихся по специальностям 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение, 1-33 01 06 Экология сельского хозяйства.

УДК 577.34:631.1(042.4)

ББК 28.070я7

ISBN 978-985-467-685-2

© УО «Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия», 2017

ВВЕДЕНИЕ

Решение современных проблем агрохимии, почвоведения и экологии базируется на детальном изучении химических и физических свойств почвы, растений, удобрений, водных объектов и воздуха. Вопросы химизации сельского хозяйства и повышения почвенного плодородия, рационального использования земельных угодий и удобрений, природа и генезис отдельных почвенных типов и обширных почвенно-географических зон и провинций – все это требует предварительной химико-аналитической характеристики почв в сочетании с глубоким пониманием закономерностей почвообразования и специфических особенностей химии почв.

Перед специалистами сельского хозяйства стоят ответственные задачи по повышению плодородия почв и продуктивности земледелия, рациональному и экологически безопасному применению средств химизации при возделывании сельскохозяйственных культур по современным технологиям. Поэтому агрономы и экологи должны четко представлять возможности и владеть физико-химическими методами анализа, чтобы грамотно внедрять достижения современной науки в области химизации в земледелие.

Физико-химические методы анализа сельскохозяйственных объектов основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Изучение качественного и количественного химического состава сельскохозяйственных объектов позволяет определить возможность их практического применения и способствует повышению уровня продуктивности растениеводства. Значение экологических и агрохимических исследований возрастает и в связи с увеличением загрязнения окружающей среды. Поэтому важно, чтобы в процессе обучения студент освоил современные и перспективные методики определения качества сельскохозяйственных объектов и приобрел практические навыки проведения лабораторных анализов.

Данный курс лекций разработан на основе требований к формированию компетенций, сформулированных в ОСВО 1-74 02 05–2013 и ОСВО 1-33 01 06–2013. Рассматриваются общие вопросы проведения анализа с использованием физико-химических методов, а также теоретические основы и практическое применение оптических и электрохи-

мических методов анализа и методов концентрирования и разделения, имеющих наибольшее значение в химической технологии.

В настоящее время физико-химические методы анализа приобрели черты междисциплинарной науки. Связь данной дисциплины с другими науками весьма многообразна.

С одной стороны, ФХМА получают от различных научных дисциплин принципы, закономерности, на основе которых создаются методы анализа, а также технические приемы, способы регистрации аналитического сигнала, методы обработки результатов.

С другой стороны, ФХМА обеспечивают многие науки методами и приборами, подчас в очень значительной степени предопределяя успехи этих наук. Иногда связи более сложные: науки взаимно дополняют друг друга.

В физико-химических методах анализа используют достижения таких разделов химии, как учение о химическом равновесии, электрохимия, химическая кинетика, неорганическая, органическая, коллоидная химия. Агрохимический анализ необходим для более эффективного ведения сельского хозяйства, сохранения окружающей среды и благоприятной экологической обстановки.

Физико-химические методы анализа имеют ряд преимуществ перед классическими химическими методами. Они основаны на использовании как физических, так и химических свойств веществ и в большинстве случаев отличаются экспрессностью, избирательностью, высокой чувствительностью, возможностью унификации и автоматизации.

В целом курс лекций позволяет дать будущим специалистам знания о сущности измерительных физико-химических методов анализа, используемых при оценке качества, проведении различных сертификационных испытаний сельскохозяйственных объектов, а также ознакомиться с устройством и принципами работы основных лабораторных приборов и технических средств. Изучение ФХМА формирует способности понимать природу и сущность явлений, процессов в различных химических и физико-химических системах, лежащих в основе химических и физико-химических методов идентификации и определения веществ.

Таким образом, изучение современных физико-химических методов анализа, использование приборов и оборудования для исследований экологических и сельскохозяйственных объектов позволяет в дальнейшем студентам-выпускникам применять свои знания на практике и производстве.

1. СУЩНОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1. Общая характеристика физико-химических методов исследований

Физико-химические и физические методы составляют группу инструментальных методов анализа. Физико-химические методы анализа (ФХМА), как и химические методы, основаны на проведении той или иной химической реакции. В физических методах химические реакции отсутствуют или имеют второстепенное значение, хотя в спектральном анализе интенсивность линий всегда существенно зависит от химических реакций в угольном электроде или в газовом пламени. Поэтому иногда физические методы включают в группу физико-химических методов, так как достаточно строгого однозначного различия между физическими и физико-химическими методами нет и выделение физических методов в отдельную группу не имеет принципиального значения.

Химические методы анализа были не в состоянии удовлетворить многообразные запросы практики, возросшие в результате научно-технического прогресса, развития полупроводниковой промышленности, электроники, широкого применения чистых и сверхчистых веществ в технике. Применение физико-химических методов анализа нашло свое отражение в медико-биологических и фармацевтических исследованиях, где также требуется определение более низкого содержания компонентов в биологических жидкостях и тканях, фармацевтических препаратах, в воздушной и водной средах.

Физико-химические методы анализа основаны на том, что анализируемый объект подвергают химическим превращениям, при этом измеряют физико-химические свойства вещества (аналитический сигнал), которые регистрируются приборами. Аналитический сигнал зависит от природы и концентрации определяемого вещества.

Точность физико-химических методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001 %) обладает *кулонометрия*, основанная на измерении количества электричества, которое затрачивается на электрохимическое окисление или восстановление определяемых ионов или элементов. Большинство физико-химических методов имеют погрешность в пределах 2–5 %, что превышает погрешность химических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как оно относится к

разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (около 10^{-3} % и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны; при больших концентрациях физико-химические методы успешно соперничают с химическими. К числу существенных недостатков большинства ФХМА относится обязательное наличие эталонов и стандартных растворов.

Физико-химические методы приобретают все большее значение для целей объективной идентификации и количественного определения веществ. Получивший распространение в различных отраслях неdestructивный анализ (без разрушения анализируемого объекта) играет важную роль и в экологическом анализе.

По сравнению с классическими химическими методами ФХМА отличаются меньшим пределом обнаружения, временем и трудоемкостью. ФХМА позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца (неdestructивный анализ).

При использовании ФХМА для получения информации о химическом составе вещества исследуемый образец подвергают воздействию какого-либо вида энергии. В зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (молекул, ионов, атомов), выражающееся в изменении того или иного свойства (например, окраски, магнитных свойств и т. п.). Регистрируя изменение этого свойства как аналитический сигнал, получают информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта или о его структуре.

Эти методы анализа обладают многими достоинствами: быстротой анализа, высокой чувствительностью, возможностью одновременного определения нескольких компонентов, сочетания нескольких методов, автоматизации и использования компьютеров для обработки результатов анализа. Как правило, в инструментальных методах анализа применяются сенсоры (датчики) и, прежде всего химические сенсоры, которые дают информацию о составе среды, в которой они находятся. Остановимся на некоторых методах, основанных на законах и принципах, рассмотренных ранее в курсе химии.

В отличие от химических методов инструментальные методы анализа позволяют одновременно устанавливать качественный и количественный состав веществ быстро и достаточно точно. Примерами качественного аналитического сигнала в физических и физико-химических методах могут служить длина волны поглощаемого или

испускаемого веществом электромагнитного излучения в спектроскопии (λ), параметры удерживания в хроматографии (время удерживания t_R), потенциал полуволны в полярографии ($E_{1/2}$), а количественным аналитическим сигналом являются интенсивность поглощения или испускания электромагнитного излучения (оптическая плотность A), площадь хроматографического пика (пятна) (S), величина диффузионного тока (I_d). Спектр вещества получают, воздействуя на него температурой, потоком электронов, световым потоком (электромагнитной энергией) с определенной длиной волны (частоты излучения) и другими способами. При определенной величине энергии воздействия вещество способно перейти в возбужденное состояние. При этом происходят процессы, приводящие к появлению в спектре излучения с определенной длиной волны.

Физико-химические методы позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах. Они снизили предел обнаружения до 10^{-5} – 10^{-10} % (в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения – 10^{-3} %.

Физико-химические методы позволяют проводить анализ достаточно быстро. Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс.

Инструментальные методы анализа позволяют автоматизировать сам процесс анализа, а некоторые приборы – проводить анализ на расстоянии.

Анализ можно проводить с помощью физико-химических методов без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке.

Достоинством физико-химических методов анализа является использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

Недостатки физико-химических методов анализа заключаются в том, что погрешность анализов составляет 2–5 %, что выше погрешности классических химических методов.

Для применения физико-химических методов требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы.

1.2. Классификация физико-химических методов анализа

По виду энергии возмущения и измеряемого свойства (аналитического сигнала) ФХМА можно классифицировать следующим образом (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Методы анализа

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Методы	Группы методов
Поток электронов (электрохимические реакции в растворах и на электродах)	Напряжение, потенциал	Потенциометрия	Электрохимические
	Ток поляризации электродов	Вольтамперометрия, полярография	
	Сила тока	Амперометрия	
	Сопротивление, проводимость	Кондуктометрия	
	Импеданс (сопротивление переменному току, емкость)	Осциллометрия, высокочастотная кондуктометрия	
	Количество электричества	Кулонометрия	
	Масса продукта электрохимической реакции	Электрогравиметрия	
	Диэлектрическая проницаемость	Диэлкометрия	
Электромагнитное излучение	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра $\lambda = 10^{-3} \dots 10^{-8}$ м	Оптические методы (ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминисцентный анализ, турбидиметрия, нефелометрия)	Спектральные
	То же, но в рентгеновской области спектра $\lambda = 10^{-8} \dots 10^{-11}$ м	Рентгеновская фотоэлектронная, оже-спектроскопия	
	Времена релаксации и химический сдвиг	Спектроскопия ядерного магнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса	
Теплота	Температура	Термический анализ	Тепловые
		Термогравиметрия	
	Количество теплоты	Калориметрия	
	Энтальпия	Термометрический анализ (энтальпиметрия)	
	Механические свойства	Дилатометрия	
Энергия химических и физических взаимодействий	Электропроводность. Теплопроводность. Ток ионизации	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, гельпроницающая хроматография	Хроматографические

Кроме перечисленных в таблице, существует множество других частных ФХМА, не подпадающих под данную классификацию.

Наибольшее практическое применение имеют оптические, хроматографические и потенциометрические методы анализа.

В агрохимическом анализе наиболее широко используют физико-химические методы, которые могут быть классифицированы на следующие группы: оптические методы; методы, основанные на поглощении излучения; методы, основанные на испускании излучения; методы, основанные на использовании магнитного поля; электрохимические методы; методы разделения; термические методы.

Большинство перечисленных методов (за исключением оптических, электрохимических и термических) широко применяют для установления химической структуры органических соединений.

Среди физико-химических методов наибольшее практическое применение имеют спектральные и другие оптические методы; электрохимические и хроматографические методы анализа. Наиболее обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа спектральных и других оптических методов. Эти методы основаны на взаимодействии веществ с электромагнитным излучением. Известно много различных видов электромагнитных излучений: γ -лучи, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное. В зависимости от типа взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы классифицируются следующим образом. На измерении эффектов поляризации молекул вещества основаны **рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия**. Анализируемые вещества могут поглощать электромагнитное излучение и на основе использования этого явления выделяют группу абсорбционных оптических методов. Поглощение света атомами анализируемых веществ используется в атомно-абсорбционном анализе. Способность поглощать свет молекулами и ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра позволила создать **молекулярно-абсорбционный** анализ (колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию). Поглощение и рассеяние света взвешенными частицами в растворе (суспензии) привело к появлению методов **турбидиметрии и нефелометрии**. Методы, основанные на измерении интенсивности излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами и атомами анализируемого вещества, называются **эмиссионными** методами. К молекулярно-эмиссионным методам относят люминесценцию

(флуоресценцию), к атомно-эмиссионным – эмиссионный спектральный анализ и плазменную фотометрию.

Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрической проводимости (кондуктометрия); разности потенциалов (потенциометрия); количества электричества, прошедшего через раствор (кулонометрия); зависимости величины тока от приложенного потенциала (вольтамперометрия); времени, необходимого для прохождения электрохимической реакции (хроноэлектрохимические методы).

В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, распределительной, тонкослойной, адсорбционной, ионообменной и других видов. Наибольшее практическое применение имеют оптические, хроматографические и потенциометрические методы анализа.

По сравнению с классическими химическими методами ФХМА отличаются меньшим пределом обнаружения, временем и трудоемкостью. ФХМА позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца (недеструктивный анализ).

Излучение, поглощение, рассеяние или рефракция электромагнитного излучения может рассматриваться как аналитический сигнал, несущий информацию о качественном и количественном составе вещества или о его структуре. Частота (длина волны) излучения определяется составом исследуемого вещества, а интенсивность излучения пропорциональна числу частиц, вызвавших его появление, т. е. количеству вещества или компонента смеси.

Каждый из аналитических методов обычно использует не полный спектр вещества, охватывающий диапазон длин волн от рентгеновских излучений до радиоволн, а только определенную его часть. Спектральные методы обычно различают по диапазону длин волн спектра, являющемуся рабочим для данного метода: ультрафиолетовые (УФ), рентгеновские, инфракрасные (ИК), микроволновые и т. д.

Методы, работающие в УФ, видимом и ИК диапазоне, называют оптическими. Они больше всего применяются в спектральных методах вследствие сравнительной простоты оборудования для получения и регистрации спектра.

Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) основан на качественном и количественном определении атомного состава вещества путем получения и изучения спектров эмиссии атомов, входящих в состав вещества.

По способам определения различают прямые и косвенные ФХМА. В прямых методах количество вещества находят непосредственным

пересчетом измеренного аналитического сигнала в количество вещества (массу, концентрацию) с помощью уравнения связи. В косвенных методах аналитический сигнал используется для установления конца химической реакции (как своеобразный индикатор), а количество определяемого вещества, вступившего в реакцию, находят с помощью закона эквивалентов, т. е. по уравнению, непосредственно не связанному с названием метода.

По способу количественных определений различают безэталонные и эталонные инструментальные методы анализа.

Безэталонные методы основаны на строгих закономерностях, формульное выражение которых позволяет пересчитать интенсивность измеренного аналитического сигнала непосредственно в количестве определяемого вещества с привлечением только табличных величин. В качестве такой закономерности может выступать, например, закон Фарадея, позволяющий по току и времени электролиза рассчитать количество определяемого вещества в растворе при кулонометрическом титровании. Безэталонных методов очень мало, поскольку каждое аналитическое определение представляет собой систему сложных процессов, в которых невозможно теоретически учесть влияние каждого из многочисленных действующих факторов на результат анализа. В связи с этим при анализах пользуются определенными приемами, позволяющими экспериментально учесть эти влияния. Наиболее распространенным приемом является применение эталонов, т. е. образцов веществ или материалов с точно известным содержанием определяемого элемента (или нескольких элементов). При проведении анализа измеряют определяемое вещество исследуемого образца и эталона, сравнивают полученные данные и по известному содержанию элемента в эталоне рассчитывают содержание этого элемента в анализируемом образце. Эталоны могут быть изготовлены промышленным способом (стандартные образцы) или приготавливаются в лаборатории непосредственно перед проведением анализа (образцы сравнения). Если в качестве стандартных образцов применяют химически чистые вещества (примесей меньше 0,05 %), то их называют стандартными веществами.

На практике количественные определения инструментальными методами осуществляют по одному из трех способов: градуировочной функции (стандартных серий), стандартов (сравнения) или стандартных добавок.

При работе по методу градуировочной функции с помощью стандартных веществ или стандартных образцов получают ряд образцов (или растворов), содержащих различные, но точно известные количества определяемого компонента. Иногда этот ряд называют стандарт-

ной серией. Затем проводят анализ этой стандартной серии и по полученным данным вычисляют значение чувствительности K (в случае линейной градуировочной функции). После этого измеряют интенсивность аналитического сигнала A в исследуемом объекте и вычисляют количество (массу, концентрацию) искомого компонента с помощью уравнения связи $A = Kl$ или находят по градуировочному графику.

Химический анализ в значительной мере базируется на успехах спектроскопии (оптической, рентгеновской, радиочастотной), ядерной физики и других разделов физики.

В зависимости от того, с каким количеством вещества оперируют при выполнении анализа различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикроанализ:

Вид анализа	Масса вещества, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	0,1–1,0	10–50
Полумикроанализ	0,01–0,10	1–10
Микроанализ	0,001–0,010	0,1–0,5
Ультрамикроанализ	<0,001 (до 10 ⁻⁶)	<0,01

Многие методы анализа совершенствуются главным образом под влиянием постоянного развития соответствующих разделов физики и на базе прогресса в приборостроении.

Общим для всех анализов являются:

- теория пробоотбора;
- метрология химического анализа;
- методика сопоставления методов и выбора их при решении конкретной задачи.

Метрология имеет большое значение в различных сферах, в том числе и в ФХМА.

Химический анализ – сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта:

- постановка задачи;
- выбор метода и схемы анализа;
- отбор пробы;
- подготовка пробы к анализу;
- проведение анализа и измерение;
- обработка результатов измерений.

Это деление условно: каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий.

1.3. Величины ПДК основных токсичных элементов

Существуют две основные характеристики токсичности LD_{50} и LD_{100} . LD – аббревиатура летальной дозы, т. е. дозы, вызывающей при однократном введении гибель 50 или 100 % экспериментальных животных. Дозу обычно определяют в размерности концентрации. Токсичными считают все те вещества, для которых LD мала. Принята следующая классификация веществ по признаку острой токсичности (DC_{50} для крысы при пероральном введении, мг/кг):

Чрезвычайно токсичные	<5
Высокотоксичные.....	5–50
Умеренно токсичные	50–500
Малотоксичные.....	500–5 000
Практически нетоксичные	5 000–15 000
Практически безвредные.....	>15 000

Величина t_{05} характеризует время полувыведения токсина и продуктов его превращения из организма. Для разных токсинов оно может составлять от нескольких часов до нескольких десятков лет. Кроме LD_{50} , LD_{100} и t_{05} в токсикологических экспериментах на животных принято указывать еще и время 100 или 50 % гибели объектов. Но для этого такие эксперименты должны проводиться в течение многих месяцев и лет, а при существующем непродолжительном контроле можно отнести к малотоксичным веществам – высокотоксичные, но проявляющие свое негативное, губительное действие лишь через длительное время. Кроме этого необходимо учитывать еще ряд факторов. Это и индивидуальность различных экспериментальных животных, и различное распределение токсинов в органах и тканях, и биотрансформация токсинов, которая затрудняет их определение в организме.

При хронической интоксикации решающее значение приобретает способность вещества проявлять кумулятивные свойства, т. е. накапливаться в организме и передаваться по пищевым цепям. Необходимо также учитывать комбинированное действие нескольких чужеродных веществ при одновременном и последовательном поступлении в организм и их взаимодействие с макро- и микронутриентами пищевых продуктов (так как человек может получать в течение всей жизни вместе с пищей целый комплекс чужеродных веществ либо в виде загрязнителей, либо в виде добавок к пищевым продуктам).

Комбинированный эффект является результатом физических или

химических взаимодействий, индукции или ингибирования ферментных систем, других биологических процессов. Действие одного вещества может быть усилено или ослаблено под влиянием других веществ.

Различают два основных эффекта: **антагонизм** – эффект воздействия двух или нескольких веществ, при котором одно вещество ослабляет действие другого вещества (например, действие ртути и селена в организме животных и человека); **синергизм** – эффект воздействия, превышающий сумму эффектов воздействия каждого фактора (например, комбинированное воздействие хлорсодержащих соединений, фосфорорганических пестицидов, комбинированное воздействие ксенобиотиков и некоторых медикаментов).

В связи с хроническим воздействием посторонних веществ на организм человека и возникающей опасностью отдаленных последствий важнейшее значение приобретают **канцерогенное** (возникновение раковых опухолей), **мутagenное** (качественные и количественные изменения в генетическом аппарате клетки) и **тератогенное** (аномалии в развитии плода, вызванные структурными, функциональными и биохимическими изменениями в организме матери и плода) действия ксенобиотиков.

На основе токсикологических критериев (с точки зрения гигиены питания) международными организациями ООН – ВОЗ, ФАО и др., а также органами здравоохранения отдельных государств приняты следующие базисные (основные) показатели: ПДК, ДСД и ДСП.

ПДК (предельно-допустимая концентрация) – предельно-допустимые количества чужеродных веществ в атмосфере, воде, продуктах питания с точки зрения безопасности их для здоровья человека. ПДК в продуктах питания – установленное законом предельно-допустимое с точки зрения здоровья человека количество вредного (чужеродного) вещества. ПДК – это такие концентрации, которые при ежедневном воздействии в течение длительного времени не могут вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований, в жизни настоящего и последующих поколений.

ДСД (допустимая суточная доза) – ежедневное поступление вещества, которое не оказывает негативного влияния на здоровье человека в течение всей жизни.

ДСП (допустимое суточное потребление) – величина, рассчитываемая как произведение ДСД на среднюю величину массы тела (60 кг).

Токсичные элементы (в частности, некоторые тяжелые металлы) составляют обширную и весьма опасную в токсикологическом отношении группу веществ. Обычно рассматривают 14 элементов: Hg, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Zn, Al, Be, Fe, Cu, Ba, Cr, Tl. Разумеется, не все перечисленные элементы являются ядовитыми, некоторые из них необходимы для нормальной жизнедеятельности человека и животных. Поэтому часто трудно провести четкую границу между биологически необходимыми и вредными для здоровья человека веществами.

В большинстве случаев реализация того или иного эффекта зависит от концентрации. При повышении оптимальной физиологической концентрации элемента в организме может наступить интоксикация, а дефицит многих элементов в пище и воде может привести к достаточному тяжелым и трудно распознаваемым явлениям недостаточности.

Для большинства продуктов установлены ПДК токсичных элементов, к детским и диетическим продуктам предъявляются более жесткие требования. Наибольшую опасность из вышеназванных элементов представляют ртуть, свинец, кадмий.

Ртуть – один из самых опасных и высокотоксичных элементов, обладающий способностью накапливаться в растениях и в организме животных и человека, т. е. является ядом кумулятивного действия.

Токсичность ртути зависит от вида ее соединений, которые по-разному всасываются, метаболизируются и выводятся из организма. Наиболее токсичны алкилртутные соединения с короткой цепью – метилртуть, этилртуть, диметилртуть. Механизм токсического действия ртути связан с ее взаимодействием с сульфгидрильными группами белков. Блокируя их, ртуть изменяет свойства или инактивирует ряд жизненно важных ферментов. Неорганические соединения ртути нарушают обмен аскорбиновой кислоты, пиридоксина, кальция, меди, цинка, селена; органические – обмен белков, цистеина, аскорбиновой кислоты, токоферолов, железа, меди, марганца, селена.

Защитным эффектом при воздействии ртути на организм человека обладают цинк и особенно селен. Предполагают, что защитное действие селена обусловлено деметилированием ртути и образованием нетоксичного соединения – селено-ртутного комплекса.

Свинец – один из самых распространенных и опасных токсикантов. Основным источником загрязнения атмосферы свинцом являются выхлопные газы автотранспорта (260 тыс. тонн) и сжигание каменного угля (около 30 тыс. тонн). Следует подчеркнуть, что многие растения накапливают свинец, который передается по пищевым цепям и обнаруживается в мясе и молоке сельскохозяйственных животных, осо-

бенно активное накопление свинца происходит вблизи промышленных центров и крупных автомагистралей.

Механизм токсического действия свинца имеет двойную направленность. Во-первых, блокада функциональных SH-групп белков и, как следствие, – инактивация ферментов, во-вторых, проникновение свинца в нервные и мышечные клетки, образование лактата свинца, затем фосфата свинца, которые создают клеточный барьер для проникновения ионов Ca^{2+} . Основными мишенями при воздействии свинца являются кроветворная, нервная и пищеварительная системы, а также почки. Свинцовая интоксикация может приводить к серьезным нарушениям здоровья, проявляющимся в частых головных болях, головокружениях, повышенной утомляемости, раздражительности, ухудшении сна, мышечной гипотонии, а в наиболее тяжелых случаях – к параличам и парезам, умственной отсталости.

Неполноценное питание, дефицит в рационе кальция, фосфора, железа, пектинов, белков (или повышенное поступление кальциферола) увеличивают усвоение свинца, а следовательно, – его токсичность. Допустимая суточная доза (ДСД) свинца составляет 0,007 мг/кг; величина ПДК в питьевой воде – 0,05 мг/л.

Кадмий. Установлено, что примерно 80 % кадмия поступает в организм человека с пищей, 20 % – через легкие из атмосферы и при курении. С рационом взрослый человек получает до 150 мкг/кг и выше кадмия в сутки. Подобно ртути и свинцу, кадмий не является жизненно необходимым металлом. Попадая в организм, кадмий проявляет сильное токсическое действие, главной мишенью которого являются почки. Механизм токсического действия кадмия связан с блокадой сульфгидрильных групп белков; кроме того, он является антагонистом цинка, кобальта, селена, ингибирует активность ферментов, содержащих указанные металлы. Известна способность кадмия нарушать обмен железа и кальция. Все это может привести к широкому спектру заболеваний: гипертоническая болезнь, анемия, ишемическая болезнь сердца, почечная недостаточность и др. Отмечены канцерогенный, мутагенный и тератогенные эффекты кадмия. По рекомендациям ВОЗ, допустимая суточная доза (ДСД) кадмия – 1 мкг/кг массы тела.

Большое значение в профилактике интоксикации кадмием имеет правильное питание (включение в рацион белков, богатых серосодержащими аминокислотами, аскорбиновой кислоты, железа, цинка, селена, кальция), контроль за содержанием кадмия (полярографический, атомно-абсорбционный анализы) и исключение из рациона продуктов, богатых кадмием.

1.4. Загрязнения веществами, применяемыми в растениеводстве

Остатки сельскохозяйственных ядохимикатов представляют наиболее значительную группу загрязнителей, так как присутствуют почти во всех пищевых продуктах. В эту группу загрязнителей входят пестициды (бактерициды, фунгициды, инсектициды, гербициды и др.), удобрения, регуляторы роста растений, средства против прорастания, средства, ускоряющие созревание плодов.

Пестициды – химические средства защиты растений. В настоящее время в мировой практике используют около 10 тыс. наименований пестицидных препаратов на основе 1 500 действующих веществ, которые относятся к различным химическим группам. Наиболее распространены следующие: хлорорганические, фосфорорганические, карбаматы (производные карбаминовой кислоты), ртутьорганические, синтетические пиретроиды и медьсодержащие фунгициды.

С гигиенических позиций принята следующая классификация пестицидов:

– по токсичности при однократном поступлении через желудочно-кишечный тракт пестициды делятся на сильнодействующие ядовитые вещества (ДЦ₅₀ до 50 мг/кг), высокотоксичные (ЛД₅₀ от 50 до 200 мг/кг), среднетоксичные (ЛД₅₀ от 200 до 1 000 мг/кг), малотоксичные (ЛД₅₀ более 1 000 мг/кг);

– по кумулятивным свойствам пестициды делятся на вещества, обладающие:

- сверхкумуляцией (коэффициент кумуляции меньше 1),
- выраженной кумуляцией (коэффициент кумуляции от 1 до 3),
- умеренной кумуляцией (коэффициент кумуляции от 3 до 5),
- слабовыраженной кумуляцией (коэффициент кумуляции больше 5);

– по стойкости пестициды делятся на очень стойкие (время разложения на нетоксичные компоненты свыше 2 лет), стойкие (от 0,5 до 1 года), умеренно стойкие (от 1 до 6 мес), малостойкие (1 мес).

Нарушения гигиенических норм хранения, транспортировки и применения пестицидов, низкая культура работы с ними приводят к их накоплению в кормах, продовольственном сырье и пищевых продуктах, а способность аккумулироваться и передаваться по пищевым цепям – к их широкому распространению и негативному влиянию на здоровье человека. Применение пестицидов и их роль в борьбе с различными вредителями в повышении урожайности сельскохозяйственных куль-

тур, их влиянии на окружающую среду и здоровье человека вызывают неоднозначные оценки различных специалистов.

Интересна судьба открытого в 1939 г. швейцарцем Паулем Мюллером инсектицида, известного как ДДТ. Препарат токсичен, ЛД₅₀ – 200 мг/кг. ДДТ сыграл огромную роль в борьбе с малярией, и в 1948 г. Пауль Мюллер был удостоен Нобелевской премии в области медицины за свое открытие. Однако уже с 1950 г. начали поступать сообщения о токсических свойствах ДДТ и реальной угрозе с его стороны для здоровья человека. Благодаря своей стойкости и летучести (период обращения вокруг Земли составлял всего 3–4 недели), ДДТ оказался одним из первых глобальных загрязнителей. Он был обнаружен на всех континентах, в том числе и на Антарктиде. Его способность аккумулироваться и передаваться по пищевым цепям привела к тому, что он был обнаружен в жировом слое пингвинов и в грудном молоке женщин. С 60-х гг. в большинстве стран препарат был запрещен (в СССР с 1970 г.).

В настоящее время споры о применении или же полном запрете пестицидов продолжаются. Ученые разных областей науки (химии, аграрии, медики), каждый со своих позиций, приводят убедительные доводы как за, так и против.

Коэффициент кумуляции – отношение суммарной дозы препарата при многократном введении к дозе, вызывающей гибель животного при однократном введении. С 1986 г. в нашей стране действует автоматизированный мониторинг, обеспечивающий информацию об уровнях пестицидов и других хлорорганических соединений в продуктах питания. Результаты мониторинга последних лет показывают возрастание общего содержания пестицидов в продуктах растительного и животного происхождения. Особенно это касается таких продуктов, как картофель, репчатый лук, капуста, помидоры, огурцы, морковь, свекла, яблоки, виноград, пшеница, ячмень, рыба прудов и водохранилищ, молоко. Причем повышение допустимого уровня содержания пестицидов в 5 и более раз следует понимать как экстремальное загрязнение, а оно наблюдается, к сожалению, в широком ассортименте продуктов питания.

Очевидно, что полностью отказаться от применения пестицидов невозможно, поэтому очень важен контроль за производством и применением пестицидов со стороны различных ведомств и организаций, а также информация населения о неблагоприятном воздействии этих соединений на организм человека. Однако в решении проблемы, свя-

занной с негативным влиянием пестицидов на организм человека, существуют свои объективные трудности. Пестициды, поступающие в организм с пищевыми продуктами, подвергаются биотрансформации, и это затрудняет их обнаружение и осложняет раскрытие механизмов воздействия на человека. Кроме того, промежуточные продукты биотрансформации ксенобиотиков бывают более токсичны, чем первоначальный ксенобиотик, и в связи с этим огромное значение приобретает опасность отдаленных последствий.

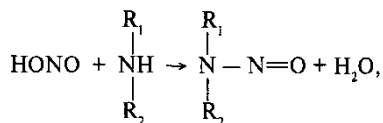
Нитраты, нитриты, нитрозоамины. Нитраты широко распространены в природе, они являются нормальными метаболитами любого живого организма, как растительного, так и животного, даже в организме человека в сутки образуется и используется в обменных процессах более 100 мг нитратов.

Почему же говорят об опасности нитратов? При потреблении в повышенном количестве нитраты (NO_3^-) в пищеварительном тракте частично восстанавливаются до нитритов (NO_2^-). Механизм токсического действия нитритов в организме заключается в их взаимодействии с гемоглобином крови и в образовании метгемоглобина, неспособного связывать и переносить кислород.

Согласно данным ФАО/ВОЗ, ДСД нитрита составляет 0,2 мг/кг массы тела, исключая грудных детей. Острая интоксикация отмечается при однократной дозе с 200–300 мг, летальный исход при 300–2 500 мг. Токсичность нитритов будет зависеть от пищевого рациона, индивидуальных особенностей организма, в частности, от активности фермента метгемоглобинредуктазы, способного восстанавливать метгемоглобин в гемоглобин. Хроническое воздействие нитритов приводит к снижению в организме витаминов А, Е, С, В₁, В₆, что в свою очередь сказывается на снижении устойчивости организма к воздействию различных негативных факторов, в том числе и онкогенных.

Нитраты сами по себе не обладают выраженной токсичностью, однако однократный прием 1–4 г нитратов вызывает у людей острое отравление, а доза 8–14 г может оказаться смертельной.

Из нитритов в присутствии различных аминов могут образовываться N-нитрозоамины.



где R_1 и R_2 – алкильные, арильные, гетероциклические радикалы.

В зависимости от природы радикала могут образовываться разнообразные нитрозоамины, 80 % из которых обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным действием, причем канцерогенное действие этих соединений определяющее.

В результате технологической обработки сырья, полуфабрикатов (интенсивная термическая обработка, копчение, соленье, длительное хранение и т. п.), образуется широкий спектр нитрозосоединений. Кроме этого нитрозоамины образуются в организме человека в результате эндогенного синтеза из предшественников (нитраты, нитриты).

Наибольшее распространение получили такие нитрозосоединения как N-нитрозодиметиламин (*НДМА*), N-нитрозодиэтиламин (*НДЭА*) и т. д.

Основными источниками поступления нитратов и нитритов в организм человека являются, в первую очередь, растительные продукты.

Помимо растений, источниками нитратов и нитритов для человека являются мясные продукты, а также колбасы, рыба, сыры, в которые добавляют нитрит натрия или калия в качестве пищевой добавки как консервант или для сохранения привычной окраски мясопродуктов, так как образующийся при этом МО-миоглобин сохраняет красную окраску даже после тепловой денатурации, что существенно улучшает внешний вид и товарные качества мясопродуктов. Существенное снижение синтеза нитрозосоединений может быть достигнуто путем добавления к пищевым продуктам аскорбиновой или изоаскорбиновой кислоты или их натриевых солей.

Регуляторы роста растений. Регуляторы роста растений (РРР) – соединения различной химической природы, оказывающие влияние на процессы роста и развития растений и применяемые в сельском хозяйстве с целью увеличения урожайности, улучшения качества растениеводческой продукции, облегчения уборки урожая, а в некоторых случаях – для увеличения сроков хранения растительных продуктов.

К этой группе можно отнести и некоторые гербициды, которые в зависимости от концентрации могут проявлять и стимулирующее действие.

Регуляторы роста растений можно разделить на две группы: природные и синтетические.

Природные РРР – это естественные компоненты растительных организмов, которые выполняют функцию **фитогормонов: ауксины, гибберелины, цитокинины, абсциссовая кислота, эндогенный этилен** и др. В процессе эволюции в организме человека выработались

соответствующие механизмы биотрансформации, и поэтому природные РРР не представляют какой-либо опасности для организма человека.

Синтетические РРР – это соединения, являющиеся с физиологической точки зрения аналогами эндогенных фитогормонов, либо соединения, способные влиять на гормональный статус растений. Их получают химическим или микробиологическим путем. Наиболее важные РРР, выпускаемые промышленно под различными коммерческими названиями, в своей основе являются производными арил- или арилоксиалифатических карбоновых кислот, индола, пиримидина, пиридазина, пирардола. Например, широко используются препараты – **производные сульфанилмочевины**.

Синтетические РРР, в отличие от природных, оказывают негативное влияние на организм человека как ксенобиотики. Однако степень опасности большинства РРР до конца не изучена, предполагается возможность их отрицательного влияния на внутриклеточный обмен за счет образования токсичных промежуточных соединений. Кроме того, некоторые синтетические РРР сами могут проявлять токсические свойства. Они обладают повышенной стойкостью в окружающей среде и сельскохозяйственной продукции, где обнаруживаются в остаточных количествах. Это, в свою очередь, увеличивает их потенциальную опасность для здоровья человека.

Загрязнение веществами, применяемыми в животноводстве.

С целью повышения продуктивности сельскохозяйственных животных, профилактики заболеваний, сохранения качества кормов в животноводстве широко применяются различные лекарственные и химические препараты. Это антибактериальные вещества (антибиотики, сульфаниламиды), гормональные препараты, транквилизаторы, антиоксиданты и др.

Антибиотики. Встречающиеся в пищевых продуктах антибиотики могут иметь следующее происхождение:

- 1) естественные антибиотики;
- 2) образующиеся в результате производства пищевых продуктов;
- 3) попадающие в пищевые продукты в результате лечебно-ветеринарных мероприятий;
- 4) попадающие в пищевые продукты при использовании их в качестве биостимуляторов;
- 5) применяемые в качестве консервирующих веществ.

К первой группе относятся природные компоненты некоторых пи-

щевых продуктов с выраженным антибиотическим действием. Например, яичный белок, молоко, мед, лук, чеснок, фрукты, пряности содержат естественные антибиотики. Эти вещества могут быть выделены, очищены и использованы для консервирования пищевых продуктов и для лечебных целей.

Ко второй группе относятся вещества с антибиотическим действием, возникающие при микробноферментативных процессах. Например, при ферментации некоторых видов сыров.

Третья группа – антибиотики, попадающие в пищевые продукты в результате лечебно-ветеринарных мероприятий. В настоящее время около половины производимых в мире антибиотиков применяются в животноводстве. Антибиотики способны переходить в мясо животных, яйца птиц, другие продукты и оказывать токсическое действие на организм человека. Особое значение имеет загрязнение молока пенициллином, который очень широко используется для терапевтических целей в борьбе со стафилококковой инфекцией.

Четвертая группа – антибиотики-биостимуляторы, которые добавляют в корм для улучшения усвояемости кормов и стимуляции роста. При этом улучшается баланс азота и выравнивается дефицит витаминов группы В. В качестве биостимуляторов чаще всего используют хлортетрациклин и окситетрациклин. Действие антибиотиков заключается не в прямой стимуляции роста, а в снижении различных факторов, препятствующих росту, например в подавлении бактерий, мешающих усвоению кормов.

К пятой группе относятся антибиотики-консерванты, которые добавляют в пищевые продукты с целью предупреждения порчи последних. Для этой цели, как показали многочисленные исследования, наиболее приемлемы антибиотики из группы тетрациклинов (хлортетрациклин, тетрациклин).

В некоторых странах применение антибиотиков в качестве консервантов запрещено.

Сульфаниламиды. Сульфаниламиды способны накапливаться в организме животных и птицы и загрязнять животноводческую продукцию: мясо, молоко, яйца. Допустимый уровень загрязнения мясных продуктов препаратами этого класса – менее 0,1 мг/кг, молока и молочных продуктов – 0,01 мг/кг.

Нитрофураны. Остатки этих лекарственных препаратов не должны содержаться в пище человека. В связи с этим отсутствуют ПДК этих препаратов. Однако имеются данные о загрязнении продуктов

животноводства такими препаратами, как фуразолидон, нитрофуран, нитрофазол.

Гормональные препараты. Гормональные препараты используют в ветеринарии и животноводстве для улучшения усвояемости кормов, стимуляции роста животных, ускорения полового созревания. Естественным следствием применения гормонов в животноводстве является проблема загрязнения ими продовольственного сырья и пищевых продуктов.

В настоящее время созданы синтетические гормональные препараты, которые по анаболическому действию значительно эффективнее природных гормонов. Этот факт, а также дешевизна их синтеза определили интенсивное внедрение этих препаратов в практику животноводства. Однако, в отличие от природных аналогов, многие синтетические гормоны оказались более устойчивыми, они плохо метаболизируются, накапливаются в организме животных в больших количествах и передаются по пищевым цепям.

Синтетические гормональные препараты стабильны при приготовлении пищи и способны вызывать дисбаланс в обмене веществ и физиологических функциях организма человека.

Транквилизаторы. Успокаивающие средства применяются с целью предупреждения стрессовых состояний у животных, например, при транспортировке или перед забоем. Их применение должно проводиться под строгим контролем, так как они способны оказывать негативное воздействие на организм человека. Для того чтобы мясо не содержало остатков этих препаратов, они должны быть отменены не менее чем за 6 дней до забоя животного.

Антиоксиданты в пище животных. Различные синтетические вещества добавляют в корм животных для защиты окисляемых компонентов, причем в каждом конкретном случае их выбирают специально в зависимости от особенностей корма и степени окислительных процессов. Например, бутилгидроксианизол является наиболее применяемым антиоксидантом в неевропейских странах. Так, 50 % производимого в США свиного жира содержит это вещество. Экспертный комитет ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил ДСП (для группы из 4 антиоксидантов) – 3 г/кг массы тела.

Почва загрязняется токсичными химическими веществами, поступающими из сточных вод, промышленных выбросов в атмосферу и выхлопных газов автотранспорта, а также пестицидами, применяемыми для обработки растений. Значительный вклад в загрязнение почвы

вносят бытовые и промышленные свалки, где скапливаются отходы, опасные для живых организмов и растений. В России на свалках, в мусорниках и отстойниках находится 44 млрд. т отходов, из которых почти половина относится к опасным отходам.

От автотранспорта (выхлопные газы двигателей и продукты истирания автомобильных покрышек) в воздух и почву поступают канцерогенные вещества. Автомобильное топливо, содержащее этилированные присадки и хлорорганические соединения, а также промышленные выбросы хлорфенола и выбросы мусоросжигательных заводов загрязняют воздух и почву диоксинами. В США ежегодные выбросы в атмосферу токсичных веществ от одного автомобиля составляют 338 кг, а в России – 1 200 кг.

Загрязнение почвы компонентами антигололедных смесей значительно ухудшает экологию больших городов и мегаполисов в зимнее время. Дорожная «химия» на основе хлорида кальция приводит к образованию на мостовых, тротуарах и газонах своеобразного «коктейля» из хлорида кальция, воды от тающего снега, бензина и машинного масла от автомобилей, антикоррозионных реагентов и почвы, смываемой с газонов.

2. МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

2.1. Пробоподготовка в анализе объектов окружающей среды

Пробоподготовка – совокупность действий над объектом анализа (измельчение, гомогенизация, экстракция, гидролиз, осаждение и пр.) с целью превращения пробы в подходящую для последующего анализа форму (сухой остаток, раствор и пр.), состояние вещества (основание, солевая форма, гидролиз конъюгатов и пр.), а также для концентрирования (разбавления) аналита и избавления от мешающих анализу компонентов.

Основная задача пробоподготовки – подготовка вещества, материалов, компонентов анализа для определенного вида анализа. Пробоподготовка помогает повысить точность получаемых результатов, расширить исследуемый диапазон значений, повысить безопасность исследования, ускорить тест, улучшить воспроизводимость и погрешность результатов.

Пробоподготовка используется в таких областях, как микроскопия, материалография, хроматография, спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный анализ, инструментальный и мокрый химический анализ, минералогические исследования и многие другие.

Задачами подготовки проб к анализу в лаборатории (пробоподготовки), как правило, являются: гомогенизация (достижение однородности пробы), обогащение пробы (ее концентрирование), удаление мешающих примесей (повышение селективности будущего анализа) и др.

Гомогенизация пробы особенно важна для твердых (сыпучих) образцов проб и реже жидких. Она обеспечивает представительность анализа (воспроизводимость повторяемых результатов) и во многом технически облегчает количественный анализ.

Гомогенизацию твердых образцов, как правило, осуществляют путем размола, дробления, диспергирования, измельчения, смешения и т. п. Аналогичные операции применяют для подготовки проб к растворению или химической обработке (модификации), поскольку уменьшение размеров частиц сопровождается увеличением их поверхности и, соответственно, повышением скорости взаимодействия с реагентами. В частности, перед растворением для определения тяжелых

металлов образцы почвы тщательно перемешивают, растирают в ступке и методом «квартирования» отбирают среднюю пробу.

Подготовка к анализу биологических образцов и пищевых продуктов также включает в себя гомогенизацию. Обычно ее проводят в миксерах с вращающимися ножами. Однако они являются главными источниками загрязнения биопроб, поскольку сильно истираются в процессе нагрева при работе. Поэтому рекомендуется применять высокоскоростные миксеры с охлаждением. Описан интересный метод подготовки проб биологических тканей путем их охлаждения жидким азотом до хрупкого состояния с резким встряхиванием или размалыванием в порошок.

Концентрирование чаще всего осуществляют сублимацией твердых веществ, дистилляцией (упариванием) жидких проб или экстрагированием из них анализируемого вещества. Пробу отобранного воздуха, как правило, пропускают через минимальный объем поглотителя или сорбируют на минимальном количестве твердого адсорбента, добиваясь тем самым максимального ее концентрирования. При выборе метода концентрирования для целей экоаналитического контроля можно руководствоваться устоявшейся практикой анализа объектов окружающей среды. Исходя из нее, можно считать, что наиболее универсальными и часто применяемыми методами концентрирования являются сорбция (абсолютный лидер) и экстракция (в особенности «мокрая» и сверхкритическая флюидная). В то же время наиболее сложной средой, с точки зрения концентрирования отобранных из нее проб, является воздух.

Удаление примесей, как и концентрирование, возможно за счет разделения, селективной экстракции, а также другими методами (хроматографированием, «маскированием» и т. д.).

Иногда используют в качестве методов пробоподготовки специальную дополнительную обработку проб для модифицирования (получения производных) анализируемого вещества в другое соединение, более легко определяемое выбранным методом анализа.

Подготовка пробы к анализу является необходимой не только для того, чтобы сконцентрировать исследуемые компоненты и отделить их от мешающих примесей, но и во многом для «подстройки» пробы к анализатору – прибору, на котором осуществляется количественное измерение содержания анализируемого в пробе загрязняющего вещества. Целью такой подстройки является достижение достоверности и воспроизводимости анализа.

Если речь идет о функциональном анализе (определении вещества по наличию в его структуре специфических функциональных групп) либо об определении различных состояний и форм элементов, то операции пробоподготовки не должны изменять исходные искомые компоненты. Последнее обстоятельство особенно важно при идентификации природы загрязняющих веществ (ЗВ).

В зависимости от фазового состояния объектов (газы, жидкости и твердые вещества) для решения подобной задачи выделены три основные схемы пробоподготовки, используемые в экоаналитическом контроле.

Принципиально эти схемы рассчитаны на одновременную идентификацию и определение различных форм ЗВ, о которых к началу анализа нет исходной информации. Поэтому они, как правило, основаны на «щадящих» методах пробоподготовки.

По мере выяснения природы ЗВ и состава пробы оказываемое на пробу физико-химическое и (или) химическое воздействие может нарастать. В частности, при анализе газовых проб известного качественного состава часто применяют метод «реакционно-сорбционного концентрирования». Он основан на предварительном удалении мешающих веществ в колонке с химическими реагентами. Это позволяет свести к минимуму конкурентную сорбцию мешающих компонентов и существенно уменьшить систематическую погрешность анализа.

В большинстве случаев процессы пробоподготовки заключаются в отделении определяемых компонентов от матрицы или, наоборот, мешающих веществ от анализируемой среды таким образом, чтобы достигался максимальный эффект. При этом применяется весьма ограниченное число методов разделения и концентрирования (прежде всего, экстракция и хроматография). При этом методы, требующие очень сложного оборудования, большого количества высокочистых реагентов и значительных затрат времени, в широкой практике обычно не применяются.

Основная доля затрат приходится на процедуры по переводу проб в форму, удобную для анализа (например, растворение, разложение, перевод в другую фазу и т. п.), и отделению определяемых компонентов от мешающих веществ. При их выполнении пока преобладает ручной труд, что во многом обуславливает высокую стоимость определений. В целом пробоподготовку надо строить таким образом, чтобы добиться непрерывного определения ЗВ в потоке. Длительные операции следует интенсифицировать, используя более высокую температуру и

давление, более реакционноспособные среды, эффекты катализа, физические воздействия (микроволновое, фотохимическое) и иные приемы.

Предпочтительны решения, которые позволяют обойтись минимальным числом операций пробоподготовки. Кроме того, они должны быть адекватны друг другу по точностным параметрам, ведь, как известно, именно пробоотбор и пробоподготовка лимитируют надежность получаемых результатов.

Природные органические соединения отличаются большим многообразием физических и химических свойств. Среди них встречаются относительно простые по составу жидкие вещества, обладающие значительной летучестью, твердые кристаллические соединения, в широком интервале отличающиеся друг от друга по температуре плавления и растворимости, и, наконец, высокомолекулярные.

По химическим свойствам это углеводороды, спирты, кислоты, основания, углеводы и т. п. или их соли, эфиры и другие производные. Наиболее распространены два способа выделения органических соединений из природных продуктов: перегонка с водяным паром и экстракция растворителями. Первым способом получают сравнительно небольшое количество веществ. Второй способ более универсален.

Перегонка с водяным паром. Перегонка с водяным паром имеет наибольшее значение для выделения эфирных масел. Эфиромасличные растения отличаются невысоким содержанием летучих веществ (редко более 1 %). Чтобы получить эфирное масло в количествах, достаточных для исследования, необходимо переработать большое количество растительного материала. Для этого используются металлические перегонные аппараты особой конструкции (рис. 2.1).

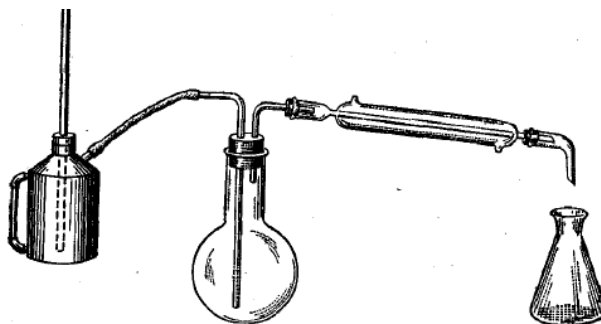


Рис. 2.1. Прибор для отгонки эфирных масел

Экстракция. В лабораторной практике наиболее распространена экстракция настаиванием. Исходный материал предварительно высушивают на воздухе и измельчают. Однако в процессе сушки возможны ферментативные изменения некоторых веществ. В этом случае обезвреживание проводят в глубоком вакууме или фиксируют свежий растительный материал спиртом. Иногда перед экстракцией сырье обрабатывают щелочами или кислотами, в зависимости от природы извлекаемых веществ и используемого растворителя. Подготовленный материал загружают в сосуд (колбу, склянку) и заливают растворителем; чаще других применяют воду, петролейный эфир, диэтиловый эфир, метиловый и изопропиловый спирты, хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол. Настаивание проводят в течение нескольких часов или даже суток, после чего растворитель сливают через бумажный или марлевый фильтр и концентрируют. В некоторых случаях используют осадители или адсорбенты. Однако этот способ не всегда позволяет достичь полного извлечения. Только многократным настаиванием в новых порциях растворителя удастся перевести в раствор практически все экстрактивные вещества. Когда требуется накопить извлекаемое вещество в больших количествах, применяют перколяторы из жести, оцинкованного железа или луженой меди.

Минерализация. Анализ содержания следовых количеств тяжелых металлов традиционными физико-химическими методами (атомная абсорбция, полярография, фотометрия и др.) требует предварительной пробоподготовки, так как металлы в большинстве объектов находятся в связанном состоянии. Они образуют достаточно прочные органические комплексы, мешающие точному и воспроизводимому определению их содержания. Поэтому перед любым анализом необходимо предварительно разрушить органическую составляющую пробы. Под минерализацией в химическом анализе понимается разложение органических веществ и материалов на их основе с целью выделения определяемых элементов в виде устойчивых неорганических соединений, удобных для последующего анализа.

Среди обычных методов разрушения органических компонентов следует выделить сухое озоление – сжигание пробы в муфельных печах и мокрое озоление – нагревание с кислотами-окислителями на плитке. Подготовка к определению тяжелых металлов в образцах сложного состава этими методами иногда достигает 8–10 ч и составляет примерно 80–90 % полного времени анализа, т. е. является самой трудоемкой и длительной частью химического анализа, требующей

повышенной аккуратности и неослабного внимания оператора. В большинстве случаев именно эта стадия вносит наибольший вклад в погрешность результатов эксперимента и иногда сводит на нет усилия персонала химической лаборатории.

2.2. Сухое озоление и сплавление органических веществ

В литературе описан ряд способов минерализации органических веществ, основанных на нагревании исследуемых объектов до высокой температуры. Ниже мы остановимся только на тех способах минерализации, которые в ряде случаев применяются в химико-токсикологическом анализе (метод сухого озоления и метод сплавления). Метод сухого озоления основан на нагревании органических веществ до высокой температуры при доступе воздуха.

Сухое озоление производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях. При разрушении органических веществ с помощью этого метода на исследование берут относительно небольшие навески (1–10 г) исследуемых объектов (пищевые продукты, биологический материал и др.) и нагревают их в тигле до 300–400 °С. Увеличение навесок исследуемых объектов является нежелательным, так как это значительно увеличивает время озоления. Этот метод минерализации имеет ряд недостатков, главными из которых являются улетучивание некоторых металлов или их соединений в процессе нагревания, а также взаимодействие отдельных металлов с материалом тиглей. При сухом озолении трудно контролировать температуру исследуемого материала непосредственно в тигле. При перегреве содержимого тигля некоторые металлы могут улетучиваться. В процессе сухого озоления биологического материала даже при относительно невысокой температуре частично или полностью улетучиваются соединения ртути, таллия и др. При температуре выше 40 °С хлориды кадмия, свинца, серебра, цинка, марганца, мышьяка являются летучими. При несколько более высокой температуре могут улетучиваться некоторые соединения меди, никеля, хрома и др.

В процессе сухого озоления органических веществ при высокой температуре цинк, серебро, свинец и некоторые другие металлы могут взаимодействовать со стенками кварцевых и фарфоровых тиглей, а кобальт способен сплавляться со стенками платиновых тиглей или взаимодействовать с материалом фарфоровых тиглей.

Метод применяется тогда, когда имеется специальное задание исследовать объекты биологического происхождения на наличие марганца, меди и некоторых других металлов.

Исследуемые объекты (растительные консервы или части органов) измельчают, вносят в фарфоровые чашки, которые помещают на нагретую песочную баню, и высушивают исследуемую пробу. Затем при дальнейшем осторожном нагревании песочной бани обугливают эту пробу. Обуглившийся или превращенный в пепел биологический материал охлаждают, смачивают концентрированным раствором нитрата аммония или концентрированной азотной кислотой. Фарфоровую чашку помещают на кипящую водяную баню и высушивают ее содержимое, которое переносят в фарфоровый тигель вместимостью 30–50 мл, и осторожно нагревают на слабом пламени. При этом пламя не должно соприкасаться с дном тигля. Нагревание тигля производят таким образом, чтобы его содержимое постепенно превращалось в золу и не было вспышки. При неполном сгорании органических веществ зола в тигле имеет черный или серый цвет.

Для полноты сгорания содержимого тигля его смачивают концентрированным раствором нитрата аммония, высушивают на водяной бане и прокаливают. После этого тигель охлаждают, а к его содержимому прибавляют раствор соответствующей кислоты (соляной или азотной) для перевода оксидов металлов в их соли. При исследовании полученного минерализата на наличие марганца золу обрабатывают соляной кислотой, а при исследовании на наличие меди – азотной кислотой. После обработки золы соответствующей кислотой содержимое тигля фильтруют. Фильтрат выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Сухие остатки растворяют в 3–5 см³ воды и полученные растворы исследуют на наличие катионов соответствующих металлов (марганца или меди). В литературе имеются данные, согласно которым этот метод пригоден и при исследовании биологического материала на наличие цинка и висмута.

Сухое озоление органических веществ должно производиться в вытяжном шкафу с хорошей тягой. Метод сплавления органических веществ с нитратами в химико-токсикологическом анализе применяется чаще, чем метод сухого озоления. Пользуясь методом сплавления, биологический материал или другие органические вещества нагревают с расплавленными нитратами щелочных металлов. С повышением температуры окислительные свойства нитратов усиливаются. При этом может происходить быстрое окисление органических веществ,

сопровождающееся выбрасыванием из тигля мелких частиц сожженной пробы. Отмечены случаи взрыва при нагревании некоторых органических веществ с нитратами. Для предотвращения протекания слишком бурной реакции, которая может сопровождаться взрывом, при сплавлении применяют не нитраты, а их смеси с карбонатами щелочных металлов.

Сухое озоление проводят тогда, когда требуется проследить за содержанием суммы минеральных веществ в различные периоды роста и развития растений, за изменением количества золы в различных органах. Им пользуются и при определениях содержания отдельных элементов, хотя оно и менее надежно по сравнению с мокрым озолением вследствие возможных потерь фосфора, серы и калия, а также наблюдающейся иногда неполноты сжигания органических веществ. Тем не менее и в этом случае при тщательном выполнении сухое озоление позволяет получить удовлетворительные результаты при значительно меньших затратах времени.

2.3. Мокрое озоление

Мокрое озоление органического вещества. Как правило, в аналитической практике при определении углерода органических соединений используют метод Кнопа–Сабанина – мокрое озоление почвы раствором бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в серной кислоте. О количестве углерода органических соединений, подвергшихся мокрому озолению, можно судить как непосредственно по количеству выделившегося углекислого газа, так и по количеству окислителя, пошедшего на сжигание органического вещества. Классический метод Кнопа–Сабанина предусматривает прямое гравиметрическое определение выделившегося при разложении органических веществ углекислого газа. Многие современные модификации предусматривают определение остаточного количества окислителя титриметрическими (метод Тюрина) или фотометрическими (метод Орлова–Гриндель) методами. Поскольку все предлагаемые ниже методы представляют собой модификации этого подхода, т. е. мокрого сжигания органического вещества с последующим определением избытка окислителя, рассмотрим вначале общие принципы, лежащие в его основе.

Мокрое озоление исключает потери фосфора, калия и серы, так как температура при этом не поднимается выше 338° . Окисление в этом случае происходит вследствие восстановления азотной кислоты. Реак-

цию ведут в присутствии серной кислоты. Сжигание проводят в колбах Кьельдаля емкостью 200–250 см³. Эти грушевидные, с длинным горлом колбы сделаны из специального жаростойкого стекла, емкость их от 100 до 1 000 см³.

При мокром озолении ставят контрольный (холостой) опыт, т. е. проделывают точно такие же операции, но без растительного материала. Это дает возможность вводить поправки на содержание определяемого элемента в реактивах, что совершенно необходимо при анализах на содержание фосфора. Контрольные опыты особенно необходимы при сжигании в присутствии пергидроля, так как последний очень часто содержит фосфор. После мокрого озоления растительного материала по методу Гинзбург из мерной колбы на 100 см³ (ориентировочное окрашивание проводят с одной колбой, взяв 5 см³ раствора) берут 5–10 см³ испытуемого раствора в мерную колбу объемом 50 см³. Приливают 20–25 см³ дистиллированной воды.

Метод мокрого озоления достаточно быстр, удобен в использовании, не требует сложной аппаратуры и в большинстве почв дает вполне приемлемые результаты. Исключение могут составлять лишь карбонатные почвы и почвы с избыточным количеством извести. Карбонаты не подвергаются разложению хромовой смесью, но образующийся при взаимодействии карбоната кальция и серной кислоты гипс может обволакивать частицы почвы, препятствуя проникновению окислительного раствора и разложению органического вещества внутри частиц.

Метод мокрого озоления исключает потери азота, фосфора и калия в виде их оксидов, так как растительное вещество озолается при температуре 332 °С. Это температура кипения серной кислоты, у хлорной кислоты значительно меньшая температура кипения – 121 °С. Ускоренное мокрое озоление растительного материала по методу К. Е. Гинзбург, Г. М. Щегловой, Е. В. Вульфус. Принцип мокрого озоления состоит в том, что навеску анализируемого корма сжигают в присутствии концентрированной серной кислоты. При подогревании серная кислота разрушает углеводы и жиры до СО₂ и Н₂О, которые улетучиваются. Белки при этом распадаются до аммиака, образующего с Н₂SO₄ нелетучую соль (NH₄)₂SO₄.

Мокрое озоление органических соединений почвы проводят хромовой смесью при нагревании до 150 °С в сушильном шкафу. Количество озоленного углерода органических соединений определяют по количеству образовавшихся в результате реакции ионов трехвалентно-

го хрома (Cr^{3+}). Они имеют зеленую окраску. Оптическая плотность их растворов подчиняется закону Бугера–Бера, и, следовательно, их концентрация может быть определена колориметрически.

В вытяжном шкафу проводят сухое и мокрое озоление анализируемых веществ и все работы, связанные с ядовитыми летучими выделениями. Нередко для мокрого озоления устраивают еще специальные ниши в капитальной стене; ниша имеет подводку газа или электричества, плотно закрывающуюся остекленную дверку и соединена с вентиляционной трубой.

В методе Тюрина и Никитина мокрое озоление органических соединений почвы проводят хромовой смесью при нагревании. При этом температура нагревания и его длительность оказывают существенное влияние на полноту окисления органических соединений. Поскольку условия нагревания не всегда можно строго контролировать, это приводит к снижению воспроизводимости результатов определения углерода. В предлагаемой ниже модификации озоление органических соединений производится в течение более длительного времени, но без нагревания. После нейтрализации объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой примерно до 100 см^3 . Затем добавляют в колбу 2 см^3 10%-ного раствора NaOH (разрушение комплексного соединения мурексида с кальцием происходит при pH раствора 12,5).

Для разложения растений применяют два метода: сухое озоление и кислотное сжигание (мокрое озоление). Описанный способ сухого озоления используют для определения железа, марганца, цинка, меди, кобальта, никеля, свинца, кадмия, хрома. После мокрого озоления, кроме названных элементов, возможно определение молибдена. При использовании фотометрических методов определения золу и остаток от мокрого сжигания проб обрабатывают $0,3 \text{ M}$ раствором соляной кислоты. Золу в тигле осторожно смачивают $0,3 \text{ M}$ соляной кислотой, затем приливают 5 см^3 этого же раствора. Тигли помещают на водяную баню и нагревают в течение 30 мин. Полученный раствор переносят через воронку в градуированные пробирки объемом 20 см^3 . Тигель обмывают бидистиллированной водой и доводят его раствор до метки.

Пробы животного происхождения (молоко, кости и т. п.) и растительного (зерно, овощи, трава, корнеплоды) минерализуют путем сухого или мокрого озоления. Сухое озоление проводят вначале при температуре около $200 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем при $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$; при анализе костей температуру увеличивают до $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$. При определении изотопов иода озоления не проводят.

В настоящее время для определения калия в растениях используют метод пламенной фотометрии, который дает надежные и устойчивые результаты. Мокрое озонение растительного материала полностью исключает потери этого элемента. Результат определения после сухого озонения зависит от тщательности аналитика, и не исключены потери калия в виде K_2O при высокой температуре озонения.

2.4. Другие приемы озонения

Для процессов интенсификации пробоподготовки используют автоклавное и микроволновое разложение, разложение с помощью ультразвука.

При автоклавной пробоподготовке объекты анализа подвергаются воздействию следующих факторов: высокого давления, высокого и постоянного во времени положительного окислительно-восстановительного потенциала системы, высоких температур, превышающих температуры кипения системы.

Автоклавная минерализация исключает потери микроэлементов в виде нерастворимых металлоорганических соединений не только за счет сильно выраженных окислительных свойств среды, но и реакций комплексообразования в системе.

Новые возможности анализа объектов биологической природы открывает способ микроволнового (МВ) разложения органических матриц в закрытых сосудах, позволяющих минерализовать пробу под давлением 10–100 атм в течение 10–20 мин минимальным количеством азотной кислоты (иногда в смеси с водой, плавиковой кислотой и пероксидом водорода). Установлено, что прямое поглощение энергии микроволнового излучения жидкостями, содержащими молекулы с отличным от нуля дипольным моментом, приводит к ускорению проходящих в растворах процессов массопереноса, диффузии, а также химических взаимодействий с участием растворителя: гидролиза, комплексообразования в растворе и на твердой поверхности, окислительно-восстановительных реакций. В случае МВ-пробоподготовки образец растворяется за счет трех факторов: температуры, давления, МВ-облучения. Разработана методика МВ-разложения пищевых продуктов (пшеница, капуста, картофель, молочные смеси, сухое молоко) с последующим определением 24 элементов в макро- и микроконцентрациях методами атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного спектрального анализа. МВ-разложение применяли для определения в

растительных объектах Cd, Ni, Co, Cr и Pb атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией.

Разработана методика кислотного разложения почв и биологических объектов при воздействии ультразвуком (УЗ) для определения ртути, свинца и других тяжелых металлов из одного раствора, применимая для серийных анализов. Показано, что ртуть, свинец, медь и цинк из проб почв, растений, лигнина и лечебных грязей полностью извлекаются в результате их обработки смесью концентрированной азотной и соляной (3:1) кислот при воздействии ультразвуком частотой 18 кГц в течение 2 мин. Разложение с помощью ультразвука позволяет повысить скорость мокрой минерализации мясопродуктов, хлебопродуктов и молокопродуктов в 20–40 раз, комбикормов, кукурузы, мясокостной муки, отрубей пшеничных в 4–8 раз. Применение УЗ увеличило степень и экспрессность извлечения микроэлементов из образца в раствор при анализе почв и растений по сравнению с сухим и мокрым озолением в 15–40 раз. УЗ интенсификация кислотной минерализации жиров и масел, хлебопродуктов в 20–40 раз сокращает время минерализации, степень извлечения свинца, меди, кадмия повышается с 90 до 98–99 %. Облучение УЗ использовали для сокращения времени дегазации вин, подвергнутых процессам шампанизации.

Действующими государственными стандартами допускается интенсификация сухой минерализации ИК-излучением, что сокращает время минерализации на 10–20 %.

После озоления твердых фтористых соединений фтор определяют в минеральном остатке. Вильсон производит минерализацию в присутствии кремнезема, оперируя далее с нерастворимыми кремнефторидами. Получающийся при этом SiF_4 подвергается далее гидролизу, и образовавшуюся кремнекислоту определяют весовым способом. При работе с большими объемами газообразного фтора реальной становится опасность внезапного проникновения больших количеств его в помещение. В литературе имеются данные по изучению токсичного действия фтора на животных и человека.

Обычные методы мокрого разложения органических веществ в пробах сложного состава, основанные на сжигании пробы концентрированными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4), требуют больших затрат времени, постоянного слежения за ходом процесса, значительного расхода кислот (и загрязнения пробы) и во многих случаях не приводят к полному разложению органических веществ, мешающих получению достоверного результата анализа.

В мире при подготовке проб к анализу методами ААС, ИСП-МС и ИСП-АЭС за последние пятнадцать лет наибольшее развитие получило мокрое озоление проб различными кислотами с помощью СВЧ-поля под давлением (СВЧ-минерализации под давлением).

Реализация аналитических возможностей микроволнового излучения, в ряде случаев в сочетании с преимуществами закрытых систем, обеспечивает:

быстроту протекания физико-химических процессов, обуславливающую резкое сокращение (в десятки и сотни раз) времени подготовки;

возможность контроля и управления основными параметрами (давление, температура, время, мощность);

возможность расчета параметров (температуры, времени ее достижения) реакционных смесей;

совмещение во времени и пространстве нескольких аналитических операций (например, окисления и растворения) и, таким образом, сокращение числа стадий;

большую полноту разложения, что иногда позволяет исключить доплавление;

упрощение состава используемых для растворения реакционных смесей, например, замену высококипящих кислот более летучими (азотной и хлористоводородной);

значительное сокращение объема реакционных смесей и снижение величины поправки контрольного опыта;

отсутствие загрязнений пробы из окружающего воздуха и потерь элементов вследствие образования летучих соединений;

совместимость с методами концентрирования и инструментального определения;

высокую производительность и экономичность (время подготовки – 10–20 мин при мощности 300–600 Вт).

Процесс минерализации проходит следующим образом: разлагаемая проба и окислительные реагенты помещаются в специальный сосуд из радиопрозрачного химически инертного материала (стекло, кварц, фторопласт), сосуд при необходимости герметично закрывается, переносится в микроволновую систему и реакционная смесь нагревается в СВЧ-поле. При этом суммарное время пробоподготовки сокращается в десятки и сотни раз.

Таким образом, среди достоинств метода СВЧ-минерализации можно назвать следующие:

- повышение экспрессности пробоподготовки;

- улучшение воспроизводимости;
- отсутствие потерь пробы;
- сокращение расхода реагентов (и дополнительного загрязнения пробы);
- легкость в управлении и автоматизации;
- отсутствие непосредственного контакта оператора при пробоподготовке с горячими сильными кислотами и, как следствие, безопасность в работе.

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

3.1. Единицы измерения в физико-химических методах анализа

В физико-химических методах анализа используются все единицы измерения, применяемые в классическом анализе. Однако широкий диапазон измеряемых концентраций, масс и объемов привел к необходимости использования дополнительных единиц измерения, отличающихся в основном десятичными приставками (табл. 3.1).

Приведенные в этом параграфе единицы применяются обычно для твердых проб. Для жидких и газообразных проб обычно применяются единицы, описанные в следующем параграфе.

Процентоподобные величины:

а) промилле (‰) – показывают число массовых частей не на 100 частей пробы, а на 1 000. Считаются как обыкновенные проценты, но вместо умножения на 100 % умножают на 1 000‰.

б) миллиграмм-проценты (мг%) и микрограмм-проценты (мкг%) – показывают, в отличие от обычных процентов, не число граммов на 100 граммов пробы, а число милли- или микрограммов соответственно. Для расчета миллиграмм-процентов необходимо массу компонента в миллиграммах разделить на массу пробы в граммах и умножить на 100 %. По правилам сокращения единиц измерения эту единицу следовало бы называть «миллипроцент» и обозначать «м%», но традиционно используется не совсем правильное название. Микрограмм-проценты считаются точно так же, только масса компонента берется в микрограммах.

Таблица 3.1. Числовые приставки

Множитель чисел	Приставка		
	Наименование	Обозначение	
		русское	международное
10^{18}	экса	Э	E
10^{15}	пета	П	P
10^{12}	тера	Т	T
10^9	гига	Г	G
10^6	мега	М	M
10^3	кило	к	k
10^2	гекто	г	h
10^1	дека	да	da
10^{-1}	деци	д	d
10^{-2}	санتي	с	c
10^{-3}	милли	м	m
10^{-6}	микро	мк	μ (u)
10^{-9}	нано (милли-микро)	н (ммк)	n (mц, mu)
10^{-12}	пико	п	p (μц)
10^{-15}	фемто	ф	f
10^{-18}	атто	а	a

Миллиграмм- и микрограмм-проценты полностью эквивалентны иногда применяемым единицам «мг/100 г» и «мкг/100 г». Соотношение между процентоподобными величинами: 1 % = 10‰ = 1 000 мг% = 1 000 000 мкг%.

В англоязычной литературе для обозначения малых содержаний обычно применяются миллионные доли или части на миллион ppm (*partspermillion*), части на миллиард ppb (*partsperbillion* – это англоязычное название миллиарда), части на триллион ppt (*partspertrillion*). Чтобы рассчитать эти величины, достаточно массу компонента разделить на массу пробы в одинаковых единицах измерения и перенести запятую вправо на 6 позиций для расчета миллионных долей, на 9 и 12 позиций для расчета миллиардных и триллионных долей соответственно.

Биллион – слово, не используемое в российской системе наименования чисел, в других системах наименования чисел является как число с:

➤ 9 нулями ($1\,000\,000\,000 = 10^9$, тысяча миллионов) в системе наименования чисел с короткой шкалой;

➤ 12 нулями ($1\,000\,000\,000\,000 = 10^{12}$, миллион миллионов) в системе наименования чисел с длинной шкалой.

В некоторых странах, использующих систему наименования чисел с короткой шкалой, в том числе и в России, название «биллион» не используется, а числа с 9 и 12 нулями называются соответственно «миллиард» и «триллион».

	Короткая шкала	Длинная шкала	Россия
10⁹	биллион	миллиард	миллиард
10¹²	триллион	биллион	триллион

По сути, эти величины являются простой безразмерной массовой долей с перенесенной для удобства записи запятой. Эти величины обычно переносятся в русскоязычную литературу без перевода. В русскоязычной литературе для обозначения малых содержаний обычно применяются единицы измерения типа (масса компонента)/(масса пробы), обычно мг/кг и мкг/кг. Для их расчета массу компонента в мили или микрограммах соответственно делят на массу пробы в килограммах.

Так как 1 кг равен 1 000 г или 1 000 000 мг, то 1 мг равен одной миллионной от килограмма. Поэтому существует простое соотношение между русскоязычными и англоязычными единицами измерения малых содержаний: 1 мг/кг = 1 ppm. Аналогично 1 мкг/кг = 1 ppb; 1 нг/кг = 1 ppt.

Общее соотношение между единицами: 0,01 (это массовая доля) = 1 % = 10‰ = 1 000 мг% = 10⁶ мкг% = 10⁴ ppm = 10⁴ мг/кг = 10⁷ ppb = 10⁷ мкг/кг = 10¹⁰ ppt = 10¹⁰ нг/кг.

Запоминать это и последующие соотношения не нужно, их следует выводить из анализа размерности (мг/кг, мкг/кг, нг/кг) и определения единиц (% , ‰, мг%, ppm, ppb, ppt). Определение перечисленных единиц следует запомнить.

3.2. Единицы измерения концентрации растворов

В физико-химическом анализе преимущественно применяются единицы титра (масса компонента / объем раствора). Наиболее часто применяются мг/дм³. Перевод между различными единицами осуществляется на основе знания десятичных приставок. Небольшая разница между 1 л и 1 дм³, 1 мл и 1 см³, 1 мкл и 1 мм³ не учитывается.

$$0,001 \text{ г/см}^3 = 1 \text{ г/дм}^3 = 1\,000 \text{ мг/дм}^3 = 1\,000\,000 \text{ мкг/дм}^3 = 1 \text{ мг/см}^3 = \\ = 1\,000 \text{ мкг/см}^3 = 1 \text{ мкг/мм}^3.$$

Также применяется молярная и нормальная концентрация с различными десятичными приставками:

$$1 \text{ моль/дм}^3 = 1\,000 \text{ ммоль/дм}^3 = 1\,000 \text{ моль/м}^3;$$

$$1 \text{ гэкв/дм}^3 = 1\,000 \text{ мгэкв/дм}^3.$$

Изредка применяются такие единицы, как г/100 см², мг/100 см², мкг/100 см²; моль/100 см², ммоль/100 см² и т. п., которые называются масс-объемными процентами, миллиграмм-объемными процентами, моль-объемными процентами и т. п. При этом используются обозначения:

$$1 \% (m/v) = 1 \% (\text{масса/объем}) = 1 \text{ г/100 см}^3 = 10 \text{ г/дм}^3;$$

$$1 \text{ моль/100 см}^3 = 10 \text{ моль/дм}^3.$$

При расчетах с использованием редко используемых объемных процентов следует учитывать, что в случае жидких растворов сумма процентных содержаний всех компонентов не равна точно 100 %, так как при смешивании жидкостей суммарный объем не совсем точно равен сумме объемов компонентов $W (\%, \text{об.}) = \frac{V(\text{компонент})}{V(\text{раствор})}$.

Для выполнения расчетов с объемными процентами (например, чтобы перевести их в моль/дм³ и мг/дм³) необходимо знать плотность компонента.

3.3. Международные единицы активности витаминов и ферментов

Количество многих биологических веществ часто выражают в так называемых международных единицах «МЕ» (*international units – IU*). Величина массы или количества молей, приходящихся на 1МЕ, зависит от конкретного вещества.

Например, для витамина А 1МЕ соответствует 0,3 мкг ретинола или 0,344 мкг ретинолацетата; для витамина Е 1МЕ соответствует 1мг полностью рацемического синтетического токоферолацетата, для витамина D 1МЕ соответствует 0,025 мкг эргокальциферола или холекальциферола, имеющих природную конфигурацию хиральных центров.

Подобные единицы измерения первоначально возникают, когда исследователи сталкиваются с каким-нибудь новым биологически активным веществом. Например, заметили, что некоторые продукты способны предотвращать рахит. Предположили, что в этих продуктах присутствует некоторое предотвращающее рахит вещество, и назвали

его витамином D. Название дали задолго до того, как какое-либо конкретное вещество было выделено и охарактеризовано.

Пока вещество не выделено, измерить его в молях или миллиграммах невозможно. Невозможно взять навеску для приготовления стандартного раствора. Чтобы хоть как-то сравнивать различные продукты, химики и диетологи договорились считать, что если некоторое количество продукта способно при ежедневном скармливании предотвратить развитие рахита у одного молодого самца крысы определенного возраста и веса, то в этой порции содержится 1МЕ витамина D. Спустя много лет трудом многих исследователей выделяют и охарактеризовывают соединения, обладающие D-витаминной активностью, и узнают, какие же именно количества этих веществ соответствуют 1МЕ витамина D. Но так как во всей обширной литературе к тому времени витамин D измеряется в МЕ, то единица сохраняется. Точно так же в современных исследованиях, когда сталкиваются с новой биологической активностью каких-либо образцов, первоначально придумывают для гипотетического вещества определение международной единицы. И измеряют концентрацию нового вещества в МЕ биологическими тестами на крысах, или мышах, или мухах-дрозофилах, или холерных вибрионах, или стволовых клетках, или шимпанзе и т. д. в соответствии с определением МЕ для данной активности.

МЕ применяются преимущественно в биологических тестах, которые не являются темой настоящих методических указаний. МЕ может определяться не только на основе биотеста. Например, для измерения количества каталаз и пероксидаз (группа ферментов, разлагающих перекись водорода) за 1МЕ приняли такое количество фермента, которое способно при реакции с избытком перекиси водорода выделять кислород со скоростью 1 см³/мин. Во многих случаях медицинские препараты, содержание компонентов в которых приводится в МЕ, анализируют физико-химическими методами. При этом массу вещества, соответствующего 1МЕ, химики-аналитики обычно берут из справочной литературы.

Задача 1. Озолили 0,5 г зерна мокрым способом. Раствор перелили в мерную колбу на 25 см³ и довели до метки. В этом растворе концентрация кадмия оказалась 0,002 мг/дм³. Определите содержание кадмия в зерне в процентах, промилле, мг%, мг/кг, мкг/кг, нг/кг, ppm, ppb, ppt.

Решение:

Сразу найдем массу вещества во всей порции, при этом нужно внимательно следить за единицами измерения:

$$25 \text{ см}^3 = 0,025 \text{ дм}^3;$$

$$0,025 \text{ дм}^3 \cdot 0,002 \text{ мг/дм}^3 = 0,00005 \text{ мг.}$$

При расчете процентов и промилле массы компонента и пробы должны иметь строго одинаковые единицы измерения:

$$0,5 \text{ г} = 500 \text{ мг};$$

$$\omega_{\text{Cd, \%}} = 0,00005 \text{ мг} / 500 \text{ мг} \cdot 100 \% = 0,00001 \%;$$

$$\omega_{\text{Cd, ‰}} = 0,00005 \text{ мг} / 500 \text{ мг} \cdot 1000‰ = 0,0001‰.$$

Миллиграм-проценты (мг%) – единица измерения, показывающая количество миллиграммов вещества на 100 г пробы, для ее расчета массу компонента в миллиграммах делят на вес пробы в граммах и умножают на 100 %:

$$\omega_{\text{Cd, мг\%}} = 0,00005 \text{ мг} / 0,5 \text{ г} \cdot 100 \% = 0,01 \text{ мг\%}.$$

Теперь рассчитаем мг/кг, мкг/кг, нг/кг. Для этого массу загрязнителя в соответствующих единицах массы делят на массу пробы в килограммах.

$$0,00005 \text{ мг} = 0,05 \text{ мкг} = 50 \text{ нг}; \quad 0,5 \text{ г} = 0,0005 \text{ кг};$$

$$\omega_{\text{Cd, мг/кг}} = 0,00005 \text{ мг} / 0,0005 \text{ кг} = 0,1 \text{ мг/кг};$$

$$\omega_{\text{Cd, мкг/кг}} = 0,05 \text{ мкг} / 0,0005 \text{ кг} = 100 \text{ мкг/кг};$$

$$\omega_{\text{Cd, нг/кг}} = 50 \text{ нг} / 0,0005 \text{ кг} = 100\,000 \text{ нг/кг}.$$

Теперь рассчитаем массовую долю и переведем ее в миллионные доли ppm (*partspemillion*), миллиардные ppb (*partsperbillion*) и триллионные ppt (*partspetrillion*).

$$\begin{aligned} \frac{0,00005 \text{ мг}}{500 \text{ мг}} = 0,0000001 &= \frac{0,1}{1\,000\,000} = 0,1 \text{ ppm} = \frac{100}{1\,000\,000\,000} = \\ &= 100 \text{ ppb} = \frac{100\,000}{10^{12}} = 100\,000 \text{ ppt}. \end{aligned}$$

ppm, ppb и ppt можно рассчитать найти и по-другому. Так как 1 кг = 1 000 г, а 1 г = 1 000 мг, то 1 кг = 1 000 000 мг. Так как в 1 кг содержится 1 000 000 мг, то 1 мг/кг = 1 ppm, т. е. мг/кг просто соответствуют ppm. Аналогично мкг/кг соответствует ppb, а нг/кг – ppt.

Ответ: $\omega_{\text{Cd}} = 0,00001 \% = 0,0001‰ = 0,01 \text{ мг\%} = 0,1 \text{ мг/кг} = 0,1 \text{ ppm} = 100 \text{ мкг/кг} = 100 \text{ ppb} = 100\,000 \text{ нг/кг} = 100\,000 \text{ ppt}.$

Задача 2. Для определения селена сожгли в кислороде навеску биоматериала 5 г. Продукты сгорания поглотили щелочью, щелочной раствор довели до 10 см³. В полученном растворе (в него перешел весь селен из пробы) оказалось $1,12 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ селена. Найдите содержание селена в пробе в %, мг/кг, ppm.

Решение:

Сразу найдем количество моль селена во всей порции:

$1,12 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ · 0,01дм³ = $1,12 \cdot 10^{-8}$ моль (здесь сразу перевели миллилитры в литры, чтобы сократить размерность). Теперь моли переводим в граммы и миллиграммы:

$$1,12 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot 78,96 \text{ г/моль} = 8,844 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 8,844 \cdot 10^{-4} \text{ мг.}$$

Теперь находим содержание:

$$\omega_{\text{Se, \%}} = 8,844 \cdot 10^{-7} \text{ г} / 5 \text{ г} \cdot 100 \% = 1,769 \cdot 10^{-5} \%;$$

$$\omega_{\text{Se, мг/кг}} = 8,844 \cdot 10^{-4} \text{ мг} / 0,005 \text{ кг} = 0,1769 \text{ мг/кг.}$$

Так как в килограмме ровно миллион миллиграммов, то количество мг/кг равно числу ppm. ==> $\omega_{\text{Se, ppm}} = 0,1769 \text{ ppm.}$

$$\text{Ответ: } \omega_{\text{Se}} = 1,769 \cdot 10^{-5} \% = 0,1769 \text{ мг/кг} = 0,1769 \text{ ppm.}$$

3.4. Расчеты по химическим и физико-химическим методам анализа

Расчетная работа при выполнении физико-химических методов анализа сильно отличается от расчетов, используемых при классическом количественном анализе (гравиметрия и титрование).

В гравиметрии расчет обычно сводится к вычитанию результатов взвешивания и расчету процентов «школьным» способом (определение влажности, зольности, жирности, клетчатки, лигнина и т. п.) (рис. 3.1), т. е. аналитические сигналы (данные взвешивания) непосредственно пересчитываются в результат. В случае гравиметрии с проведением химической реакции и получением сразу «осаждаемой», а затем «весовой» формы добавляется несложный пересчет массы последней на массу определяемого компонента.



Рис. 3.1. Гравиметрия

При гравиметрическом определении фосфора в анализируемом образце фосфата получили массу гравиметрической формы $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

равную 0,4895 г. Рассчитайте содержание фосфора в образце в пересчете на P_2O_5 . Опять же пишем уравнение реакции, можно просто схему: $P_2O_5 \rightarrow Mg_2P_2O_7$.

Определяем гравиметрический фактор как отношение молекулярной массы определяемого вещества к молекулярной массе гравиметрической формы, учитывая стехиометрические коэффициенты в уравнении. Далее рассчитываем массу вещества по формуле

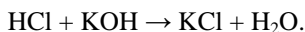
$$m(X) = F \cdot m(\Gamma\Phi).$$

В титровании (рис. 3.2) необходимых типов расчетов больше. Для расчета необходимо хорошо владеть понятиями молярной и эквивалентной массы, фактора эквивалентности, твердо знать основные единицы измерения концентрации (проценты, титр, молярность, нормальность). Основной расчет производится непосредственно на основе объема (выступает в качестве аналитического сигнала) и концентрации затраченных реактивов. Дополнительно необходимо производить расчеты по приготовлению стандартных растворов (расчет навески твердого вещества или объема концентрированного раствора с учетом плотности).



Рис. 3.2. Титрование

Вычислить нормальность раствора HCl , если на титрование 20 см^3 его израсходовано $19,2 \text{ см}^3$ $0,1N$ раствора $NaOH$. Здесь первое, что нужно сделать, – записать уравнение реакции:



Потом вступает в силу закон эквивалентов:

$$V_{\text{в-ва}} \cdot N_{\text{в-ва}} = V_{\text{титранта}} \cdot N_{\text{титранта}}.$$

Для прямого титрования получаем значение концентрации вещества сразу, для обратного титрования и титрования заместителя придется разбить процесс на этапы и немного модифицировать формулу. Важно знать, что для всех видов титрования (кислотно-основного, осадительного, комплексометрического, окислительно-восстановительного) расчеты абсолютно аналогичны. Однако следует помнить, что число эквивалентности для веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, определяется числом электронов, принимающих участие в реакции.

При физико-химическом анализе помимо описанных выше надо владеть дополнительными навыками. Это связано со сложностью процессов, происходящих в используемых аналитических приборах. Аналитический сигнал, выдаваемый приборами (ток, напряжение, площадь пика и т. п.), как правило, невозможно прямо пересчитать для определяемого компонента. Поэтому перед анализом необходимо предварительно выяснить зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента во вводимых в прибор растворах. После чего можно анализировать неизвестные растворы. Поэтому основным способом расчета является метод абсолютной калибровки с использованием калибровочного графика.

Во многих случаях прибор выдает сразу множество сигналов (например, интенсивности множества спектральных линий многих элементов или площади многих пиков на хроматограмме). При этом появляются такие принципиально новые подходы к расчету результатов химического анализа как метод внутреннего стандарта или метод нормализации.

Для определения концентрации анализируемого вещества по экспериментальным данным используется несколько методик.

Расчетные методы:

• **прямые методы.** Значение аналитического сигнала (A_x) сразу пересчитывается в концентрацию C_x .

$$C_x = f(A_x).$$

Формулы пересчета специфичны для каждого метода.

• **метод добавок.** Снимается значение A_x , затем к исследуемому образцу прибавляется аликвота раствора с известной концентрацией определяемого компонента $C_{ст}$.

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}.$$

- **метод одного стандарта.** Фиксируются значения аналитического сигнала стандартного раствора $A_{ст}$ и исследуемого A_x .

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{ст}}$$

Метод градуировочного графика. Измеряются значения аналитического сигнала для нескольких стандартных растворов, строится градуировочный график в координатах $C_{ст} - A_{ст}$, как правило, линейный. Затем измеряется A_x и по графику определяется значение концентрации. График лучше строить в Excel, причем, в координатах $A_{ст} - C_{ст}$, тогда по уравнению линии тренда можно сразу рассчитать C_x без дополнительных построений и счета клеточек на миллиметровке (рис. 3.3).

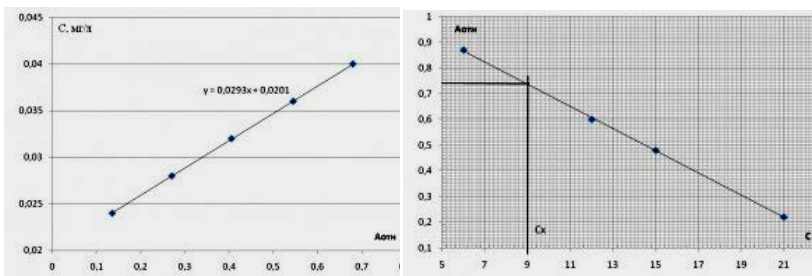


Рис. 3.3. Градуировочные графики

Многие электрохимические методы анализа (кондуктометрия, амперометрия, кулонометрия, потенциометрия) проводят в режиме титрования – в систему постепенно добавляется (или генерируется внутри системы) титрант, одновременно фиксируется изменение аналитического сигнала. На выходе получается набор данных, по которым нужно построить кривую титрования и определить конечную точку титрования (КТТ).

В случае кондуктометрического, амперометрического, кулонометрического титрования это можно сделать по исходной (интегральной) кривой титрования (рис. 3.4).

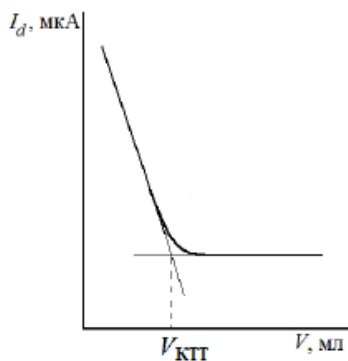


Рис. 3.4. Определение конечной точки титрования по интегральной кривой

А в случае потенциометрического титрования лучше построить дифференциальную кривую (рис. 3.5).

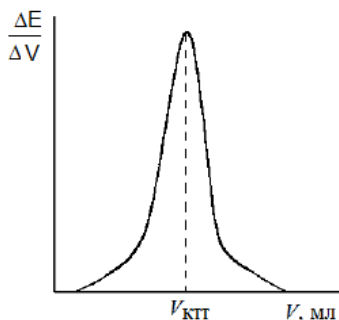


Рис. 3.5. Определение конечной точки титрования по дифференциальной кривой

Хочется отметить, что большинство способов определения концентрации в ФХМА универсальны, т. е. если вы рассчитываете C_x по градуировочному графику, то абсолютно неважно, используете ли вы данные фотометрического, люминисцентного или потенциометрического анализа. Исключение – прямые методы.

Условия задач по ФХМА могут выглядеть очень громоздкими из-за детального описания этапов приготовления исследуемого раствора

(растворение навески, разбавление, отбор аликвот). В таких случаях нужно сначала определить концентрацию по одной из предложенных методик, а потом учесть все разбавления, используя навыки, полученные при решении базовых задач.

Ограничения метода абсолютной калибровки. Метод абсолютной калибровки наиболее прост и понятен, но при его использовании должны выполняться определенные условия, которые не всегда возможно обеспечить во всех методах анализа и пробоподготовки.

1. Масса пробы должна быть точно известна – обычно это не вызывает затруднений, так как весы имеют высокую точность.

2. Определяемые компоненты должны количественно без потерь перейти из навески пробы в подготовленный раствор. Это условие в некоторых случаях выполняется хорошо, а в некоторых – нет. Например, если мы растворяем навеску медного сплава в азотной кислоте, то обычно металлы полностью переходят в раствор и никаких потерь элементов не наблюдается.

Если же мы, к примеру, готовим биологическую пробу для определения жирорастворимых витаминов, то ситуация принципиально другая. Пробоподготовка включает «омыление» измельченной пробы кипячением со спиртовым раствором КОН, экстракцию омыленного и разведенного водой раствора гексаном, упаривание гексанового экстракта и растворение остатка от упаривания в небольшом объеме ацетонитрила. При этом наблюдаются потери из-за разложения и окисления витаминов, из-за неполной экстракции, неполноты выливания малых порций растворов из сосудов и т. п. Эти потери можно грубо учесть, измерив так называемую «степень определения» («извлечения» или «сохранения») методики пробоподготовки. Этот параметр показывает, какая часть определяемого вещества (аналита) из анализируемого образца переходит во время пробоподготовки в конечную порцию (ж). Для этого в качестве образца берут искусственную смесь, содержащую известное количество определяемого вещества. С порцией такой смеси проделывают все операции пробоподготовки, как с обычным анализируемым образцом. После этого делается расчет обычным способом. Найденное количество определяемого вещества всегда должно оказаться не более внесенного и обычно составляет от 40–50 % для многоступенчатых методик пробоподготовки при анализе лабильных (нестойких) соединений до 98–100 % при определении нелетучих элементов, когда пробоподготовка сводится к озолению и разведению до метки в мерной колбе. В дальнейшем измеренную степень определения

можно использовать для введения соответствующей поправки в результаты анализа.

Однако такой подход не всегда дает правильные результаты, так как степень извлечения обычно сильно зависит от наличия посторонних веществ. Например, при определении железа в растительных пробах обычно можно применять сухое озоление и потерь железа не наблюдается. Однако если в качестве искусственной смеси для измерения степени определения использовать солянокислый раствор FeCl_3 , высушив и прокалив его в тигле, то степень сохранения железа окажется низкой, так как FeCl_3 летуч. Поэтому в качестве искусственной смеси необходимо применять смесь, максимально близкую по природе к реальным образцам. Однако всегда остается неоднозначность, так как составить из химически чистых реактивов аналогичную реальным образцам искусственную смесь затруднительно. В подобных случаях анализ и расчет следует произвести методом добавки либо методом внутреннего стандарта с использованием максимально похожего соединения.

3. Объем конечной порции подготовленного к анализу раствора должен быть точно известен. Это условие легко выполняется в колориметрии, при атомно-спектральном анализе с распылением раствора в пламени и других случаях, где для анализа требуется значительный объем раствора и конечную порцию после пробоподготовки разбавляют до строго определенного объема мерной колбы.

Однако для некоторых методов анализа, в частности для газовой хроматографии, непосредственно для анализа требуется очень малый объем раствора (1 мкл), и при необходимости повышения чувствительности пробу упаривают в пробирке с острым кончиком до объема в 5–10 мкл или 0,5 капли). Такой объем невозможно точно определить и при традиционном расчете ошибка будет неприемлемо велика.

Проблема решается либо путем использования при хроматографии всей порции вещества (обычно такое возможно только при тонкослойной хроматографии), либо путем применения внутреннего стандарта (см. ниже).

4. Аналитический сигнал прибора должен зависеть только от концентрации определяемого вещества в анализируемых растворах. Если посторонние вещества будут давать сигнал, аналогичный определяемому веществу, то использовать такой аналитический метод нельзя. Если же посторонние присутствующие в большом количестве вещества сами по себе сигнала не дают, но влияют на интенсивность сигнала

ла, даваемого определяемым веществом (наклон калибровочного графика), то анализ и расчет можно произвести методом добавки.

Метод внутреннего стандарта. Метод внутреннего стандарта заключается в следующем:

- 1) к пробе добавляют известное количество внутреннего стандарта;
- 2) с пробой проводят все стадии пробоподготовки, и конечная порция вводится в прибор. При этом все невоспроизводимые потери и неточности ввода будут одинаковы для определяемого вещества и внутреннего стандарта;
- 3) расчет производят не по величине, а по соотношению величин сигналов от определяемого вещества и внутреннего стандарта.

В качестве внутреннего стандарта можно использовать вещество, которое:

- 1) отсутствует в анализируемой смеси;
- 2) имеет схожие с определяемым веществом физико-химические свойства;
- 3) при анализе на приборе дает отдельный от определяемого вещества аналитический сигнал.

Дальнейшее описание хода анализа методом внутреннего стандарта для определенности будет конкретизировано для случая газохроматографического определения с детектором электронного захвата пестицида 2,4-Д (торговое название 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты). В качестве внутреннего стандарта можно взять, к примеру, 2,4,5-Т (2,4,5-трихлорфеноксисукусную кислоту), отличающуюся только дополнительным атомом хлора. Второе соединение в качестве пестицида не применяется и в природе отсутствует.

Пример расчета. Вначале необходимо настроить хроматограф, чтобы оба соединения (обычно кислоты определяют в виде метиловых эфиров) выходили за определенное время хорошо отделяющимися друг от друга и растворителя узкими симметричными пиками, зарегистрировать время выхода.

На следующем этапе определяют относительную чувствительность детектора к соединениям. Для этого берется порция раствора, содержащая оба соединения обычно в одинаковом количестве. Например, смешали по 1 см³ растворов 2,4-Д и 2,4,5-Т с концентрацией 1 мкг/см³ каждый. После этого делается метилирование и из подготовленной к анализу порции 1 мкл вводится в прибор. Пусть пик метилового эфира 2,4,5-Т окажется, к примеру, в 2 раза больше, чем 2,4-Д. Это значит,

что детектор к метиловому эфиру 2,4,5-Т в пересчете на свободную кислоту в два раза чувствительней, чем к 2,4-Д.

Далее проводят расчет необходимого количества внутреннего стандарта таким образом, чтобы при анализе пики внутреннего стандарта и определяемого компонента были примерно одинаковой величины и могли быть проанализированы на одном диапазоне чувствительности прибора.

Часть подготовленной порции (стандартно для газовой хроматографии 1 мкл) вводят в прибор и получают хроматограмму. Сопоставляя ее находят пики определяемого вещества и внутреннего стандарта.

Метод внутреннего стандарта преимущественно применяется в хроматографии, но также иногда используется в спектроскопии. В качестве сигналов используются площади пиков или интенсивности спектральных линий соответственно. Изредка расчет методом внутреннего стандарта применяется и при анализе другими методами.

Методы добавок. При использовании добавок к пробе добавляется некоторое количество содержащегося в пробе определяемого компонента. Есть несколько принципиально разных методов добавок.

Использование добавки при качественном хроматографическом анализе. Время удерживания определяемого компонента при хроматографии не является абсолютно постоянной величиной. Его воспроизводимость зависит, во-первых, от воспроизводимости прибора (точности поддержания давления, температуры, расхода элюентов, градиента и т. п.). Во-вторых, другие компоненты пробы, особенно те, которые содержатся в большом количестве, также могут повлиять на время удерживания. Поэтому при получении хроматограмм стандартного раствора (а) и неизвестной (б) смеси однозначно определить, является ли компонент, отмеченный стрелкой, тем же самым, что и в стандартной смеси, нельзя.

В такой ситуации к уже подготовленному к анализу раствору добавляют некоторое количество определяемого компонента и снова снимают хроматограмму. Если подозрительный пик при этом увеличивается, а остальные немного уменьшаются (за счет небольшого разбавления при добавлении добавки), значит, данный пик соответствует определяемому веществу. Если же он раздваивается или уширяется, значит это какое-то другое вещество. Если вещество оказалось тем же, что и в стандартном растворе, то по площади его пика можно произвести расчет методом абсолютной калибровки.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Сущность и классификация электрохимических методов анализа

В основе электрохимических методов анализа и исследования лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. При выполнении анализа используют либо функциональную зависимость тока, потенциала, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации анализируемого раствора, либо измеряют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом.

Несмотря на то, что число параметров, характеризующих электрические свойства растворов, ограничено, известно много различных электрохимических методов анализа. Дело в том, что любой из параметров (ток, потенциал) можно в процессе проведения анализа задавать или измерять. Комбинируя различными способами задаваемый и измеряемый параметры, исследователь имеет дело с различными электрохимическими методами анализа.

Применение электрохимических методов в количественном анализе базируется на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разности электрических потенциалов, тока, количества электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе, участвующего в данном электрохимическом процессе.

Электрохимические процессы – процессы, которые сопровождаются одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы, которую в подобных случаях можно назвать электрохимической системой. В аналитической практике электрохимическая система обычно содержит электрохимическую ячейку, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Электрохимические методы анализа (ЭМА) классифицируют по-разному. Классификация, основанная на учете природы источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов:

- методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала;
- методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала.

Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала.

Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент (гальва-

ническую цепь). К таким методам относятся потенциометрические методы; электродвижущая сила (ЭДС) и электродные потенциалы в системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

К методам с наложением внешнего (постороннего) потенциала относятся:

- кондуктометрический анализ – основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации;
- вольтамперметрический анализ – основан на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора;
- кулонометрический анализ – основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации;
- электрогравиметрический анализ – основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

В табл. 4.1 дана классификация ЭМА по измеряемому параметру.

Таблица 4.1. Классификация электрохимических методов анализа по измеряемому параметру электрохимической ячейки

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод
Потенциал E , В Ток I , мкА, mA	$I = 0$ $I = f(E_{\text{налож}})$	Потенциометрия Вольтамперметрия
Кол-во электричества Q , Кл Удельная электрическая проводимость μ , $\text{см} \cdot \text{см}^{-1}$	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$ $I \sim 1\,000$ Гц	Кулонометрия Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

Классификация по способу применения электрохимических методов. Различают прямые и косвенные методы.

Прямым методом измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

Косвенные методы включают методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.

В соответствии с данной классификацией различают, например, прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование, прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование и т. д.

4.2. Гальванический элемент и электролитическая ячейка

Полная электрическая цепь прибора для электрохимического метода анализа состоит из внутренней цепи (электрохимической ячейки) и внешней цепи, включающей проводники, регуляторы тока (напряжения) и измерительные приборы.

Инструментом для ЭМА служит электрохимическая ячейка, представляющая собой сосуд с раствором электролита, в который погружены как минимум два электрода. В зависимости от решаемой задачи различными могут быть форма и материал сосуда, число и природа электродов, раствора, условия анализа (прилагаемое напряжение (ток) и регистрируемый аналитический сигнал, температура, перемешивание, продувка инертным газом и т. п.). Определяемое вещество может входить как в состав электролита, заполняющего ячейку, так и в состав одного из электродов. Если аналитическая окислительно-восстановительная реакция протекает на электродах ячейки самопроизвольно, т. е. без приложения напряжения от внешнего источника, а только за счет разности потенциалов (ЭДС) ее электродов, то такую ячейку называют гальваническим элементом. При необходимости ячейку можно подсоединить к внешнему источнику напряжения. В этом случае, приложив определенное напряжение, можно изменить направление окислительно-восстановительной реакции и направление тока на противоположное тому, что имеет место в гальваническом элементе. Окислительно-восстановительную реакцию, протекающую на электродах под действием внешнего источника напряжения, называют электролизом, а электрохимическую ячейку, являющуюся потребителем энергии, необходимой для протекания в ней химической реакции, называют электролитической ячейкой.

Электрохимическая ячейка – это сосуд с раствором электролита, в который погружены 2–3 электрода (рис. 4.1).

Электрод представляет собой систему, в простейшем случае состоящую из двух фаз, из которых твердая обладает электронной, а другая – жидкая – ионной проводимостью. Твердая фаза с электронной проводимостью считается проводником I рода, а жидкая фаза с ионной проводимостью – II рода. При соприкосновении этих двух проводников происходит образование двойного электрического слоя (ДЭС). Он может быть результатом обмена ионами между твердой и жидкой фазами или результатом специфической адсорбции катионов или анионов на поверхности твердой фазы при погружении ее в воду или раствор.

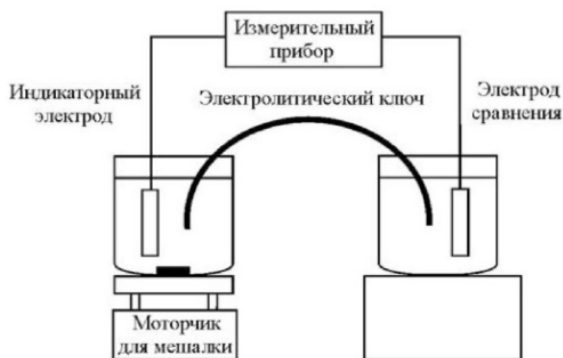


Рис. 4.1. Электрохимическая ячейка

В электролитической ячейке наоборот электрическая энергия внешнего источника напряжения необходима для протекания несамопроизвольной химической реакции в направлении, противоположном по сравнению с реакцией в гальваническом элементе. Электролитические ячейки используются в таких электрохимических методах, как вольтамперометрия.

Существует 3 типа электрохимических ячеек (рис. 4.2).

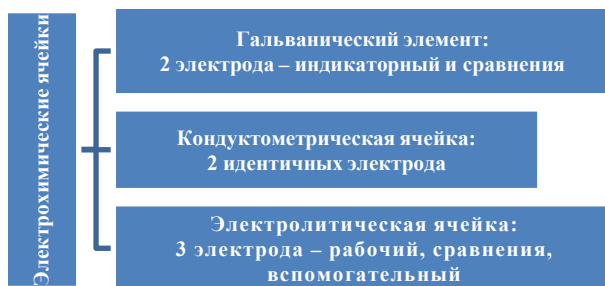


Рис. 4.2. Типы электрохимических ячеек

В гальваническом элементе самопроизвольно протекает химическая реакция, в результате чего он является источником электрической энергии. Напряжение ячейки определяется разностью потенциалов двух полуреакций. Гальванические элементы применяются в потенциометрии.

Гальванические элементы используются в потенциометрии, кондуктометрические ячейки, в которых электроды выполняют одинаковую функцию, – в кондуктометрии. В методах, основанных на протекании электролиза, применяются электролитические ячейки.

В качестве устройств для измерения электрических параметров служат микроамперметры (измерение силы тока I), милливольт-метры (измерение разности потенциалов E), мосты переменного тока (измерение сопротивления R), кондуктометры (измерение электрической проводимости W) и др.

Внешние металлические проводники осуществляют связь электрохимической ячейки с устройством для измерения электрического параметра.

5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

5.1. Теоретические основы метода

Рассмотрение физико-химических методов анализа мы начнем с потенциометрии, так как потенциометрия является одним из наиболее интересных и перспективных методов анализа. Суть этого метода заключается в измерении разности потенциалов между парой подходящих электродов. Метод возник в 1893 г., когда немецкий химик Р. Беренд впервые провел потенциометрическое титрование.

Этот метод основан на использовании особого типа электродов, потенциал которых в растворе является функцией концентрации определенных ионов. Причем, довольно часто, даже большие избытки других ионов мало влияют на потенциал, образующийся на границе раздела: индикаторный электрод – определяемый ион. Поэтому определение нужного иона в растворе сводится к весьма простой операции – измерению потенциала электродов, называемых сейчас ионоселективными. Благодаря простоте анализа потенциометрия с ионоселективными электродами уже нашла широкое применение. В перспективе доля анализов с применением ионоселективных электродов будет и в дальнейшем возрастать. Чтобы разобраться, как функционируют ионоселективные электроды, рассмотрим сначала, как функционируют наиболее простые металлические электроды. Если металлическую пластинку опустить в растворитель (например, воду), то металл начнет переходить в раствор в виде катионов. Вследствие этого на пластинке будет накапливаться отрицательный заряд, так как электроны не пере-

ходят в раствор. Отметим, что преобладающий переход катионов в другую фазу характерен только для полярных жидкостей и объясняется большей выгодностью сольватации катионов, чем электронов.

Процесс перехода катионов металла не бесконечен. По мере протекания процесса заряд на пластинке увеличивается, и переход в раствор новых катионов становится все менее выгодным. С другой стороны, раствор заряжается все более положительно и начинает выталкивать катионы на поверхность металлической пластинки. Установившееся равновесие характеризуется равенством скоростей перехода катионов из раствора на пластинку металла и перехода катионов из пластинки в раствор. При изменении условий нахождения металла в растворе равновесие будет нарушаться, а при возвращении в первоначальные условия равновесие будет возвращаться в исходное состояние. Данное равновесие называется обратимостью электрода.

Вблизи границы с металлической пластинкой концентрация катионов высока. Значительное количество катионов находится в первом ряду, непосредственно прилегающем к поверхности металла, образуя положительную обкладку двойного электрического слоя (рис. 5.1).

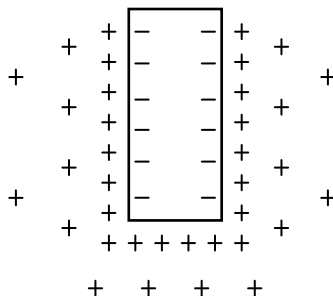


Рис. 5.1. Двойной электрический слой

В результате такого процесса между пластинкой и раствором возникает разность потенциалов. Эта разность является следствием протекания электрохимической реакции:



Количественно она может быть записана следующим уравнением:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln P + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}, \quad (2)$$

где P – константа равновесия реакции (1) при нулевой разности потенциалов между фазами;

\overline{a}_{Me} – активность в фазе металла;

$a_{Me^{+n}}$ – активность металла в фазе раствора.

Для одного и того же металла и растворителя значения P и \overline{a}_{Me} постоянны. Тогда:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{+n}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{+n}}. \quad (3)$$

Это уравнение известно как уравнение Нернста.

Для решения аналитической задачи потенциометрические измерения можно проводить двумя способами. Первый способ, называемый *прямым потенциометрией*, заключается в том, что в анализируемый раствор погружают подходящий индикаторный электрод и измеряют его потенциал относительно электрода сравнения, обычно, хлоридсеребряного. Затем по градуировочному графику, построенному в координатах E - pc (c – концентрация стандартных растворов определяемого иона), находят концентрацию определяемого иона в анализируемом растворе. Второй способ заключается в измерении потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым ионом и подходящим титрантом. По полученной кривой титрования можно найти объем титранта, необходимый для достижения конечной точки титрования, и рассчитать концентрацию определяемого иона. Этот способ называют *косвенной потенциометрией* или чаще *потенциометрическим титрованием*.

Из уравнения Нернста следует, что равновесный потенциал E_p зависит от соотношения активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной пары, т. е. является функцией состава раствора:

$$E_p = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Зависимость и положена в основу потенциометрии.

5.2. Классификация электродов

При постоянном потенциале одного электрода можно по значению ЭДС установить относительное изменение потенциала другого электрода. Электроды, которые используются в потенциометрии, различаются по *назначению* и по *принципу действия*.

Для потенциометрических измерений применяют электрохимические цепи, содержащие два электрода в зависимости от назначения: индикаторный и электрод сравнения (рис. 5.2).

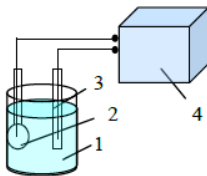


Рис. 5.2. Прибор для измерения ЭДС гальванического элемента:
1 – электролитическая ячейка с раствором; 2 – индикаторный электрод;
3 – электрод сравнения; 4 – потенциометр

Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов в растворе.

Требования к индикаторным электродам:

1. Электрод должен обратимо реагировать на изменение активности или концентрации определяемых ионов.

2. Потенциал его должен устанавливаться быстро. Это особенно важно при проведении потенциометрического титрования.

3. Электрод не должен влиять на состав раствора. Например, часто используемый платиновый электрод может катализировать протекание некоторых реакций.

4. Электрод должен быть химически устойчив по отношению к веществам, находящимся в растворе. Например, цинковый электрод в кислых растворах может растворяться.

5. Электрод должен быть неполяризуемым, т. е. его потенциал не должен меняться при протекании тока.

6. Электрод должен иметь простую конструкцию.

Электродом сравнения называют электрод, потенциал которого постоянен и не зависит от концентрации ионов в растворе. Его применяют для измерения потенциала индикаторного электрода.

Требования к электродам сравнения.

1. Потенциал электрода должен оставаться постоянным и не зависеть от состава анализируемого раствора.

2. Электрод должен иметь низкое сопротивление.

Остальные требования к электроду сравнения такие же, как в п. 3–6 требований к индикаторному электроду.

Если оба электрода погружены в анализируемый раствор – это цепь без переноса.

ЭДС исследуемого элемента выражается как разность между потенциалом электрода сравнения и потенциалом индикаторного электрода: $E = E_{ст} - E_{инд} \Rightarrow E_{инд} = E_{ст} - E$.

При постоянном потенциале $E_{ст}$, измерив на приборе ЭДС элемента, можно рассчитать потенциал индикаторного электрода.

Для измерения электродвижущей силы применяют систему двух электродов – индикаторного и электрода сравнения.

Если электрод сравнения соединяют с анализируемым раствором через жидкостный контакт (солевой мостик), то цепь называется цепью с переносом. Солевой мостик служит для предотвращения смешивания анализируемого раствора и раствора электрода сравнения. В качестве солевого мостика используют насыщенные растворы солей KCl, KNO₃ и других с близкими значениями подвижностей катиона и аниона. Это позволяет снизить диффузионный потенциал $E_{диф}$ жидкостного соединения практически до нуля.

В потенциометрическом анализе используют преимущественно цепи с переносом.

В соответствии с механизмом возникновения или изменения потенциала электроды классифицируются на металлические, электроды II рода и ионоселективные (мембранные) электроды (рис. 5.3). Металлические электроды делятся на активные I рода и индифферентные:

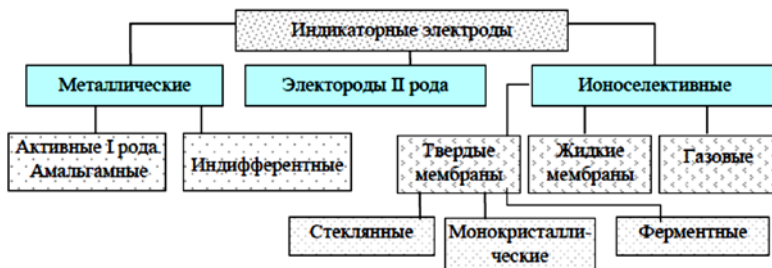


Рис. 5.3. Классификация индикаторных электродов

В качестве индикаторных в потенциометрическом анализе применяют:

1. Электроды, на поверхности которых протекают реакции с обменом электронами. Их называют *электроннообменными*, или *окис-*

лительно-восстановительными. В качестве таких электродов применяют электроды из химически инертных металлов – платины, золота и др. В аналитической практике находят применение выпускаемый промышленностью точечный платиновый электрод ЭПВ-1-100 и изготовленный из специального стекла мембранный окислительно-восстановительный электрод ЭО-1.

2. Электроды, на поверхности которых протекают реакции обмена иона. Их называют *ионообменными*, или *ионоселективными электродами*. Основным элементом ионоселективных электродов является ионочувствительная мембрана. Поэтому их также иногда называют мембранными.

Ионоселективные электроды изготавливают:

- с твердыми мембранами;
- со стеклянными мембранами;
- с жидкостными мембранами.

Электроды с твердыми мембранами. В таких электродах мембрана изготовлена из малорастворимого кристаллического вещества с ионным типом электрической проводимости. Конструктивно электрод представляет собой трубку диаметром около 1 см из инертного полимера (обычно поливинилхлорида), к торцу которой приклеена тонкая (~0,5 мм) мембрана. В трубку заливают внутренний раствор сравнения, в который погружают электрод сравнения. В настоящее время промышленностью выпускаются электроды с твердыми мембранами, селективные к F⁻-ионам (мембрана на основе монокристалла LaF₃), к Cl⁻-, Br⁻- и I⁻-ионам (мембраны на основе смеси серебра сульфида и соответствующего серебра галогенида).

Электроды со стеклянными мембранами. Их изготавливают из специального электродного стекла, в состав которого входят оксиды алюминия, натрия, калия, бора и др. Мембрана таких электродов представляет собой тонкостенный шарик (~0,1 мм) диаметром 5–8 мм.

Промышленность выпускает стеклянные электроды, селективные только к катионам H⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, NH₄⁺. В этих электродах не только мембрана, но и сам корпус изготовлены из стекла.

Электроды с жидкостными мембранами. В таких электродах жидкие мембраны, представляющие собой растворенные в органических растворителях ионообменные вещества, отделяют от анализируемого раствора гидрофобными мелкопористыми пленками, пористыми дисками или гидрофобизированными керамическими диафрагмами. Их основным недостатком является постепенное вымывание анализи-

руемым раствором ионообменника, что сокращает срок работы электрода.

Этих недостатков не имеют электроды с пленочными мембранами. В таких электродах в тонкую мембрану из гидрофобного полимера (поливинилхлорида) вводят пластификатор и растворенное в нем электроактивное вещество, вступающее в ионообменную реакцию с анализируемым ионом в растворе. В настоящее время промышленность выпускает пленочные ионоселективные электроды на катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; электроды для определения общей жесткости воды; на анионы галогенидов, NCS^- , NO_3^- . Существуют электроды и на другие ионы.

В зависимости от принципа действия различают *электронообменные (металлические)* и *мембранные (ионоселективные)* электроды.

Металлические электроды, которые используются в потенциометрии, классифицируются следующим образом:

1. *Активные электроды:*

• I рода (например, серебряный Ag/Ag^+ (рис. 5.4), медный Cu/Cu^{2+}). Потенциал таких электродов зависит от активности иона металла Me^{n+} ;

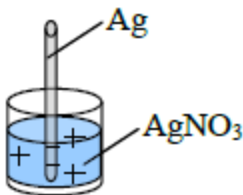


Рис. 5.4. Серебряный электрод

• II рода (например, хлоридсеребряный Ag , AgCl/KCl и др.). Потенциал таких электродов зависит от активности аниона An^{n-} (например, Cl^- для хлорсеребряного электрода).

2. *Инертные электроды* (например, платиновый, золотой, палладиевый, водородный, хингидронный и др.). Такие электроды выполняют роль переносчиков электронов. Потенциал их зависит от отношения активностей окисленной и восстановленной форм сопряженной окислительно-восстановительной пары.

В качестве электродов сравнения в настоящее время используют хлорсеребряные электроды. Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl и погруженную в

насыщенный раствор KCl (рис. 5.5). Современная конструкция электродов сравнения совмещает с собой и солевой мостик.

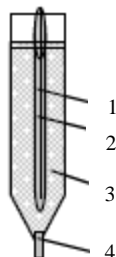


Рис. 5.5. Хлоридсеребряный электрод:

- 1 – серебряная проволока;
- 2 – AgCl; 3 – насыщенный раствор KCl;
- 4 – дренаж (асбестовое волокно)

Потенциал электрода при измерениях остается постоянным и не зависит от состава анализируемого раствора, так как внутренний раствор KCl насыщен, и концентрация Cl^- не изменяется. Если внутренний раствор KCl ненасыщен, электрод применяется как индикаторный для определения концентрации Cl^- .

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от \lg от логарифма активной концентрации определяемого иона в растворе. Важнейшей составной частью ИСЭ является полупроницаемая мембрана, способная пропускать только определенные ионы. Мембраны изготавливаются из специальных сортов стекла, монокристаллов, органических полимеров, пленок ферментов, жидких ионообменников. На границе мембрана – раствор устанавливается равновесие обмена ионами и возникает разность потенциалов.

Основными электрохимическими характеристиками любого ИСЭ являются:

- интервал выполнения электродной функции;
- крутизна электродной функции;
- предел определения потенциалопределяющего иона;
- коэффициент селективности;
- время отклика ИСЭ.

Предел определения потенциалопределяющего иона ($C_{\min, p}$) – это минимальная концентрация иона, определяемая с заданной достовер-

ностью с помощью данного ИСЭ. Для определения C_{\min} , p чаще всего экстраполируют линейные участки зависимости $E - pA$.

Коэффициент селективности (k_A, B) показывает возможность работы электрода в присутствии мешающих ионов и отражает влияние посторонних ионов B на потенциал электрода, селективного к ионам A . Чем меньше величина k_A, B , тем выше селективность электрода.

Время отклика – это время достижения стационарного потенциала. Обычно для относительно концентрированных растворов ($10^{-4} - 10^{-2}$ М) время отклика не превышает 10–15 с, но для разбавленных растворов (10^{-5} М) может достигать нескольких минут. Время отклика зависит от типа электрода.

Одним из ионоселективных электродов, очень широко используемым в аналитической практике, является *стеклянный электрод* – это ИСЭ, чувствительный к ионам H^+ (рис. 5.6).

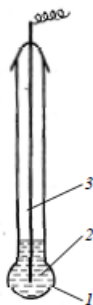


Рис. 5.6. Стеклянный электрод:
1 – мембрана;
2 – стандартный раствор HCl;
3 – хлоридсеребряный электрод

Преимущества рН-стеклянного электрода: электрохимическое равновесие устанавливается мгновенно; не адсорбирует поверхностно-активные вещества; применим в широком диапазоне рН; отсутствует влияние окислителей и восстановителей на работу электрода. Недостатки электрода: не рекомендуется применение при $pH > 10$ (нарушаются функции электрода), в присутствии плавиковой кислоты (стекло растворяется), кроме того, такой электрод весьма хрупок, что создает известные затруднения при его использовании.

С другим составом стекла электроды селективны на другие ионы. Например, в аналитической практике применяются pNa -, pK -, pLi -, pAg -, pCa -, pMg -, pBa -, pNH_4 -, pNO_3 -, pCl - стеклянные электроды.

Электрод с кристаллической мембраной представляет собой трубку, на конце которой находится мембрана из малорастворимого кристаллического вещества с ионным характером проводимости. Трубка заполнена раствором сравнения (0,1 М раствор определяемого иона и KCl), рис. 5.7. Электродом сравнения служит хлоридсеребряный электрод. Мембрана изготовлена из сульфида серебра Ag_2S (сульфидный электрод) или фторида лантана – LaF_3 (фторидный). Электрод применяется для определения ионов F^- , Ag^+ , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- и т. д.

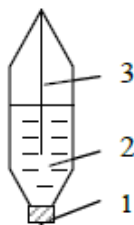


Рис. 5.7. ИСЭ с кристаллической мембраной:

- 1 – мембрана;
- 2 – раствор сравнения;
- 3 – хлоридсеребряный электрод

Электрод с жидкой мембраной. Хлоридсеребряный электрод погружен в раствор хорошо растворимой соли хлорида определяемого катиона (рис. 5.8). Исследуемый раствор отделен от раствора сравнения тонким слоем жидкого ионита. Электроды применяются для определения Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ и т. д.

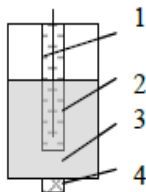


Рис. 5.8. ИСЭ с жидкой мембраной:

- 1 – хлоридсеребряный электрод;
- 2 – раствор $MeCl_2$; 3 – ионит;
- 4 – дренаж

Выбор системы электродов для проведения анализа. В каждом конкретном случае проведения анализа с использованием метода потенциометрии химик-аналитик должен обоснованно выбрать электродную систему.

Индикаторный электрод выбирается в соответствии с требованиями к нему и в зависимости:

- от типа химической реакции;
- природы определяемых ионов.

Электрод сравнения выбирается в соответствии с требованиями к нему. В аналитической химии чаще всего в такой роли используют *хлоридсеребряный электрод*. Он выпускается серийно, входит в комплект к прибору и представляет собой электрод II рода.

5.3. Приемы выполнения ионометрического анализа и потенциометрическое титрование

Потенциометрические методы анализа подразделяются на два вида:
- прямая потенциометрия, или ионометрия;
- потенциометрическое титрование.

В ионометрии индикаторным электродом служит ионоселективный электрод. Электродом сравнения служит хлоридсеребряный электрод. Ионометрию от других физико-химических методов анализа отличает простота методик и дешевизна измерительных приборов.

Существует три приема выполнения ионометрического анализа:

1. Метод градуировки электрода. Это самый быстрый и простой метод. Градуировку электрода выполняют по буферным растворам.

2. Метод градуировочного графика. Для серии стандартных растворов измеряют ЭДС гальванического элемента при постоянной ионной силе раствора. Для этого во все стандартные, а также анализируемые растворы вводят одинаковый избыток индифферентного электролита. Направление изменения потенциала индикаторного электрода зависит от потенциала электрода сравнения.

3. Метод добавок является оптимальным, особенно в случае анализа растворов сложного состава или при анализе очень разбавленных растворов. Метод основан на измерении потенциала индикаторного электрода в анализируемом растворе и после введения известного объема стандартного раствора (или известного количества стандартного вещества).

В качестве индикаторных электродов в методе прямой потенциометрии применяются ионоселективные электроды, потенциал которых

зависит от концентрации одного определенного иона. В качестве электродов сравнения применяют электроды II рода.

Метод прямой потенциометрии широко применяется для определения рН растворов. Электрохимическая цепь при измерении рН:

$\text{Ag}/\text{AgCl}/ 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ р-р HCl//стекло (мембр.)// исслед. р-р// KCl(нас.)}/ \text{AgCl}/\text{Ag}$.

Прямые потенциометрические измерения достаточно распространены при исследовании состава почв. Например, в почвенной вытяжке можно определить содержание нитратов, фторидов, хлоридов, сульфатов, сульфидов, ионов кальция, магния и др. Точность метода составляет 2–10 %. В аналитической химии его применяют для определения рН, содержания катионов и анионов с использованием ионоселективных электродов (ионометрия).

Важной характеристикой почв является их кислотность, которую принято выражать величиной рН водной или солевой вытяжек. При этом измерение рН растворов чаще всего проводят потенциометрически с использованием стеклянного электрода.

Прямые потенциометрические измерения незаменимы при определении окислительно-восстановительного состояния почв. Эта характеристика помогает оценивать протекающие в почве процессы, генезис и плодородие почв. Окислительно-восстановительное состояние почв характеризуется величиной окислительно-восстановительного потенциала, который в почвах определяют потенциометрически с использованием платинового электрода.

Для измерений необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода. В качестве таких приборов используют:

потенциометр (для особо точных измерений);

электронные вольтметры, рН-метры, ионометры – современные потенциометры заводского типа с электронными усилителями тока. Выпускаются серийно. Шкалы калиброваны: мВ, единицах рН или рХ.

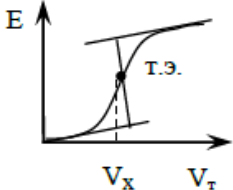
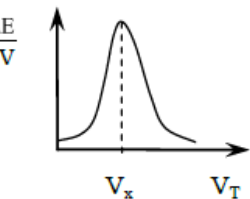
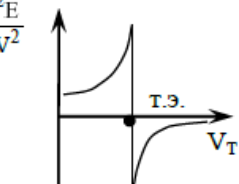
Косвенное определение называют потенциометрическим титрованием. Метод разработан в 1893 г. Р. Берендом. Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава раствора, описываемую уравнением Нернста, можно использовать для нахождения конечной точки титрования. Для потенциометрического титрования необходимо иметь систему электродов (индикаторный, электрод срав-

нения); потенциометр; исследуемый раствор и титрант, взаимодействующий только с определяемым ионом.

Титрант добавляют точно известными порциями и после этого измеряют потенциал. Из экспериментальных данных методом численной интерполяции можно найти объем титранта, затраченный на достижение точки эквивалентности.

Ряд ионов, содержащихся в почве и в образцах растительных тканей, можно определить методом потенциометрического титрования.

Такой вариант потенциометрии применяют при определении карбонатов, фосфатов, хлоридов, ионов цинка. Кислотность почв также можно установить потенциометрическим титрованием.

	<p>По полученным данным можно построить интегральную кривую</p>
	<p>Если скачка нет, применяют дифференциальную форму кривой титрования (в виде первой производной). Определение объема титранта по дифференциальной кривой значительно точнее, чем по интегральной</p>
	<p>Возможно определение объема титранта по второй производной. В точке эквивалентности вторая производная потенциала по объему равна нулю</p>

Выбор индикаторных электродов зависит от природы определяемых ионов и типа химической реакции. В методе косвенной потенциометрии применяют реакции кислотно-основного и окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения. В качестве электродов сравнения, как правило, применяют насыщенные электроды II рода.

Металлические индифферентные электроды не участвуют в электрохимической реакции, а только обеспечивают перенос электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе. Такие электроды представляют собой проволоку, пластину или сетку, изготовленную из инертных металлов (платина, золото, палладий), а также графит, погруженные в раствор, содержащий сопряженную редокс-пару. Потенциал такого электрода зависит от активности окисленной и восстановленной форм данной редокс-пары.

Точность метода составляет 0,1–0,5 %. Используют реакции всех типов: кислотные реакции, ОВР, реакции осаждения и комплексообразования. Метод удобен для титрования окрашенных и разбавленных растворов, а также смесей веществ.

При проведении потенциометрических измерений особое внимание следует уделять подготовке электродов к работе. В качестве индикаторных электродов в лабораторных работах используют стеклянный, нитрат-селективный, платиновый и серебряный электроды. Электродом сравнения во всех случаях служит хлоридсеребряный электрод.

Стеклянный и нитрат-селективный электроды перед использованием необходимо промыть дистиллированной водой. Для этого наполняют стакан, опускают в него стержень магнитной мешалки и погружают электроды в воду на глубину, не менее 1–2 см. Включают магнитную мешалку и перемешивают 1–2 мин.

После промывки водой мембрану нитрат-селективного электрода нужно аккуратно промокнуть фильтровальной бумагой. При этом во избежание повреждений не следует интенсивно протирать поверхность мембраны.

Серебряный электрод используется для определения галогенид-ионов методом потенциометрического титрования. Поверхность электрода может быть покрыта слоем галогенидов серебра. Для подготовки электрода галогениды серебра следует удалить. Для этого электрод на 1–2 мин погружают в раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и включают перемешивание магнитной мешалки. Затем электрод помещают в стакан с дистиллированной водой и перемешивают в течение 2 мин магнитной мешалкой. Промывку водой следует выполнить 2 раза.

При использовании хлоридсеребряного электрода сравнения необходимо следить за тем, чтобы внутрь электрода был залит насыщенный раствор хлорида калия.

При проведении потенциометрических измерений уровень внутреннего раствора хлоридсеребряного электрода должен быть выше уровня анализируемого раствора.

6. КУЛОНОМЕТРИЯ

6.1. Теоретические основы кулонометрических методов анализа

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества электричества, израсходованного на электропревращение (восстановление или окисление) определяемого вещества. Согласно закону Фарадея, количество прореагировавшего вещества прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролитическую ячейку:

$$m = \frac{QM}{nF}.$$

Здесь m – масса электропревращенного вещества, г; Q – количество электричества, Кл; M – молярная масса определяемого вещества; F – число Фарадея, 96487 Кл; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

При введении в раствор двух электродов и электрическом внешнем соединении их возникают электрохимические системы следующих типов:

- электролитическая ванна, потребляющая электрическую энергию из внешней цепи;
- гальванический элемент, отдающий электроэнергию во внешнюю цепь.

В местах контакта проводников I и II рода механизм передачи тока меняется, ионы электролита разряжаются (полностью или частично) на одном из электродов, а нейтральные атомы (группы атомов) приобретают заряд на другом. Химические превращения, сопровождающие эти процессы, называются электролизом. При электролизе более положительный электрод считают анодом, а более отрицательный – катодом. Соответственно названия ионов, движущихся к аноду – анионы, а к катоду – катионы.

Измерив количество электричества, прошедшего через анализируемый раствор до момента завершения реакции, по формуле можно найти искомое количество определяемого вещества.

Для того чтобы по измеренному количеству электричества можно было судить о количестве определяемого вещества, необходимо, чтобы исследуемый процесс протекал со 100%-ным выходом по току (100%-ная эффективность тока). Это означает, что должны отсутствовать конкурирующие реакции и каждый фарадей электричества должен расходоваться на электропревращение 1 моль эквивалентов определяемого вещества.

В качестве материала рабочих (генераторных) электродов, на которых протекает заложенная в основу кулонометрического анализа электрохимическая реакция, используют, как правило, платину (для анодных процессов) или ртуть (для катодных). Эти же материалы применяют и для изготовления вспомогательных электродов. При потенциостатическом кулонометрировании в ячейку дополнительно помещают электроды сравнения, относительно которых контролируется потенциал генераторного электрода.

Для поддержания постоянства силы тока или потенциалов при протекании электрохимических или химических процессов в системе используют гальваностаты (амперостаты) или потенциостаты. Оптимально наличие универсальных устройств, обеспечивающих высокий уровень стабилизации и регулирования как по току, так и по напряжению. Лучшими являются блоки питания типа «Tesla», классифицируемые по интервалам этих величин. Для измерения полного количества электричества, прошедшего через ячейку, в ходе анализа используют интегральные электронные кулонометры для измерений в диапазоне $10^{-5} \div 10^4$ Кл при точности 0,1 % и скорости внутреннего дрейфа во время интегрирования менее 10^{-7} Кл/с.

Наиболее распространены кулонометры, содержащие в основе:

- операционный усилитель, в цепи обратной связи имеющий конденсатор, работающий практически без утечек. По величине напряжения на конденсаторе определяется заряд, прямо пропорциональный прошедшему за определенное время току;
- преобразователь напряжения на прецизионном резисторе в частоту, измеряемую пересчетной схемой.

Такая система отличается более высокими линейностью и быстродействием.

В обоих случаях кулонометры градуируются для получения отсчетов в кулонах или микрограмм-эквивалентах. В качестве первичных стандартов для прецизионных калибровок используют, как правило, химические кулонометры, например, работающие по принципу кон-

троля растворения серебра. Получаемые на нем значения электрохимического эквивалента серебра ($1,117972 \pm 0,000019$ мг/Кл) и числа Фарадея ($96490,0 \pm 2,4$ Кл/моль) позволяют работать в диапазоне $0,015 \div 75$ Кл со стандартным отклонением $0,096\%$.

6.2. Классификация и применение кулонометрии

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянном числе тока (гальваностатическая кулонометрия), либо при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия). В свою очередь, по методике выполнения различают прямую и косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование). Прямые кулонометрические определения обычно проводят при постоянном потенциале рабочего электрода, кулонометрическое титрование – при постоянной силе тока.

Необходимым условием при проведении любых кулонометрических измерений является наличие надежного метода измерения количества и способа установления конца электрохимической (прямая кулонометрия) или химической (кулонометрическое титрование) реакции.

Стабильность и количественное протекание конкретной реакции можно обеспечить созданием определенных условий ее проведения.

А. Лингейн классифицировал методы кулонометрии в соответствии с электрическими параметрами, поддерживаемыми постоянными в ходе анализа, на три группы:

а) гальваностатические, т. е. при $I = \text{const}$ – в этом случае потенциал рабочего (генераторного) электрода соответствует контролируемому электродному процессу лишь при количестве электроактивного вещества, достаточном для переноса приложенного тока. Снижение концентрации изменяет потенциал до значений, допускающих протекание других процессов, поддерживающих приложенный ток. Полное количество прошедшего через раствор электричества определяется произведением величины тока на время:

$$Q = It; \quad (5)$$

б) потенциалостатический, т. е. при $E_{\text{яч}} = \text{const}$ – такой анализ при постоянстве приложенного на ячейку напряжения обеспечивает большую селективность, так как величина $E_{\text{яч}}$ может быть достаточно малой, и при прекращении контролируемого электрохимического процесса потенциал рабочего электрода не способен сместиться до вели-

чины, достаточной для протекания побочной реакции (особенностью этого контроля является его продолжительность, обусловленная малыми токами);

в) потенциостатический, т. е. при $\varphi_{эл} = \text{const}$ – выбранный потенциал рабочего электрода, определяемый как ЭДС между ним и электродом сравнения, обеспечивает в данном случае не только селективность анализа, но и наиболее оптимальный (максимальный) при данных условиях ток электролиза. Необходимая величина ЭДС поддерживается путем изменения полного напряжения на ячейке $E_{яч}$, приложенного на рабочий и третий, вспомогательный, электрод. При этом происходит компенсация изменений в ходе анализа потенциалов электродов и перенапряжений.

В прямой кулонометрии имеет место непосредственное электроокисление или электровосстановление определяемого вещества на электроде. При реализации прямой кулонометрии работают, как правило, в потенциостатическом режиме, поддерживая потенциал рабочего электрода на уровне, обеспечивающем предельный диффузный ток.

Гальваностатический режим в прямой кулонометрии применяют только в случаях, когда определяемое вещество находится на рабочем электроде в твердом состоянии или когда его предварительно выделяют при любом режиме на электрод в виде твердой фазы, растворимой затем при $I = \text{const}$ до появления скачка потенциала.

При кулонометрическом титровании в систему вносят электроактивный реагент, а продукты электролиза химически взаимодействуют с определяемым веществом. Момент завершения реакции определяемого компонента с генерируемым веществом фиксируют визуально по изменению окраски предварительно введенного индикатора или инструментально с использованием потенцио-, амперо- или фотометрии.

Известны методики аналитического определения с помощью кулонометрического метода многих химических элементов, таких как сурьма, мышьяк, висмут, кадмий, медь и т. д. Разработаны методики определения нескольких элементов при совместном присутствии, например, определение малых содержаний кадмия в присутствии меди, что является сложной аналитической проблемой. Анализ галагенидов является примером кулонометрического определения неэлектроактивных веществ, т. е. веществ неизменяющихся в данных условиях под действием тока.

Кулонометрическим методом определяется ряд органических веществ (пикриновая кислота, аспаргиновая кислота, хинон, фенолы, азокраси-

тели, нитросоединения и т. д.). В кулонометрическом титровании используют химические реакции самого различного типа: кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, комплексообразования и т. д. Успешно применяется этот метод анализа для исследования кинетики химических реакций, изучения коррозии и решения многих практических вопросов в технологическом производстве.

7. КОНДУКТОМЕТРИЯ

7.1. Теоретические основы кондуктометрических методов анализа

Кондуктометрия является старейшим, самым простым и наименее селективным из электрохимических методов анализа. Метод возник в 1885 г., когда Кольрауш выяснил зависимость электропроводности от концентрации. В 1923 г. метод вошел в практику аналитических лабораторий (Кольтгоф), а в 60-е гг. XX в. появились первые кондуктометрические детекторы в жидкостной хроматографии.

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности раствора.

Таким образом, аналитическим сигналом могут служить либо электропроводность раствора, либо его сопротивление. Сигнал формируется в межэлектродном пространстве и возникает за счет диссоциации молекул на ионы и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения.

По этой причине методом кондуктометрии можно анализировать только растворы электролитов.

В кондуктометрии используется кондуктометрическая ячейка.

Кондуктометрическая ячейка – это стеклянный сосуд с двумя идентичными электродами, выполняющими одинаковые функции, между которыми находится раствор электролита (рис. 7.1). Электроды жестко закреплены в стенках или в крышке ячейки для того, чтобы расстояние между ними не изменялось. От электродов наружу выведены контактные провода. В некоторых конструкциях ячеек в стеклянные трубки, через которые выведены контактные провода, налита ртуть. Нужно обратить внимание на то, что работа с такими ячейками требует особой осторожности. Перед измерением ячейку тщательно промывают дистиллированной водой, а затем споласкивают анализируемым раствором.

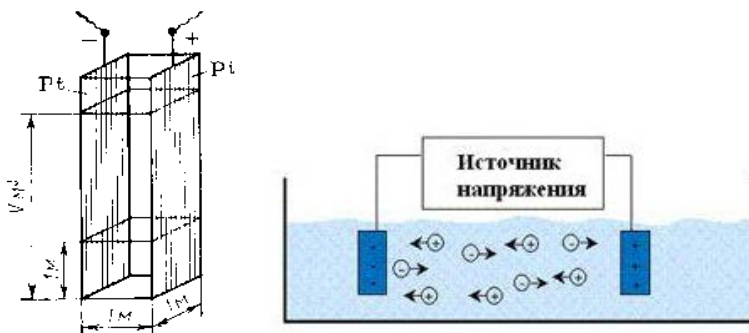


Рис. 7.1. Кондуктометрические ячейки

Кондуктометрическая ячейка – это точный прибор. Положение платиновых электродов жестко зафиксировано. К ним нельзя прикасаться стеклянной палочкой, ершом и т. п. Нарушение жесткости конструкции ячейки может привести к ошибкам в анализе.

Геометрическая форма сосуда влияет на измеряемую величину, так как растворы являются трехмерными проводниками. Важнейшая характеристика кондуктометрической ячейки – это *константа ячейки* (сосуда) θ .

Электроды изготавливают из платины, платинированной платины (платина, покрытая платиновой чернью) или нержавеющей стали. Они должны быть одинаковыми, инертными, параллельно расположенными, жестко закрепленными ($l = \text{const}$), с одинаковой площадью поверхности ($S = \text{const}$).

В качестве измерительных приборов используют *кондуктометры* (измерение электропроводности) или *мосты переменного тока* (измерение сопротивления). В зависимости от частоты переменного тока различают *низкочастотную* (50 Гц) и *высокочастотную* (>1 МГц) кондуктометрию.

Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами с площадью $S = 1 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $l = 1 \text{ см}$. Единица измерения χ – См/см.

Удельная электропроводность является в этом методе аналитическим сигналом (АС). Таким образом, аналитический сигнал не избирателен, поэтому по величине АС нельзя получить информацию о качественном составе раствора и определить содержание вещества в смеси.

Факторы, влияющие на удельную электропроводность или АС:

1. *Природа электролита:*

степень диссоциации (α): чем больше α , тем больше χ ;

подвижности ионов электролита (λ_+ и λ_-): чем больше λ_{\pm} , тем больше χ .

2. *Природа растворителя:*

диэлектрическая проницаемость (ϵ): чем больше ϵ , тем больше χ (так как увеличивается α);

вязкость (η): чем больше η , тем меньше χ (так как уменьшаются подвижности ионов λ_{\pm}).

3. *Температура (t_0):* чем больше t_0 , тем больше χ (так как увеличиваются скорость теплового движения и степень диссоциации α , а также уменьшается η).

Следовательно, измерения надо проводить при **постоянной температуре**.

4. *Концентрация электролита (C)* (рис. 7.2):

в разбавленных растворах зависимость $\chi = f(C)$ – линейная;

в концентрированных – наблюдаются отклонения от линейности.

Причины отклонений от линейности в области больших концентраций: уменьшение скорости движения ионов из-за усиления межионных взаимодействий;



Рис. 7.2. Зависимость удельной электропроводности от силы электролита

Кондуктометрическое титрование обычно проводят без термостатирования растворов, относительные ошибки определений индивидуальных электролитов при этих условиях составляют $\pm 1\%$, а при титровании смеси электролитов ошибка не выше $\pm 2\%$. Точность опреде-

лений может быть увеличена, если электролитическую ячейку поместить в термостат и измерение сопротивления раствора после добавления каждой порции титранта проводить после достижения постоянной температуры.

7.2. Классификация и применение кондуктометрии

По способу выполнения различают прямую кондуктометрию и косвенную (кондуктометрическое титрование).

Сущность метода прямой кондуктометрии заключается в том, что концентрацию вещества определяют по результатам измерения электрической проводимости (или сопротивления). При этом используют два приема нахождения неизвестной концентрации:

Метод градуировочного графика. График строят в координатах $\chi - C$. Он линеен в небольшом диапазоне концентраций.

Расчетный метод. Метод используют для очень разбавленных растворов. В этом случае при $C \rightarrow 0$.

Таким образом, неизвестную концентрацию можно рассчитать по измеренной величине χ и табличным значениям предельных подвижностей ионов.

Прямая кондуктометрия используется в качестве метода аналитического контроля растворов электролитов. Поскольку в величину аналитического сигнала вносят вклад все ионы, присутствующие в растворе, то применение метода ограничено из-за малой селективности. Чаще всего его привлекают для решения следующих задач:

- анализ бинарных смесей вода – электролит;
- определение общего содержания электролитов в растворе (например, определение солей в минеральной, морской, речной воде);
- контроль качества дистиллированной воды (наиболее эффективный метод!);
- контроль качества жидких пищевых продуктов (молока, напитков, вин);
- контроль качества технической воды, используемой в ряде производств – тонкие химические производства, фармацевтические производства, теплотехнические производства (питание котлов), технология водоочистки, оценка загрязненности сточных вод;
- оценка чистоты органических растворителей (после экстракции примесей водой);
- определение жесткости воды;

- определение влаги в техническом сырье;
- динамический контроль химических, текстильных, пищевых производств (так как метод легко поддается автоматизации);
- анализ сложных газовых смесей (по изменению электрической проводимости раствора поглотителя, который селективно реагирует с определяемым газом).

Концентрация электролита может быть определена по электропроводности раствора, так как в определенных пределах возможна прямая пропорциональность между этими величинами. Метод широко используют для определения индивидуальных электролитов в растворе. Возможно также определение электролита в смесях в случаях, когда концентрации примесей не изменяются.

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости проводимости от концентрации. Строят для стандартных растворов электролита градуировочный график зависимости проводимости от концентрации. Затем измеряют проводимость анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию.

Несмотря на высокую точность и простоту измерений, прямой кондуктометрический метод анализа не нашел широкого применения в практике аналитических лабораторий, так как метод не селективен. Измеряемая проводимость определяется концентрацией и скоростью движения всех ионов, присутствующих в растворе.

Примеси посторонних электролитов значительно изменяют значение проводимости и искажают результаты анализа. Недостаток метода состоит также в сложности зависимости удельной проводимости от концентрации: с ростом концентрации проводимость вначале увеличивается, а при высоких концентрациях (3–5 М) уменьшается. Метод применяется для автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах при анализе растворов, концентрация которых изменяется незначительно; для определения влажности органических растворов, гелей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна и т. д.

Преимуществами метода являются простота, высокая чувствительность (до 10^{-4} моль/л) и достаточная точность (2 %), а недостатком – малая селективность.

Сущность кондуктометрического титрования заключается в том, что измеряют электрическую проводимость раствора в ходе титрования и строят кривую титрования. Кривая титрования является линейной (рис. 7.3). По ее излому определяют объем титранта в точке экви-

валентности (т. экв.) и проводят расчет результатов анализа по закону эквивалентов.

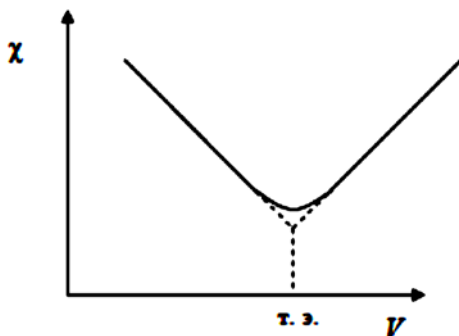


Рис. 7.3. Кривая кондуктометрического титрования

Зависимость электропроводности раствора от количества добавленного титранта изображают графически и называют кривой кондуктометрического титрования. Кондуктометрические кривые имеют излом, соответствующий точке эквивалентности.

Изменение электропроводности раствора до и после точки эквивалентности может быть линейным, что, например, наблюдается при нейтрализации сильных кислот и оснований. Кондуктометрическая кривая в этом случае состоит из двух прямых линий, пересекающихся в точке эквивалентности.

В кондуктометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и кислотно-основные реакции в водных и неводных растворах. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) используют реже, поскольку для протекания ОВР надо создавать определенные условия, например, добавлять сильную кислоту, вспомогательные растворы. В результате в растворе оказывается много посторонних ионов, в том числе аномально подвижных ионов H^+ . На фоне значительного сигнала от посторонних ионов трудно зафиксировать небольшие изменения АС в ходе титрования.

Многие ОВР протекают медленно, а ускорить их путем нагревания не представляется возможным, так как температура влияет на величину электропроводности. Также подвижности ионов, образованных одним элементом, но в разных степенях окисления, мало различаются. Например, $\lambda_0(\frac{1}{2}Fe^{2+}) = 53,5$, $\lambda_0(\frac{1}{3}Fe^{3+}) = 68,0$.

Часто излом на кривых кондуктометрического титрования получается нечетким, закругленным. В этом случае для нахождения объема титранта в конечной точке титрования (к. т. т.) приходится делать графические построения – продлевать линейные участки кривой и находить точку их пересечения.

На четкость излома влияют следующие факторы.

1. Концентрация титруемого вещества и титранта (общий фактор для всех типов реакций): чем меньше концентрация, тем менее четкий излом.

2. В кислотно-основном титровании – сила кислоты или основания: чем меньше константа диссоциации, тем менее четкий излом.

3. В комплексонометрическом титровании: устойчивость комплекса (чем $< K_{уст}$, тем менее четким получается излом из-за диссоциации комплекса); присутствие буферного раствора, который связывает очень подвижные ионы H^+ .

4. В осадительном титровании: растворимость осадка (чем $> PR$, тем менее четким получается излом из-за растворения осадка); постоянство состава осадка; скорость образования осадка; чистота осадка, который может быть загрязнен за счет соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфизм).

Кондуктометрический метод анализа, основанный на определении содержания вещества по времени, затраченному на его титрование, называется хронокондуктометрическим титрованием. Кондуктометрическое титрование может быть полностью или частично автоматизировано. В титрометрах промышленного типа, применяемых для титрования в потоке, автоматизированы все операции: отбор пробы, добавление растворителя и реагентов, перемешивание, фиксирование результатов титрования, удаление анализируемого раствора из ячейки и промывание ее.

Приборы лабораторного типа обычно полуавтоматические (рис. 7.4). Вручную проводят отбор пробы, пуск титранта и устройства, регистрирующего результаты титрования, удаление раствора и промывание ячейки.

Определения при помощи этих приборов обычно проводят при постоянной скорости истечения титранта, а концентрацию определяемого вещества рассчитывают по времени титрования. В этих приборах осуществляется непрерывная или точечная запись кондуктометрических кривых.

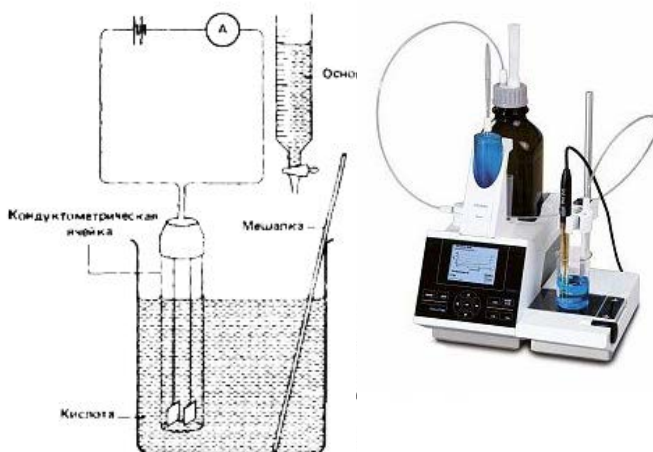


Рис. 7.4. Кондуктометрическое титрование

В первом случае (непрерывная запись) длина диаграммной ленты регистратора от начала титрования до точки эквивалентности пропорциональна времени титрования.

Во втором случае (точечная запись) продолжительность титрования устанавливают по количеству интервалов между точками до излома кондуктометрической кривой и временем, протекающим между записью этих точек.

В практике производственных лабораторий кондуктометрия применяется для анализа растворов солей, кислот и некоторых органических соединений.

Преимущества кондуктометрического титрования: возможность дифференцированного определения веществ в многокомпонентных смесях в водных растворах, возможность определений в окрашенных и мутных растворах, определение в присутствии окислителей или восстановителей, ограничивающих, например, применение кислотно-основных индикаторов, позволяет проводить определения не только в сравнительно концентрированных растворах, но и в разбавленных до $10^{-4}M$.

Недостатки кондуктометрического титрования: метод имеет ограниченное применение в случаях, когда в растворах присутствует очень большое количество посторонних электролитов, так как при титровании наблюдается незначительное изменение электропроводности.

Прямая кондуктометрия позволяет решать многие практические задачи:

- осуществлять непрерывный контроль производства;
- применять определение концентрации солевых растворов с помощью специальных солемеров;
- использовать для контроля процесса очистки воды и, в частности, для контроля качества дистиллированной воды, оценки загрязненности сточных вод;
- определять общее содержание солей в минеральной, морской и речной воде;
- осуществлять контроль операций промывки осадков и регенерации ионитов.
- осуществлять контроль качества пищевых продуктов: молока, вин, напитков и т. д.

Использование современных достижений в области теории растворов и ионных равновесий и применение электронных вычислительных машин позволяют с требуемой точностью решать многие теоретические и практические задачи аналитической химии, не прибегая к предварительным экспериментам. Достоверность прогнозируемых решений и их результатов может быть проверена опытным путем. Многие задачи возможно решать с помощью кондуктометрических методов анализа, отличающихся существенными преимуществами по сравнению с другими методами. Особое преимущество имеют кондуктометрические методы в системах автоматического и дистанционного химико-аналитического контроля различных стадий химико-технологических процессов.

8. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

8.1. Сущность и теоретические основы спектральных методов

Спектральные методы являются наиболее распространенным видом исследования элементного состава вещества. Они достаточно экспрессные, разнообразны, широко используются для анализа как жидких, так и твердых и газообразных проб.

Под спектральным анализом понимают совокупность приемов, с помощью которых в результате измерения спектров исследуемого образца качественно или количественно определяют содержание в нем интересующих элементов. Обычно наблюдают спектральные линии, лежащие в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При использовании других областей это всегда отмечают в названии соответствующего метода: рентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, γ -спектроскопия и т. п.

Спектральные и оптические методы анализа основаны на взаимодействии определяемого вещества и электромагнитного излучения (ЭМИ).

Атомы и молекулы обладают ограниченным числом дискретных или квантовых уровней энергии, низший из которых отвечает основному состоянию. Если системе сообщить достаточное количество энергии, например, путем бомбардировки электронами или путем поглощения электромагнитного излучения, то атомы или молекулы возбуждаются, т. е. переходят на более высокий энергетический уровень. Время жизни в возбужденном состоянии, как правило, мало (10–8 с), возвращение на более низкий уровень энергии или в основное состояние сопровождается выделением энергии в виде тепла или электромагнитного излучения, либо того и другого одновременно.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, который распространяется с огромной скоростью. Прохождение электромагнитного излучения в пространстве связано с периодическим изменением электрической и магнитной компонент, которые могут взаимодействовать с веществом. Сочетание колебательного и поступательного движения создает волновое движение электромагнитного излучения (рис. 8.1). Электромагнитное излучение имеет двойственную природу: волновую и корпускулярную. В одних проявлениях ведет себя как физическое поле с непрерывными свойствами (преломление, интерференция, дифракция, отражение, рассеяние), которые описываются на основе волновой природы излучения. В других случаях электромагнитное излучение проявляет себя как поток дискретных частиц (квантов), и такие явления, как испускание и поглощение атомами и молекулами, описываются на основе корпускулярной природы излучения.

Длина волны λ показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная величина, в единицах СИ измеряется в метрах (м) и его долях.



Рис. 8.1. Параметры волны

Частота ν показывает число колебаний электрического поля в 1 с, измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$). Определяется источником излучения.

Волновое число $\tilde{\nu}$ показывает число волн, приходящихся на 1 см. Если длина волны выражена в сантиметрах (см), то $\tilde{\nu} = 1/\lambda, \text{ см}^{-1}$.

Свет – это поток частиц (фотонов, квантов), который может рассеиваться, отражаться, и количество частиц можно посчитать.

Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки на рис. 8.2.

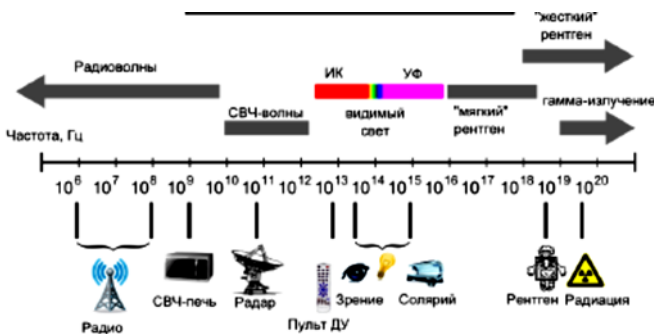


Рис. 8.2. Электромагнитный спектр

Видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, которое способен воспринимать человеческий глаз. Из рис. 8.2 видно, что область видимого света – это лишь небольшая (320–750 нм) часть спектра электромагнитного излучения. Ультрафиолетовое излучение охватывает область от 10 до 380 нм, а инфракрасное от 0,75 до 300 нм.

Частица вещества (атом, молекула) может находиться только в определенных *энергетических состояниях*. Переход частицы из одного состояния в другое сопровождается *испусканием* или *поглощением* кванта света – *фотона*:

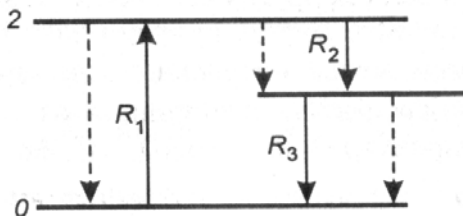


Рис. 8.3. Энергетические уровни вещества

Каждому переходу отвечает *спектральная линия* – это совокупность всех фотонов одной частоты.

Не все переходы могут осуществляться. Часть их запрещена правилами отбора. Наиболее вероятны *резонансные переходы*. Им отвечают *резонансные линии* – это переходы с первого возбужденного уровня на основной и наоборот.

Протяженность отдельных областей спектра ограничивается либо способом получения излучения, либо возможностями его регистрации. Особо четкие границы можно установить для видимого света. Протяженность ультрафиолетовой (УФ) области в сторону более коротких волн резко ограничена: $\lambda = 200$ нм. Ниже этого значения начинается поглощение УФ-излучения воздухом, поэтому исследования в области $\lambda < 200$ нм возможны только в вакууме (так называемый вакуумный ультрафиолет). Границы между другими областями спектра менее четкие, и сами эти области частично перекрываются.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее *спектр*.

В зависимости от типа взаимодействия излучения с веществом различают *спектры испускания* и *спектры поглощения*.

Спектры испускания обусловлены переходами, при которых $E_i > E_j$. Виды спектров испускания:

- эмиссионные спектры – испускаются термически возбужденными частицами;
- спектры люминесценции – испускаются нетермически возбужденными частицами (под действием энергии электромагнитного излучения, электрического поля, энергии химической реакции и др.).

Спектры поглощения (абсорбционные спектры) обусловлены переходами, при которых $E_i < E_j$. В зависимости от природы частиц спектры делят на *атомные (линейчатые)* и *молекулярные (полосатые)*. В свою очередь, молекулярные спектры могут быть:

- вращательными;
- колебательными;
- электронными.

Для целей анализа наиболее часто используют атомные эмиссионные и молекулярные абсорбционные спектры, поэтому в последующих разделах будут подробно рассмотрены вопросы их получения, регистрации и использования для качественного и количественного анализа.

Поток фотонов с одинаковой частотой называют **монохроматическим**, с разными частотами – **полихроматическим**. Обычный наблюдаемый поток излучения от раскаленных тел, в частности солнечный свет, является полихроматическим.

При прохождении излучения через прозрачный слой твердого тела, жидкости или газа происходит селективное поглощение излучения с определенными частотами. Электромагнитная энергия в этом случае передается атомам или молекулам вещества и переводит поглощающие частицы из нормального состояния, или основного, в возбужденное.

Энергетическое строение молекулы сложнее, чем у атома. Наряду с движением электронов происходит колебательное движение ядер атомов и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}.$$

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронных переходов, наименьший – энергия вращения молекул.

Процесс спектрального анализа можно разделить на следующие этапы:

- возбуждение спектра – образование аналитического сигнала, когда информация о составе вещества преобразуется в совокупность спектральных линий;
- передача и преобразование сигнала в регистрирующем спектральном устройстве и переход от измерения спектра к определению химического состава пробы – получение результата анализа;
- качественное заключение о составе пробы путем идентификации длины волны излучаемого света.

8.2. Классификация спектральных методов анализа

Методы классифицируются по нескольким признакам – принадлежности ЭМИ к определенной части спектра (УФ-спектроскопия, фотоэлектроколориметрия, ИК-спектроскопия), уровню взаимодействия вещества с ЭМИ (атом, молекула, ядро атома), физическим явлениям (эмиссия, абсорбция и т. д.). Классификация спектральных и оптических методов по основным признакам приведена в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Классификация спектральных и оптических методов

Физическое явление	Уровень взаимодействия	
	Атом	Молекула
Спектральные методы		
Поглощение света (абсорбция)	Атомно-абсорбционная спектроскопия – ААС	Молекулярно-абсорбционная спектроскопия – МАС (фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия)
Излучение света (эмиссия)	Атомно-эмиссионная спектроскопия – АЭС (фотометрия пламени)	Молекулярно-эмиссионная спектроскопия – МЭС (люминесцентный анализ)
Вторичная эмиссия	Атомно-флуоресцентная спектроскопия – АФС	Молекулярно-флуоресцентная спектроскопия – МФС
Рассеивание света		Спектроскопия рассеяния (нефелометрия, турбидиметрия)
Оптические методы		
Преломление света		Рефрактометрия
Вращение плоско-поляризованного света		Поляриметрия

Спектроскопические методы подразделяют на *атомные* и *молекулярные* в зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал. Методы, основанные на излучении низких энергий (сопо-

ставимых с энергиями химических связей или меньше их), являются методами молекулярного анализа.

Методы, использующие излучение высоких энергий, относятся к атомным (элементным).

Современные спектральные методы:

- Эмиссионно-спектральный анализ (ЭСА).
- Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES).
- Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).
- Рентгенофлуорисцентный спектральный анализ (РФСА).
- Атомно-абсорбционный анализ (ААА).

Эмиссионно-спектральный анализ (ЭСА) является наиболее широко применяемым методом определения содержания элементов по характеристическому линейчатому спектру испускания (эмиссии) свободных, нейтральных или ионизованных атомов химического элемента в оптическом диапазоне электромагнитных волн в самых разнообразных природных и искусственных материалах. С его помощью можно анализировать твердые, жидкие и газообразные вещества более 70 элементов, в том числе и радиоактивных. Многоэлементность метода, а также достаточно низкие пределы обнаружения элементов (10^{-3} – 10^{-4} %) в сочетании с относительно низкой себестоимостью анализа и простотой его выполнения являются его неоспоримыми достоинствами. Принцип спектрального анализа заключается в том, что исследуемое вещество заставляют светиться, например, вводя его в зону электрического разряда, пламя или возбуждая лазером. Спектр возбуждается при столкновениях атомов с быстрыми электронами, существующими в разрядах.

Эмиссионно-спектральный анализ делают по конечно получаемой информации на *качественный* и *количественный*.

Качественный эмиссионно-спектральный анализ основан на измерении по шкале-спектру железа длины волн нескольких линий, отвечающих энергиям квантов, испускаемых возбужденными атомами при спонтанном переходе в устойчивое состояние. Полученные в результате возбуждения спектральные линии говорят только о наличии конкретного химического элемента в пробе.

Количественный эмиссионно-спектральный анализ основан на зависимости интенсивности (яркости) аналитической линии от количества совершившихся квантовых переходов (числа квантов), что при определенных условиях позволяет отградуировать эту зависимость.

В качестве источника энергии для возбуждения в ЭСА применяют: искровой разряд, дугу переменного или постоянного тока с температурой 3 500–7 500 К, лазер или пламя. Общим для всех источников света является наличие в них плазмы, температура которой, а значит, и кинетическая энергия частиц в ней достаточна для перевода атома в возбужденное состояние.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (от англ. *Inductively Coupled Plasm – ICP*) основан на использовании для возбуждения характеристического спектра нагрева мелкодисперсного аэрозоля анализируемого вещества в аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда.

Для регистрации спектра применяют либо многоканальные спектроанализаторы, допускающие возможность одновременного многоэлементного анализа, либо сканирующие монохроматоры с управлением от компьютера, позволяющие измерять интенсивность спектральных линий (рис. 8.4).



Рис. 8.4. Спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Thermo scientific)

За счет высокочастотного индукционного способа возбуждения методу присущи низкие пределы обнаружения, высокая точность и большой линейный диапазон зависимости сигнала от концентрации элемента.

Чувствительность определения практически всех определяемых в спектральном анализе элементов при исследовании их растворов находится на уровне 10^{-7} – 10^{-8} %.

Масс-спектрометрия – это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду. Этот метод, сегодня рутинно используемый в тысячах лабораторий и предприятий мира, имеет в своей основе фундаментальные знания природы вещества и использует основополагающие физические принципы явлений.

В настоящее время он является наиболее успешным методом в атомной спектроскопии благодаря его высокой чувствительности (предел обнаружения составляет на уровне ppq (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS))).

Диапазон детектора позволяет в одной съемке образца анализировать матрицу и микропримеси, отличающиеся по концентрации друг от друга до 10 порядков. Точность определения изотопных отношений составляет сотые доли процента.

Масс-спектрометрия, как область аналитических измерений, требует довольно сложных приборов, основательного методического и метрологического обеспечения. Она объединяет и согласует длинную цепочку объектов, методов и процессов:

- объект исследования;
- подготовку эталонов, изотопных или элементных меток, поверочных смесей или образцов сравнения;
- метод отбора и подготовки проб;
- ионизацию вводимого вещества;
- разделение ионов по массам;
- детектирование ионов;
- обработку и представление полученной информации;
- анализ и последующие выводы.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой реализуют с помощью специальных приборов масс-спектрометров.

Масс-спектрометр – прибор для разделения ионизованных частиц (атомов, молекул, кластерных образований) по их массам (точнее по отношению массы иона m к его заряду e) путем воздействия магнитных и электрических полей, а также для определения их масс и относительных содержаний, т. е. спектра масс (рис. 8.5).



Рис. 8.5. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Thermo Finnigan MAT)

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РФСА) – это один из распространенных аналитических методов для элементного анализа самых различных проб – жидкостей, твердых веществ и порошков. Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ сочетает высокую точность и воспроизводимость с простой и быстрой пробоподготовкой. При этом можно проводить определение содержания элементов от бериллия до урана.

Принцип метода основан на том, что при поглощении фотона первичного излучения из атома выбрасывается фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Энергия атома понижается за счет заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном. Переход может быть радиационным, т. е. с испусканием фотона характеристического излучения, или безрадиационным с выбрасыванием еще одного электрона (без испускания атомом флуоресцентного излучения) – оже-электрона. Таким образом, метод основан на измерении характеристических спектров флуоресценции атомами элементов анализируемой пробы.

Порог чувствительности составляет $3 \cdot 10^{-4}$ % для U . Примерно такой же порог чувствительности и при определении тория, свинца, селена, рубидия, ниобия и молибдена. Диапазон анализируемых концентраций элементов от 10^{-3} до 100 %. Основные достоинства рассматриваемого варианта рентгеноспектрального анализа следующие:

- широкий диапазон определяемых массовых долей, что позволяет выполнять количественный анализ элементов в рудах и в породах;
- высокая воспроизводимость результатов;
- относительно низкая стоимость одного определения;
- высокая экспрессность метода;
- слабая зависимость правильности результатов определений от различия матриц анализируемых проб и стандартных образцов, используемых для градуировки, что позволяет не учитывать для большей части проб их индивидуальные особенности; последнее важно для массовых анализов;
- применение сравнительно малых навесок (3–5 г); однако масса навесок достаточна для того, чтобы не учитывать локальную неоднородность материала;
- возможность проведения на одном и том же анализаторе в одной и той же пробе последовательных определений многих компонентов;
- простота методики измерений и расчета окончательных их результатов, что важно для массовых анализов;
- возможность полной автоматизации аналитического цикла.

В последнее время широкое применение получили портативные анализаторы для экспрессного анализа элементов в диапазоне от Mg до U в жидких, твердых, порошковых пробах, глинах, почвах, минералах, рудах и продуктах обогащения. Диапазоны концентраций от нескольких г/т до 100 % (рис. 8.6).



Рис. 8.6. Портативный рентгено-флуоресцентный анализатор (Innov-X Systems)

Атомно-абсорбционный анализ (ААА) (атомно-абсорбционная спектрофотометрия, атомная абсорбциометрия) – этот метод основан на просвечивании атомизированных паров исследуемой пробы

монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей резонансной линии поглощения определяемого элемента.

Анализируемую пробу в виде раствора распыляют в пламя. Атомно-абсорбционный анализ позволяет определить 67 химических элементов.

Установка для работы на ААА состоит из блоков:

- Источник резонансного излучения – обеспечивает интенсивное монохроматическое излучение, просвечивающее линии определяемого элемента. Для этого применяются лампы с полым катодом и высококачественные безэлектродные лампы.

- Атомизатор – перевод пробы в атомарный пар. Применяются двух типов: пламенные и электротермические. Пламенные – распыленная проба (обычно в виде раствора) подается в пламя смеси воздуха и горючего газа (пропан, ацетилен и др). Электротермические – проба помещается в графитовое устройство, разогреваемое электрическим током.

- Спектральный прибор (монохроматор) – служит для выделения аналитической линии определяемого элемента. Индикация и регистрация сигнала осуществляется автоматически.

Атомная спектроскопия – это методы анализа, использующие излучение оптического диапазона, относят к оптической спектроскопии. Общим для них является необходимость предварительной атомизации пробы.

1. Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда.

2. Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС) использует испускание излучения атомами, возбужденными электромагнитным излучением от внешнего источника.

3. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении невозбужденными атомами излучения от внешнего источника.

4. Рентгеновская спектроскопия основана на возбуждении внутренних электронов молекул, при этом не требуется предварительной атомизации пробы. Различают рентгено-эмиссионный спектральный анализ (РЭС), рентгено-флуоресцентный (РФС) и рентгено-абсорбционный (РАС) методы.

5. Электронная спектроскопия – рентгено-фотоэлектронный (РФЭС) и оже-электронный (ОЭС) методы основаны на испускании

электронов с поверхности образца под воздействием пучка рентгеновского излучения или электронов. РФЭС и ОЭС позволяют проводить неразрушающий качественный и количественный элементный и фазовый анализ поверхности твердого тела.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия классифицируются в соответствии с участком электромагнитного спектра, используемого для облучения анализируемого вещества. В этом случае название метода соответствует названию области спектра.

1. Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия). Для облучения используется ультрафиолетовое излучение, $\lambda = 180\text{--}400$ нм.

2. Спектроскопия видимой области. Используется видимая часть спектра с набором длин волн: $\lambda = 400\text{--}760$ нм.

3. Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия). Для облучения анализируемого вещества используется инфракрасная область спектра.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра называют *спектрофотометрией*. В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают *фотометрический* и *спектрофотометрический* методы (табл. 8.2).

Таблица 8.2. Классификация фотометрических методов анализа

Метод	Тип прибора	Рабочая область спектра, нм	Способ монохроматизации	Регистрируемые сигналы
Фотометрия	Фотометр (фотоколориметр)	Видимая 400–750	Светофильтр	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) в диапазоне длин волн, отвечающем полюсе пропускания светофильтра
Спектрофотометрия	Спектрофотометр	УФ и видимая 100–750	Монохроматор или полихроматор	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) при $\lambda = \text{const}$; электронные спектры поглощения в виде кривых $A = f(\lambda)$, $A = f(\nu)$, $T = f(\lambda)$, $T = f(\nu)$

Оба метода объединяют в одну группу фотометрических методов анализа. Когда определение проводят в видимой части спектра, часто используют термин фотоколориметрия (от лат. *color* – цвет), поскольку имеют дело с окрашенными растворами.

Если фотометрическое исследование проводят в ультрафиолетовой, инфракрасной или другой части спектра, кроме видимой, то термин «колориметрия» неприемлем.

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (185–400 нм) и видимой (400–800 нм) областях спектра одинакова и связана, главным образом, с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8–1 000 мкм) она в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества.

В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрических методах анализа различают:

спектрофотометрические методы – анализ по поглощению монохроматического света;

фотоколориметрические – анализ по поглощению полихроматического света.

Фотоколориметрические методы обеспечивают точность $\pm (1-3) \%$. Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа характеризуются более высокой точностью $\pm (0,1-0,5) \%$.

9. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

9.1. Сущность атомно-эмиссионной спектроскопии

Атомно-эмиссионная спектроскопия – группа методов анализа, основанных на измерении длины волны и интенсивности светового потока, излучаемого возбужденными атомами в газообразном состоянии.

При эмиссионном анализе определяемое вещество, находящееся в газовой фазе, подвергают возбуждению, сообщая системе энергию в виде ЭМИ. Валентные электроны атома переходят на более высокий энергетический уровень. Энергия, необходимая для перехода атома из нормального в возбужденное состояние, называется *энергией возбуждения (потенциалом возбуждения)*. В возбужденном состоянии атом находится 10^{-9} – 10^{-8} с, затем, возвращаясь на низкий энергетический уровень, испускает квант света строго определенной частоты и длины волны. Приборами фиксируют длину волны, испускаемую атомом, и получают линейчатый атомный спектр, который состоит из набора отдельных линий.

Элементы, содержащиеся в пробе, идентифицируют по набору спектральных линий (на основании частот или длин волн) испускаемого ЭМИ. Количественный анализ основан на измерении интенсивности спектральных линий элементов (рис. 9.1). СВП – система ввода пробы (компрессор для получения аэрозоля). СВС – система выделения спектра (призма, светофильтр, дифракционная решетка). СРС – система регистрации спектра (визуальная (глаз), фотографическая (фотопластина), фотоэлектрическая (фотоэлемент)).



Рис. 9.1. Общая схема спектральных приборов

Фотометрия пламени – метод анализа, основанный на фотометрировании излучения возбужденных в пламени атомов. Вследствие невысокой температуры в пламени возбуждаются спектры элементов, имеющих низкую энергию возбуждения, – щелочные и щелочноземельные металлы.

При использовании наиболее распространенного пламени природного газа в смеси с воздухом ($t = 1\,700\text{--}1\,900\text{ °C}$) определяют 12 щелочных и щелочноземельных металлов, медь, серебро. Изменяя характеристику пламени, можно увеличить число определяемых элементов (табл. 9.1).

Таблица 9.1. Характеристика пламени

Горючий газ	Окислитель	t , °C	Возбуждаемые элементы
Природный газ (пропан-бутан)	Воздух	1 800	Щелочные металлы
Ацетилен	Воздух	2 200	Щелочные и щелочноземельные металлы
Водород	Кислород	2 800	Щелочные, щелочноземельные и тяжелые металлы
Ацетилен	Кислород	3 100	Ag, Cu, Mn
Ацетилен	Оксид азота N ₂ O	3 200	Тяжелые металлы (Pb, Cr, Cd, Fe, Sn)

9.2. Измерения в фотометрии пламени

Возбуждению атомов в пламени предшествуют другие процессы, происходящие в пламени: испарение растворителя, кристаллизация пробы, сублимация (возгонка) твердого вещества, термическая диссоциация (распад молекулы на атомы). Под действием температуры пламени атомы металла переходят в возбужденное состояние ($Me \rightarrow Me^*$), рис. 9.2.

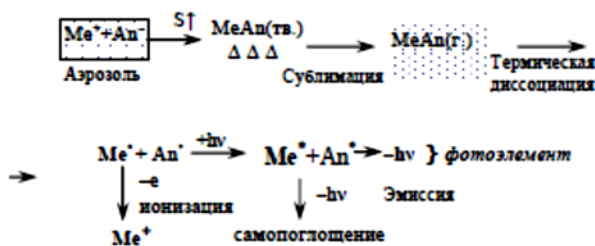


Рис. 9.2. Схема процессов и физических явлений, происходящих в пламени

При переходе атома из возбужденного в нормальное состояние происходит эмиссия. Возбуждению атомов может сопутствовать *ионизация*, приводящая к завышению результатов анализа, так как энергия излучения ионов накладывается на излучение определяемых элементов. Кроме того, энергия, излучаемая возбужденными атомами, может поглощаться невозбужденными атомами и другими частицами, не попадая на фотозлемент (*самопоглощение*). Это явление приводит к заниженным результатам анализа. Для получения достоверных данных необходимо устранить явления ионизации атомов и самопоглощения.

Качественный анализ проводят по окраске перлов пламени и характерным спектральным линиям элементов. Количественный анализ основан на эмпирической зависимости интенсивности спектральной линии (I) определяемого элемента от его концентрации в пробе (c), которая описывается уравнением Ломакина–Шейбе:

$$I = a \cdot c^b,$$

где a – коэффициент, зависящий от режима работы источника возбуждения (температуры и стабильности пламени);

b – коэффициент самопоглощения.

Для определения концентрации металла в пробе применяют методы градуировочного графика и добавок.

Атомные эмиссионные спектры состоят из отдельных линий, поэтому их называют «линейчатыми» (рис. 9.3). Для каждого элемента характерен свой вид спектра. Спектры атома и иона различаются, так как у них разное электронное строение.

Атомные эмиссионные спектры обусловлены только *спонтанными* (самопроизвольными) электронными переходами в термически возбужденных атомах. Если атомной системе сообщить энергию, то электроны атомов переходят в возбужденное состояние. Через 10^{-8} с они спонтанно возвращаются в основное состояние.

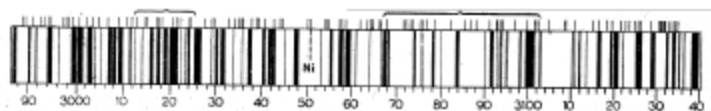


Рис. 9.3. Атомный эмиссионный спектр

Регистрация атомных эмиссионных спектров проводится двумя способами:

фотографическим, при котором мерой интенсивности служит степень почернения фотоэмульсии;

фотозлектрическим, при котором мерой интенсивности служит величина электрического сигнала (*сила фототока*). По закону Столетова сила фототока прямо пропорциональна интенсивности излучения:

$$i = k \cdot I.$$

Пламенную фотометрию в анализе впервые применил Янсен в 1870 г. Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными частицами (атомами или молекулами) при введении вещества в пламя горелки.

Аналитические возможности метода – определение щелочных и щелочноземельных металлов. Они ограничены возможностями источника возбуждения – пламени. Оно обладает меньшей энергией возбуждения, чем другие источники (дуга, искра и т. п.), поэтому в пламени возбуждаются только элементы с низким потенциалом возбуждения.

Принцип метода заключается в следующем. Анализируемый раствор распыляют в виде аэрозоля в пламя горелки. Возникающее излу-

чение определяемого элемента отделяется от постороннего с помощью светофильтра и, попадая на фотозаэлемент, вызывает фототок, который измеряется с помощью микроамперметра (рис. 9.4).



Рис. 9.4. Принципиальная схема получения аналитического сигнала в методе эмиссионной фотометрии пламени

Схема пламенного фотометра представлена на рис. 9.5.

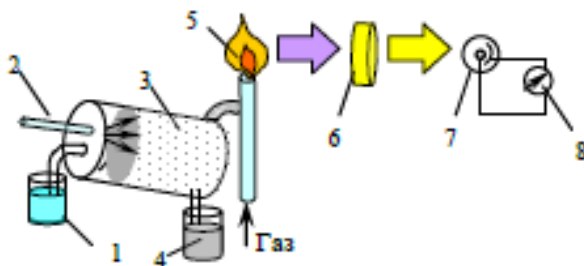


Рис. 9.5. Схема пламенного фотометра: 1 – сосуд с анализируемым раствором; 2 – трубопровод от компрессора; 3 – распылитель; 4 – сосуд с конденсатом; 5 – пламя; 6 – светофильтр; 7 – фотозаэлемент; 8 – микроамперметр

Анализируемый раствор через капилляр 1 под действием сжатого воздуха от компрессора 2 всасывается в распылитель 3 и в виде мелкодисперсного аэрозоля поступает в пламя горелки 5, предварительно смешиваясь с горючим газом. Конденсат выводится из распылителя и собирается в сосуде 4.

Возбужденные в пламени атомы элементов излучают свет определенной длины волны. Для устранения мешающего влияния излучения других элементов в приборе имеется система чувствительных селективных светофильтров 6, позволяющих выделить из общего светового потока излучение определяемого элемента. Монохроматический световой поток, попадая на фотозаэлемент 7, вызывает фототок, интенсивность которого регистрирует микроамперметр 8. Измеряемая прибором величина – интенсивность излучения I , мкА.

В методе эмиссионной фотометрии пламени на величину аналитического сигнала влияет большое количество разнообразных факторов, в результате чего возникают различные помехи.

Спектральные помехи обусловлены: наложением постороннего излучения от других элементов пробы, фона и недостаточной монохроматизацией излучения.

Физические помехи обусловлены эффективностью работы распылителя и физическими свойствами раствора (поверхностное натяжение, вязкость, плотность).

Для уменьшения физических помех в раствор вводят добавки ПАВ с целью уменьшения вязкости и поверхностного натяжения.

Помехи, связанные с процессами в пламени, вызваны протеканием нежелательных побочных процессов: ионизация, образование соединений с компонентами пламени и самопоглощение.

Поскольку метод фотометрии пламени является чисто физическим, т. е. не требует проведения химических реакций, то для определения неизвестной концентрации невозможно применить косвенный прием – инструментальное титрование. Для этих целей применяются все остальные известные приемы (прямые):

метод градуировочного графика: график строят в координатах $I - C$ или $\lg I - \lg C$;

метод стандартов (любой вариант);

метод добавок: очень эффективен для уменьшения систематических погрешностей, вызванных физико-химическими помехами.

10. ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ

10.1. Классификация фотометрических методов анализа

Фотометрические методы анализа основаны на избирательном поглощении света анализируемым веществом или его соединением с подходящим реагентом в УФ и видимой областях и использовании электронных спектров поглощения. Включают в себя три метода:

Визуальная колориметрия основана на сравнении окраски анализируемых и стандартных растворов визуальным способом.

Фотокolorиметрия основана на измерении интенсивности света, прошедшего через окрашенный раствор, фотоэлектрическим способом.

Спектрофотометрия основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, прошедшего через раствор, фотоэлектрическим способом.

Интенсивность поглощения можно измерять любым способом, независимо от характера окрашенного соединения. Точность метода зависит от способа измерения.

В *колориметрическом* методе окраску анализируемого раствора визуально сравнивают с окраской стандартного. Однако визуально невозможно установить количественно, во сколько раз один раствор окрашен интенсивнее другого. В этом случае можно установить только одинаковую окраску анализируемого раствора при сравнении его со стандартным.

Фотоколориметрический метод позволяет количественно определить интенсивность поглощения света анализируемым раствором с помощью фотоэлектроколориметров (иногда их называют просто фотоколориметрами). Для этого готовят серию стандартных растворов и вычерчивают зависимость светопоглощения определяемого вещества от его концентрации. Эта зависимость называется градуировочным графиком. В фотоколориметрах световые потоки, проходящие через раствор, имеют широкую область поглощения – 30–50 нм, поэтому свет здесь является полихроматическим. Это приводит к потере воспроизводимости, точности и избирательности анализа. Достоинство фотоколориметра заключается в простоте конструкции и высокой чувствительности благодаря большой светосиле источника излучения – лампы накаливания.

Более чувствительным и точным является *спектрофотометрический* метод. В используемых приборах – *спектрофотометрах* – световой пучок, проходящий через раствор, монохроматичен, т. е. имеет одну длину волны. Измерение поглощения света растворами на спектрофотометрах проводят при длине волны максимума поглощения. Это дает возможность в одном растворе анализировать вещества, максимумы поглощения которых расположены при разных длинах волн. Так же, как и фотоколориметрический метод, спектрофотометрический основан на пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

В основу фотометрических методов положено образование окрашенных соединений, интенсивность светопоглощения которых измеряется. Окрашенные соединения в растворе образуются в результате реакций окисления-восстановления и комплексообразования.

В случае применения реакций комплексообразования необходимо учитывать процессы ступенчатого комплексообразования, недостаточную устойчивость образующегося комплекса, собственную окраску реагента и т. д. Зная константу устойчивости комплексных соединений и константу диссоциации реагентов, можно рассчитать, при каких концентрациях реагента будет достигнута необходимая полнота реакции и как будут влиять сопутствующие элементы. Например, катион Fe^{3+} образует с роданидионом SCN^- ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета различной интенсивности в зависимости от избыточной концентрации роданидиона. В присутствии Cl^- ионов степень связывания катионов Fe^{3+} в роданидный комплекс заметно уменьшается, а в присутствии фосфорной кислоты происходит полное обесцвечивание раствора роданида железа.

Влияние pH в большинстве случаев сводится к изменению состава окрашенного соединения. Изменение pH среды способствует образованию окрашенных комплексов с посторонними ионами, присутствующими в растворе, обуславливает изменение растворимости комплексных соединений. Необходимый интервал pH среды обеспечивается применением буферных растворов. Минимальная концентрация, которую можно определить с помощью фотометрических методов, зависит от особенностей реакции образования окрашенных соединений, характеристик применяемых приборов и других факторов. Например, при навеске анализируемой пробы в 1 г обычный спектрофотометрический анализ позволяет определять минимальную массовую долю следов элементов на уровне $5-10^{-5} \%$, а фотоколориметрический – на уровне $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \%$. Обычная погрешность фотометрических методов составляет примерно 1–2 %.

10.2. Теоретические основы фотометрических методов анализа

Фотозлектроколориметрия – метод, основанный на поглощении монохроматического света определяемым веществом в видимой области спектра (400–760 нм).

Анализ состоит из следующих стадий: переводение анализируемого вещества в раствор и отделение при необходимости мешающих компонентов. Фотометрируемый раствор должен быть истинным во всем диапазоне определяемых концентраций.

Анализируемый раствор должен обладать сильным селективным поглощением, т. е. быть окрашенным. Если раствор не имеет соб-

ственной окраски, его переводят в окрашенную форму, применяя фотометрический реагент (ФМР). Необходимо подобрать фотометрический реагент и условие фотометрической реакции. ФМР подбирают так, чтобы молярный коэффициент светопоглощения окрашенной формы вещества был по возможности большим, а условия анализа (рН раствора, соотношение концентрации определяемого вещества и ФМР, температура, природа растворителя) – как можно проще.

Если свет поглощают молекулы вещества, то метод называется молекулярной абсорбционной спектроскопией.

Раствором сравнения может быть:

1) растворитель, содержащий все компоненты (ФМР и т. д.), кроме анализируемого вещества;

2) раствор определяемого вещества, с которым проведены те же фотометрические реакции, что и с анализируемым раствором, но концентрация раствора точно известна.

При прохождении электромагнитного излучения через однородный слой вещества (раствор) часть его отражается, часть поглощается и часть излучения проходит через слой вещества (рис. 10.1).

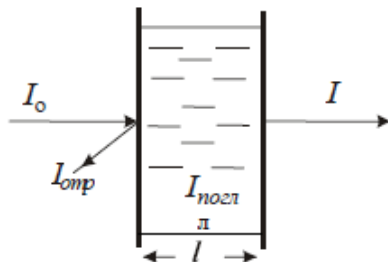


Рис. 10.1. Схема распределения потоков при прохождении света через раствор

I_0 – интенсивность падающего светового потока;

$I_{отр}$ – интенсивность светового потока, отраженного от границы раздела;

I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

В соответствии с этой схемой падающий поток можно разложить на составляющие:

$$I_0 = I + I_{отр} + I_{погл},$$

где $I_{погл}$ – интенсивность светового потока, поглощенного раствором.

Количественное определение анализируемых веществ в молекулярной спектроскопии проводится с использованием основного закона светопоглощения. Связь между интенсивностями падающего и прошедшего потоков электромагнитного излучения устанавливается законом Бугера – Ламберта:

$$I_{\text{пр}} = I_0 \cdot e^{-\alpha \ell},$$

где α – коэффициент поглощения;
 ℓ – толщина поглощающего слоя.

Согласно этому закону однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества).

Бер установил, что при постоянной толщине слоя поглощающего вещества коэффициент поглощения α пропорционален концентрации этого вещества, т. е.

$$\alpha = \varepsilon \cdot C,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения ($\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$);

C – концентрация поглощающего вещества ($\text{моль}/\text{дм}^3$).

Если на слой раствора толщиной l падает световой поток с интенсивностью I_0 и в результате поглощения света веществом интенсивность прошедшего светового потока I уменьшается (рис. 10.1), то объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера выражается уравнением:

$$I_{\text{пр}} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \text{ или } \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \varepsilon Cl,$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения;

C – молярная концентрация вещества в растворе.

Величину $\lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}}$ называют оптической плотностью поглощающего

вещества и обозначают A (или светопоглощение): $A = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}}$.

Если в растворе находится смесь светопоглощающих веществ, то соблюдается закон аддитивности светопоглощения – оптическая плотность смеси веществ ($A_{\text{смеси}}$) равна сумме оптических плотностей компонентов (A_i): $A_{\text{смеси}} = \sum A_i$.

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглоща-

ющего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту поглощения: $A = C \cdot \varepsilon \cdot l$.

Эти уравнения выведены для монохроматического излучения.

В количественном анализе чаще всего используется молярная концентрация, в этом случае коэффициент поглощения ε называют молярным. Если же используется массовая концентрация, то коэффициент поглощения ε называют удельным.

Величина молярного коэффициента поглощения ε зависит:

- от природы растворенного вещества;
- длины волны проходящего излучения;
- температуры раствора.

Не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества.

Обычно величина ε относится к максимуму полос поглощения. Для разных веществ эта величина изменяется в широких пределах. Для слабоокрашенных растворов величина его не превышает 400–500, у интенсивно окрашенных веществ она достигает 85 000–120 000.

Коэффициент поглощения (погашения, экстинкции) ε характеризует способность вещества поглощать свет. Величина ε зависит от длины волны падающего света и природы вещества, в очень незначительной степени – от температуры. Если переход разрешен, то $\varepsilon = 10^3$ – 10^5 .

Условия применимости закона Бугера – Ламберта – Бера:

- раствор должен быть разбавленным ($C < 0,01$ моль/дм³);
- свет должен быть монохроматическим и параллельным;
- не должно протекать побочных химических реакций с участием поглощающих частиц;
- показатель преломления растворов должен быть постоянным;
- температура должна быть постоянной.

Если эти условия не соблюдаются, то будут наблюдаться отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый раствор, к интенсивности падающего потока излучения называется прозрачностью, или пропусканием раствора, и обозначается T :

$$T = \frac{I_{\text{пр}}}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l}$$

Величина T , отнесенная к толщине слоя 1 см, называется коэффициентом пропускания. Оптическая плотность A и пропускание T связаны уравнением:

$$A = -\lg T \text{ или } T = 10^{-A}.$$

Обычно T выражают в процентах: $A = \lg \frac{1}{T} \cdot 100$.

Вещество поглощает только такое излучение, энергия которого вызывает определенные изменения в молекуле данного вещества, т. е. определенной энергии или определенной длины волны. Поглощение может сопровождаться изменением энергии электронов, вращающихся вокруг атомов в молекуле (электронный переход), изменением колебания ядра двух или более атомов (колебательный переход), а также изменением вращения диполя (вращательный переход). Для возбуждения электронных переходов необходима большая энергия излучения, чем для осуществления колебательных и вращательных. Поэтому поглощение ультрафиолетового и видимого излучения вызывает электронные переходы, а поглощение инфракрасного – колебательные и вращательные.

При облучении раствора вещества полихроматическим светом (свет с широким интервалом длин волн) поглощается излучение только определенной длины волны. В видимой области цвет раствора обусловлен длиной волны излучения не поглощенного этим раствором. Иначе говоря, цвет, который видим, является дополнительным к цвету поглощенного света.

Для оценки степени поглощения исследуемого раствора, содержащего какое-либо соединение, проводят сравнение интенсивности потока излучения, проходящего сквозь этот раствор с интенсивностью потока излучения, проходящего сквозь раствор, поглощение которого принимают равным нулю – раствор сравнения.

Исследуемый – любой раствор, содержащий неизвестную концентрацию соединения, поглощение которого измеряют относительно раствора сравнения.

Для построения градуировочных графиков или для определения среднего молярного коэффициента поглощения готовят ряд эталонных растворов, т. е. растворов, содержащих известное количество определяемого соединения или элемента в тех же условиях, в которых приготовлен исследуемый раствор.

Необходимую концентрацию определяемого элемента в эталонных растворах создают добавлением стандартного раствора с точно известной концентрацией этого элемента. Конечные объемы всех эталонных и исследуемого растворов должны быть строго одинаковы, что необходимо для сравнения величин поглощения этих растворов. Растворы

готовят в мерных колбах одинаковой емкости. Стандартные растворы готовят растворением соли определяемого элемента точного состава. Концентрацию соли в растворе для надежности определяют гравиметрическим или титриметрическим методом.

Стандартные растворы делят на исходные и рабочие. Исходные растворы, как правило, готовят в больших объемах и концентрациях с добавлением кислоты для предотвращения гидролиза, чтобы создать условия для их хранения. Рабочие растворы, имеющие более низкие концентрации по сравнению с исходными растворами, готовят соответствующим разбавлением исходных растворов в день использования.

Для полной характеристики окрашенных растворов пользуются их спектрами поглощения (рис. 10.2). Спектр поглощения строится в координатах $D = f(\lambda)$ или $\epsilon = f(\lambda)$.

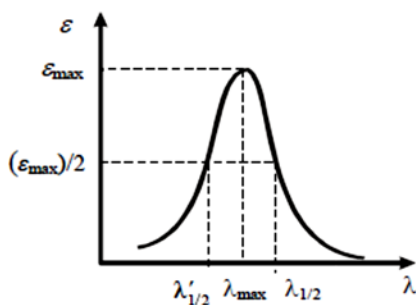


Рис. 10.2. Фрагмент спектра поглощения

В соответствии с природой светопоглощения и возможностями оптических приборов кривые светопоглощения обычно снимают с помощью спектрофотометров в видимой, ультрафиолетовой или инфракрасной областях.

У окрашенных веществ максимум поглощения в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако, он может быть и в ультрафиолетовой части спектра, и в ближней инфракрасной области.

Область максимального поглощения лучей характеризуется также размытостью максимума поглощения — интервалом длин волн ($\lambda'_{1/2} - \lambda_{1/2}$), отвечающим половинным значениям максимального молярного коэффициента поглощения или максимальной оптической плотности раствора. Максимум поглощения света в определенной

спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а весь спектр поглощения характеризует его качественную индивидуальность (своего рода «отпечатки пальцев» вещества), т. е. в природе нет веществ с одинаковыми спектрами.

При работе с окрашенными растворами всегда желательно проводить измерения в области спектра, где достигается максимальное поглощение. В области максимального поглощения всегда достигается максимальная точность и чувствительность фотоколориметрических методов анализа.

По максимальному светопоглощению выбирают оптимальную длину волны света и светофильтр. В широком диапазоне длин волн выбирают оптимальную длину волны по самому узкому и высокому пику. Для выделения области максимального поглощения, пользуются светофильтрами, которые пропускают лишь определенную область спектра (фотоэлектроколориметры). Выбор светофильтра производят таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал максимуму пропускания (минимуму поглощения) светофильтра (рис. 10.3).

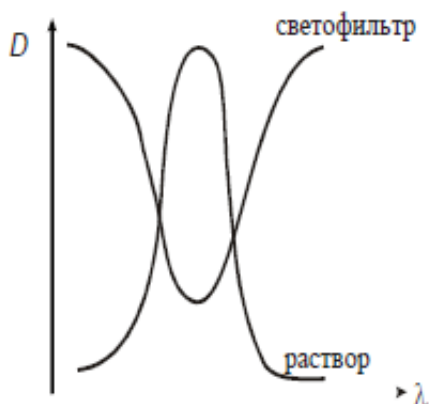


Рис. 10.3. Спектр поглощения раствора и соответствующего ему светофильтра

Для выделения монохромного света в спектрофотометрах используют дифракционные решетки и монохроматоры (рис. 10.4 и 10.5).

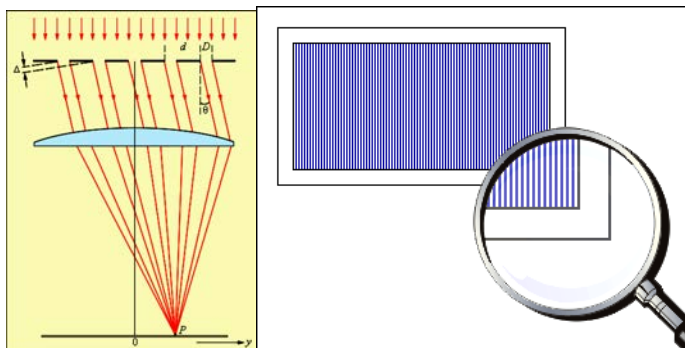


Рис. 10.4. Дифракционные решетки

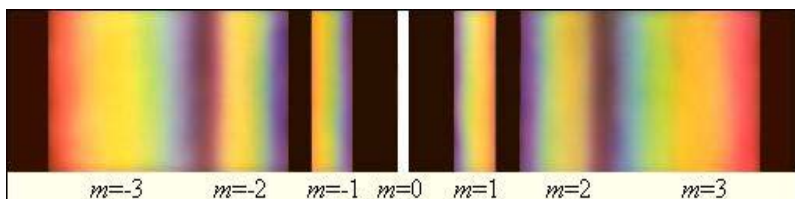


Рис. 10.5. Разложение белого света в спектр при помощи дифракционной решетки

Фотометрические методы анализа основаны на поглощении света окрашенными растворами с определенными спектральными характеристиками. Падающий на анализируемый раствор свет должен быть монохроматическим. Для этого необходимо выделить $\lambda_{\text{опт}}$ и сохранить $\lambda = \text{const}$ при помощи светофильтра. Окраска светофильтра должна дополнять окраску анализируемого раствора до белой (табл. 10.1). Используют спектрофотометр, имеющий монохроматическую систему призм.

Таблица 10.1. **Области поглощения видимого света**

Окраска раствора	Область поглощения, нм	Дополнительная окраска
Желто-зеленая	400–450	Фиолетовая
Желтая	450–500	Синяя
Красная	500–550	Зеленая
Синяя	550–590	Желтая
Сине-зеленая	590–650	Оранжевая
Зеленая	650–750	Красная

Принципиальная схема спектрофотометра показана на рис. 10.6.

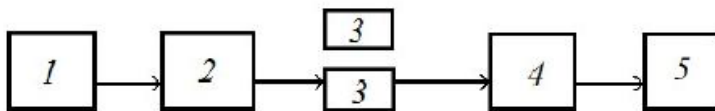


Рис. 10.6. Блок-схема приборов для измерения поглощения излучения:

- 1 – источник излучения; 2 – монохроматор;
- 3 – кюветы с исследуемым раствором и растворителем;
- 4 – приемник излучения;
- 5 – измерительное или регистрирующее устройство

Общий принцип работы. Световой поток от источника 2, отражаемый рефлектором 1, проходит через диафрагму 3 и попадает на систему светофильтров (рис. 10.7). Теплозащитный светофильтр 4 поглощает инфракрасные (тепловые) лучи, нейтральный светофильтр 5 поглощает ультрафиолетовое излучение. Цветной светофильтр 6 преобразует полихроматический свет в монохроматический и выделяет узкий участок спектра с определенной длиной волны. Монохроматический свет попадает в кювету 7 с раствором, при этом часть света поглощается. Прошедший через раствор свет поступает на фотоэлемент 8, где энергия света преобразуется в электрическую. Аналитический сигнал измеряют микроамперметром 9.

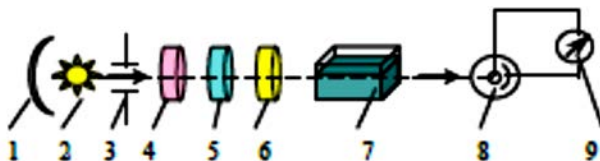


Рис. 10.7. Схема фотоэлектроколориметра КФК-2ПМ:

- 1 – рефлектор; 2 – источник света; 3 – диафрагма;
- 4, 5 и 6 – теплозащитный, нейтральный и цветной светофильтры;
- 7 – кювета с анализируемым раствором; 8 – фотоэлемент; 9 – микроамперметр

Отклонение стрелки микроамперметра пропорционально интенсивности прошедшего через анализируемый раствор света. По нижней шкале прибора измеряют оптическую плотность ($A = 0-2$), по верх-

ней – светопропускание раствора ($T = 0-100 \%$). Они связаны соотношением $A = -\lg T$, так как $T = I_t / I_0 \cdot 100$.

10.3. Применение фотометрических методов анализа

Визуальную колориметрию в анализе впервые применил К. Гейне в 1845 г. Метод визуальной колориметрии основан на визуальном сравнении окраски растворов. Метод применяют:

- для проведения оценочных анализов. Например, при определении гемоглобина в крови важна не абсолютная цифра, а попадание результата в требуемый интервал значений 115–145 г/л;
- для проведения анализа в полевых условиях.

Человеческий глаз может точно установить только равенство световых потоков.

Визуальная фотометрия основана на визуальной оценке интенсивности окраски анализируемого вещества. В данной разновидности фотометрии отсутствует монохроматор, в качестве детектора используется глаз и в качестве преобразователя – мозг.

В классическом варианте визуальная фотометрия осуществляется следующим образом: готовят серию растворов с кратностью концентраций от 1 до 10 и готовят фоновый раствор, не содержащий определяемого вещества. Далее в тех же условиях готовят анализируемую пробу.

В хорошо освещенном месте в специальном штативе ставят 11 пробирок с 10 эталонными растворами и фоном или сравнивают окраску пробы с интенсивностью окраски эталонов, таким образом удается полуколичественное определение концентрации с точностью 10–30 % (рис. 10.8).

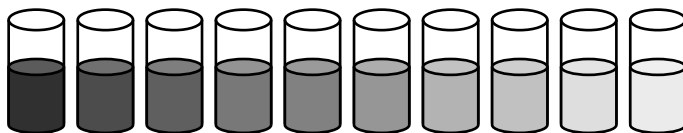


Рис. 10.8. Шкала интенсивности окраски

Такая схема работы применяется все реже, потому что теперь имеются приборы, позволяющие строже сравнивать интенсивность окраски анализируемого раствора с эталоном.

В визуальной фотометрии находит применение колориметр Дюбоска, сравнивающий окраску исследуемого раствора с эталонным в круглой кювете с помощью прозрачного стеклянного подвижного стержня. Тогда, если $D_x = D_{ст}$, то $\varepsilon l_x C_x = \varepsilon l_{ст} C_{ст}$, откуда $C_x = C_{ст} \frac{l_{ст}}{l_x}$.

Наибольшее значение визуальная фотометрия имеет в другом варианте – это вариант экспресс-анализа (для полевых условий, для получения предварительных результатов анализов в лабораториях и т. д.).

К наиболее важной сфере распространения визуальной фотометрии можно отнести: оборона – диагностика оружия массового уничтожения (на военной кафедре индикаторные трубки, с их помощью полукратно можно определить концентрацию токсических веществ).

В экологии применяется другой вариант визуальной фотометрии. Для работающих в загрязненной зоне к одежде пришивают специальные полоски, пропитанные солью свинца. Если в воздухе зоны есть сульфиды или сероводород, то эти полоски, по мере нахождения человека в этой зоне, окрашиваются с большей или меньшей интенсивностью. Это служит основанием для дополнительной оплаты. Такие же системы устанавливаются в других местах, чтобы отследить общее количество токсичных паров.

Однако наиболее широкая сфера применения визуальной фотометрии – это медицина. Кстати, полоски для определения рН в биологических жидкостях – это тоже визуальная фотометрия.

Наиболее интересный набор для определения паров алкоголя. Он содержит трубки, мешочек и индивидуальные мундштуки. В мешочек вдуваются пары алкоголя. В трубке находится активная зона – бихромат и серная кислота, дающие реакцию на алкоголь. На трубке есть красная черта, и если окраска изменяется выше черты, то так можно лишиться прав. Основной потребитель – это службы ГАИ, медицина, службы автохозяйства и индивидуальные водители.

Часто возникает необходимость определения двух веществ в смеси без предварительного разделения компонентов. Метод фотоколориметрии в ряде случаев позволяет провести такое определение. При этом возможность проведения анализа и используемые приемы зависят от взаимного расположения спектров поглощения обоих веществ.

Фотометрическое и спектрофотометрическое титрование основано на определении конечной точки титрования по резкому изменению светопоглощения титруемого раствора.

Титрование проводят, измеряя светопоглощение после добавления каждой порции титранта.

Если хотя бы одно из веществ, участвующих в реакции, обладает собственным поглощением, проводят безындикаторное титрование, а если вещество не обладает собственным поглощением (или оно очень мало), тогда используют индикаторное. Индикатор образует окрашенное соединение с определяемым веществом или с избытком титранта.

Для титрования выбирают аналитическую длину волны, соответствующую максимуму поглощения:

- титруемого вещества, титранта или продукта реакции (безындикаторное титрование);
- прибавленного индикатора (индикаторное титрование).

По результатам измерения светопоглощения раствора строят кривую титрования в координатах $A - V(R)$, см³. По излому на ней (в случае безындикаторного титрования) или по перегибу на скачке (в случае индикаторного титрования) находят точку эквивалентности (т. э.) Зная расход титранта, рассчитывают концентрацию или массу определяемого вещества по закону эквивалентов.

В фотометрическом титровании можно использовать все реакции, применяемые в титриметрии, – кислотно-основное взаимодействие, реакции окисления-восстановления, комплексообразования. Кроме того, метод фотометрического титрования позволяет анализировать смеси веществ. В этом случае на кривой наблюдается несколько изломов или скачков, соответствующих последовательному титрованию компонентов. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью по сравнению с другими титриметрическими методами, более точен, чем прямая фотометрия. В нем можно использовать реакции, для которых значение константы равновесия является невысоким.

Для количественного анализа методы используются очень широко. Можно анализировать вещества, которые поглощают свет в оптическом диапазоне или образуют продукты, способные поглощать свет в этом же диапазоне. К таким веществам относится огромное количество неорганических и органических веществ и их смесей.

Например, фотометрические методы позволяют проводить анализ руд, минералов, природных объектов, используются для контроля технологических процессов в электронной и химической промышленности, для контроля загрязнений окружающей среды, решения экологических проблем.

В клинической практике фотометрические методы анализа применяются для определения содержания гемоглобина и сахара в крови, холестерина, общего белка. В экологических исследованиях с помощью фотометрических методов определяют аммиак, железо и нитриты в воде, оценивают качество питьевой воды.

Метрологические характеристики фотометрических методов анализа:

- Высокая чувствительность. Предел определения составляет 10–4 % или $C_{\min} = 10^{-6} - 10^{-7}$ моль/л. Чувствительность метода увеличивается при увеличении молярного коэффициента поглощения ϵ , степени монохроматичности используемого света, а также при измерениях в области λ_{\max} .

- Высокая точность. Составляет 3–5 %, иногда до 1–2 % и даже до 0,5–1 %. При этом точность спектрофотометрического метода выше, чем фотокolorиметрического, за счет использования строго монохроматического света.

- Высокая селективность.
- Хорошая воспроизводимость результатов.
- Простота выполнения, простота оборудования (кроме спектрофотометрии).

11. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

11.1. Сущность атомно-абсорбционного метода анализа

Атомно-абсорбционный метод анализа (ААМА) основан на измерении поглощения излучения внешнего источника веществом, находящемся в атомарном состоянии.

Атомы в основном состоянии способны поглощать излучение, обладающее дискретными значениями энергии. Изменение температуры вызывает экспоненциальное изменение числа атомов, способных излучать свет, но почти не влияет на число атомов, которые могут свет поглощать. Поэтому эмиссионные методы очень чувствительны к изменению температуры, а при абсорбционных измерениях такое влияние незначительно.

Интенсивность электромагнитного излучения ослабляется при прохождении через поглощающий слой паров атомов прямо пропорционально их концентрации. Это изменение интенсивности света описывается законом Бугера – Ламберта – Бера (в интегральной форме):

$$I = I_0 \cdot e^{-E_\lambda C l},$$

где I_0 – интенсивность излучения, падающего на поглощающий слой;

I – интенсивность излучения, вышедшего из поглощающего слоя толщиной l и концентрацией C ;

E_λ – коэффициент пропорциональности (поглощения), зависящий от природы вещества и длины волны излучения λ .

Процесс поглощения света атомным паром реализуется за счет переходов из основного (невозбужденного) электронного состояния в различные возбужденные. Эти переходы различаются энергией и, следовательно, длиной волны, а также вероятностью перехода.

Атомные эмиссионные спектры обусловлены только спонтанными (самопроизвольными) электронными переходами в термически возбужденных атомах. Если атомной системе сообщить энергию, то электроны атомов переходят в возбужденное состояние. Через 10^{-8} с они спонтанно возвращаются в основное состояние (рис. 11.1).

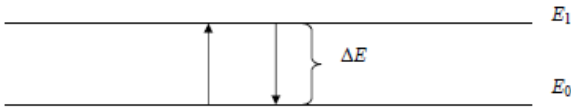


Рис. 11.1. Происхождение эмиссионных спектров

При этом избыточная энергия испускается в виде квантов света с частотой $\nu = \Delta E / h$.

При введении вещества в пламя происходят сложные физико-химические процессы. Почти все они равновесные и зависят от температуры, протекают последовательно и параллельно.

Аналитический сигнал формируется за счет следующих процессов, которые протекают последовательно:

1. Испарение растворителя.
2. Испарение твердых частиц.
3. Атомизация (диссоциация молекул на атомы), в результате чего образуется атомный пар.
4. Возбуждение свободных атомов.
5. Эмиссия – возвращение атомов в основное состояние с выделением квантов света.

Помимо указанных процессов, которые приводят к формированию аналитического сигнала, в пламени имеют место также нежелательные побочные процессы:

6. Ионизация.

7. Образование соединений. В результате химических реакций с компонентами пламени могут образоваться трудно диссоциирующие химические соединения: оксиды (например, CaO), моногидроксиды (например, CaOH^+) и карбиды и т. д.

8. Самопоглощение (реабсорбция) света возбужденными атомами. Самопоглощение увеличивается при увеличении концентрации вещества, что приводит к уменьшению интенсивности излучения.

Таким образом, вещество в атомизаторе находится в большом числе форм (Me^* , Me , MeO , Me^+ , $(\text{Me}^+)^*$, Me^{2+} , $(\text{Me}^{2+})^*$) и т. д., но аналитический сигнал (АС) формируют лишь *возбужденные свободные атомы*. Любой фактор, снижающий их концентрацию, приводит к уменьшению АС.

11.2. Аппаратура и принцип действия

Приборы для атомно-абсорбционного анализа – атомно-абсорбционные спектрометры. Они представляют собой прецизионные высокоавтоматизированные устройства, которые обеспечивают воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения (рис. 11.2).



Рис. 11.2. Атомно-абсорбционные спектрометры

Основными элементами данного устройства являются: источник света, излучающий характерную узкую спектральную линию анализируемого вещества; атомизатор для перевода данного вещества в атомный пар; спектральный прибор для выделения характерной аналитической линии вещества и электронная система, необходимая для детек-

тирования, усиления и обработки аналитического сигнала поглощения (рис. 11.3).

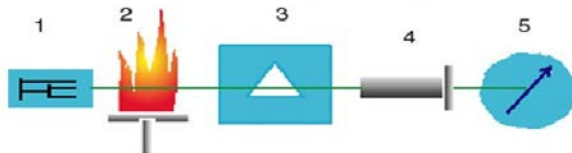


Рис. 11.3. Основные узлы атомно-абсорбционного спектрометра:
1 – источник света; 2 – пламя (атомизатор); 3 – монохроматор;
4 – детектор; 5 – блок усиления и регистрации

Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра имеет следующий вид (рис. 11.4):

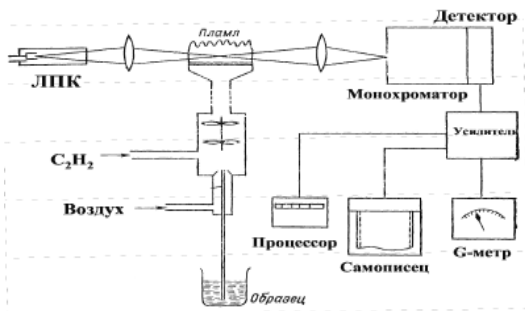


Рис. 11.4. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра

Чаще всего для получения поглощаемого излучения используют лампы с полым катодом. Лампы с полым катодом относятся к числу источников излучения с разрядом низкого давления. В таких источниках испускание света происходит за счет электрического разряда между двумя электродами при давлении менее 100 кПа. Лампа с полым катодом является источником линейчатых спектров и представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом Ne или, чаще, Ar, под низким давлением 1–3 мм рт. ст.

Ширина линий спектра испускания ламп с полым катодом меньше, чем ширина линий спектра поглощения определяемых атомов. Она составляет 10^{-4} – 10^{-3} нм. Причины меньшей ширины линий заключаются в следующем:

1) возбуждение атомов происходит при более низких температурах, чем температура атомного пара, тем самым уменьшает доплеровское уширение;

2) внутреннее пространство лампы заполнено благородным газом при пониженном давлении (200–800 Па), тем самым уменьшается лоренцевское уширение.

Схема устройства лампы с полым катодом приведена на рис. 11.5.

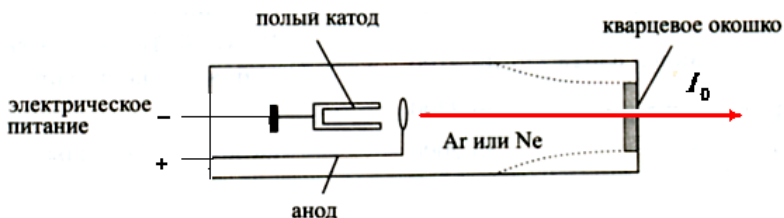


Рис. 11.5. Устройство лампы с полым катодом

Лампа имеет цилиндрическую форму и изготавливается из стекла. Внутри лампы располагаются катод и анод. Катод имеет форму маленького стаканчика с внутренним диаметром 2–5 мм. Катод изготавливают из определяемого элемента высокой чистоты. Если элементы имеют низкие температуры плавления, то используют графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов. Анод представляет собой металлический стержень. Его размещают рядом с катодом. Для питания лампы используют высокое постоянное напряжение порядка 600 В и ток до 30 мА. Внутреннюю герметично закрытую камеру лампы откачивают и заполняют благородным газом (аргоном или неоном) при пониженном давлении (200–800 Па). Неон лучше использовать для изготовления ламп с катодами из элементов, имеющих высокие энергии ионизации. Давление благородного газа внутри лампы выбирают таким, чтобы электрический разряд возникал внутри полого катода.

Когда к электродам подается напряжение, катионы соударяются с поверхностью катода и вызывают его распыление (рис. 11.6). В результате этого в электрическом разряде появляются атомы определяемого элемента, небольшая часть из них переходит в возбужденное состояние и испускает резонансное излучение. Для пропускания этого излучения служит кварцевое окно.

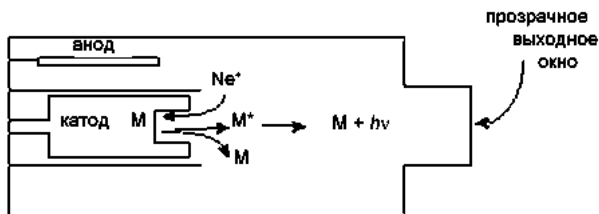


Рис. 11.6. Схема механизма получения монохроматического излучения

Внутри баллона находятся два электрода – катод и анод (вольфрамовая проволочка).

Катод имеет форму чаши и изготовлен из определяемого элемента или композиции нескольких элементов. При подаче постоянного напряжения 400–600 В на электроды возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа-наполнителя. Последние бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую фазу. Там атомы металла возбуждаются и, переходя вновь в стационарное состояние менее чем через 10^{-7} с, возбужденные атомы испускают излучение определенных длин волн, характерное для свободных атомов соответствующего элемента. Спектр излучения лампы с полым катодом – это атомный спектр материала катода (плюс линии, испускаемые возбужденными ионами газа-наполнителя). Из этого спектра с помощью дифракционного монохроматора выделяют одну (как правило, наиболее интенсивную) линию и используют ее для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

Атомизатор. Назначение атомизатора – перевод пробы в атомный пар с возможно большей эффективностью. Основной способ атомизации – нагревание пробы до 2 500–3 500 °С. Для этой цели используется пламя или электрический ток.

Пламя – это низкотемпературная плазма, в которой протекают химические реакции, поддерживающие температурный режим. В спектроскопии обычно используется пламя горючих газов – ацетилена, реже пропана в смеси с окислителями – воздухом или закисью азота.

Чувствительность ААМА с атомизацией в пламени ограничена происходящими в ней побочными процессами и кратким временем пребывания в нем частиц – около 10^{-3} с. Лишь менее 5–15 % атомов из наиболее мелких аэрозольных капель атомизируются.

Атомизация осуществляется в специальной печи в инертной атмосфере, по специальной программе, разделяющей по времени на этапы – высушивание, озоление, атомизация, прожиг (очистка печи перед очередным анализом). Электротермическая атомизация осуществляется обычно в графитовых трубках, нагреваемых электрическим током большой силы.

Основное достоинство ААМА с электротермической атомизацией заключается в повышении чувствительности прибора в 100 раз, но при этом точность анализа резко падает до величины $\rho\text{C} \pm 0,2-0,3$ ($\pm 100-50\%$). С таким диапазоном можно проводить определение.

Монохроматор. Монохроматор служит для выделения спектральных линий, поглощение которых используется для аналитических целей. Основными элементами монохроматора являются: входная щель, диспергирующий элемент, выходная щель, зеркала и линзы для управления размерами и распространением светового потока.

Детектор. Детектор служит для превращения прошедшего через выходную щель монохроматора светового потока в электрический сигнал. Для этой цели используются фотоэлектронные умножители ФЭУ. Электрический переменный сигнал регистрируется с помощью отчетного устройства, проградуированного в единицах пропускания T , % и оптической плотности D .

Чувствительность метода – отношение изменения оптической плотности к изменению концентрации:

$$k = dD/dC,$$

где k – чувствительность;

D – оптическая плотность;

C – концентрация.

Чувствительность метода зависит от многих факторов – вероятности электронного перехода, типа атомизатора, эффективности атомизации и т. д. Существующие методические приемы позволяют повышать или, наоборот, понижать чувствительность.

Принцип действия. Атомно-абсорбционная спектрометрия наиболее широко разработана для работы с жидкими веществами. Исходя из этого, для проведения анализа выполняют следующие операции:

Проводят пробоотбор (отбирают часть вещества от объекта анализа, которая максимально полно отражает его химический состав).

От твердой пробы отбирают определенную навеску, растворяют ее в подходящих растворителях с целью перевода изучаемого элемента в

раствор. От жидкой пробы отбирают фиксированную аликвоту и подготавливают рабочий раствор для анализа по тем же принципам.

Готовят серию рабочих градуировочных растворов, охватывающих необходимый диапазон градуировочного графика.

Подготавливают к работе атомно-абсорбционный спектрометр для регистрации сигнала в оптимальных условиях абсорбции изучаемого элемента.

Вводят анализируемое вещество в атомизатор, создают поглощающий слой атомного пара и производят измерение аналитического сигнала.

Последовательно вводя в атомизатор градуировочные растворы, получают градуировочную характеристику (функциональную зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе).

С ее использованием определяют концентрацию изучаемого элемента в растворе пробы и в исходной пробе.

11.3. Количественный атомно-абсорбционный метод анализа

Достоинство ААМА, прежде всего, заключается в гораздо более высокой стабильности аналитического сигнала. Аналитический сигнал в данном случае – это доля прошедшего света. Он логарифмически связан с концентрацией, поэтому можно осуществить количественный анализ. Обычно он выполняется методом градуировочного графика, который строится непосредственно перед анализом или сразу после анализа раствора с неизвестной концентрацией.

Однако в силу того, что аналитико-активная форма в ААМА – это атомы в пламени, то это накладывает существенный отпечаток на погрешность определения.

ААМА позволяет определить вещества с точностью 1–3 %, а атомно-эмиссионный метод – 3–5 % (относительных). Это обусловлено тем, что аналитико-активная форма атомов, их концентрация меньше зависят от температуры пламени, от соотношения горячий газ – окислитель, а зависит лишь от скорости подачи в пламя анализируемого раствора. Поэтому градуировочные графики ААА (рис. 11.7) довольно стабильны и могут служить для работы в течение длительного времени:

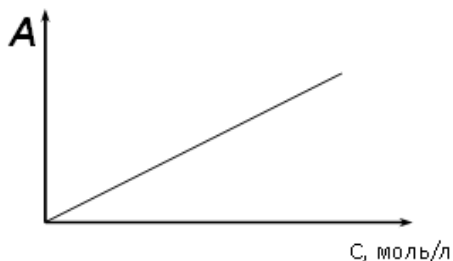


Рис. 11.7. Градуировочный график ААА

Очень часто выбор варианта определения зависит от чувствительности метода к тем или иным атомам.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет определять почти все металлы. Однако при сравнении чувствительности обоих методов определяемые элементы можно подразделить на три группы:

- 1) элементы, определяемые с большей чувствительностью методом эмиссионной спектроскопии;
- 2) элементы, определяемые с большей чувствительностью методом абсорбционной спектроскопии;
- 3) оба метода дают сопоставимые результаты.

Недостатком атомно-абсорбционной спектроскопии является дороговизна приборов, их дорогое обслуживание, дорогостоящие материалы.

Методом ААС можно определить 69 элементов, но для этого нужно 69 ламп.

Методы атомно-абсорбционной спектрометрии применяют в анализе практически любого технического или природного объекта. Современные методики определения позволяют проанализировать содержание почти 70 элементов периодической системы. Из технических объектов методами атомно-абсорбционной спектрометрии анализируют металлы, сплавы, продукты гидрометаллургической переработки руд и т. д. Например, в золоте определяют содержание серебра, свинца и меди, в почвах, удобрениях, растениях – цинка, железа, магния, меди и других элементов. Данный метод часто используют в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка крови и др.) на определение свинца, ртути и висмута.

12. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

12.1. Теоретические основы рефрактометрии

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред. Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую (рис. 12.1).

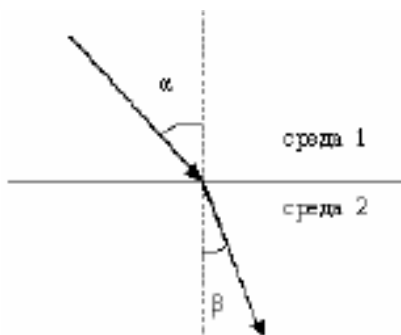


Рис. 12.1. Преломление светового луча на границе раздела сред

Показатель преломления n среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение синуса угла падения (α) к синусу угла преломления (β) светового луча. Также относительный показатель преломления может быть выражен как отношение скоростей света v в средах 1 и 2:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}.$$

На величину показателя преломления влияют природа вещества, длина волны света, температура и концентрация (для растворов).

При прочих постоянных условиях показатель преломления линейно зависит от концентрации:

$$n_p = n_0 + F \cdot \omega,$$

где n_p – показатель преломления раствора;

n_0 – показатель преломления растворителя;

F – аналитический рефрактометрический фактор;

ω – массовая доля вещества в растворе, %.

Физический смысл n состоит в том, что он показывает, во сколько раз скорость света в вакууме больше скорости света в данной среде. Показатель преломления является индивидуальной константой для данного вещества, зависит от природы вещества, температуры и длины волны света. С повышением температуры показатель преломления уменьшается. Поэтому в рефрактометре предусмотрено термостатирование призм и анализируемой жидкости. С увеличением длины волны света n уменьшается. Зависимость показателя преломления от длины волны называется дисперсией света. При измерениях это явление имеет негативное значение, поэтому его необходимо устранять. Показатель преломления измеряют в монохроматическом свете при постоянной температуре. Условия приводятся в виде индексов, например, n_D^{20} означает, что измерение проводят при длине волны 589 нм (желтый цвет D – линии натрия) и 20 °С.

Показатель преломления измеряют специальной призмой. Угол падения α' , при котором не происходит преломления луча, называется предельным или критическим углом. Когда предельный угол падения $\alpha' \geq 40^\circ$, наблюдается явление полного внутреннего отражения. На этом физическом явлении основана работа рефрактометра.

Каждое вещество в смеси с другими компонентами сохраняет свою преломляющую способность, поэтому показатель преломления – величина аддитивная. Измерение показателя преломления можно использовать в качественном анализе для идентификации индивидуальных веществ, а также в количественном анализе. В количественном анализе используют зависимость показателя преломления от концентрации вещества в растворе. Наилучшие результаты с использованием этой зависимости получаются при анализе двухкомпонентных систем. Для более сложных объектов анализа используют различные эмпирические уравнения.

Молярная рефракция не зависит от температуры и агрегатного состояния вещества. Она характеризуется свойством аддитивности, которое применяется для установления состава и строения органических веществ.

Качественный рефрактометрический анализ основан на расчете атомной и молярной рефракций вещества. Молярную рефракцию рассчитывают как сумму атомных рефракций и инкрементов кратных связей. С другой стороны, молярную рефракцию вычисляют по уравнению Лорентца-Лоренца с учетом экспериментальных данных (изменя-

ют показатель преломления вещества и его плотность при 20 °С). При правильной идентификации вещества молярные рефракции практически совпадают.

Количественные определения проводят методом градуировочного графика. Градуировочный график строится в стандартных условиях. Зависимость $n = f(C)$ линейная, проходящая через точку, соответствующую показателю преломления растворителя.

Хорошие результаты количественных определений в рефрактометрии могут быть получены только при высоких концентрациях анализируемого вещества – 1 % и более. Низкая селективность накладывает определенные ограничения в применении данного метода анализа. Тем не менее простота оборудования и методик анализа позволяют использовать рефрактометрию при установлении содержания сахаров в соке растений и меде, определении различных спиртов и жиров в сырье растительного и животного происхождения, анализе продуктов канифольно-скипидарного производства и удобрений. Кроме того, метод рефрактометрии используется при определении влажности семян растений и древесины.

12.2. Принцип работы и основные операции в рефрактометрии

Рефрактометрическое определение концентрации растворов является достаточно точным и экспрессным анализом. Основные операции в рефрактометрическом методе анализа связаны с подготовкой рефрактометра к работе. Основная часть прибора – призмный блок (рис. 12.2).

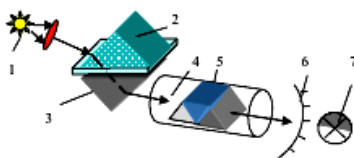


Рис. 12.2. Принципиальная схема рефрактометра: 1 – источник света; 2 – осветительная призма; 3 – измерительная призма; 4 – зрительная трубка; 5 – призма Амичи; 6 – шкала; 7 – окуляр

Луч полихроматического света от источника 1 падает на осветительную призму 2. Проходя через нее, луч попадает в анализируемый раствор, помещенный между призмами. На границе между раствором и гранью нижней (измерительной) призмы 3 свет преломляется. Пре-

ломленный луч света направляется в зрительную трубку 4, где находится система линз и компенсатор дисперсии – призма Амичи 5.

Призма Амичи склеена из трех призм разных сортов стекла и предназначена для устранения дисперсии света. На линзу окуляра 7 нанесено перекрестье (или визирная линия в виде трех штрихов), соответствующее оси зрительной трубки. Поворотом зрительной трубки вокруг оси призмы совмещают оптическую ось с предельным лучом (полное внутреннее отражение). Поле зрения при этом разделяется на светлую (освещенную) и темную (неосвещенную) части. С подвижным блоком связана шкала 6. Совмещают перекрестье с границей светотени и по шкале измеряют показатель преломления.

Прибор снабжен двумя шкалами: шкалой показателя преломления в пределах 1,300–1,540 с ценой деления $2 \cdot 10^{-4}$ и шкалой массовых долей сухих веществ (по сахарозе) в пределах 0–95 %.

Рефрактометр устанавливают на рабочем месте. Открывают заслонку верхней (осветительной) призмы рефрактометра. При этом окошко нижней (измерительной) призмы должно быть закрыто. Поднимают верхнюю призму рефрактометра и проверяют, чтобы на призмах рефрактометра отсутствовали пылинки и возможные загрязнения.

Для предварительного промывания призм рефрактометра следует чистой капельной пипеткой равномерно нанести на нижнюю призму несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить ее по поверхности, не касаясь пипеткой. Опустить и снова поднять верхнюю призму, аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой или ватой. Не следует интенсивно протирать призмы, чтобы не поцарапать их поверхность. Достаточно аккуратно промокнуть.

Для измерения показателя преломления следует равномерно нанести на нижнюю призму рефрактометра несколько капель анализируемой жидкости и аккуратно распределить их по поверхности. Опустить верхнюю призму и прижать специальным зажимом. Осветительное окошко на левой стенке рефрактометра открывают. Наблюдая в окуляр рефрактометра, поворачивают зеркало осветительного окошка таким образом, чтобы добиться наилучшей освещенности шкалы. При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени (рис. 12.3).

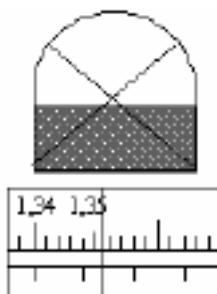


Рис. 12.3. Схема поля зрения в рефрактометре

Вращением окуляра необходимо добиться отчетливой видимости перекрестия. Если граница светотени не видна в поле зрения, найти ее путем поворота нижнего маховика на правой стенке рефрактометра. Вследствие рассеивания света граница светотени может быть радужной или расплывчатой. Вращая верхний маховик, необходимо добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет видна наиболее четко. Чтобы измерить показатель преломления, следует с помощью нижнего маховика переместить границу светотени до совпадения с перекрестием. По совпадению вертикального штриха с одним из делений шкалы рефрактометра определяют показатель преломления n исследуемой жидкости, который записывают в лабораторный журнал.

Если граница нечеткая и наблюдается спектр, необходимо компенсатором устранить дисперсию света. Резкость устанавливают, вращая окуляр на зрительной трубке. Окуляр передвигают до совмещения перекрестья линий (или визирной линии) с границей раздела и по левой шкале измеряют показатель преломления воды ($D_n^{20} = 1,3330$). На правой шкале (массовая доля сухих веществ, %) при этом должна быть отметка «ноль». Измерения выполняют при температуре 20 °С. Для термостатирования призм на каждой из них находятся штуцера, которыми призмы подключаются к термостату. Воду с заданной температурой пропускают в течение 10 мин, затем производят измерения.

После определения показателя преломления необходимо очистить призмы рефрактометра. Для этого верхнюю призму рефрактометра поднимают и аккуратно промакивают обе призмы фильтровальной бумагой или ватой.

Рефрактометрически можно анализировать 1-, 2- и 3-компонентные системы (лекарственные препараты, спирты, сахара и др.). Однако чаще всего проводят анализ 2-компонентных растворов. Например, можно проводить количественный анализ солей в водных растворах (NaCl, NaBr, NaI, KBr, KI, CaCl₂, MgSO₄, NaHCO₃, Na₂S₂O₃ и т. д.).

Для анализа 3-компонентных смесей необходимо дополнительно определить другие величины – плотность или вязкость.

Метрологические характеристики.

- Низкая точность, но чем больше разница в показателях преломления компонентов смеси, тем выше точность.
- Низкая чувствительность, поэтому метод используется при анализе в области высоких концентраций (>1 %).
- Низкая селективность, поскольку n – «неспецифическая» величина (для разных веществ значения n могут быть близки), поэтому метод используется только для анализа индивидуальных веществ или простейших смесей (2–3 компонента).
- Простота выполнения и оборудования.
- Экспрессность.
- Минимальное количество пробы.

13. ПОЛЯРИМЕТРИЯ

13.1. Теоретические основы поляриметрии

Поляриметрия – это оптический метод исследования, основанный на способности оптически активных соединений вращать плоскость колебания линейно поляризованного света. Метод предназначен для определения только оптически активных веществ, способных вращать плоскость поляризации света.

В видимом свете колебания электромагнитной волны происходят в различных направлениях. *Плоскополяризованным* называется свет, колебания которого происходят в одной плоскости. При упорядоченных колебаниях в определенном направлении свет поляризован линейно и обычно сохраняет первичное положение плоскости поляризации. Получить плоскополяризованный свет можно с применением кристаллов, способных пропускать свет одного определенного колебания.

В естественном свете какая-либо ориентация колебаний отсутствует. Они совершаются по всем направлениям. Такой свет называют

неполяризованным. Если поперечные колебания световых волн однонаправлены, т. е. совершаются только в одной определенной плоскости, то такой свет называют полностью поляризованным (рис. 13.1).

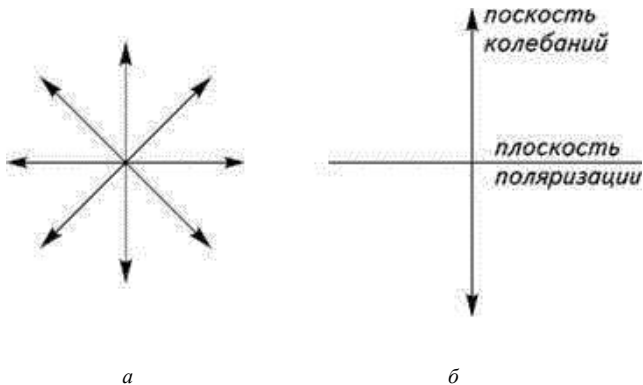


Рис. 13.1. Схема колебаний в неполяризованной (а) и поляризованной (б) световых волнах

Атомы и молекулы светящихся тел излучают электромагнитные волны. При полной неупорядоченности в расположении этих частиц тела испускают так называемый естественный свет, в котором колебание векторов напряженности электрического (или магнитного) поля происходит во всех плоскостях, проходящих через направление распространения световой волны. Упорядоченность в направлении колебаний полей называется поляризацией света. Такой свет, в котором колебания напряженности электрических (магнитных) полей происходят в одной плоскости, называется плоско поляризованным светом, а плоскость, в которой колеблется напряженность магнитного поля световых лучей, – плоскостью поляризации. Поляризованный свет можно получить, пропуская естественный свет через поляризующие призмы, изготавливаемые из особых кристаллов. К таким кристаллам относятся кристаллы исландского шпата, из которых обычно и готовят поляризующие призмы (призмы Николя). При прохождении поляризованного света через раствор оптически активного вещества происходит вращение плоскости поляризации, но обнаружить его можно только с помощью второй такой же поляризующей призмы (анализатора).

Исследование вращения плоскости поляризации используют для изучения строения оптически активных соединений, а также для коли-

чественного их определения. Оптическая активность характеризуется величиной удельного вращения α , т. е. углом поворота плоскости поляризации раствором, содержащим в 1 см^3 1 г оптически активного соединения при толщине слоя жидкости в 1 дм.

При прохождении поляризованного света через оптически активное вещество происходит поворот плоскости поляризации на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации (α). Этот угол зависит от природы оптически активного вещества и растворителя, концентрации и толщины слоя раствора. Такая зависимость описывается законом Био:

$$A = \alpha_{\text{уд}} \cdot l \cdot c,$$

где $\alpha_{\text{уд}}$ – удельное вращение плоскости поляризации света;

l – толщина слоя раствора (длина поляриметрической трубки), дм;

c – концентрация вещества в растворе, г/см³.

Угол поворота в растворах зависит от их концентрации, поэтому поляриметрия широко применяется для измерения концентрации оптически активных веществ. Изменение угла вращения при изменении длины волны света (спектрополяриметрия) позволяет изучать строение вещества и определять количество в смеси оптически активных веществ. Основы метода заложены в начале XX в. русским химиком Л. А. Чугаевым.

Измерения проводят поляриметрами, спектрополяриметрами и дихрографами. В поляриметрах луч источника света (например, натриевая или ртутная лампы) при прохождении через поляризатор, представляющий собой неподвижную призму Николя или поляроидные пленки, поляризуется в плоскости. Поляризованный свет проходит через кювету (поляриметрическую трубку) с исследуемым веществом и попадает в анализатор (вращаемая призма Николя), соединенный с лимбом (рис. 13.2).

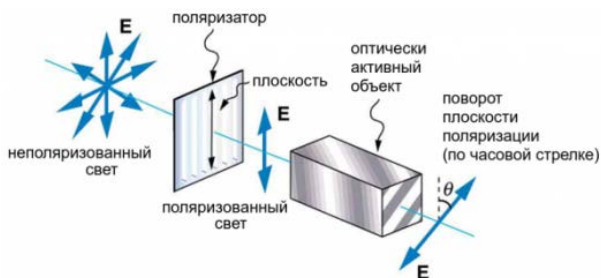


Рис. 13.2. Оптическая схема поляриметра

Если плоскости поляризации обеих призм расположены относительно друг друга под прямым углом, то поляризованный свет при отсутствии исследуемого вещества через анализатор не проходит.

Для того чтобы поляризованный свет не проходил через анализатор после помещения в кювету оптически активного вещества, анализатор необходимо повернуть на некоторый угол, который характеризует наблюдаемое оптическое вращение. Угол α обычно пересчитывают на удельное или молекулярное вращение.

В аналитических целях также измеряют вращения, возникающие в результате протекания химических реакций, или изменения кислотности среды. Например, определение α -винной кислоты основано на увеличении вращения при ее комплексообразовании с солями сурьмы.

13.2. Принцип работы поляриметра

Качественный анализ (идентификация вещества) выполняют по удельному или молярному вращению, измеряя угол вращения света в стандартных условиях.

Количественный анализ проводят одним из методов:

1. *Метод градуировочного графика.* Для серии стандартных растворов измеряют угол вращения плоскополяризованного света и строят график в координатах $\alpha = f(c)$. График линеен и проходит через начало координат.

2. *По закону Био* можно рассчитать концентрацию вещества в растворе, измерив угол вращения плоскости поляризации света и зная удельное вращение вещества.

Основными частями поляриметра являются источник поляризованного света – *поляризатор* и блок измерения – *анализатор* (рис. 13.3).

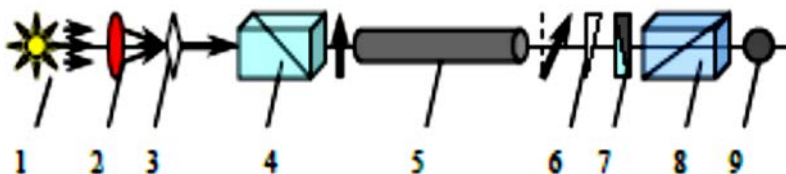


Рис. 13.3. Оптическая схема поляриметра-сахариметра: 1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – конденсор; 4 – поляризатор; 5 – поляриметрическая трубка; 6 – клин левого вращения; 7 – контрклин и малый кварцевый клин; 8 – анализатор; 9 – окуляр

Работа прибора основана на принципе уравнивания яркости разделенного на две части поля зрения. Световой поток от лампы 1 проходит через дихроматный светофильтр 2, где происходит монохроматизация света ($\lambda = 590$ нм), и конденсор 3, попадает в поляризатор 4 – призму Николя, которая делит луч на две составляющие и является источником плоскополяризованного света.

Поляризатор установлен так, что плоскости поляризации обеих лучей составляют одинаковые углы с плоскостью поляризации аналогичной призмы – анализатора 8, т. е. плоскости поляризатора и анализатора параллельны. При этом в окуляре 9 наблюдается равномерное яркое освещение двух полей (рис. 13.4, а). При установлении поляриметрической кюветы 5 с раствором оптически активного вещества равенство освещенности двух полей нарушается (рис. 13.4, б), поскольку изменяется угол вращения плоскости поляризации одного из лучей при прохождении через раствор.

Для измерения угла отклонения плоскости поляризации луча необходимо урвать освещенность обоих полей. Для этого в поляриметре применяют клиновой компенсатор, состоящий из большого кварцевого клина левого вращения 6 (рис. 13.3), контрклина и малого кварцевого клина правого вращения 7. Вращением большого клина относительно малого подбирают толщину кварцевой пластинки, необходимую для компенсации угла поворота плоскости поляризации луча. Плоскость поляризации лучей в призме Николя перпендикулярна плоскости поляризации анализатора. При этом освещенность обоих полей зрения уравнивается (рис. 13.4, в). Такое положение называют настройкой прибора «на темноту». Одновременно с большим клином перемещается шкала измерения угла.

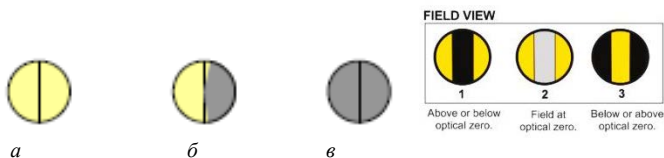


Рис. 13.4. Изменение освещенности поля окуляра при измерениях

В анализе применяется поляриметр Autopol общего назначения с точностью по углу вращения на уровне $\pm 0,01$. Такая точность удовлетворяет потребности университетских лабораторий, а также требованиям к анализу пищевых продуктов, душистых веществ. Также прибор

может применяться при контроле качества для широкого ряда химических производств и, в некоторых случаях, для нужд фармацевтики (рис. 13.5).



Рис. 13.5. Сахариметр и поляриметр Autopol

Поляриметры позволяют определить величину угла вращения с точностью $\pm 0,05^\circ$.

Применяют также другие типы поляриметров, в которых анализатор укреплен неподвижно. Следует отметить, что отсчет угла поворота плоскости поляризации с их помощью может быть произведен точнее, чем по повороту анализатора. При использовании таких поляриметров для освещения может быть применен белый свет без светофильтров.

С помощью поляриметрии можно определять и оптически неактивные вещества. Так при определении железа и серебра измеряют вращение α -винной кислоты до и после прибавления к ней навески пробы. В результате образования малорастворимых соединений часть α -винной кислоты удаляется из раствора, и по изменению вращения судят о количестве определяемого элемента.

Оптически активные вещества используют в поляриметрическом титровании в качестве индикаторов и титрантов. Например, при титровании сильной кислоты щелочью в качестве индикатора добавляют α -винную кислоту. До точки эквивалентности изменения оптического вращения не наблюдается. После нейтрализации сильной кислоты α -винная кислота взаимодействует со щелочью с образованием кислот

соли, что приводит к увеличению угла вращения. Для титрования оснований в качестве индикатора применяют α -тартрат натрия.

Для титрования солей кальция, стронция и бария применяют раствор 1,2-пропилендиаминотетрауксусной кислоты. В процессе титрования оптическое вращение сначала возрастает, а после достижения точки эквивалентности уменьшается.

В спектрополяриметрии используют монохроматический свет, что позволяет получать кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ – изменение оптической активности в зависимости от длины волны поляризованного света) и спектры кругового дихроизма (КД – регистрируется разность поглощения оптически активным веществом левого и правого циркулярно поляризованного света). Различия в кривых ДОВ или спектрах КД некоторых изомеров, например, отличающихся конфигурацией метильной группы вещества, позволяют относительно легко решать задачи их раздельного определения, что невозможно другими методами.

Поляриметрия используется в различных отраслях промышленности для анализа органических соединений, продуктов переработки горно-химического сырья.

Поляриметрический метод анализа широко применяют в пищевой (производство масел, жиров) и фармацевтической промышленности. Следует отметить, что поляриметрия является более специфическим методом исследования оптически активных веществ по сравнению с рефрактометрией, так как она основана на измерении величины, значение которой определяется присутствием только оптически активного вещества.

14. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

14.1. Сущность хроматографии

Хроматография была открыта в 1903 г. Хроматографический метод анализа впервые был применен русским ботаником М. С. Цветом для анализа хлорофилла. Название метода происходит от греческого слова «хроматос» – цвет, хотя метод позволяет разделять любые, в том числе неокрашенные соединения.

В настоящее время хроматография является одним из наиболее перспективных методов анализа. Она широко применяется в различных отраслях промышленности и научных исследованиях для анализа

смесей газообразных, жидких и твердых веществ. До 1952 г. хроматография применялась в неприборном варианте. Существовали хроматографические колонки, использовались сорбенты или различные хроматографические материалы. Выходящий продукт реакции определяли визуально.

В 1952 г. был открыт метод газовой хроматографии. С 60-х гг. этот метод вытеснил многие другие методы, а в настоящее время газовая хроматография используется чаще всех других вместе взятых методов, особенно при анализе органических веществ. Газовая хроматография используется в биологии и медицине, технологии переработки древесины, лесохимии и пищевой промышленности и других областях. Около 30 % анализов по контролю состояния окружающей среды (загазованность воздуха, анализ сточных вод и др.) выполняется газохроматографическими методами.

Хроматография – физический метод разделения, в котором разделяемые компоненты распределены между двумя фазами. Однако хроматография является не только «физическим методом разделения». Хроматографию можно определить как науку о методах разделения, а также качественного и количественного определения компонентов жидких и газообразных смесей, основанных на их различной сорбции (адсорбции, распределении и др.) в динамических условиях.

Хроматографические методы – это методы разделения, идентификации и количественного определения веществ, основанные на различных скоростях движения отдельных компонентов в потоке подвижной фазы (ПФ) вдоль слоя неподвижной фазы (НФ), причем анализируемые вещества находятся в обеих фазах. Эффективность разделения достигается за счет многократно повторяющихся циклов сорбция – десорбция. При этом компоненты по-разному распределяются между ПФ и НФ в соответствии с их свойствами, в результате происходит разделение.

Хроматография – это динамический метод разделения и определения веществ, основанный на многократном распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Вещество поступает в слой сорбента вместе с потоком подвижной фазы. При этом вещество сорбируется, а затем при контакте со свежими порциями подвижной фазы – десорбируется. Перемещение подвижной фазы происходит непрерывно, поэтому непрерывно происходят сорбция и десорбция вещества. При этом часть вещества находится в неподвижной фазе в сорбированном состоянии, а часть – в подвиж-

ной фазе и перемещается вместе с ней. В результате скорость движения вещества оказывается меньше, чем скорость движения подвижной фазы. Чем сильнее сорбируется вещество, тем медленнее оно перемещается.

Если хроматографируется смесь веществ, то скорость перемещения каждого из них различна из-за разного сродства к сорбенту, в результате чего вещества разделяются: одни компоненты задерживаются в начале пути, другие продвигаются дальше.

В задачу теории хроматографии входит установление законов движения и размывания хроматографических зон. Чаще всего для этого используют следующие подходы:

- теорию теоретических тарелок;
- кинетическую теорию.

Теория теоретических тарелок строится на предположении, что колонка разбита на небольшие участки – тарелки. Это узкие слои колонки, в которых устанавливается равновесие распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами.

Кинетическая теория связывает эффективность разделения с процессами диффузии вещества в колонке за счет движения потока газаносителя. Вещество при движении вдоль колонки находится то в подвижной фазе, то в неподвижной, т. е. процесс хроматографирования носит ступенчатый характер. От времени, проводимого веществом в обеих фазах, зависит скорость его продвижения по колонке.

14.2. Классификация хроматографических методов анализа

Классификация хроматографических методов осуществляется по различным параметрам: агрегатному состоянию фаз и анализируемых веществ, механизму разделения, способу и целям проведения процесса, аппаратному оформлению и др. На рис. 14.1 приведена классификация хроматографических методов по важнейшим признакам.

Выбор хроматографического метода для решения конкретной задачи зависит от природы анализируемых веществ, их агрегатного состояния, физических и химических свойств.

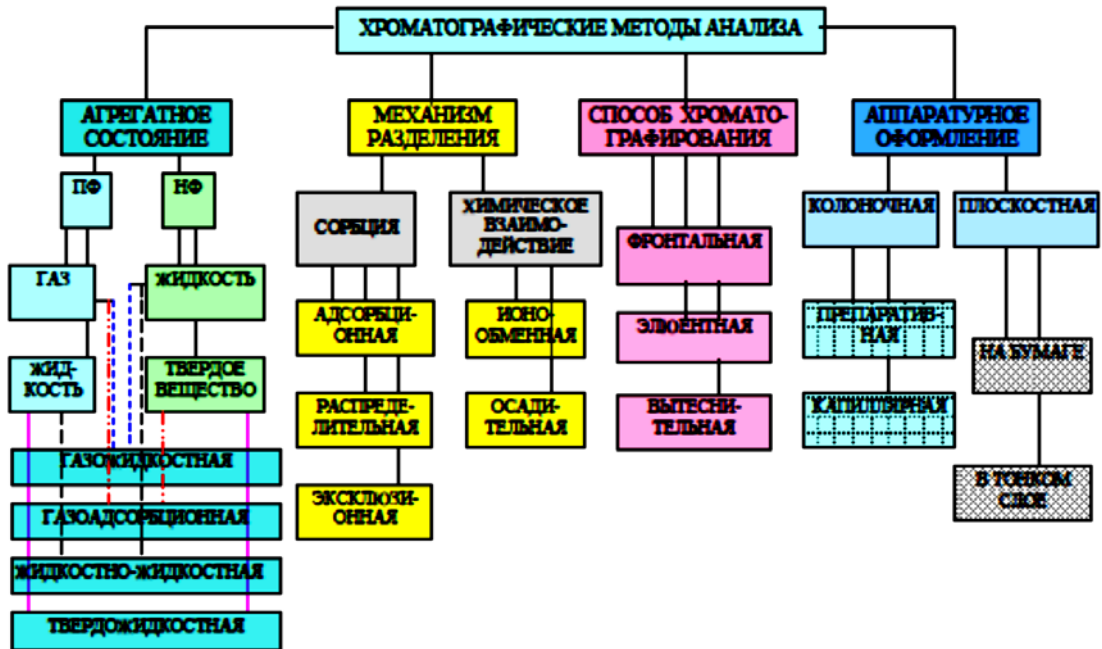


Рис. 14.1. Классификация хроматографических методов анализа

1. Классификация по агрегатному состоянию фаз:

Газовая хроматография – подвижная фаза (ПФ) является газом; газо-твёрдофазная (неподвижная фаза (НФ) – твёрдое вещество), газо-жидкостная хроматография (неподвижная фаза – жидкость).

Жидкостная хроматография – подвижная фаза – жидкость; жидкость – твёрдофазная хроматография (неподвижная фаза – твёрдый сорбент), жидкость – жидкостная хроматография (неподвижная фаза – жидкость).

2. Классификация по форме неподвижной фазы:

Колоночная хроматография (КХ).

Планарная хроматография – неподвижная фаза нанесена на плоскость (бумажная хроматография (БХ)), хроматография в тонких слоях (ТСХ).

3. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом (сорбции):

Адсорбционная – поглощение твёрдым сорбентом за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

Распределительная – различная растворимость в подвижной и неподвижной фазах.

Ионообменная – различия в электростатическом взаимодействии ионов с ионогенными группами сорбентов.

Осадочная – различие в растворимости разделяемых веществ.

Лигандообменная – различие в способности образовывать координационные соединения с определяемым компонентом.

Эксклюзионная – разделение, основанное на различии в размерах и формах молекул.

4. Классификация по способам проведения хроматографического процесса (хроматографирования):

• *элюентная (проявительная) хроматография*;

• *вытеснительная хроматография*;

• *фронтальная хроматография*.

Чаще всего используется *проявительный способ хроматографирования*. Он заключается в том, что в непрерывный поток подвижной фазы (элюента) вводят смесь веществ, которые сорбируются лучше элюента. По мере движения элюента через колонку с сорбированными веществами они перемещаются вдоль слоя сорбента с различной скоростью и, наконец, выходят из нее отдельными зонами, разделенными элюентом.

5. По цели проведения хроматографического процесса различают:

Аналитическую хроматографию – самостоятельный метод разделения качественного и количественного анализа веществ.

Препаративную хроматографию – для выделения чистых веществ из смеси.

Основные преимущества хроматографических методов:

- возможность разделения близких по свойствам веществ;
- высокая эффективность разделения, экспрессность, воспроизводимость, универсальность, возможность автоматизации;
- возможность идентификации соединений и изучения их физико-химических свойств;
- высокая чувствительность, широкий предел определяемых концентраций веществ;
- возможность сочетания с другими физико-химическими методами анализа;
- применимость для контроля и автоматического управления технологическими процессами.

14.3. Теоретические основы газовой хроматографии

Газовая хроматография (ГХ) – метод разделения летучих соединений. Газохроматографическими методами могут быть проанализированы газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям: летучесть, термостабильность, инертность.

Газовая хроматография – один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Его преимущества: экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. ГХ относится к инструментальным методам анализа, так как для определения состава газовой фазы необходима не только хроматографическая система, но и достаточно сложная система термостатирования, детектирования.

Метод газовой хроматографии получил наибольшее распространение, поскольку для него наиболее полно разработаны теория и аппаратное оформление.

Газовая хроматография – это гибридный метод, позволяющий одновременно проводить и разделение, и определение компонентов смеси.

В качестве подвижной фазы (газа-носителя) используют газы, их смеси или соединения, находящиеся в условиях разделения в газообразном или парообразном состоянии.

В качестве неподвижной фазы используют твердые сорбенты (газоадсорбционная хроматография) или жидкость, нанесенную тонким слоем на поверхность инертного носителя (газожидкостная хроматография).

Газовая хроматография – метод разделения летучих термостабильных соединений, основанный на распределении веществ между фазами, одна из которых – газ, другая – твердый сорбент (газоадсорбционная хроматография, ГАХ) или вязкая жидкость, закрепленная на твердом носителе (газожидкостная хроматография, ГЖХ). Газ, с помощью которого анализируемая смесь вводится в колонку, является элюентом. Разделение компонентов смеси происходит вследствие различной адсорбционной способности или растворимости анализируемых веществ при движении их газообразной смеси в колонке с потоком подвижной фазы вдоль неподвижной фазы.

Объекты анализа в газовой хроматографии – газы, жидкости и твердые вещества с молекулярной массой $M_r < 400$ и температурой кипения ~ 300 °С. При хроматографическом разделении анализируемые соединения не должны подвергаться деструкции.

Особенность ГАХ состоит в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью. Распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярного взаимодействия, имеющего электростатическую природу. В качестве адсорбентов в методе ГАХ применяют активированные угли, силикагели, оксид алюминия, полимерные соединения (полисорб, хромосорб, порапак).

К адсорбентам предъявляются следующие требования:

- широкие пределы удельной поверхности;
- селективность по отношению к определяемым компонентам смеси;
- химическая инертность;
- химическая и геометрическая однородность;
- механическая прочность.

В аналитической практике чаще применяют метод ГЖХ. Механизм распределения компонентов смеси между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой основан на их избирательной абсорбции тонкой пленкой жидкости, закрепленной на инертном твердом носителе. Компоненты анализируемой смеси в соответствии с коэффициентами распределения селективно удерживаются неподвижной фазой.

Коэффициент распределения (K_p) – отношение концентрации вещества в неподвижной жидкой фазе к его концентрации в подвижной фазе:

$$K_p = \frac{C_{\text{нф}}}{C_{\text{пф}}}.$$

В соответствии с K_p компоненты смеси перемещаются по колонке с различной скоростью. Чем лучше вещество растворяется в неподвижной жидкой фазе, тем выше K_p и меньше скорость движения вещества, тем дольше оно удерживается в колонке.

Известно более 100 жидких фаз. Неподвижная жидкая фаза должна отвечать следующим требованиям:

- обеспечивать селективность разделения за счет различной растворимости компонентов смеси;
- иметь небольшую вязкость;
- быть химически инертной;
- образовывать равномерную пленку на носителе.

Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы) и полярные (полигликоли, гидроксилламины).

Схема газового хроматографа представлена на рис. 14.2.

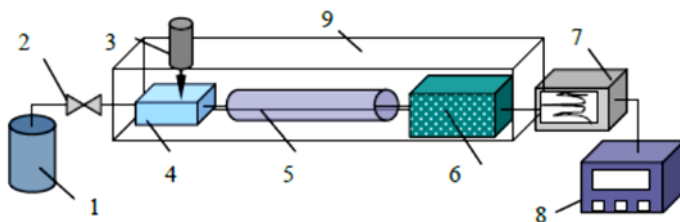


Рис. 14.2. Схема газового хроматографа: 1 – баллон с газом-носителем; 2 – редуктор; 3 – система ввода пробы; 4 – испаритель; 5 – хроматографическая колонка; 6 – детектор; 7 – система регистрации аналитического сигнала; 8 – вычислительный интегратор; 9 – термостат

Газ-носитель из баллона 1 непрерывно с постоянной скоростью, которую обеспечивает редуктор 2, поступает в хроматографическую колонку 5. Анализируемая проба системой ввода 3 или через резиновую прокладку испарителя 4 подается в поток газа-носителя.

Для мгновенного испарения пробы температура в испарителе поддерживается термостатом 9. Пары анализируемой пробы переносятся газовым потоком в хроматографическую колонку 5, которая также термостатируется в соответствии с условиями анализа. В колонке происходит разделение компонентов анализируемой смеси. Система детектирования состоит из детектора 6 с усилителем сигнала и регистрирующего устройства 7. Сигнал детектора фиксируется системой регистрации и обрабатывается вычислительным интегратором 8.

Выбор газа-носителя обусловлен эффективностью хроматографической колонки, чувствительностью и принципом действия детектора.

Газ-носитель должен отвечать следующим требованиям:

- обеспечивать эффективное разделение компонентов смеси;
- соответствовать чувствительности и типу детектора;
- быть химически и адсорбционно инертным по отношению к разделяемым веществам, материалу колонки и детектора;
- быть химически чистым.

В качестве подвижной фазы применяют гелий, азот, аргон, водород (в момент образования), углекислый газ, воздух.

Система ввода пробы должна обеспечивать высокую точность ввода пробы, минимальный вклад в размывание пиков, хорошую воспроизводимость. Пробу вводят в испаритель (устройство для испарения пробы) микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану или специально встроенными кранами.

Устройство для ввода проб в хроматограф представляет собой стальной цилиндр с каналом, закрытым резиновой прокладкой. Анализируемую пробу вводят в прибор с помощью микрошприца, протыкая иглой слой резины (рис. 14.3).



Рис. 14.3. Микрошприц

Дозатор – устройство для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Основные требования к дозатору:

- воспроизводимость размера пробы;
- постоянство условий введения пробы в колонку;
- введение пробы не должно вызывать резкого изменения условий работы колонки и других узлов хроматографа;

- поверхность дозатора не должна обладать адсорбционной и каталитической активностью по отношению к анализируемой смеси.

Хроматографические колонки изготавливают из нержавеющей стали, меди, бронзы, стекла, кварца. Материал колонки должен быть инертным по отношению к определяемым веществам. Колонки могут быть *U*- и *W*-образные, спиралевидные, прямые. Выбор формы зависит от условий анализа. Различают насадочные (диаметр $d = 3\text{--}6$ мм, длина от 1 до 10 м), микронасадочные ($d = 0,2\text{--}2$ мм, $l = 10\text{--}30$ м) и капиллярные ($d = 0,001\text{--}0,2$ мм, $l = 30\text{--}100$ м) колонки. Насадочные и микронасадочные колонки заполняют адсорбентом (ГАХ) или сорбентом, поверхность которого обработана вязкой жидкостью – неподвижной фазой (ГЖХ). Капиллярные колонки применяются только в газожидкостном варианте, носитель неподвижной фазы – стенки колонки.

Газ с разделенными компонентами на выходе из колонки называется элюатом. Элюат поступает в систему детектирования.

Детектор регистрирует в потоке газа-носителя разделенные компоненты смеси и преобразует количество и качество выходящих из колонки газов в определенный аналитический сигнал. Различают интегральные и дифференциальные, потоковые и концентрационные детекторы. Наиболее распространены катарометр, детекторы пламенно-ионизационный и электронного захвата.

Катарометр – универсальный детектор, действие которого основано на сравнении теплопроводности двух газовых потоков: газа-носителя и смеси газа-носителя с анализируемым компонентом.

Пламенно-ионизационный детектор наиболее чувствителен; его действие основано на ионизации органических горючих веществ в воздушно-водородном пламени и измерении величины ионного тока.

Работа детектора электронного захвата основана на ионизации газа-носителя электронами. Определяемое соединение захватывает электроны, ионизационный ток детектора уменьшается.

Электрический сигнал через усилитель поступает на регистрирующий прибор (самопишущий потенциометр). Показания детектора регистрируются в виде хроматограмм. В систему детектирования может быть включен электронный интегратор, измеряющий параметры хроматографических пиков.

Хроматограмма – графическая зависимость сигнала детектора от времени. Основные характеристики хроматограммы – объем (время) удерживания, высота и площадь пика. Чем лучше вещество взаимодействует с неподвижной фазой, тем дольше удерживается в хромато-

графической колонке и выйдет из нее в последнюю очередь. Например, при условии, что растворимость вещества А в неподвижной жидкой фазе выше, чем растворимость вещества В: $S(A) > S(B)$, последовательность выхода их из колонки показана на хроматограмме: первым выходит вещество В, а затем А. Типичная хроматограмма приведена на рис. 14.4.

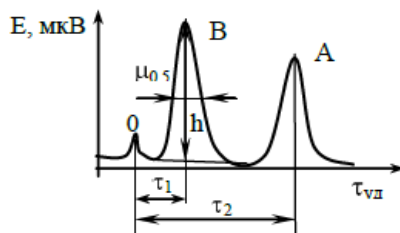


Рис. 14.4. Дифференциальная хроматограмма: $\tau_{уд}$ – время удерживания вещества; h – высота пика; $\mu_{0,5}$ – ширина пика, измеренная на середине высоты; 0 – момент ввода пробы

Качественной характеристикой хроматограммы является объем или время удерживания. Объем удерживания ($V_{уд}$) – это объем газа, прошедший через колонку с момента ввода пробы до максимального выхода компонента из колонки. Время удерживания ($\tau_{уд}$) – время от момента ввода пробы до максимума пика на хроматограмме. Объем удерживания рассчитывают по времени удерживания:

$$V_{уд} = \tau_{уд} \cdot v,$$

где v – объемная скорость газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$.

Время удерживания зависит от природы вещества, природы и типа сорбента, температуры колонки и испарителя, размеров колонки, природы и скорости газа-носителя.

В основе идентификации веществ находятся:

- сравнение времени удерживания определяемого компонента и стандартного вещества при условии, что анализ выполнен в строго идентичном режиме;
- сопоставление времени удерживания определяемого компонента с табличными данными;
- применение веществ-тестеров, их добавление к пробе увеличивает параметры хроматографического пика.

Основные способы идентификации веществ:

1. Метод метки.

Первый вариант метода основан на том, что в одинаковых условиях экспериментально определяют время удерживания эталонных (метка) и анализируемых веществ и сравнивают его. Равенство параметров удержания позволяет идентифицировать вещество.

Второй вариант метода метки заключается в том, что в анализируемую смесь вводят эталонный компонент (метка), присутствие которого в смеси предполагается. Увеличение высоты соответствующего пика по сравнению с высотой пика до введения добавки свидетельствует о наличии этого соединения в смеси.

2. Использование литературных значений параметров удерживания.

Количественные характеристики хроматограммы – высота и площадь поверхности пика. Площадь пика пропорциональна количеству вещества, ее рассчитывают как произведение высоты пика (h) и ширины ($\mu_{0,5}$), измеренной на середине высоты:

$$S = h \cdot \mu_{0,5}.$$

Методы количественного определения.

1. Метод нормировки. Сущность метода заключается в том, что сумму площадей пиков всех компонентов смеси принимают за 100 %.

Массовую долю каждого компонента в смеси (ω , %) вычисляют по формуле: $\omega_i = k_i \cdot S_i \cdot 100 / \Sigma(k_i \cdot S_i)$.

Необходимым условием применения метода является регистрация всех компонентов (на хроматограмме присутствуют разделенные пики всех компонентов смеси).

При расчете поправочных коэффициентов по формуле для данного метода в качестве стандарта может быть выбрано одно из соединений, входящее в состав исследуемой смеси.

2. Метод абсолютной градуировки. Для серии стандартных растворов в идентичных условиях получают хроматограммы и рассчитывают площади пиков. Строят градуировочный график в координатах $S = f(C)$. По хроматограмме анализируемого вещества рассчитывают площадь пика и по градуировочному графику находят его концентрацию. Этот метод наиболее пригоден для серийных анализов.

3. Метод внутреннего стандарта. В анализируемую пробу вводят известное количество стандартного вещества, образующего на хроматограмме отдельный пик. Измеряют параметры пиков стандартного и анализируемого веществ, рассчитывают площади пиков. Массовую долю компонента в пробе (ω_i , %) вычисляют по формуле

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{\text{ст}}} \cdot r \cdot 100,$$

где S_i и $S_{\text{ст}}$ – площади пиков анализируемого и стандартного веществ соответственно, мм²;

r – отношение массы стандарта к массе пробы.

Требования к веществу, используемому в качестве внутреннего стандарта:

- оно не должно входить в состав исследуемой смеси;
- оно должно быть инертным по отношению к компонентам анализируемой смеси и полностью смешиваться с ними;
- пик стандарта должен быть хорошо разрешенным и располагаться в непосредственной близости от пиков определяемых соединений.

Внутренний стандарт выбирается из числа соединений, близких по структуре и физико-химическим свойствам к компонентам анализируемой смеси.

Метод применяется как при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов анализируемой смеси, так и в случае неполностью идентифицированных смесей. Основная трудность заключается в выборе и точной дозировке стандартного вещества.

Газовый хроматограф HP 4890D (рис. 14.5) оснащен детекторами ионизации пламени и электронного захвата. С помощью этого хроматографа можно проводить определение летучих примесей (спиртов, эфиров, органических кислот, альдегидов, кетонов, предельных и ароматических углеводородов, галогенсодержащих соединений), а также некоторых нелетучих соединений (лимонной, винной, молочной, пировиноградной кислот) в различных объектах.



Рис. 14.5. Газовый хроматограф HP 4890D Hewlett Packard (США)

14.4. Основы высокоэффективной жидкостной хроматографии

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – колоночная или планарная жидкостная хроматография, в которой применяют сорбенты с размером частиц 3–10 мкм, в результате чего резко возрастает эффективность хроматографического разделения.

По полярности контактирующих фаз жидкостную хроматографию (как колоночную, так и планарную) условно разделяют на нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую хроматографию (ОФХ).

Нормально-фазовая хроматография – жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза более полярна, чем подвижная. К такому варианту хроматографии относится жидкостно-адсорбционная хроматография с силикагелем и оксидом алюминия в качестве НФ. Также к НФХ можно отнести распределительный вариант ВЭЖХ, в котором разделение смеси на компоненты осуществляется за счет различия их коэффициентов распределения между двумя несмешивающимися фазами – растворителем (подвижной фазой) и фазой на сорбенте (неподвижной фазой).

Обращенно-фазовая хроматография – жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза менее полярная, чем подвижная. Это вариант распределительной хроматографии, в котором используют сорбенты с привитыми неполярными (как правило, длинными алкильными или алкилсинильными) группами и полярный растворитель (например, водно-метанольные, водно-ацетонитрильные смеси).

В ВЭЖХ порядка 70 % всех аналитических разделений проводят методом обращенно-фазовой хроматографии.

Хроматограмма – разбор по рисунку параметров удерживания веществ и хроматографического пика.

Ионообменная хроматография – метод разделения и анализа веществ, основанный на эквивалентном обмене ионов анализируемой смеси и ионообменника (ионита). Происходит обмен ионами между фазами гетерогенной системы. Неподвижной фазой являются иониты; подвижной, как правило, вода, так как этот элюент обладает хорошими растворяющими и ионизирующими свойствами. Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента (ионита) определяется ионообменным равновесием.

Иониты – полимеры природного и синтетического, органического и минерального происхождения, содержащие ионогенные группы. Иониты имеют разветвленную матричную структуру, в состав которой

входят фиксированные ионы. В зависимости от заряда иона матрица имеет положительный или отрицательный заряд, который компенсируется подвижными противоионами.

Наличие в матрице фиксированных ионов (гидрофильных групп) определяет основное физическое свойство ионитов – способность матрицы к набуханию. При этом смола превращается в полиэлектролит, объем ионообменника увеличивается в несколько раз.

В соответствии со свойствами и природой иониты классифицируются на следующие группы.

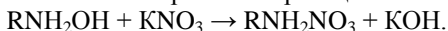
1. *Катиониты* – в состав матрицы входят фиксированные ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3^-$; $-\text{PO}_3^{2-}$; $-\text{COO}^-$ и др.; противоионы – H^+ ; Na^+ ; K^+ и др. Например, катионит КУ-2 – это сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола RSO_3H в Н-форме, где R – матрица полимера.

На катионите протекают гетерогенные реакции катионного обмена:
 $\text{RSO}_3\text{H} + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{RSO}_3\text{K} + \text{HNO}_3$.

Элюат (раствор, выходящий из колонки) – раствор кислоты.

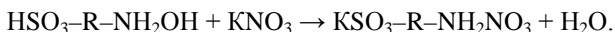
2. *Аниониты* – в составе матрицы находятся фиксированные аммонийные основания: $-\text{NH}_3^+$; $=\text{NH}_2^+$; $\equiv\text{NH}^+$ и другие; противоионы – OH^- ; Cl^- и другие. Например, анионит АН-1 имеет формулу RNH_2OH в ОН-форме.

На анионите протекают реакции обмена анионами:



Элюат – раствор щелочи.

3. *Амфолиты* – содержат одновременно группы кислотного и основного характера. На этих смолах протекают реакции обмена катионами и анионами:



Элюатом является элюент (вода).

Перед анализом ионит переводят в активную (рабочую) форму: катионит в Н-форму, анионит в ОН-форму. Для этого через колонку (рис. 14.6) пропускают раствор кислоты или щелочи соответственно. После каждого анализа ионообменную смолу регенерируют, восстанавливая ее активную форму. Для регенерации ионообменников проводят обратную ионообменную реакцию, пропуская через катионит раствор кислоты, через анионит – раствор щелочи. Таким образом, ионообменные смолы служат много циклов.

После ионообменной реакции элюат анализируют титриметрическими, электрохимическими, спектральными и другими методами.

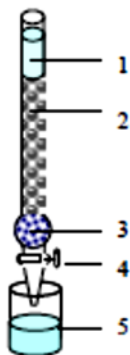
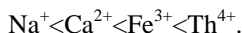


Рис. 14.6. Ионообменная колонка:
 1 – стеклянная трубка; 2 – ионит;
 3 – стеклянная вата или
 синтетическое волокно (дренаж);
 4 – кран или зажим; 5 – стакан с элюатом

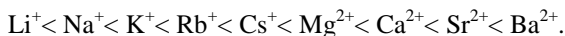
Способность ионитов к ионному обмену количественно определяется обменной емкостью.

Полная динамическая обменная емкость – количество моль-эквивалентов иона, поглощаемого 1 г сухого ионита (весовая емкость, моль-экв/г) или 1 см³ набухшей смолы (объемная емкость, моль-экв/см³).

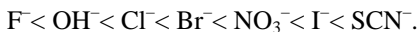
Применение в анализе ионообменников позволяет проводить разделение и селективное определение ионов в смеси. Хроматографическое разделение ионов основано на их различной сорбционной способности по отношению к иониту. Экспериментально установлены ряды сродства ионов к ионообменникам. Для ионов с различными зарядами сорбционная способность возрастает с повышением заряда:



Ионы с одинаковым зарядом на сильнокислотных катионитах сорбируются в определенной последовательности:



Ряды селективности установлены и для анионообменников:



Для достижения селективности разделения ионов выбирают подходящую подвижную фазу и условия анализа (рН, концентрация, ионная сила и состав раствора).

В зависимости от способа перемещения вещества различают следующие варианты жидкостной хроматографии: проявительный, фрон-

тальный и вытеснительный. Чаще всего используют проявительный вариант, при котором в колонку в потоке элюента вводят порцию разделяемой смеси. Выход компонентов смеси из колонки регистрируется на хроматограмме в виде пиков (рис. 14.7).

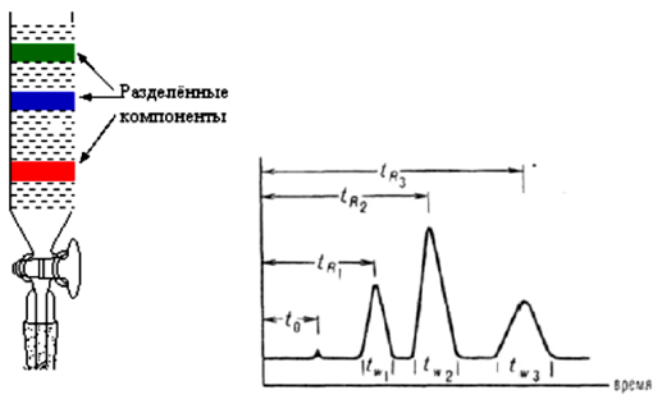


Рис. 14.7. Схема проявительного варианта хроматографии

При фронтальном варианте (рис. 14.8) через колонку непрерывно пропускают смесь разделяемых веществ, которая играет роль подвижной фазы. В итоге можно получить в чистом виде только вещество, которое менее всего сорбируется в колонке.

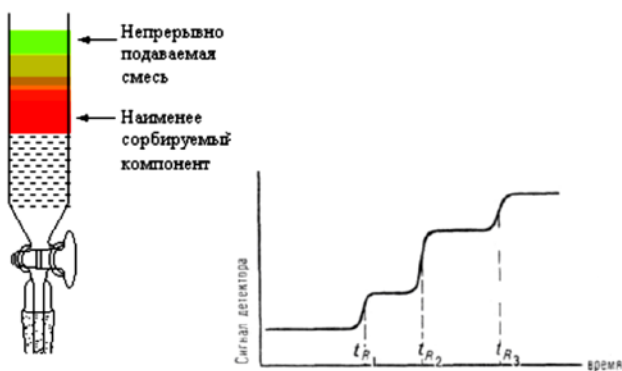


Рис. 14.8. Схема фронтального варианта хроматографии

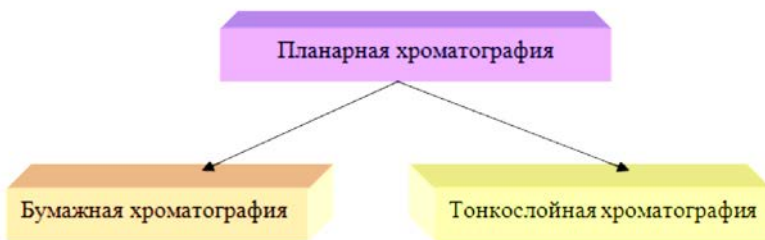
В анализе пищевых продуктов метод ионообменной хроматографии применяется для решения следующих задач:

- концентрирование металлов с последующим анализом элюата полярнографическим, фотоколориметрическим, комплексонометрическим или другими методами; эта операция заменяет трудоемкую стадию минерализации пробы;
- концентрирование и определение органических кислот и солей хроматографическими методами;
- определение суммарного содержания катионов или анионов;
- деминерализация (деионизация) пищевых продуктов, при которой удаляются электролиты;
- хроматографическое разделение отдельных ионов и соединений, основанное на их различном сродстве к ионитам.

14.5. Плоскостная хроматография – хроматография на бумаге

Метод хроматографии на бумаге относится к плоскостной хроматографии, он основан на распределении анализируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями.

Планарная хроматография – метод анализа, в котором процессы разделения смеси веществ осуществляются в плоском слое сорбента.



К плоскостным относятся бумажная (БХ), в которой в качестве сорбента используется специальная бумага, и тонкослойная хроматография (ТСХ), в которой процессы разделения смеси веществ осуществляются в тонких слоях сорбента, нанесенного на инертную твердую подложку или в пленках пористого полимерного материала, а также электрохроматография.

Хроматография на бумаге является ценным методом исследования малых количеств многих органических веществ, особенно в биохимии

и химии природных соединений. Применение этого способа для разделения аминокислот в продуктах гидролиза белков, для изучения смесей различных природных веществ, для установления состава многих сложных реакционных смесей дало такие результаты, которые невозможно было получить другим путем.

Метод был открыт в 1944 г. Констаном Гордоном Мартином и Синджем, которые использовали его для анализа смесей аминокислот. Мартин и Синдж впоследствии были удостоены Нобелевской премии за открытие распределительной хроматографии. В течение 10 лет этот метод имел огромное распространение. Однако с 1952 г. бумажную хроматографию начал вытеснять новый метод тонкослойной хроматографии. Последний оказался эффективнее благодаря большей скорости эксперимента, пригодности для препаративных целей и более широким возможностям обнаружения. Поэтому сейчас бумажную хроматографию применяют редко.

Хроматография на бумаге или «бумажная» хроматография – это один из видов распределительной хроматографии.

В распределительной хроматографии разделение веществ происходит вследствие различия коэффициентов распределения компонентов между двумя несмешивающимися жидкостями. Вещество присутствует в обеих фазах в виде раствора. Неподвижная фаза удерживается в порах хроматографической бумаги, не взаимодействуя с ней, бумага выполняет функцию носителя неподвижной фазы.

Метод ТСХ составляет основу скрининговых тестов в химических, промышленных, клинических, фармацевтических, биохимических и биологических лабораториях.

Виды хроматографической бумаги:

1) гидрофильная бумага удерживает в порах до 22 % воды; неподвижная фаза – вода, подвижная – органический растворитель; такая бумага применяется для определения водорастворимых веществ.

2) гидрофобная бумага отталкивает воду, поэтому ее пропитывают неполярным органическим растворителем (неподвижная фаза); подвижная фаза – вода; такая бумага применяется для определения нерастворимых в воде соединений (жирорастворимые кислоты, витамины).

К хроматографической бумаге предъявляются следующие требования:

- химическая чистота;
- химическая и адсорбционная нейтральность по отношению к анализируемым веществам и подвижной фазе;

- однородность по плотности;
- одинаковая направленность волокон.

Для получения хроматограммы на бумагу наносят каплю анализируемой смеси. Бумагу помещают в хроматографическую камеру, ее конец погружают в сосуд с элюентом. Растворитель продвигается по бумаге, смесь анализируемых веществ распределяется между подвижной и неподвижной фазами и разделяется на бумаге в виде пятен или полос. Положение зон компонентов определяют проявлением хроматографической бумаги соответствующими реагентами, которые с компонентами разделяемой смеси образуют окрашенные соединения.

Анализ методом ТСХ включает следующие стадии:

- отбор и подготовка к анализу пробы;
- предварительная обработка пластины;
- подготовка хроматографической камеры;
- нанесение образца;
- хроматографическое разделение веществ;
- удаление элюента с пластины;
- детектирование компонентов;
- идентификация веществ и полуколичественный анализ.

Неподвижными фазами, применяемыми в ТСХ, служат те же материалы, что и в ВЭЖХ для разделений, основанных на адсорбции, распределении (нормально или обращенно-фазовом), ионном обмене или эксклюзии. Сорбент (силикагель, оксид алюминия, целлюлоза, полиамиды, кизельгур) в виде мелко размолотых частиц размером 20 мкм наносится тонким слоем (200–300 мкм) на стеклянную, металлическую или полимерную пластину. В этом случае при развитии хроматограммы и ее длине 12 см достигается около 200 разделений.

Для количественной оценки способности разделения веществ в хроматографической системе применяют коэффициент распределения K_r – отношение концентрации вещества в неподвижной и подвижной фазах. Экспериментальное установление коэффициентов распределения в данном методе невозможно, для оценки способности разделения веществ на бумаге применяют коэффициент смещения (подвижности) R_f . Коэффициент смещения равен отношению скорости движения вещества (v_B) к скорости движения подвижной фазы ($v_{ПФ}$). Экспериментально величину R_f находят как отношение расстояния X , пройденного веществом, к расстоянию X_f , пройденному растворителем от старта до линии фронта:

$$R_f = \frac{v_B}{v_{\text{пф}}} = \frac{X}{X_f}.$$

Коэффициент R_f изменяется в пределах 0–1,00. Величина R_f зависит от природы определяемого вещества, вида хроматографической бумаги, качества и природы растворителя, способа нанесения пробы, техники эксперимента и температуры. Коэффициент R_f не зависит от концентрации определяемого вещества и присутствия других компонентов.

Идентификацию по хроматограмме выполняют следующими способами: визуальным сравнением характерной окраски зон веществ на исследуемой и стандартной хроматограммах и измерением коэффициентов подвижности R_f для стандартного и анализируемого вещества в определенном растворителе.

Хроматографирование и установление R_f для исследуемой и стандартной смесей проводят на одинаковой бумаге и в одной камере в строго идентичных условиях. Сопоставляя коэффициенты R_f , делают заключение о присутствии в анализируемой смеси тех или иных компонентов.

Количественное определение выполняют непосредственно по хроматограмме или при вымывании (элюировании) анализируемого вещества с бумаги. Способы количественного анализа:

- визуальное сравнение интенсивности окраски пятен на исследуемой и стандартной хроматограммах (полуколичественное определение, точность 15–20 %);
- измерение площади пятна, образованного данным компонентом, и нахождение концентрации вещества по градуировочному графику, построенному для серии стандартных растворов в координатах: площадь пятна – концентрация вещества; точность определения 5–10 %;
- элюирование определяемого вещества с поверхности хроматограммы и спектрофотометрическое или флуориметрическое измерение оптической плотности элюата (A); концентрацию вещества в растворе рассчитывают по формуле

$$c = K \cdot S \cdot A,$$

где K – коэффициент пропорциональности;

S – площадь пятна, измеренная предварительно, мм²;
точность определения 1 %.

Для оценки способности разделения веществ на бумаге (рис. 14.9) используют коэффициент R_f – отношение расстояния от центра пятна на бумаге (x) до линии старта к расстоянию, пройденному растворителем (x_f) от линии старта до линии финиша.

$$R_f = x / x_f.$$

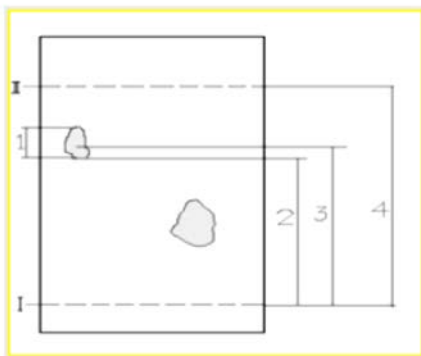


Рис. 14.9. Хроматограмма и ее характеристики:

I – линия старта; II – линия фронта;

1 – длина пятна; 2 – отрезок от линии старта до пятна;

3 – отрезок от линии старта до центра пятна – x_1 ;

4 – отрезок от линии старта до линии фронта – x_f .

По способу хроматографирования различают восходящую (рис. 14.10), нисходящую (рис. 14.11), круговую (рис. 14.12), градиентную и двухмерную хроматографии.

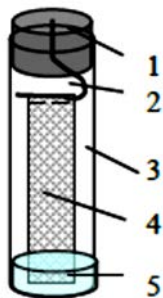


Рис. 14.10. Камера для восходящей хроматографии: 1 – пробка; 2 – крючок; 3 – стеклянный сосуд; 4 – полоска бумаги; 5 – растворитель

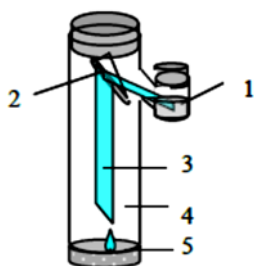


Рис. 14.11. Хроматографическая камера для нисходящей хроматографии:
 1 – растворитель; 2 – переключатель для бумаги; 3 – полоска бумаги;
 4 – стеклянный сосуд; 5 – стекающий растворитель

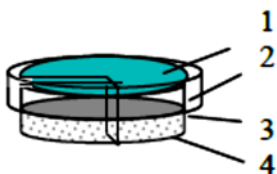


Рис. 14.12. Разделение веществ методом круговой хроматографии:
 1 – хроматографическая бумага;
 2 – крышка; 3 – чашка Петри;
 4 – органический растворитель

По способам хроматографирования различают *линейную*, *круговую* и *антикруговую* ТСХ. Наиболее широко используется *линейный* вариант хроматографирования. В этом случае пробы наносят на стартовую линию параллельно одной из сторон бумаги или пластины.

Как и в других вариантах хроматографии, эффективность разделения в ТСХ определяется числом теоретических тарелок (N) и высотой, эквивалентной теоретической тарелке ВЭТТ (H).

Чем больше различие в значениях R_f разделяемых веществ, тем лучше они разделяются. Коэффициент R_f зависит от многих факторов: природы носителя, хроматографируемых веществ, растворителей и условий проведения эксперимента. Для однотипных веществ при постоянных условиях эксперимента величина R_f остается относительно постоянной и может служить для идентификации веществ. По возможности нужно проводить хроматографирование «со свидетелями». Для этого на одной полосе бумаги, рядом с местом нанесения исследуемого раствора помещают по одной капле растворов чистых веществ, которые предположительно могут входить в состав смеси. После хроматографирования сравнивают расположение полученных пятен. Если пятно вытянуто и имеет длинный «хвост», то это говорит о том, что вещество частично изменилось в ходе хроматографирования или его концентрация на старте велика. Для устранения этого явления, необходимо предварительно установить оптимальную концентрацию ве-

щества на старте, при которой образуются ясно видимые пятна хорошей формы.

Метод хроматографии на бумаге широко применяется для определения неорганических соединений, аминокислот, аминов, белков, углеводов, жирных кислот, фенолов, витаминов в химической, пищевой, фармацевтической промышленности, медицине, биохимии. Например, хлорофилла (рис. 14.13).



Рис. 14.13. Хроматограмма хлорофилла на бумаге

Метод нашел применение в анализе практически всех пищевых продуктов: в сахарном производстве – для определения углеводов; в хлебопекарном и кондитерском – аминокислот, органических кислот, углеводов, полисахаридов и карбонильных соединений; в виноделии – органических кислот и аминокислот; в производстве молока и молочных продуктов – аминокислот; в мясоперерабатывающей промышленности – фенолов, жирных и летучих кислот, аминокислот и карбонильных соединений.

Хроматографические методы применяют в анализе почв и образцов растительных тканей. Например, бумажная хроматография используется для разделения гумусовых веществ почвы, идентификации свободных аминокислот и сахаров в растительной ткани. Метод тонкослойной хроматографии – для определения природных фитогармонов – ауксинов. Колоночная хроматография используется при выделении гумусовых веществ почвы, количественном определении растительных пигментов – хлорофилла, каротина, ликопина и др. Для анализа большинства продуктов лесохимической переработки – скипидара, канифоли, камфары и др. – может быть применен метод газовой или жидкостной хроматографии.

15. РАДИОМЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ

15.1. Сущность и классификация радиометодов

Радиометрия –

больше энергия образующихся фотонов и их проникающая способность (рис. 15.1).

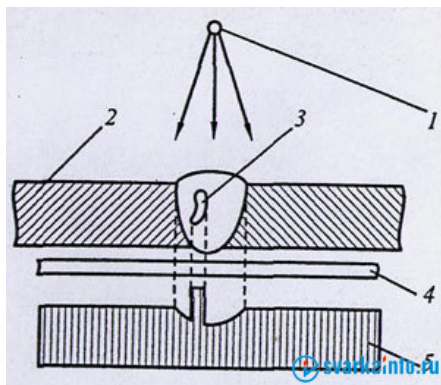


Рис. 15.1. Схема радиационного контроля просвечиванием излучением:
1 – источник излучения; 2 – изделие; 3 – дефект; 4 – детектор (пленка);
5 – плотность излучения

Существуют различные схемы и большое количество марок рентгеновских аппаратов как стационарных, так и переносных.

В последнее время все большее распространение получают малогабаритные импульсные аппараты, позволяющие при малой мощности за счет малого времени импульса (1–3 мкс) при сравнительно большом токе (100–200 А) просвечивать достаточно большую толщину.

Другим распространенным видом ионизирующего излучения, используемым при контроле сварочных соединений, является γ -излучение.

Это фотонное излучение с длиной волны $1 \cdot 10^{-13}$ – $4 \cdot 10^{-12}$ м, возникающее при распаде радиоактивных изотопов, источником γ -излучения при радиационном контроле обычно являются радиоактивные изотопы тулия, иридия, цезия, кобальта: ^{170}Tm , ^{192}Ir , ^{137}Cs , ^{60}Co и др. Источники γ -излучения компактны и не требуют больших затрат электроэнергии (только на освещение и, возможно, на перемещение радиоактивного изотопа в рабочее положение и обратно). Однако γ -излучение более опасно для человека и, в отличие от рентгеновского, не может быть выключено. Проникающая способность γ -излучения выше, чем рентгеновского, поэтому могут просвечиваться изделия большей толщины, но чувствительность контроля при этом

ниже, различие между дефектными и бездефектными участками менее заметно. Поэтому область применения γ -дефектоскопии – контроль изделий большой толщины (малые дефекты в этом случае менее опасны), контроль в монтажных и полевых условиях, в частности трубопроводов и крупногабаритных резервуаров, просвечивание изделий сложной формы, если разместить рентгеновский аппарат нельзя.

Радиометоды в анализе подразделяются на три разновидности:

- 1) методы прямой радиометрии;
- 2) метод изотопного разбавления;
- 3) радиоактивационный анализ.

До катастрофы на Чернобыльской АЭС радиоактивационный анализ применялся для геологических исследований, для автоматического исследования лунного грунта. После Чернобыльской аварии в Беларуси наибольшее значение приобрела прямая радиометрия.

Классическая прямая радиометрия применялась лишь в одном случае – для определения содержания калия. Радиометод основан на измерении интенсивности и вида радиоактивного излучения. Энергия и вид излучения дают природу вещества, интенсивность излучения характеризует его концентрацию. Между интенсивностью излучения и концентрацией вещества всегда существует линейная зависимость с коэффициентом пропорциональности, который может быть найден.

Существует три вида радиоактивного излучения: α , β и γ . На практике проще всего реализуется γ -излучение, труднее β -излучение и особенно трудно α -излучение.

Определение калия основано на том, что изотоп K^{40} β -радиоактивен. Период полураспада его очень велик – миллиарды лет. Однако содержание такого калия достаточно велико в природе. Содержание изотопа калия K^{40} в природных объектах составляет 0,12 %. Вообще радиоактивность простых солей очень невысока, и кроме солей урана и калия их нет. Если необходимо распознать соль калия, то можно поставить простой прибор, например счетчик. При этом вы сразу отличите соль хлористого калия от хлористого натрия. Поэтому в Солигорске повышенный радиоактивный фон. Везде фон составляет 0,02 мР/ч, а в Солигорске – 0,05.

Аналитический метод определения калия достаточно прост: строят график зависимости β -активности от концентрации калия по смеси $KCl - NaCl$ от 0 до 100 %. Далее берут смесь, измеряют ее β -активность в тех же самых условиях и рассчитывают концентрацию калия. Это очень важно для анализа калийных руд в Солигорске. Этот метод очень эффективен и дает точный результат.

Гораздо более важно для Беларуси определение радионуклидов, которых очень много выпало на территории Беларуси после Чернобыльской аварии (10^8 кюри). Аналитика этих радионуклидов непроста. Проще всего определять цезий, который обладает γ -активностью с энергией γ -частиц порядка 1 мегаэлектронвольта. Надо отметить, что повышенный γ -фон почв Беларуси создается именно этим элементом. Пробу вещества помещают в кювету прибора и измеряют γ -активность. Эти измерения можно провести с воздуха. Первая карта загрязнения почв Беларуси радиоактивным цезием была создана на основании измерений с самолета γ -активности.

Совершенно другие проблемы возникают при измерении стронция и особенно плутония. Стронций β -активен, плутоний α -активен, по этим излучениям их надо определять. Дело в том, что при малом содержании β - и, особенно, α -изотопов необходимо брать большие пробы, чтобы сигнал был заметным, например 300 г. Вместе с тем, самопоглощение столь велико, что сигнал до детектора практически не доходит. Поэтому, перед тем как определять невысокое содержание стронция или плутония, их необходимо отделить от основы и сконцентрировать в 1 000–10 000 раз, затем нанести на тонкую мишень – фильтр, который сразу же помещается в камеру, и тогда эффект самопоглощения не будет иметь значения. Заранее вводят нерадиоактивный стронций, который является коллектором. Осаждают его в виде бихромата стронция, отделяют от смеси и фильтруют на тонкую мишень – кружочек диаметром 2 см. Затем мишень помещают в α -, β -спектрофотометр и считают α -частицы. Если стронция много, то число распадов может доходить до 2 000, а если мало, то их всего 5–6. Это был очень длительный процесс. Образцы почвы отбирали в большие шайбы, почву равномерно перемешивали руками, затем мельницей, отбирали камни, остатки растений. После этого проводили экстракцию стронция в раствор. Стронций отделяли от других металлов, затем вводили коллектор и проводили осаждение. Таким образом, первый аналитический анализ на стронций шел 2–3 суток, на плутоний – аналогично.

15.2. Метод изотопного разбавления

Метод изотопного разбавления основан на том, что в этом методе используются реагенты, в которых один обычный атом, например углерод, фосфор или какой-либо другой атом заменен в небольшом количестве радиоактивным изотопом. Это так называемый метод мече-

ных атомов. В медицине одно время метод меченых атомов очень широко применялся для изучения динамики некоторых лекарственных препаратов в организме человека. Меченые лекарства вводили в организм и следили за радиоактивностью тех или иных органов человека и за тем, как лекарство выводится из организма.

В аналитике метод меченых атомов используется для выполнения различных реакций и, в первую очередь, реакций осаждения. Реагент должен быть меченым. Например, для определения Mg используют фосфат аммония, меченый радиоактивным фосфором. Проводят осаждение и определяют не вес осадка, а его активность. Зная активность осадка и удельную активность реагента, можно рассчитать концентрацию магния.

15.3. Радиоактивационный метод

Наибольшее распространение получил радиоактивационный метод анализа. Он основан на измерении наведенной радиоактивности. Наведенная радиоактивность получается путем воздействия на образец потоком частиц: β -частиц, нейтронов, реже γ и еще реже α -частиц, иногда разогнанных до больших скоростей атомов элементов. Этот метод используется в циклотронах. При этом одни атомы облучают другими атомами, разогнанными до больших скоростей. При этом происходят ядерные превращения и образуются новые атомы.

На практике применяют два основных метода измерения радиоактивности:

- 1) в полевых условиях – β -радиоактивационный метод анализа;
- 2) в стационарных условиях – нейтроноактивационный метод анализа.

В β -радиоактивационном методе анализа существует два источника β -активности:

- 1) ускоритель β -частиц (их нетрудно ускорить);
- 2) некоторые изотопы элементов с высокой интенсивностью и энергией β -активности, такие как кобальт-60 и стронций-89.

При воздействии β -частиц на пробу, не содержащую радиоактивных изотопов, очень многие нерадиоактивные элементы вступают в ядерные реакции с β -частицами и образуют радионуклиды. Поскольку высокой интенсивности радиоактивных частиц достичь очень сложно, то процесс облучения длится долго (часы и дни). После этого образец подвергается химической обработке. Его разлагают, выделяют опреде-

ляемые элементы и помещают их в α -, β -спектрометр. Большинство α -, β -спектрометров ранжируют это излучение по интенсивности. В результате можно оценить вид вещества и определить количество вещества по интенсивности излучения β -частиц.

Этот анализ применялся для автоматического или полуавтоматического исследования грунта на Луне. В свое время наибольшее распространение на атомных станциях получил нейтроноактивационный метод анализа. На атомных станциях есть участки, где создается громадный нейтронный поток. Вы хорошо знаете, что нейтроны вызывают ядерные реакции. Проба вещества по пневмопроводу поступает в зону реактора, где находится часы или сутки в зоне нейтронного потока, затем возвращается с жесткими мерами предосторожности, извлекается, разлагается и анализируется. В этом методе анализа была достигнута просто «фантастическая» чувствительность определения многих элементов.

В качестве источника ионизирующего излучения при радиоскопии чаще применяют рентгеновские аппараты, реже линейные и циклические ускорители, а также радиоизотопные источники большой мощности. Перспективно применение нейтронного излучения, получаемого в ядерных реакторах или генераторах нейтронов.

Радиоскопия позволяет рассмотреть внутреннюю структуру объекта непосредственно в момент просвечивания, при этом сохраняются достоинства радиографии: возможность определения типа, характера и формы дефекта. Малая инерционность преобразования радиационного изображения позволяет за короткое время исследовать объект под различными углами, что повышает вероятность выявления скрытых дефектов. Чувствительность радиоскопии ниже чувствительности радиографии, производительность – выше. В установках для радиоскопии может быть предусмотрена отметка и последующая радиография выявленных дефектных участков.

Радиометрия основана на просвечивании изделия ионизирующим излучением и преобразовании плотности потока или спектрального состава прошедшего излучения в электрический сигнал. В качестве источника излучения применяют в основном радиоизотопы (γ -излучение), ускорители, реже – рентгеновские аппараты и источники нейтронов. В качестве детекторов используют ионизационные камеры, газоразрядные счетчики (пропорциональные и счетчики Гейгера), фиксирующие ионизацию или газовый разряд под действием ионизирующего излучения, а также сцинтилляционные счетчики, основанные

на измерении с помощью электронных умножителей интенсивности световых вспышек в люминофорах.

В отличие от радиографического и радиоскопического методов при радиометрии объект просвечивается узким пучком излучения. Если в просвечиваемом изделии будет дефект, то регистрационное устройство отметит изменение интенсивности излучения.

Преимущества радиометрии: высокая чувствительность (выше, чем у радиографического метода), высокая производительность, возможность бесконтактного контроля качества движущегося изделия, что особенно удобно при поточном производстве (возможно осуществление обратной связи с технологическим процессом). Основной недостаток радиометрии: интегрирующие свойства – одновременная регистрация сигнала от дефекта и от изменения толщины изделия. Это затрудняет возможность определения формы, размеров и глубины залегания дефекта – иногда необходимо снимать или зачищать усиление сварного шва.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия: метод. указания к вып. лаб. работ: в 2 ч. / сост. Т. В. Беляева. – СПб.: Изд-во СЗТУ, 2002. – Ч. 2: Физико-химические методы анализа. – 99 с.
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: учеб. пособие / Е. В. Барковский. – Минск: Вышэйш. шк., 2004. – 351 с.
3. Васильев, В. П. Теоретические основы физико-химических методов анализа: учеб. пособие / В. П. Васильев. – Москва, 1979. – 184 с.
4. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.
5. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – Москва: Высш. шк., 1991. – 256 с.
6. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии (Оптические методы анализа): учеб. пособие / Я. И. Коренман. – Воронеж, 1989. – 228 с.
7. Лабораторный практикум по агрохимии для агрономических специальностей: учеб. пособие / А. Н. Есаулко [и др.]. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва: Колос; Ставрополь: АГРУС, 2008. – 260 с.
8. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – 5-е изд. – Москва: КолосС, 2008. – 480 с.
9. Лопатин, Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа / Б. А. Лопатин. – Москва, 1975. – 295 с.
10. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: в 2 т. / под ред. М. А. Клисенко. – Москва, 1992. – Т. 1, 2. – 450 с.
11. Основы аналитической химии: учебник: в 2 кн. / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 2004. – Кн. 2: Методы химического анализа. – 361 с.
12. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – Изд. 3-е. – Москва: Техносфера, 2008. – 552 с.
13. Пентин, Ю. В. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – Мир, 2012. – 688 с.
14. Практикум по общей и биорганической химии: учеб. пособие / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – Москва: Издат. центр «Академия», 2008. – 240 с.
15. Русин, Г. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Г. Г. Русин. – Москва, 1990. – 360 с.
16. Соколовский, А. Е. Физико-химические методы анализа: тексты лекций / А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2008. – 118 с.
17. Сычев, С. Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография / С. Н. Сычев. – СПб.: ЛАНЬ, 2013. – 256 с.
18. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
19. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СУЩНОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.....	5
1.1. Общая характеристика физико-химических методов исследований.....	5
1.2. Классификация физико-химических методов анализа.....	8
1.3. Величины ПДК основных токсичных элементов.....	13
1.4. Загрязнения веществами, применяемыми в растениеводстве.....	17
2. МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	25
2.1. Пробоподготовка в анализе объектов окружающей среды.....	25
2.2. Сухое озоление и сплавление органических веществ.....	30
2.3. Мокрое озоление.....	32
2.4. Другие приемы озоления.....	35
3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.....	38
3.1. Единицы измерения в физико-химических методах анализа.....	38
3.2. Единицы измерения концентрации растворов.....	40
3.3. Международные единицы активности витаминов и ферментов.....	41
3.4. Расчеты по химическим и физико-химическим методам анализа.....	44
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	53
4.1. Сущность и классификация электрохимических методов анализа.....	53
4.2. Гальванический элемент и электролитическая ячейка.....	55
5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ.....	57
5.1. Теоретические основы метода.....	57
5.2. Классификация электродов.....	59
5.3. Приемы выполнения ионометрического анализа и потенциометрическое титрование.....	67
6. КУЛОНОМЕТРИЯ.....	71
6.1. Теоретические основы кулонометрических методов анализа.....	71
6.2. Классификация и применение кулонометрии.....	73
7. КОНДУКТОМЕТРИЯ.....	75
7.1. Теоретические основы кондуктометрических методов анализа.....	75
7.2. Классификация и применение кондуктометрии.....	78
8. СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	83
8.1. Сущность и теоретические основы спектральных методов.....	83
8.2. Классификация спектральных методов анализа.....	88
9. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ.....	96
9.1. Сущность атомно-эмиссионной спектроскопии.....	96
9.2. Измерения в фотометрии пламени.....	98
10. ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ.....	101
10.1. Классификация фотометрических методов анализа.....	101
10.2. Теоретические основы фотометрических методов анализа.....	103
10.3. Применение фотометрических методов анализа.....	112
11. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	115
11.1. Сущность атомно-абсорбционного метода анализа.....	115
11.2. Аппаратура и принцип действия.....	117
11.3. Количественный атомно-абсорбционный метод анализа.....	122

12. РЕФРАКТОМЕТРИЯ.....	124
12.1. Теоретические основы рефрактометрии.....	124
12.2. Принцип работы и основные операции в рефрактометрии.....	126
13. ПОЛЯРИМЕТРИЯ.....	129
13.1. Теоретические основы поляриметрии.....	129
13.2. Принцип работы поляриметра.....	132
14. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	135
14.1. Сущность хроматографии.....	135
14.2. Классификация хроматографических методов анализа.....	137
14.3. Теоретические основы газовой хроматографии.....	140
14.4. Основы высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	148
14.5. Плоскостная хроматография – хроматография на бумаге.....	152
15. РАДИОМЕТОДЫ В АНАЛИЗЕ.....	159
15.1. Сущность и классификация радиометодов.....	159
15.2. Метод изотопного разбавления.....	162
15.3. Радиоактивационный метод.....	163
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	166